



**HAL**  
open science

# Synthèse et fonctionnalisation des nanoparticules d'or pour des applications en optique : perspective en photocatalyse

Diane Elodie Djoumessi Lekeufack

► **To cite this version:**

Diane Elodie Djoumessi Lekeufack. Synthèse et fonctionnalisation des nanoparticules d'or pour des applications en optique : perspective en photocatalyse. Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2010. Français. NNT : 2010LYO10319 . tel-00838627

**HAL Id: tel-00838627**

**<https://theses.hal.science/tel-00838627>**

Submitted on 26 Jun 2013

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THESE

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE

DIPLOME DE DOCTORAT

(Arrêté du 7 août 2006)

Soutenue publiquement le **06 décembre 2010**

Par

**Djoumessi Lekeufack Diane Elodie**

---

## **Synthèse et Fonctionnalisation des nanoparticules d'or pour des applications en optique. Perspective en photocatalyse**

---

### JURY

Mr. Bruno Chaudret, Directeur de Recherche CNRS, Université Toulouse 3	Président
Mme. Laurence Motte, Professeur, Université Paris 13	Rapporteur
Mr. Abdelhafed Taleb, Maître de conférences, Université Paris 6	Rapporteur
Mme. Corinne Chanéac, Professeur, Université Paris 6	Examineur
Mr. Joël Bellessa, Professeur, Université Lyon 1	Examineur
Mr. Philippe Miele, Professeur, Université Lyon 1	Directeur de Thèse
Mr. Arnaud Brioude, Professeur Université Lyon 1	Co-directeur de Thèse



# UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

## **Président de l'Université**

Vice-président du Conseil Scientifique

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

Secrétaire Général

**M. le Professeur L. Collet**

M. le Professeur J-F. Mornex

M. le Professeur G. Annat

M. le Professeur D. Simon

M. G. Gay

## ***COMPOSANTES SANTE***

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Faculté de Médecine Lyon Sud – Charles Mérieux

UFR d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Institut des Sciences et Techniques de Réadaptation

Département de Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur J. Etienne

Directeur : M. le Professeur F-N. Gilly

Directeur : M. le Professeur D. Bourgeois

Directeur : M. le Professeur F. Locher

Directeur : M. le Professeur Y. Matillon

Directeur : M. le Professeur P. Farge

## ***COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE***

Faculté des Sciences et Technologies

Département Biologie

Département Chimie Biochimie

Département GEP

Département Informatique

Département Mathématiques

Département Mécanique

Département Physique

Département Sciences de la Terre

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Observatoire de Lyon

Ecole Polytechnique Universitaire de Lyon 1

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Institut de Science Financière et d'Assurance

Institut Universitaire de Formation des Maîtres

Directeur : M. le Professeur F. Gieres

Directeur : M. le Professeur C. Gautier

Directeur : Mme le Professeur H. Parrot

Directeur : M. N. Siauve

Directeur : M. le Professeur S. Akkouche

Directeur : M. le Professeur A. Goldman

Directeur : M. le Professeur H. Ben Hadid

Directeur : Mme S. Fleck

Directeur : M. le Professeur P. Hantzpergue

Directeur : M. C. Collignon

Directeur : M. B. Guiderdoni

Directeur : M. le Professeur J. Lieto

Directeur : M. le Professeur C. Coulet

Directeur : M. le Professeur J-C. Augros

Directeur : M R. Bernard

## *Remerciements*

*Ce manuscrit est le résultat de trois années de travaux effectuées sous la direction des Pr Philippe Miele et Arnaud Brioude au sein de l'équipe Précurseurs Moléculaires et Matériaux Inorganique (PMMI) du Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (LMI) de l'Université Claude Bernard de Lyon.*

*Je tiens à remercier Mme L. Motte, Professeur à l'université de Paris 13 et Mr. A. Taleb, Maître de conférences à l'université Paris 6 qui m'ont fait l'honneur d'accepter de consacrer un temps précieux à mon travail en temps que rapporteurs et membre de mon jury de thèse.*

*J'adresse mes plus sincères remerciements à Mr B. Chaudret Directeur de recherche CNRS à l'université de Toulouse pour avoir témoigné de l'intérêt pour mon travail en acceptant de participer à mon jury de thèse. Je remercie également Mme C. Chanéac professeur à l'université de Paris 6 et Mr J. Bellessa professeur à l'université de Lyon 1 d'avoir accepté de participé à mon jury de thèse.*

*Merci ne suffirait pas à exprimer ma gratitude au Pr Philippe Miele pour la confiance qu'il m'a accordé pendant toutes ces années. Je me souviendrais toujours du jour où vous m'avez proposé un stage de Master1 et 5 ans plus tard me voici toujours au LMI.*

*Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance envers mon co-directeur de thèse le Pr Arnaud Brioude pour sa gentillesse, ses conseils, la confiance exprimée à ma petite personne et le soutien sans faille qu'il m'a accordé tout au long des ces années et surtout pendant les périodes très difficiles. Un grand merci également pour les analyses par microscopie électronique à transmission.*

*Tout ce temps passé au LMI m'a permis de me faire une nouvelle petite famille, alors je tiens à remercier tout les membres de cette nouvelle famille. Sachez que chacun de vous à apporter une contribution scientifique ou humaine à l'élaboration de ce travail:*

*Merci à Mme B. Toury maître de conférences au LMI, pour sa gentillesse et pour les commandes des produits chimiques.*

*A Mr S. Bernard chargé de recherche CNRS au LMI, merci pour sa bonne humeur, ses conseils et son soutien.*

*A Mr Umit Demirci maître de conférences au LMI, merci pour ses conseils et pour son soutien.*

*A Mr Vincent Salles maître de conférences au LMI, merci pour sa bonne humeur et surtout de m'avoir accueilli dans son bureau.*

*Je tiens également à remercier le Dr Johan Alauzun, pour les discussions toujours enrichissantes auxquelles il a participé, et pour son aide précieuse sur le procédé sol gel.*

*Merci aux locataires et anciens locataires du bureau de thésards pour l'ambiance, je pense à Laura, Mirna (présidente de la league libanaise de Lyon), Ritta, Cynthia, Julien, Olivier, Krystel, Franck, Shen, Wenling, Ling, et Franck.*

*Une pensée particulière pour Mirna, à qui je souhaite beaucoup de courage pour la fin de sa thèse.*

*A Ouardia, je ne te dirais jamais assez merci pour tout ce que tu as fait pour moi.*

*Je remercie toutes les personnes que j'ai pu côtoyer durant ces années et qui ont participé à les rendre agréables au quotidien : je pense à Rhodica, tous les François du LMI et tous le personnel du secrétariat.*

*Je tiens également à remercier P. Stadelman de l'EPFL pour son aide concernant la spectroscopie de perte d'énergie électronique EELSI.*

*J'aimerais également remercier Monsieur Gabriel FERRO, chargé de recherche CNRS au LMI, et toute son équipe d'avoir accepté de me fournir en eau déminéralisée.*

*A mes parents, les mots me manquent pour vous dire merci car Dieu seul sait combien cela n'a pas été facile pour vous de nous élever.*

*Papa quand je pense qu'au départ j'avais choisi de faire chimie juste pour aller à l'encontre de ta volonté, qui de nous deux aurait cru il y a 10 ans que j'en arriverais là ? Je tiens également à te dire grand merci pour ta sévérité et ton soutien.*

*A notre ange gardien Annie Grâce, ton départ de l'autre côté à été un coup dur pour toute la famille, mais aujourd'hui je sais que là où tu es tu veilles sur nous, repose en paix et je ne t'oublierais jamais.*

*A mon grand frère Francis je te serais toujours reconnaissante pour tout ce que tu as fait pour moi et pour toute la famille merci beaucoup et que Dieu te bénisse.*

*A notre rayon de soleil Patrick Mathis ta venue a donné un nouveau départ à toute la famille.*

*A mon sœur jumelle et confidente Aurélie, merci pour ton soutien sans faille, les moments de « kongossa » et surtout tes prières.*

*Mes petites sœurs et frère chéris Flore, Julie et Marie-Clémence, Douglas, pour leurs bonnes humeurs leurs confiances et leur prières.*

*A ma grand-mère Pauline : bien que tu ne sache ni lire ni écrire, je tenais à te remercier car tu comptes beaucoup pour moi.*

*A la famille Tessa, un grand merci pour le soutien qu'elle m'a apporté pendant les périodes très difficiles.*

*Un grand merci à Roger pour tous les moments de joie et de peine que nous avons passé ensemble et surtout merci de m'avoir supporté pendant ces années.*

*A l'Abbé Gérard un grand merci pour ses prières et pour le soutien sans faille à toute ma famille.*

*J'associe également mes remerciements à tous mes compagnons de galère de l'université de Dschang, Charly, Henry, Nadège, Angela, Aurélie, et bien d'autres que j'oublie certainement. (Parfois « sandam » sert à quelque chose).*

*Mes excuses à tout ceux et celles que j'aurais oublié.*

***Au Dieu tout puissant : Seigneur je ne te dirais jamais assez merci pour toutes les bénédictions et les merveilles dont tu ne cesses de me combler.***

# INTRODUCTION

---

Les nanoparticules (NPs) constituent la base de la nanotechnologie et trouvent de nombreuses applications dans des domaines très variés tels que la santé, l'électronique, l'environnement, les produits de consommation et de soins et le transport. Afin de remplir ces fonctions, les nanoparticules doivent être synthétisées, passivées pour contrôler leur réactivité chimique, stabilisées contre l'agrégation et fonctionnalisées pour atteindre les objectifs de performance spécifique. La chimie des nanoparticules métalliques plus spécialement celle des métaux nobles est un domaine en pleine expansion. Ces dernières possèdent en effet des propriétés uniques différentes de celles du matériau massif correspondant. Ces propriétés sont largement influencées par plusieurs paramètres dont les plus importants sont la taille, la forme, et l'environnement local de ces nanoparticules.

En effet, les nanoparticules de métaux nobles possèdent une résonance de plasmons de surface localisés (LSPRs) résultant de l'oscillation collective des électrons de conduction sous l'effet d'une onde électromagnétique. La résonance plasmon confère à ces nanoparticules un nombre de propriétés optiques uniques. La position et l'intensité des bandes de résonances plasmon dans un spectre d'absorption dépendent de la taille et de la forme des nanoparticules. Ce phénomène s'explique par le fait que les nanoparticules métalliques peuvent absorber et diffuser une radiation électromagnétique de longueur d'onde plus grande que la taille des particules. Cet effet est notable particulièrement dans la partie visible du spectre d'absorption pour les métaux nobles tels que l'or, l'argent et le cuivre. Dans ce travail, nous nous intéresserons essentiellement aux nanoparticules d'or.

Dans le chapitre 1, une étude bibliographique générale sur les différentes applications et les méthodes de synthèse des nanoparticules d'Au a été réalisé. Nous reviendrons sur l'utilisation des nanoparticules d'Au dans les domaines de la catalyse, la médecine et l'optique. Ensuite, nous présenterons les principales voies de synthèses des nanoparticules d'Au que nous avons privilégiées.

Au chapitre 2, nous commencerons par exposer les propriétés optiques des nanoparticules d'Au à travers la notion de « résonance de plasmon ». Par la suite, nous présenterons en détails les procédures de synthèse des nanoparticules d'Au sphériques que nous avons utilisé. L'influence des paramètres de synthèse sur les nanostructures résultantes



sera présentée. Ensuite, nous discuterons de la synthèse des nanobâtonnets (nanostructures 1D) de différentes tailles en suivant en temps réel les cinétiques de croissance de ces nanobâtonnets par spectroscopie UV-Visible. Nous montrerons ainsi qu'il subsiste un problème de reproductibilité lors de leur synthèse.

Dans le chapitre 3, nous explorerons tout d'abord les différentes possibilités de fonctionnalisation des nanoparticules obtenues par les procédés décrits dans la littérature et chapitres précédents. La fonctionnalisation des nanoparticules pouvant être faite soit durant la synthèse (fonctionnalisation directe) ou après la synthèse par échange de ligand (post-fonctionnalisation). Nous décrirons ensuite les différentes fonctionnalisations des nanoparticules d'Or mises au point tout au long de ce travail de thèse. Nous présenterons ainsi différentes études de fonctionnalisation par des polyélectrolytes (PEI et PSS) et des couches oxydes de  $\text{SiO}_2$ , et de  $\text{TiO}_2$ .

Dans la dernière partie de ce manuscrit, nous présenterons deux applications des nanoparticules d'Or fonctionnalisées. Nous décrirons dans un premier temps une voie de synthèse simple permettant de préparer le système cœur coquille  $\text{Au@TDBC}$  pour des applications en optique de couplage fort. Nous montrerons également qu'en modulant la taille des nanoparticules d'Or, on arrive à optimiser ce couplage existant entre les transitions électroniques du TDBC et les modes plasmon de résonances des Nps d'Or. Dans un deuxième temps, nous parlerons du système  $\text{Au@TiO}_2$  qui est présenté comme étant une perspective intéressante en photocatalyse. Nous exposerons l'intérêt et les avantages que présente ce système dédié à ce type d'applications.

# Chapitre I : Etat de l'art sur l'utilisation et la synthèse des Nanoparticules d'or

## SOMMAIRE

---

---

Chapitre I : Etat de l'art sur l'utilisation et la synthèse des Nanoparticules d'or.....	9
<b>1. Introduction.....</b>	<b>11</b>
<b>2. Nanoparticules d'or: catalyse et environnement .....</b>	<b>12</b>
<b>2.1. Quelques exemples d'utilisation des nanoparticules d'or en catalyse et environnement .....</b>	<b>13</b>
2.1.1 Réaction d'oxydation du CO .....	13
2.1.2 Réduction des oxydes d'azote (NOx).....	14
2.1.3 Oxydation des composés organiques volatils (COVs) .....	14
2.1.4 Oxydation des hydrocarbures imbrulés .....	15
<b>2.2. Exemple d'utilisation de nanoparticules d'Au dans des réactions de transformations de substances organiques: procédé chimique .....</b>	<b>15</b>
2.2.1 Réduction catalytique du 4-nitrophenol.....	15
2.2.2 Catalyse de la réaction de Suzuki-Miyaura .....	17
<b>3. Applications biomédicales des nanoparticules d'or.....</b>	<b>19</b>
<b>3.1. Le Cancer: De la détection au traitement.....</b>	<b>19</b>
3.1.1 Agents de contraste pour la localisation des tumeurs.....	20
3.1.2 Traitement photothermique .....	21
3.1.3 Transport des gènes ou des cellules souches .....	21
<b>3.2. La Vectorisation des médicaments .....</b>	<b>22</b>
3.2.1 Utilisation l'Au@chitosan pour l'administration de l'insuline par voie orale et nasale .....	22
3.2.2 Utilisation Au@cyclodextrine pour la de Vectorisation du $\beta$ -lapachone .....	23
3.2.3 Utilisation de l'Au@PEG pour la Vectorisation du Facteur nécrosant les tumeurs (TNF).....	24
<b>4. Applications optiques des nanoparticules métalliques .....</b>	<b>25</b>
4.1. Sondes optiques utilisées en spectroscopie Raman: Détection des molécules.....	25
4.2. Optique non linéaire .....	26

<b>5. Etats de l'art sur l'élaboration des nanoparticules d'Au</b> .....	27
<b>5.1. Synthèse des nanoparticules par approche «top-down»</b> .....	28
5.1.1 <i>La mécanosynthèse,</i> .....	29
5.1.2 <i>La lithographie</i> .....	29
<b>5.2. Synthèse des nanoparticules par approche «Bottom-up»</b> .....	29
5.2.1 <i>Procédés d'élaboration des nanoparticules par voie physique</i> .....	30
<b>1) La pyrolyse laser.</b> .....	30
<b>2) La synthèse par dépôt de vapeur chimique (CVD)</b> .....	31
5.2.2 <i>Procédés d'élaboration de nanoparticules par voie chimique (colloïdale)</i> .....	31
<b>1) La réduction</b> .....	32
<b>2) Le procédé sol- gel</b> .....	40
<b>3) La décomposition chimique</b> .....	40
5.2.3 <i>Les méthodes biologiques (Biosynthèse)</i> .....	41
<b>i. Réduction par des substances naturelles</b> .....	41
<b>ii. Réduction par des organismes uni ou multicellulaires</b> .....	42
Bibliographie .....	44

# **1. Introduction**

Le début de la chimie des colloïdes date du milieu du 19<sup>ème</sup> siècle lorsque Michael Faraday [1] effectue la synthèse de nanoparticules d'or en réduisant le tetrachloroaurate par le phosphore blanc en présence de sulfure de carbone CS<sub>2</sub>. Au début du 20<sup>ème</sup> siècle, Wilhelm Ostwald contribuera au développement de la science des colloïdes d'or. Il fut le premier à démontrer que les nanoparticules métalliques possèdent des propriétés différentes des matériaux massifs et en déduit que ces propriétés sont principalement déterminées par les atomes de surface. La miniaturisation des particules d'Au à l'échelle nanométrique a une conséquence importante sur les propriétés physiques et chimiques des particules. Ceci s'explique par le fait de l'augmentation du nombre d'atomes de surface avec la diminution de la taille des particules. Les atomes de surface ont un faible nombre de coordination par rapport aux atomes de cœur et sont par conséquent plus mobiles.

Les nanoparticules d'or trouvent de nombreuses applications dans des domaines très variés tels que l'optique, l'électronique, le magnétisme la catalyse et la médecine. La première partie de ce chapitre sera consacrée à une étude bibliographique de l'utilisation de ces nanoparticules d'or dans divers domaines. Dans la deuxième partie, nous nous intéresserons plus particulièrement aux différentes méthodes de synthèse des nanoparticules d'or.

## **2. Nanoparticules d'or: catalyse et environnement**

Considéré comme inerte chimiquement (conséquence de sa résistance à l'oxydation), l'or est également l'élément le plus stable de la 10<sup>ème</sup> colonne du tableau de classification périodique. La catalyse à base d'Au a été étudiée dès les années 50, toutefois c'est en 1970 que Parravano *et al* démontrent que l'or bien qu'inerte chimiquement possède des propriétés catalytiques intéressantes [2]. Ils ont pu observer l'activité catalytique de l'or dans les réactions de transfert oxygène/hydrogène et de réductions de monoxyde d'azote. La plupart du temps, l'étude des propriétés catalytiques des nanoparticules d'or se base sur des nanoparticules supportées (catalyse hétérogène) par différents oxydes métalliques. Les nanoparticules d'Au dispersées sur des supports d'oxydes métalliques réductibles ( $\text{MnO}_2$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CuO}$  et  $\text{TiO}_2$ ) et non réductible ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) sont considérées comme des catalyseurs très prometteurs dans le domaine de l'électrochimie, la protection environnementale et la synthèse chimique. La plupart de ces catalyseurs sont actifs, sélectifs et durables à températures modérées et leur efficacité dépend généralement de l'interaction entre les nanoparticules et le support. Ces propriétés vis-à-vis d'un certain nombre de molécules dépendent de quelques paramètres parmi lesquels on peut citer :

- la taille des particules dans le sens où les particules de petites tailles possèdent une surface spécifique plus importante qui fournit par conséquent une activité plus élevée ;
- la coordinance des atomes de surfaces ;
- et la nature du support car il est indispensable que ce dernier présente une surface spécifique capable de fournir une interaction forte avec les particules.

Grace à cette réactivité chimique importante la catalyse à base de nanoparticules d'Au a un potentiel très important pour de nombreuses applications incluant entre autres le contrôle des polluants, la détection des gaz inflammables et les réactions de transformations de substances organiques. Dans ce paragraphe, nous allons énumérer quelques exemples d'applications de catalyseurs à base de nanoparticules d'Au.

## ***2.1. Quelques exemples d'utilisation des nanoparticules d'or en catalyse et environnement***

Depuis la découverte des propriétés catalytiques des nanoparticules d'or d'environ 5nm supportées sur des oxydes métalliques en 1987 par Haruta *et al*, le nombre de publications sur les catalyseurs à base d'or supportés ne cesse d'augmenter [3]. Ces catalyseurs sont actifs dans plusieurs réactions telles que l'oxydation du CO, l'oxydation sélective des hydrocarbures et des molécules contenant de l'oxygène (alcools, aldéhydes, cétones), l'hydrogénation sélective des hydrocarbures, des aldéhydes et cétones insaturés et des molécules aromatiques, les réactions d'élimination des polluants (réductions des NO<sub>x</sub>, combustion des composés organiques volatiles et traitement de l'eau).

### ***2.1.1 Réaction d'oxydation du CO***

L'intérêt porté sur la réaction d'oxydation du CO en CO<sub>2</sub> provient du fait que c'est une réaction simple, facile à mettre en place et pouvant être catalysée par des oxydes métalliques. La réaction d'oxydation du CO s'effectue en générale à haute température (>1000°C), en présence du cyclohexane. Cette réaction cause de nombreux dommages environnementaux. Ces raisons ont poussé de nombreux chercheurs à trouver un moyen de transformer à basse température ce gaz toxique en un composé moins nocif. Haruta *et al* ont montré que les nanoparticules d'Au supportées par TiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> assurait 50% de la conversion du CO en CO<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> à très basse température pouvant aller jusqu'à -70°C [4]. Ils ont également constaté que le rendement chimique de cette réaction devenait plus important lorsque la taille des particules était  $\leq 4\text{nm}$ .

Lim *et al* ont étudié la réaction d'oxydation du CO en présence d'un catalyseur constitué des nanoparticules d'oxyde métallique mixtes TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> décorer par de nanoparticules d'Au. Cette étude a permis de montrer qu'il est possible de convertir 100% de CO à 35°C en jouant simplement sur les conditions expérimentales lors de la préparation du catalyseur [5].

La réaction d'oxydation à basse température du CO par les nanoparticules d'Au de taille inférieure à 5nm a ouvert le champ de recherches sur les réactions chimiques pouvant être catalysées par les nanoparticules d'Au.

### 2.1.2 Réduction des oxydes d'azote (NOx)

Les catalyseurs à base de nanoparticules d'Or supportés par des oxydes métalliques sont capables d'éliminer complètement les hydrocarbures imbrulés, le CO et les particules émises lors de la combustion ou l'oxydation partielle du fuel. Par contre, bien qu'ils possèdent une grande sélectivité ces catalyseurs ont la particularité de convertir les NOx à très haute température et ceci lorsque les hydrocarbures sont utilisés comme réducteur au cours du procédé de réduction catalytique sélectif. Les recherches concernant la réduction de la température d'opération de cette réaction ont amené les chercheurs à mettre en place plusieurs systèmes. C'est ainsi que la réduction du NO en N<sub>2</sub> catalysée par l'Or peut se faire en présence hydrocarbures [6-7] et de CO [8] utilisé comme réducteur. Si l'hydrocarbure est un alcène, la réaction est plus efficace en présence d'oxygène et de l'eau [6]. Une conversion de 98% de NO a pu être atteinte à 350°C avec du propène et en présence d'un catalyseur d'Or sur un support formé d'un mélange de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (responsable de l'oxydation du NO en NO<sub>2</sub>) et d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (qui catalyse la réduction du NO<sub>2</sub>) [9-10]. L'efficacité de cette réaction dépend d'une part des conditions expérimentales utilisées lors de la préparation du support et d'autre part de la cristallinité de ce dernier [7].

### 2.1.3 Oxydation des composés organiques volatils (COVs)

Principalement produits par les émissions automobiles et les rejets industriels, les COVs sont généralement détruits par incinération ou oxydation thermique. C'est un processus qui s'opère à des températures > à 750°C, mais à cette température la présence de composés halogénés entraîne la formation de produits agressifs (acides) et toxiques (dioxines).

La combustion catalytique nécessite la présence d'un catalyseur (métal noble ou oxydes métalliques) qui permet de ramener la température de traitement dans des plages de températures de 200 à 400°C. Elle est préférable à la combustion thermique puisqu'elle a lieu à faible températures et est sélective impliquant ainsi une économie d'énergie. En présence d'un catalyseur Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la conversion d'isopropanol en acétone gazeux s'effectue à basse température (280°C) sans production de CO<sub>2</sub>, ceci étant dû à la présence des particules d'Or qui favorisent la déshydrogénation de l'alcool en acétone [11-13]. L'activité catalytique de ces catalyseurs dépend énormément de la nature du support. Ainsi, pour les supports catalytiques du type TiOxNy et TiN, la présence d'azote empêche l'oxydation totale de l'isopropanol en CO<sub>2</sub> mais favorise son oxydation partielle en acétone [14]. Bien que la

présence du cérium est censée réduire l'activité catalytique, la vitesse d'oxydation des COVs est fortement augmentée en présence des particules d'au sur un support  $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  [15-16].

#### 2.1.4 Oxydation des hydrocarbures imbrulés

L'essence est un mélange complexe d'hydrocarbures produisant de l'énergie. Au cours de son oxydation, on observe une formation de sous produits surtout dans le cas des hydrocarbures à faibles poids moléculaires. Cette formation de sous produits est accompagnée le plus souvent par un dégagement de monoxyde de carbone. Plus de 90% de la formation de ces produits polluants est formée dès la première minute de la mise en route du véhicule. Pour remédier à cela, il est donc nécessaire d'introduire un catalyseur dans le pot d'échappement afin d'oxyder ces hydrocarbures à une température inférieure à  $300^\circ\text{C}$ . C'est ainsi que plusieurs groupes de chercheurs se sont penchés sur les réactions d'oxydation d'hydrocarbures tel que le méthane [17] et le propène [18]. Dans le cas de l'oxydation totale du méthane en présence de catalyseur à base d'au, Waters *et al* ont pu effectuer le classement suivant montrant l'efficacité du catalyseur en fonction du support [19]:



## 2.2. Exemple d'utilisation de nanoparticules d'au dans des réactions de transformations de substances organiques: procédé chimique

### 2.2.1 Réduction catalytique du 4-nitrophenol

Le  $\text{NaBH}_4$  est un réducteur puissant très utilisé en chimie organique pour les réactions de réduction. Il est utilisé pour réduire les aldéhydes et les cétones en alcools primaire et secondaire. Néanmoins, il s'est avéré que les composés tels que le 4-nitrophénol (4-NP) et le 4-nitroaniline (4-NA) sont inertes au  $\text{NaBH}_4$ . Cependant, il a été démontré par Kundu *et al* que la réduction de ces substances par le  $\text{NaBH}_4$  pouvait être catalysée par des nanoparticules d'au [20]. Ainsi, en présence de nanoparticules d'au le  $\text{NaBH}_4$  transforme le 4-NP et le 4-NA respectivement en 4-NA et en para-phényle diamine (*p*-PDA). Dans chacune de ces réactions, la catalyse s'effectue de manière efficace car les nanoparticules agissent comme un système relais d'électron entre l'oxydant et le réducteur (ion  $\text{BH}_4^-$ ). Le transfert d'électron s'effectue donc par conséquent entre les molécules organiques et le  $\text{NaBH}_4$  à travers les



nanoparticules d'au. Il est important de noter que dans tous les cas, la taille des nanoparticules à son rôle sur l'effet catalytique. Au cours de la réaction de réduction, La vitesse de réaction dépend de la taille des nanoparticules (fig.1). Ainsi, il a été constaté que dans le cas de la réaction de réduction du 4-NP en *p*-PDA par les nanoparticules d'au stabilisées par le PVP, plus les particules seront petites, plus la réaction sera rapide.

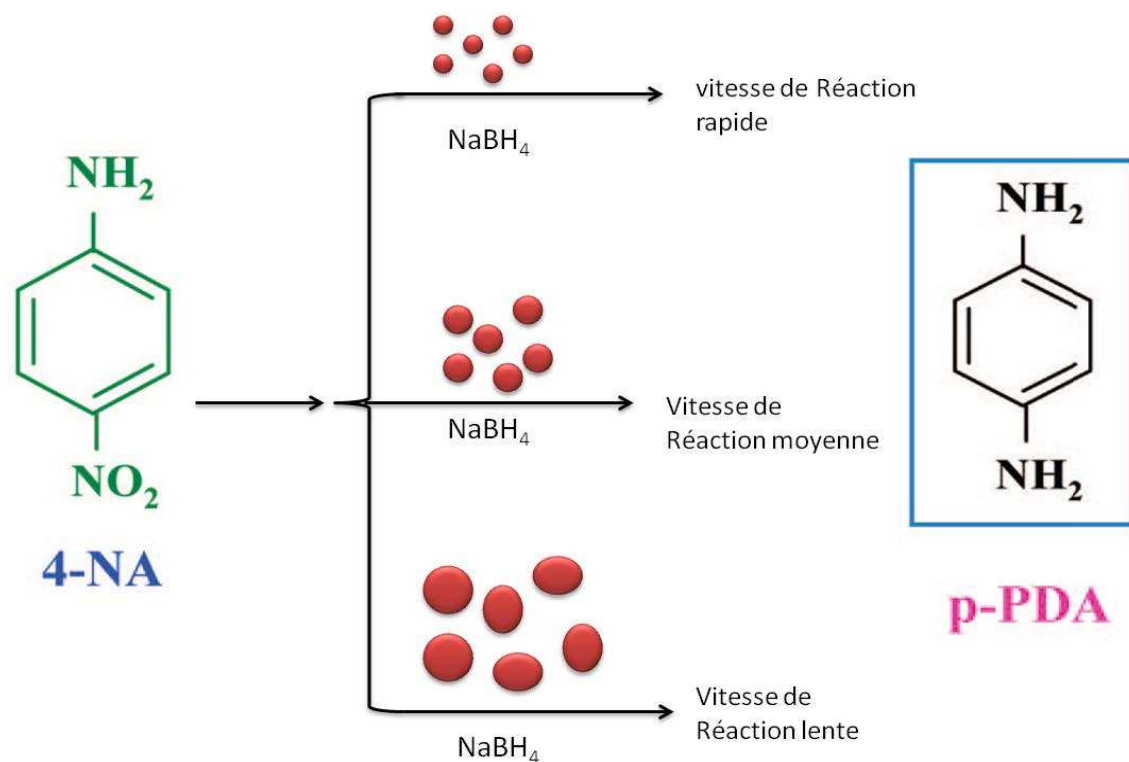


Figure 1: schéma représentatif de la réduction du para-nitroaniline par le  $\text{NaBH}_4$  en présence des particules  $\text{Au@PVP}$  de différentes tailles [20-21].

L'activité catalytique des nanoparticules au cours de ces réactions est suivie par spectroscopie UV-Visible. Elle se traduit ici par la disparition du pic caractéristique des nanoparticules d'or sur le spectre d'absorption (fig.2) de la solution lorsqu'on mélange le 4-NP aux nanoparticules. Le fait que ces particules aient une excellente habilité catalytique et ceci même après plusieurs cycles est un avantage important.

D'autres auteurs montrent également l'activité catalytique des particules  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Au}$  [22],  $\text{Au@azacryptand}$  [23] et des nanostructures bimétalliques Au-Ag [24] lors de la réduction de 4-NP par le  $\text{NaBH}_4$ .

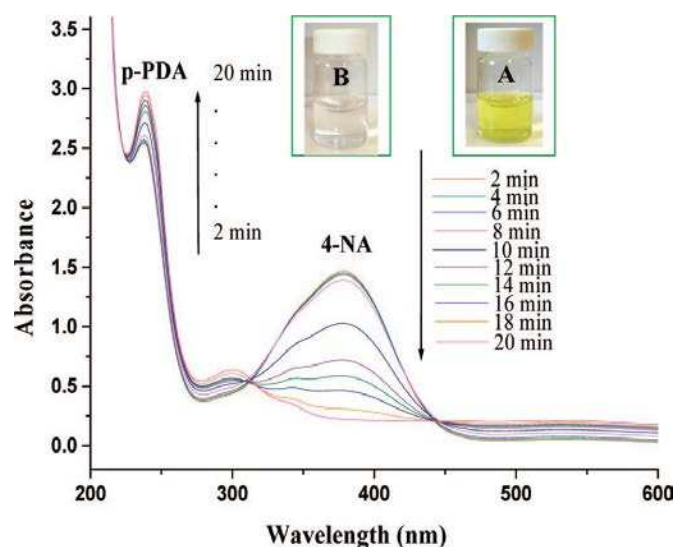


Figure 2: spectres UV-vis de la réduction successive du 4-NA par le  $\text{NABH}_4$  en présence d' $\text{Au@PVP}$  [20].

### 2.2.2 Catalyse de la réaction de Suzuki-Miyaura

La réaction de Suzuki-Miyaura est une réaction de couplage utilisée en chimie organique pour la synthèse des polyoléfines styrènes et des bis phényles substitués. Au cours de cette réaction, deux groupes aryles se condensent pour donner une seule molécule. Généralement, cette réaction a lieu entre un dérivé halogéné et un borane en milieu basique et en présence d'un catalyseur au palladium comportant des ligands phosphines suivant la réaction :

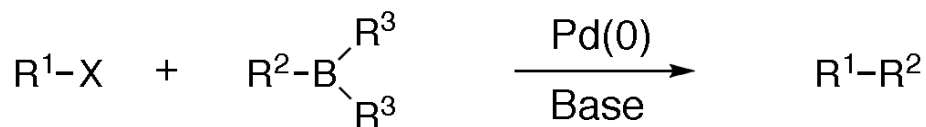


Figure 3: Mécanisme de la réaction de Suzuki-Miyaura

Han *et al* ont montré que cette réaction (fig. 4) pouvait être catalysée par des nanoparticules d' $\text{Au}$  fonctionnalisées par de l'aminothiophénol (PATP) [25]. Ces particules sont obtenues

par réduction chimique de sel d'or en présence de 2-aminothiophénol qui joue ici le rôle d'agent de surface ou de stabilisateur. Seul, le PATP a tendance à inhiber la réaction de Suzuki, mais les particules d'Or obtenues par réaction redox entre  $\text{HAuCl}_4$  et le 2-aminothiophénol ( $\text{Au@PATP}$ ) ont une activité catalytique non négligeable sur la synthèse de Suzuki.

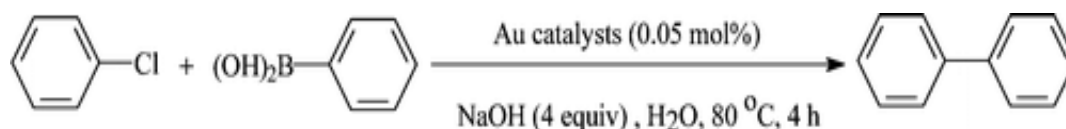


Figure 4: Activité catalytique d' $\text{Au@PATP}$  sur la synthèse de Suzuki (25)

La taille des nanoparticules joue un rôle très important sur le rendement catalytique. Ainsi afin d'améliorer ce rendement il est très important d'effectuer un contrôle précis de la taille des nanoparticules et de l'épaisseur du stabilisateur. L'avantage de l'utilisation d' $\text{Au@PATP}$  comme catalyseur à la place du palladium pour la réaction de Suzuki réside dans le fait qu'on se dirige vers une chimie verte. En effet, les particules d' $\text{Au@PATP}$  sont synthétisées en milieu aqueux et peuvent être utilisées plusieurs fois, car à la fin de chaque réaction, elles sont récupérées par simple filtration.

### Conclusion

Au cours de ces dernières années, la capacité des catalyseurs à base d'or à catalyser plusieurs réactions a été largement étudiée. Dans le cadre de la catalyse hétérogène, il en ressort que pour qu'un tel catalyseur soit actif, il est essentiel qu'il soit supporté par un oxyde métallique. De plus, le choix du support est très important car ce dernier permet non seulement de stabiliser les particules mais aussi de fournir des sites actifs participant à la réaction par le biais des interactions métal-support.

En plus de ces nombreuses applications en catalyse, les nanoparticules d'Or sont également très utilisées de nos jours dans le domaine de Biomédical. Nous allons à présent nous intéresser aux diverses applications biologiques de ces nanoparticules.

### **3. Applications biomédicales des nanoparticules d'or**

Il y a des milliers d'années déjà que l'or est utilisé en médecine. Ses qualités furent notamment exploitées en Chine, en Egypte et en Inde. La fonctionnalisation des nanoparticules par des molécules biologiques permet de construire de nouvelles architectures nanométriques fonctionnelles susceptibles de traverser les barrières biologiques. Ces molécules biologiques peuvent être liées aux nanoparticules de différentes façons. Ainsi si elles possèdent des groupes fonctionnels pouvant se lier à la surface des nanoparticules (thiols, amines), elles peuvent remplacer directement l'agent stabilisant utilisé lors de la synthèse et ceci par simple échange en solution. C'est ainsi qu'il a été démontré par exemple que les substances biologiques actives possédant une fonction amine se lient facilement et de façon covalente à la surface des nanoparticules d'Au. Ces molécules biologiques peuvent aussi se lier à la couche de surfactant se trouvant autour des nanoparticules grâce à la chimie bio-conjuguée. Puisque les nanoparticules d'Au sont biocompatibles, elles accepteront très facilement à leur surface une large gamme de molécules biologiques comme les acides aminés, les protéines, les enzymes et l'ADN et pourront aussi être employées *in vivo* pour des applications biomédicales [26-29].

#### ***3.1. Le Cancer: De la détection au traitement***

Le cancer est considéré aujourd'hui par l'organisation mondiale de la santé (OMS) comme l'une des principales causes de mortalité dans le monde. En 2001, on estimait à 10 millions, le nombre de personnes atteint de cancer et à plus de 6 millions, le nombre de personne morte de cette maladie. Les principales méthodes de contrôle du cancer sont l'ablation chirurgicale ou exérèse, la radiothérapie ou irradiation, La chimiothérapie, l'hormonothérapie, l'immunothérapie et le soutien psychologique. L'efficacité du traitement de cette maladie repose essentiellement sur la détection précoce du mal. On distingue deux méthodes principales de détections, il s'agit de l'imagerie par rayons X et l'imagerie par résonance magnétique (IRM). Ces méthodes préconisent l'utilisation d'agents de contraste

dont les plus utilisés sont l'ioxaglate (hexabrix ®) pour l'imagerie des rayons X et le DTPA-Gd (magnevist ®) pour l'IRM.

Aujourd'hui plusieurs axes de recherche sur le cancer se tourne vers l'utilisation des nanoparticules d'Au pour le dépistage et le traitement de cette maladie (fig.5).

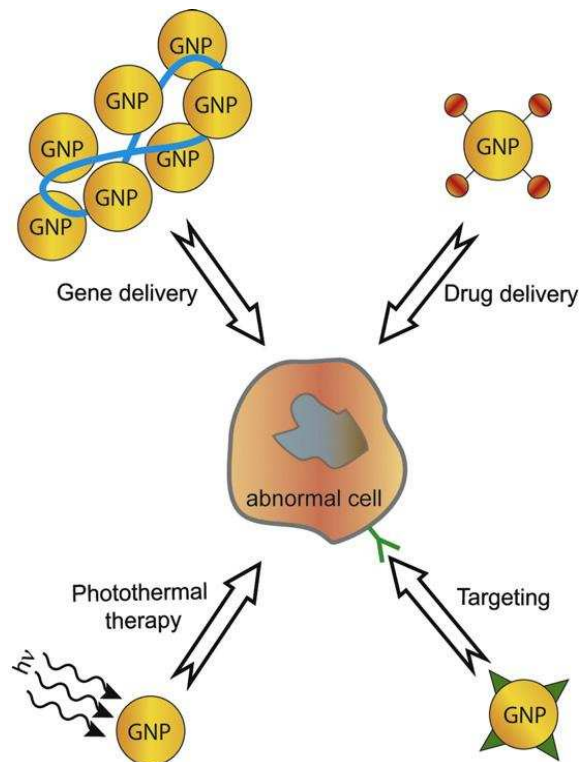


Figure 5: schéma représentant les différentes applications médicales des nanoparticules d'Au [30].

### 3.1.1 Agents de contraste pour la localisation des tumeurs

Les nanoparticules d'Au sont détectées par plusieurs techniques essentiellement basées sur leur interaction avec la lumière. En effet, les particules d'Au sont considérées comme de bon agents de contraste, puisqu'elles absorbent et diffusent la lumière. En plus des interactions avec la lumière visible, les interactions avec les électrons et les rayons X peuvent aussi être utilisées pour leur visualisation. Les particules d'Au diffusent de façon efficace les rayons X et fournissent ainsi un contraste dans l'imagerie des rayons X.

La plupart des agents de contraste utilisés sont des espèces moléculaires incapables de cibler les cellules cancéreuses. De plus, ils possèdent également une faible durée de vie dans

le système sanguin et sont rapidement éliminées par le système rénal tout ceci entraînant un contraste insuffisant. Alric *et al* ont montré que l'utilisation du système Au@DTDTPA-Gd permettait de surmonter ces difficultés [31]. Ce système possède une durée de vie dans le système sanguin non négligeable. De plus, du fait de son importante taille, et d'un numéro atomique élevé, ce système permet par conséquent une amélioration nette du contraste IRM. Les particules Au@DTDTPA-Gd sont très stables en solution sous des conditions biologiques (température et pH). Dans ce système, la présence des nanoparticules d'or permet de réduire de façon considérable le temps d'exposition aux rayons et par la même occasion les dommages causés par l'irradiation sur les tissus environnants. Un autre avantage de l'utilisation des nanoparticules Au@DTDTPA-Gd comme agent de contraste réside dans le fait que ces particules peuvent être éliminées facilement grâce au système rénal et aucune accumulation dans le système immunitaire n'a été constatée.

Les nanoparticules d'Au@PEG-thiol ont également pu être utilisées avec succès comme agents de contraste en tomographie photoacoustique qui est une autre méthode d'imagerie non ionisante et non invasive possédant une très grande résolution [32].

### *3.1.2 Traitement photothermique*

En plus de leur utilisation comme agent de contraste en imagerie, les nanoparticules d'Au grâce à leur action radio-sensibilisante peuvent également être utilisées lors de la thérapie du cancer. Sous l'action d'un rayonnement électromagnétique, les nanoparticules absorbent fortement la lumière dans la région du visible du spectre de la lumière. Une proportion de la lumière incidente est alors diffusée tandis que la quantité absorbée est convertit en chaleur en quelques picosecondes causant une augmentation locale de la température. Cet échauffement local des nanoparticules est exploité dans différentes thérapies photo-thermales parmi lesquelles on peut citer l'hyperthermie [33-35], la nano thermolyse [36], les nano bombes [37] et la radiothérapie [38-39].

### *3.1.3 Transport des gènes ou des cellules souches*

Le transport de gène est un processus qui consiste à introduire des gènes étrangers dans des cellules pour remplacer des gènes défectueux ou pour introduire de nouvelles fonctions biologiques (on parle dans ce cas de vaccination génétique). Les transporteurs de gènes sont utilisés pour des maladies génétiques ou pour des cancers. Les transporteurs les

plus souvent utilisés sont des virus dont le génome contient le gène à insérer, mais l'utilisation des virus provoque parfois des réponses immunes conduisant à la mort des cellules, d'où la nécessité de développer des transporteurs non viraux [40-41]. Les plus utilisés sont les lipides cationiques, les surfactants et autres polyélectrolytes tels que le poly (L-lysine), le polyéthylèneimine (PEI) et la polyamine dendrimère [42-43]. L'idéal pour ces transporteurs de gènes serait qu'ils permettent d'atteindre des cibles cellulaires spécifiques et de posséder aussi une expression de gène à long terme. C'est ainsi que des chercheurs ont montré que les particules Au@PEI avaient une capacité de transporteur de gène six fois supérieure que celle du PEI seul. Tout ceci montre que la modification rationnelle du PEI conduit à l'amélioration de l'efficacité de la transfection [40-41].

### **3.2. *La Vectorisation des médicaments***

C'est un domaine de recherche en plein expansion car un des plus gros problèmes observés lors de l'administration de médicaments est que la quantité de médicaments atteignant le site ciblé correspond généralement à une faible proportion de la dose administrée. L'accumulation de ces substances dans les tissus qui ne sont pas impliqués dans la maladie peut provoquer des réactions et conduire à des effets secondaires indésirables [44]. Dans le domaine thérapeutique, les voies les plus utilisées pour l'administration des principes actifs sont les voies orale, intraveineuse, intramusculaire ou sous-cutanée. La voie orale représente la voie d'administration la plus physiologique et la plus confortable pour le patient. Cependant, elle ne peut pas être utilisée pour de nombreux médicaments de nature peptidique ou protéique car ces molécules se révèlent très fragiles vis-à-vis des agressions rencontrées le long du tube digestif (pH, enzymes) et sont donc administrés directement par injection.

#### *3.2.1 Utilisation l'Au@chitosan pour l'administration de l'insuline par voie orale et nasale*

L'administration de l'insuline par voie orale reste un challenge puisque de nombreuses difficultés ont été rencontrées lors des tentatives de développement de ce mode d'administration. Ces difficultés d'utilisation de l'insuline sont liées à plusieurs faits tels que sa dégradation dans l'estomac (hydrolyse et digestion par les enzymes), sa faible absorption due à l'absence de système de transport dans la paroi intestinale, la variabilité de dégradation de la capsule l'entourant et la variabilité de la dose absorbée. L'une des alternatives utilisées

pour augmenter l'efficacité de l'administration l'insuline par voie orale et nasale a été développée par Bhumker *et al* [45]. Cette alternative consiste à greffer les molécules faiblement absorbées tels que l'insuline sur des particules colloïdales qui les protègent de la dégradation dans le tube digestif tout en assurant leur transport jusqu'au système circulatoire. Il a été démontré que l'utilisation de nanoparticules obtenues par réduction de sels d'or et stabilisation par le chitosan conduit à l'augmentation de l'activité pharmacodynamique. Ceci se traduisant par une baisse considérable du taux de glucose dans le sang en comparaison aux résultats obtenus avec les nanoparticules d'Or résultant de la réduction de sels d'or par le borohydrure de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ). Cette baisse de la glycémie montre l'habileté des nanoparticules d'or à rendre l'insuline plus stable et la protège de l'environnement agressif du tube digestif. Ces résultats permettent de dire que les nanoparticules d'Or@chitosan peuvent être considérées comme des systèmes transporteurs de médicaments prometteurs pour les applications médicales. Ce résultat est également dû au fait que le chitosan adhère très facilement aux parois des muqueuses facilitant ainsi le passage de l'insuline à travers les membranes.

### 3.2.2 Utilisation Or@cyclodextrine pour la de Vectorisation du $\beta$ -lapachone

Le  $\beta$ -lapachone est un médicament anticancéreux présentant une activité cytotoxique non négligeable envers des cellules cancéreuses du poumon et de la prostate. Le principal problème rencontré lors de son administration est qu'il présente une dégradation chimique, physique et enzymatique importante une fois dans l'organisme.

Park *et al* ont préparés des nanoparticules d'or recouvertes de per-6-thio- $\beta$ -cyclodextrine (SH-CD). Ce système permet de transporter plusieurs médicaments anticancéreux hydrophobiques puisque ceux-ci peuvent facilement s'encapsuler dans la cavité du cyclodextrine (CD). L'utilisation de ce type de système présente un avantage non négligeable puisque ce dernier permet de prolonger le temps mis par les médicaments dans le système sanguin et d'augmenter par conséquent leur accumulation au niveau des cellules cancéreuses ciblées. Néanmoins, il est à noter qu'on observe un relargage du SH-CD se trouvant à la surface des nanoparticules [46].



### 3.2.3 *Utilisation de l'Au@PEG pour la Vectorisation du Facteur nécrosant les tumeurs (TNF)*

Le TNF est une substance du système immunitaire ayant la capacité de détruire les cellules cancéreuses. Cependant, elle possède des propriétés cytotoxiques. Paciotti *et al* ont montré qu'en greffant le TNF sur des nanoparticules d'or, il était possible de réduire de façon considérable l'effet cytotoxique du TNF et d'augmenter ainsi l'efficacité du TNF vis-à-vis des tumeurs [47].

L'utilisation des nanoparticules d'Au pour certaines applications médicales (tel que l'imagerie et les traitements thermique) repose essentiellement sur leurs propriétés optique. Dans la partie qui va suivre, nous allons présenter quelques exemples d'applications de ces nanoparticules dans le domaine de l'optique pour mieux comprendre leurs intérêts et leurs possibilités.

## **4. Applications optiques des nanoparticules métalliques**

Lorsque les nanoparticules des métaux nobles sont soumises à un champ électromagnétique excitateur (lumière), elles génèrent un important champ électrique local en raison de la résonance de leurs électrons de conduction. Cet effet, appelé « résonance plasmon de surface (PS) » a tendance à exacerber toutes les propriétés optiques des entités situées dans l'environnement proche de ces nanoparticules. Leur utilisation dans les applications optiques que nous allons présenter sont basées essentiellement sur cet effet.

### ***4.1. Sondes optiques utilisées en spectroscopie Raman: Détection des molécules***

Le principe des sondes optiques est basé sur l'exaltation de la diffusion Raman au voisinage d'un agrégat métallique (Ag, Au) intracellulaire (colloïdes) ou extracellulaire (surface active surface enhanced Raman spectroscopy (SERS)). Il permet l'enregistrement des spectres Raman des molécules endogènes et ou exogènes avec une grande sensibilité. Le renforcement du champ électromagnétique local permet par exemple de déterminer la structure du polymère conducteur se trouvant à la surface de la nanoparticule métallique à travers la réaction chimique qui se produit à l'interface (polymère-métal) [48-50]. La résonance plasmon des nanoparticules de métaux nobles dépend en effet fortement de leur environnement local c'est-à-dire des molécules liées à leurs surfaces. Les domaines d'applications concernent le suivi de médicaments ou l'étude de modifications locales de l'ADN [51-53].

La vibration de plasmon des molécules est généralement très faible, mais en présence de nanoparticules de métaux nobles, ce signal spectral est considérablement amplifié. Les molécules adsorbées à la surface des nanoparticules métalliques subissent le SERS en raison du couplage de la bande plasmon du métal avec les états électroniques des molécules adsorbées. En général, ce phénomène provient soit de l'augmentation du champ électrique local incident (résultant l'absorption de la lumière visible par le métal) sur la molécule adsorbée soit du transfert de charge entre la molécule et la surface de la nanoparticule métallique conduisant à une augmentation de la polarisabilité de la molécule [50] [54-55].

## 4.2. *Optique non linéaire*

L'optique non linéaire (ONL) concerne les effets induits par la lumière lorsqu'elle se propage dans un milieu. C'est un champ de recherche et de développement actuellement très actif. Il est possible aujourd'hui de conférer à un matériau des propriétés sur mesure. Ainsi, La plupart des recherches en chimie sur l'ONL sont centrées sur le développement de nouvelles molécules, polymères, et autres matériaux possédant des propriétés ONL. Dans le domaine de l'ONL, de nombreux matériaux organiques possèdent des réponses non linéaires bien supérieures et plus rapides que celles des cristaux inorganiques (tels que le niobiate de lithium ou  $\text{LiNbO}_3$  et le dihydrogénophosphate de potassium ou KDP) et font par conséquent l'objet d'important travaux de recherche [56-57]. L'expression de la polarisation non linéaire induite sur un matériau par un champ électrique est la suivante :

$$P = P_0 + \chi_{(1)} E + \chi_{(2)} E^2 + \chi_{(3)} E^3 + \dots$$

Dans cette équation,  $P_0$  = polarisation permanente,  $\chi_{(i)}$  = susceptibilité d'ordre  $i$  et  $E = E_0 \cos(\omega t)$ . L'étape la plus importante dans la production de nouveaux matériaux à effets non linéaires reste l'optimisation de la susceptibilité du second ordre  $\chi_{(i)}$  de ce matériau.

Malgré leurs propriétés optiques remarquables, et leur découverte un siècle et demi plutôt, ce n'est que tout récemment que les nanoparticules métalliques ont fait l'objet d'étude dans le domaine de l'ONL. Grâce à leur intense bande d'absorption (résultant de l'excitation collective des électrons de conduction), les nanoparticules d'or possèdent une large susceptibilité non linéaire du troisième ordre [58-59] et pourraient se révéler comme d'efficaces chromophores ONL [59-61]. Leur dispersion dans des verres pourrait par conséquent fournir de nouveaux matériaux intéressants dans ce domaine d'application [62-63]. Une autre façon de construire un système non linéaire à partir de ces nanoparticules est leur immersion dans un milieu non linéaire. Les systèmes cœur-coquille sont le plus souvent développés pour ce type d'applications lorsque la coquille est considérée comme le milieu à part entière.

Les propriétés développées par les nanoparticules d'Or (catalytiques, biomédicales et optiques) sont influencées par la forme et de la taille des nanoparticules. Le contrôle de la forme et de la taille des nanoparticules repose essentiellement sur la méthode de synthèse utilisée pour leur préparation. Dans la partie qui suit, nous allons faire un état de lieu sur les différentes méthodes de synthèse développées pour la préparation des nanoparticules.

## 5. Etats de l'art sur l'élaboration des nanoparticules d'Au

Une nanoparticule est un assemblage de quelques centaines à quelques milliers d'atomes conduisant à un objet dont au moins l'une des dimensions est de taille nanométrique. La combinaison des différents agents réducteurs et stabilisants (tableau 1) a donné naissance à plusieurs méthodes de synthèse de nanoparticules de différentes formes et tailles. Comme nous le montre le tableau 1, les métaux tels que l'Au, Pt, Pd, Ag et Rh possédant un potentiel redox  $E_0 > 0.7$  V réagiront avec les réducteurs faibles sous des conditions ordinaires [64]. L'agent réducteur et l'agent stabilisant peuvent être différents du point de vue chimique, mais on peut également utiliser le même agent chimique pour jouer à la fois le rôle de réducteur et de stabilisant.

Metal species	$E^0/V$	Reducing agent	Conditions	Rate
Au <sup>3+</sup> , Pt <sup>4+2+</sup> , Pd <sup>2+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Rh <sup>3+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Ir <sup>3+</sup>	$\geq +0.7$	Organic acids, alcohols, polyols	$\geq 70^\circ\text{C}$	Slow
		Aldehydes, sugars	$< 50^\circ\text{C}$	Moderate
		Hydrazine, H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub>	Ambient	Fast
		NaBH <sub>4</sub> , boranes, hydrated e <sup>-</sup>	Ambient	Very fast
Cu <sup>2+</sup> , Re <sup>3+</sup> , Ru <sup>3+</sup>	$< +0.7$ and $\geq 0$	Polyols	$> 120^\circ\text{C}$	Slow
		Aldehydes, sugars	70–100 °C	Slow
		Hydrazine, hydrogen	$< 70^\circ\text{C}$	Moderate
		NaBH <sub>4</sub> <sup>60</sup>	Ambient	Fast
Cd <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , In <sup>3+</sup> , Sn <sup>2+</sup> , Mo <sup>3+</sup> , W <sup>6+</sup>	$< 0$ and $\geq -0.5$	Polyols	$> 180^\circ\text{C}$	Slow
		Hydrazine, hydroxylamine	70–100 °C	Slow
		NaBH <sub>4</sub> , boranes <sup>14,60</sup>	Ambient	Fast
		Hydrated e <sup>-</sup> , radicals	Ambient	Very fast
Cr <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Ta <sup>5+</sup> , V <sup>2+</sup>	$< -0.6$	NaBH <sub>4</sub> , boranes <sup>14</sup>	T, P > ambient	Slow
		Hydrated e <sup>-</sup> , radicals	Ambient	Fast

Tableau 1: Guide pour le choix des agents réducteurs et des conditions de réaction pour la synthèse des particules métalliques [64].

La synthèse des nanoparticules métalliques s'effectue aujourd'hui par deux principales approches résumées sur la figure 6, il s'agit de l'approche «top-down» et de l'approche «Botton-up».

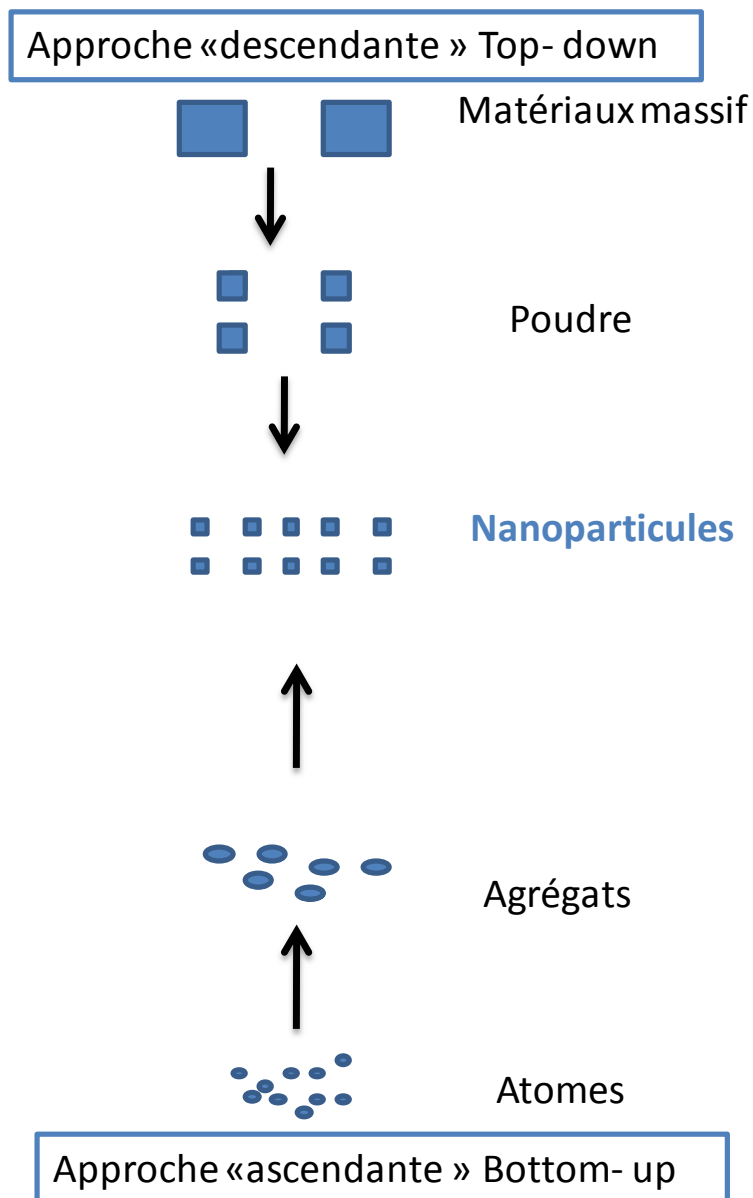


Figure 6: approches d'élaboration des nanoparticules

### 5.1. Synthèse des nanoparticules par approche «top-down»

Partant d'un matériau massif, elle consiste à transformer ce dernier en petites particules de taille nanométrique. Dans ce cas, les nanoparticules sont principalement fabriquées par réduction de taille des fragments de métaux ou d'oxydes métalliques. Comme exemple, on peut citer :

### 5.1.1 *La mécanosynthèse,*

La mécanosynthèse est un procédé de la métallurgie des poudres. Comme son nom l'indique, il consiste à utiliser l'énergie mécanique pour réduire la taille de grain du matériau. C'est un processus qui consiste à broyer des poudres métalliques afin de réduire la taille des particules. Cette méthode ne permet pas de contrôler la taille et la morphologie des particules car les structures sont graduellement fractionnées jusqu'à l'obtention des particules de dimensions nanométriques. Les particules obtenues par cette méthode ont une taille comprise entre 0,5 et une dizaine de microns. Cette technique est très élaborée et nécessite énormément de temps, de plus l'efficacité et le rendement ne sont pas toujours au rendez-vous [65].

### 5.1.2 *La lithographie*

La lithographie consiste à dupliquer un motif de plus en plus petit dans une couche de résine polymère photosensible déposée à la surface d'un substrat. La résine est par la suite exposée à un rayonnement (UV, X...) ou à un faisceau de particules chargées (électrons, ions). Contrairement aux méthodes des poudres, la lithographie permet de contrôler plus facilement la morphologie et l'organisation des nano-objets sur une surface. Bien que cette approche permette de contrôler avec précision la taille, la forme et la position des structures, la qualité des structures nanométriques réalisées n'est pas toujours optimale à cause des défauts (cristallin) générés lors de l'élaboration. De plus, le temps d'élaboration est long et l'inconvénient majeur est sa limite de résolution du fait notamment des problèmes de diffraction liés à la longueur d'onde du rayon utilisé (X ou UV.) [66-68].

## 5.2. *Synthèse des nanoparticules par approche «Bottom-up»*

Contrairement à l'approche top-down, cette approche permet d'obtenir des nanoparticules par des processus de nucléation et de croissance à partir d'atomes isolés. Elle implique l'utilisation de phénomènes physico-chimiques à l'échelle atomique et moléculaire afin de transformer chimiquement un précurseur en particules métalliques. L'assemblage et le positionnement des atomes, des molécules ou des particules permet de réaliser des nanostructures simples ou élaborées. En général, dans l'approche «Bottom-up», on distingue deux catégories de réactions : les réactions de réduction et de décomposition. Ces deux réactions peuvent avoir lieu en phase gazeuse, liquide ou solide.

Les procédés d'élaboration des nanomatériaux par approche « bottom-up » reposent de façon générale sur des voies de transformation physique et chimique. Les voies de transformation chimique regroupées sous la dénomination de « chimie des colloïdes » sont particulièrement riches tant par le nombre important de composés qui ont pu être synthétisés que par la souplesse des procédés permettant de faire varier un grand nombre de paramètres. Etant donné qu'aucune tendance générale ne se dégage de ces méthodes, il est par conséquent important de déterminer la meilleure méthode de synthèse ainsi que le stabilisant le plus approprié en fonction de l'application visée.

### *5.2.1 Procédés d'élaboration des nanoparticules par voie physique*

La synthèse par voie physique est basée sur une nucléation homogène de vapeur sursaturée suivie d'une croissance des particules par condensation. Ainsi, en fonction de la nature chimique du matériau, les vapeurs saturés peuvent être générées de diverses manières. La sursaturation peut être effectuée par refroidissement ou par réaction chimique ou encore par une combinaison de ces deux procédés. Les vapeurs sursaturées peuvent croître de manière homogène dans la phase gazeuse ou hétérogène au contact de la surface.

Les méthodes physiques offrent une plus grande variété de matrices hôtes et la possibilité de contrôler plus facilement la taille, la forme et l'environnement local des nanoparticules. Cependant, elles nécessitent un appareillage plus lourd et ne permettent la plupart du temps que la synthèse des matériaux sous forme de films minces. La synthèse des nanoparticules par voie physique peut s'effectuer partant de précurseurs solides, liquides ou gazeux [69].

#### **1) La pyrolyse laser.**

C'est une méthode de synthèse permettant d'obtenir des particules dont la taille est de l'ordre de 10 à 50nm de diamètre avec une dispersion en taille étroite. Son principe repose sur l'interaction entre les jets croisés d'un faisceau laser infrarouge CO<sub>2</sub> et un flux de réactifs dans un réacteur sous atmosphère contrôlée. Le transfert d'énergie provoque une élévation de température dans la zone de réaction entraînant la dissociation des précurseurs et la formation des nanoparticules. Les précurseurs peuvent être gazeux ou liquides. Dans le cas d'un liquide, le précurseur est injecté dans le réacteur sous forme d'aérosol. Le rendement chimique peut aller jusqu'à 90% dans le cas des précurseurs gazeux. Parmi les différentes méthodes de

synthèse des nanoparticules, la pyrolyse laser se distingue par sa souplesse et la variété des composés qu'elle peut produire tant en termes de composition chimique que de morphologie et de cristallinité. Cette méthode est utilisée pour produire des nanoparticules sphériques d'une pureté extrême de faible diamètre, de faible distribution de tailles et avec un faible taux d'agglomération [70-71].

## **2) La synthèse par dépôt de vapeur chimique (CVD)**

Le procédé CVD est probablement l'approche bottom-up la plus utilisée aujourd'hui pour la préparation des nanotubes, des nanofils et des nanoparticules. Son principe repose sur la décomposition d'un précurseur gazeux qui adhère et s'accumule sur un substrat (plaquette de silicium ou lamelle de quartz). En général, un catalyseur est déposé à la surface du substrat permettant ainsi d'activer la réaction chimique entre le substrat et le précurseur gazeux [69] [72].

### *5.2.2 Procédés d'élaboration de nanoparticules par voie chimique (colloïdale)*

Ce sont les méthodes les plus anciennes utilisées pour la préparation de dispersions nanométriques dans les matrices. La première utilisation de la méthode colloïdale remonte à Faraday qui dès 1857 a préparé des colloïdes d'Or [73]. Les méthodes colloïdales permettent de préparer de grandes quantités de produits et sont adaptées à la production de nanoparticules. Ces méthodes sont basées sur des principes assez simples bien qu'il reste difficile de contrôler certaines réactions de façon uniforme. Elles présentent l'avantage d'être assez peu coûteuse et nécessite moins d'énergie que les autres procédés de synthèse de nanoparticules. Ce sont également les plus simples à mettre en œuvre et sont à la base d'une grande partie de la production des nanomatériaux. Parmi elles, on distingue en général : Les réductions (chimique, l'électrochimie, la sonochimie, photochimie...), les méthodes classiques (sol-gel) et la décomposition thermique de composés métalliques en milieux aqueux ou organiques en présence de tensio-actifs, de ligands ou de polymères.



## 1) La réduction

La réduction d'un ion ou d'un complexe peut se faire par un réducteur chimique ou biologique ou encore par la production d'espèces réductrices comme des radicaux ou des électrons par radiolyse, photolyse ou sonochimie.

### *i. La réduction chimique*

Elle reste de loin la méthode la plus utilisée pour la synthèse de nanoparticules. L'obtention des nanoparticules métalliques s'effectue ici en milieu liquide. Elle peut être réalisée en phase aqueuse ou organique et les principaux réactifs sont les suivant:

### ***Sel métallique + Solvant + Réducteur + Surfactant***

Dans ce schéma, le sel est le précurseur contenant le métal, le solvant peut être aqueux ou organique (polyol, toluène par exemple) et doit être polaire c'est-à-dire posséder un moment dipolaire assez élevé pour pouvoir rompre les liaisons du sel et le dissoudre. Le réducteur est choisi pour réduire les espèces métalliques dissoutes afin qu'elles précipitent en particules métalliques et en ce qui concerne le surfactant, il joue le rôle d'agent protecteur des particules métalliques en s'adsorbant à la surface des particules permettant ainsi d'éviter qu'elles s'agglomèrent. La morphologie ainsi que la distribution en taille des nanoparticules sont contrôlés par les paramètres tels que la cinétique de réduction et la nature du stabilisant.

#### *o Réduction par les alcools (synthèse polyol)*

C'est un processus à faible coût développé pour la préparation de nanoparticules métalliques ou de nanoparticules d'alliages métalliques. On utilise ici les propriétés réductrices d'une solution bouillante d'alcool sur un précurseur métalliques. Le polyol ou diol joue ici à la fois le rôle de solvant pour le précurseur et d'agent réducteur. Le précurseur est dispersé dans le solvant et le mélange est chauffé sous reflux jusqu'à ébullition sous agitation. La taille et la morphologie des particules peuvent être modifiées par une variation de température ou de stabilisant. Les principaux polyols les plus souvent utilisés sont l'éthylène glycol, le propane-1,2-diol et le diéthylène glycol [74-75].

### ○ Réduction par le citrate et l'hydrazine

La réduction d'un sel d'Or par le citrate de sodium en solution aqueuse est la méthode la plus connue. Développée un siècle après la synthèse de Faraday, elle est mise au point pour la première fois en 1951 par Turkevich *et al* [76]. Elle permet de produire des nanoparticules sphériques via la réduction de l'acide tetrachloroaurique ( $\text{HAuCl}_4$ ) par le citrate. La beauté de cette méthode réside dans sa simplicité et dans le fait qu'elle permet d'obtenir très facilement des colloïdes stables et monodisperses d'Or par réduction *in situ* de sels d'or en solution aqueuse à une température de  $100^\circ\text{C}$ . Dans cette synthèse, le citrate joue à la fois le rôle de réducteur et d'agent de surface car il prévient l'agrégation en introduisant une charge à la surface des particules. La poursuite des travaux sur la synthèse des nanoparticules d'Or résultant de la réduction de sel d'Or par le citrate a été effectué par Frens [77]. C'est ainsi qu'en 1973, il a montré qu'il était possible de contrôler la taille moyenne des particules en faisant varier le ratio « concentration de sel d'or » sur « concentration du citrate » ( $[\text{HAuCl}_4]/[\text{citrate}]$ ). Ainsi, en réduisant la quantité de citrate utilisée lors de la synthèse, on réduit la quantité d'ions citrate nécessaire pour la stabilisation des particules entraînant l'agrégation des petites particules en grosses particules jusqu'à ce que la surface deviennent assez grande pour être recouverte par les ions citrates existant.

L'hydrazine ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) est une base faible ayant des propriétés réductrices. En présence d'ions métalliques, elle s'associe à ces derniers pour former des complexes. L'hydrazine a par exemple été utilisée pour la préparation de nanoparticules d'Or [78], d'Argent [79], de CdSe [80] et de Ni [81]. La procédure d'oxydoréduction visant à utiliser l'hydrazine comme réducteur est facile et peu coûteuse. De plus, l'hydrazine est oxydée en  $\text{N}_2$  pendant la réduction, et est donc considérée comme un réducteur « propre » [82]. Cependant, la littérature concernant les mécanismes de réduction des ions métalliques en présence d'hydrazine est peu développée.

### ○ Réduction par les borohydrures

Les borohydrures sont des réducteurs très forts et sont par conséquent de bons candidats pour réduire les ions métalliques. Cependant, il est très difficile de contrôler la taille des particules du fait de la cinétique rapide de la réaction. La méthode de synthèse la plus connue est celle développée par Brust *et al* [83] pour la synthèse de nanoparticules d'Or stabilisées par les thiols. La synthèse des nanoparticules en utilisant le toluène comme solvant s'est

inspirée du système biphasique réalisée par Faraday en 1861 [1], et fut mise au point en 1993 par Giersig *et al* [84]. Elle permet d'obtenir des nanoparticules monodisperses en tailles et de formes bien contrôlées. En général, les particules obtenues par cette méthode ont une taille inférieure à 10nm. En 1994, Brust *et al* mettent au point une méthode de synthèse de nanoparticules d'Or dans du toluène connue aujourd'hui sous le nom de synthèse de Brust [83]. Elle permet d'obtenir des particules protégées par une monocouche de thiol suivant une procédure simple au cours de laquelle la réduction chimique du sel s'effectue dans un système biphasique (H<sub>2</sub>O + Toluène) en présence d'un surfactant et d'un thiol. La phase aqueuse contient le sel d'or et le réducteur (NaBH<sub>4</sub>aq) tandis que la phase organique est constituée de toluène, d'un agent de transfert (le plus souvent le bromure de tétraoctylammonium (TOAB)) et d'agent de surface (fig.7). Les particules ainsi obtenues sont très stables et possèdent une taille moyenne comprise entre 1.5 et 5.3nm. Elles sont également très solubles dans la plupart des solvants polaires. Les thiols fixés à la surface des nanoparticules d'Or assurent non seulement la stabilité des nanoparticules mais permettent aussi d'ajuster les propriétés des nano-hybrides résultantes. La méthode de Brust peut aussi être utilisée pour la synthèse de nanoparticules d'Or stabilisées par les amines. Pour cela, il suffit alors de remplacer l'alkyl thiol par une amine lors de la synthèse [85]. En remplaçant les thiols par les amines primaires, on obtient des particules de taille entre 5 et 15nm de diamètre. Dans cette synthèse, la taille des particules dépend ici du ratio entre le sel d'Or et l'agent de surface (amine ou thiol). Étant donné que les amines primaires sont d'agents réducteurs assez puissants pour engendrer la nucléation des nanoparticules, la formation des particules est observée même en l'absence de NaBH<sub>4</sub> [86].

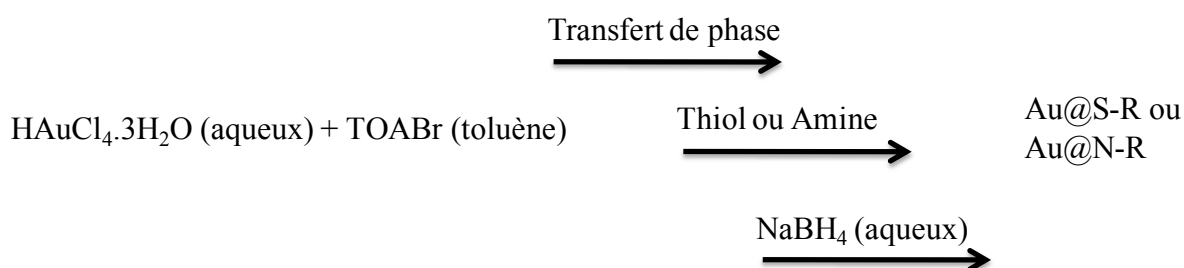


Figure 7: Schéma de synthèse des nanoparticules d'Or selon la méthode de Brust

Pour compléter cette liste et en fonction du précurseur métallique à réduire, d'autres réducteurs peuvent être utilisés en solution aqueuse pour obtenir des nanoparticules, c'est le cas du polysorbate 80 [87], du cephalexin [88], de l'acide mercaptosuccinique [89].

**ii. Réduction chimique en milieu micellaire (nanoréacteurs),**

Les micelles servent ici de moules pour la synthèse des nanoparticules puisque la forme des nanoparticules obtenues dépend de la forme des micelles initiales utilisées. Les particules ainsi obtenues sont stabilisées par la couche de surfactant. En solution, les surfactants forment des micelles dont la structure dépend du solvant et de la concentration en surfactant. La figure 8 ci-dessous représente quelques exemples de structures micellaires.

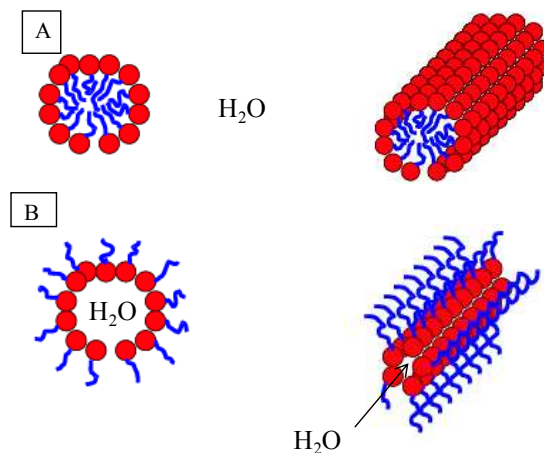


Figure 8: Schéma représentatif des micelles directes (A) et inverses (B) de forme sphérique et cylindrique.

Les nanoparticules peuvent être obtenues en présence de micelles directes ou inverses. Dans les deux cas, la forme des particules est dictée par celle micelles. Dans le cas d'une synthèse de micelles directes, lorsqu'on est en présence d'une faible concentration de tensioactifs, on obtient des nanoparticules sphériques. Cependant, en augmentant la concentration en tensioactif, les micelles ont tendance à s'allonger pour former des nanoparticules en forme de bâtonnets.

La synthèse en milieu micellaire inverse s'effectue lorsqu'on est en présence d'une forte concentration en solvant organique et faible quantité d'eau. Les nanoparticules métalliques sont obtenues en ajoutant une solution aqueuse de réducteur à une microémulsion dont la

phase aqueuse contient le sel métallique. La taille de la micelle inverse est directement reliée à la quantité d'eau solubilisée au cœur de la micelle. Le contrôle de la taille des nanoparticules se fait à travers la variation de différents paramètres de synthèse tels que le ratio entre les différents réactifs et le rapport  $W$  ( $[H_2O]/ [surfactant]$ ). La taille des nanoparticules croît avec l'augmentation de la taille de la micelle inverse (la taille de la micelle dépend du nombre et de la taille des molécules amphiphiles). En fonction des conditions expérimentales utilisées, il est également possible de contrôler la forme des nanoparticules [90-92].

### iii. Réduction électrochimique

Cette voie de synthèse consiste à réduire des sels métalliques en solution au contact d'une électrode en appliquant une différence de potentiel inférieure au potentiel au repos du métal. La figure 9 représente un schéma expérimental de réduction électrochimique d'un métal en présence d'agent stabilisant. Les ions métalliques sont réduits à l'anode pour former des atomes qui vont s'agréger pour formés des nanoparticules. Cette méthode implique des conditions contraignantes telles que l'utilisation des ultrasons et d'un courant d'électrolyse constant. Dans ces conditions, il est difficile de contrôler l'uniformité des nanoparticules. Ainsi les particules obtenues par cette méthode sont de formes quelconque et possède une grande dispersion de taille [93-95].

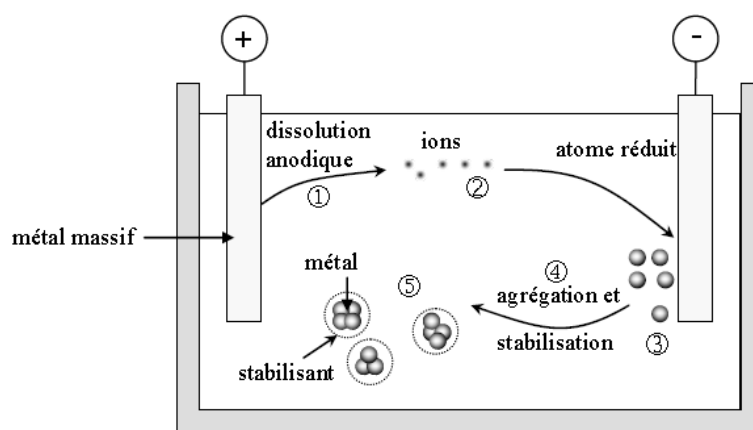


Figure 9: Formation électrochimique des colloïdes métalliques [96]

#### *iv. Réduction par irradiation micro-ondes, radiolyse, photochimie et sonochimie*

Lors des réactions de réduction par radiolyse, photolyse et sonochimie, des molécules excitées sont produites en solution formant ainsi des électrons et/ou des radicaux qui vont ensuite réduire les ions métalliques.

Pour la radiolyse et la photochimie, les irradiations électromagnétiques produisent des espèces réductrices qui vont à leur tour réagir avec les précurseurs pour former des nanoparticules. La grande différence entre la radiolyse et la photolyse repose sur la nature des espèces réductrices provenant du solvant (eau en général) dans le cas de la radiolyse ou du soluté dans le cas de la photolyse. Cependant, la radiolyse présente un inconvénient majeur car elle nécessite l'utilisation d'un accélérateur de particules [97].

Pour la réduction par photochimie, la réaction se déroule dans l'eau ou l'éthylène glycol par irradiation continue d'ondes UV. Elle permet de synthétiser des nanoparticules par photo irradiation d'une solution de sel métallique en présence de poly (vinyle alcool) (PVA) ou de polyvinylpyrrolidone (PVP) [98-99]. Au cours de cette réaction, le sel d'or absorbe la lumière UV et génère un état électronique excité et réagit avec le réducteur. Le sel métallique est réduit graduellement en ion pour ensuite former les atomes. Ces atomes vont jouer le rôle de site de nucléation pour la croissance des nanoparticules. Le polymère régulateur de surface (PVP ou PVA) se lie à la surface des particules l'isolant des ions, de l'agrégation et stoppant ainsi par la même occasion la croissance des particules. Le polymère pourrait avoir des interactions sélectives entre les différents plans cristallins de la nanoparticule favorisant ainsi la croissance suivant une direction tout en réduisant la croissance dans une autre direction. Ainsi, il devient possible de contrôler la taille et la forme des particules en variant les concentrations du sel métallique et du polymère [98-99].

La sonochimie est la chimie assistée ou provoquée par l'effet des ultrasons. Un liquide soumis à un passage d'ondes sonores développe des microcavités dont le volume augmente et diminue alternativement selon la fréquence du champ appliqué. Puisque les échanges de chaleur entre ces microcavités et le milieu sont relativement lents, il s'y développe des températures et des pressions très élevées. Ils sont par conséquent des sièges de réactions bien particulières mettant en œuvre des radicaux et des espèces excitées qui vont réduire le précurseur métallique [100-102]. La sonochimie est une méthode attractive pour la préparation de nanoparticules métalliques en présence de polymères tels le PVP et le PEG jouant ici le rôle de stabilisant [103-105].

La réduction par irradiations microondes est une méthode simple et rapide permettant d'obtenir des nanoparticules à de faibles températures et pressions. Elle est très utilisée pour la synthèse à grande échelle minimisant les effets de gradient de température. Grâce à la différence de constante diélectrique entre le solvant et les réactifs, le chauffage diélectrique sélectif peut conduire à une augmentation significative de la vitesse de réaction. Le transfert rapide d'énergie aux réactifs cause une augmentation instantanée de la température interne. Ceci permet la décomposition rapide du précurseur créant ainsi une solution super saturée dans laquelle la nucléation et la croissance peuvent avoir lieu afin de produire les nanocristaux désirés. La croissance des particules nouvellement formées peut être inhibée par l'adsorption de ligand organique. Par cette méthode, il est possible de stopper la réaction en variant le temps de réaction et la concentration des différents surfactants organiques [106-108].

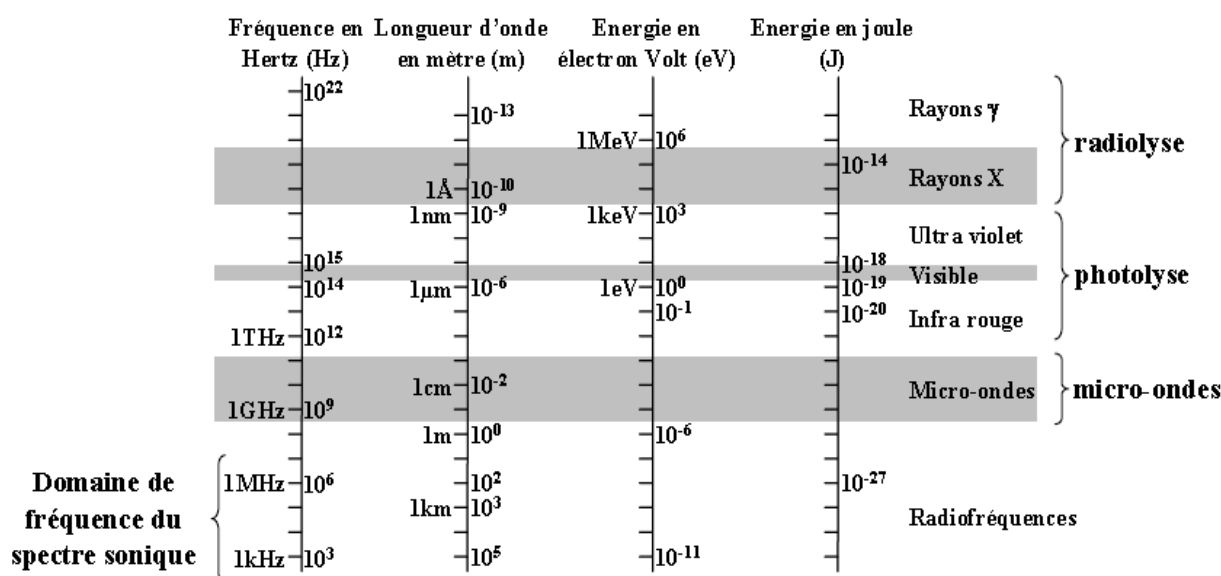


Figure 10: Spectre électromagnétique et énergies mises en jeu en radiolyse, photolyse et sono chimie

Ces techniques de préparation présentent l'avantage de générer *in situ* l'agent réducteur, et du fait de l'homogénéité de l'irradiation de la solution, les espèces réductrices sont produites de façon homogène ce qui conduit à des particules de faible dispersion en taille. Cependant, comme nous le montre la figure 10, ces méthodes de réduction nécessitent un apport d'énergie non négligeable.

## v. Synthèse par méthode «Template» (moule)

Cette technique est largement utilisée pour l'élaboration des nanofils et des nanotubes. Elle est basée sur l'utilisation d'une membrane nanoporeuse inorganique ou organique (alumine, silicium ou polycarbonate) considérée comme moule imposant sa morphologie au matériau final.

La figure 11 représente le principe de préparation de particules par la méthode template et peut être résumée de la manière suivante : Tout d'abord, une faible quantité de métal est pulvérisé sur la membrane de façon à former un film conducteur qui recouvre l'une des faces de la membrane. Une fois le film conducteur formé, le remplissage des pores de la membrane peut alors être effectué soit par synthèse chimique, électrochimie, injection haute pression de sels fondus, immersion ou par sol gel. La croissance des nanomatériaux s'effectue par la suite par électrochimie à partir du film conducteur qui joue ici le rôle d'électrode. Les nanoparticules ainsi formées sont récupérées après dissolution de la membrane et sont facilement dispersées dans divers solvants. Bien que cette méthode permette d'obtenir des nanoparticules possédant une faible distribution en taille, il subsiste néanmoins quelques inconvénients dont les plus importants sont l'élimination de la membrane et le faible rendement obtenu par cette méthode [109-110].

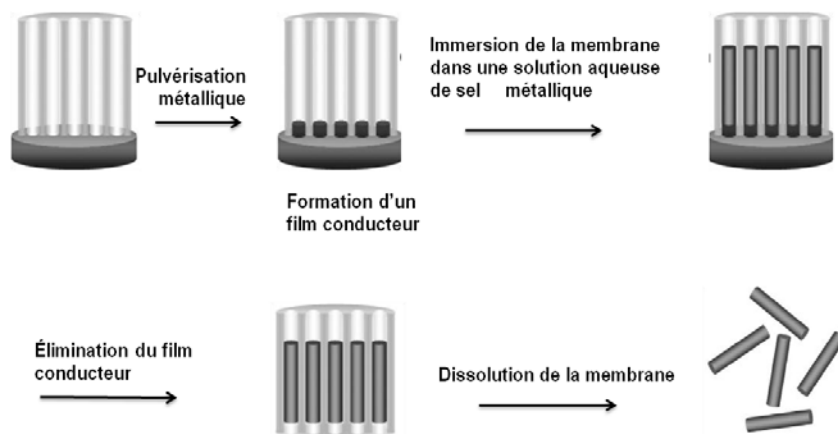


Figure 11: schéma représentatif de la formation des nanotubes et nanofils par méthode template



## **2) Le procédé sol- gel**

C'est une méthode permettant d'obtenir des nanoparticules colloïdales en phase liquide. Elle a été développée pour la production de nanomatériaux et pour les revêtements. Ce procédé est principalement utilisé pour la production des nanoparticules d'oxydes métalliques et de nanopoudres composites. Le principal avantage de la méthode sol-gel repose sur le fait que c'est un procédé basse température et de plus, il permet l'accès aux matériaux hybrides organiques-inorganiques. Les principaux précurseurs utilisés dans ce procédé sont les alcoxydes métalliques ( $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ), les chlorures et les nitrates [111-113].

## **3) La décomposition chimique**

Les précurseurs métalliques les plus souvent utilisés sont des complexes organométalliques. La décomposition thermique de ces précurseurs métalliques induit la séparation entre les atomes métalliques et la partie organique du précurseur. La solubilité des atomes diminue fortement entraînant la sursaturation du milieu ce qui conduit à la précipitation des particules. Cette méthode évite l'emploi d'agents réducteurs. Cependant, le facteur limitant de cette méthode est la température nécessaire à la décomposition car celle-ci entraîne une restriction au niveau des stabilisants et des solvants pouvant être employés. Les stabilisants les plus souvent utilisés sont les polymères. Ces derniers permettent de contrôler la taille des nanoparticules au cours de la croissance [114-115].

En conclusion, les synthèses par réduction chimiques permettent d'obtenir par des conditions réactionnelles et des stratégies très variables des particules ayant la même morphologie. De même, des particules possédant une grande variété de morphologie peuvent également être obtenues sous certaines conditions de synthèse. Les traces de solvant organique ou de molécules toxiques aux alentours des nanoparticules limitent parfois leur utilisation dans certains domaines d'applications. De nos jours, on se dirige beaucoup plus vers une chimie verte c'est-à-dire une chimie qui utilise peu ou pas du tout de produits toxiques et nocifs pour l'environnement. C'est dans cette optique que des chercheurs ont mis au point des méthodes de synthèse de nanoparticules métalliques s'inspirant des systèmes biologiques.

### 5.2.3 Les méthodes biologiques (Biosynthèse)

La biosynthèse est présentée comme méthode alternative aux méthodes chimiques et physiques. Des efforts ont par conséquent été réalisés pour la synthèse de nanoparticules à partir de matériaux biologiques en milieu aqueux. C'est ainsi que la citronnelle [116-117], les feuilles de thé [118-119], les algues [120], les cellules humaines [121], les champignons, les microorganismes [122-123] et les protéines [124] ont été utilisés pour synthétiser des nanoparticules de formes et de tailles variées. Cependant, par cette approche, il est très difficile de contrôler la composition chimique et la pureté des particules obtenues. De plus, le mécanisme réactionnel est loin d'être établi.

#### **i. Réduction par des substances naturelles**

Introduite pour la première fois par Jose-Yacaman *et al* [125], la biosynthèse basée sur les extraits de plantes a reçu une attention particulière comme étant une alternative simple et viable aux procédés chimiques et physiques. Ainsi la transformation des ions chloroaurate et argent en nanoparticules de tailles et de formes très variées est possible en présence d'extraits de feuilles de géranium [126], de Margousier (arbre de Neem), d'Aloès vera [127], ou de citronnelle [116-117]. Cette approche est très prometteuse comme méthode alternative aux méthodes conventionnelles de synthèse des nanoparticules. De plus, certains actifs pharmacologiques sont contenus dans les extraits des plantes utilisées pour la synthèse de ces nanoparticules conférant ainsi aux particules obtenues par cette méthode des propriétés médicales très intéressantes [128].

Engelbrekt et ses collaborateurs ont démontré qu'il était possible d'obtenir en milieu neutre ou basique, des nanoparticules d'Au de tailles bien définies à partir d'amidon et de glucose extraits de la patate douce, de l'oignon et des carottes [129]. L'amidon qui forme une couche protectrice autour des nanoparticules va apporter de nouvelles propriétés à ces dernières. La réaction se produit en moins de 20 minutes à température ambiante en milieu neutre. Cette synthèse présente un intérêt pour des applications biologiques. De plus, le glucose et l'amidon sont des molécules biologiques présentes en grande quantité dans la nature [129].

## ii. Réduction par des organismes uni ou multicellulaires

Cette voie nécessite l'utilisation de microorganismes (bactéries) pour la formation des nanoparticules. En fonction de l'endroit où sont produites les particules, on peut scinder cette méthode de synthèse en deux catégories : les synthèses intracellulaires (nécessitant la présence d'un système spécial de transportation d'ions dans la cellule microbiennes) et les synthèses extracellulaires. Comme exemple, on peut citer la bio-minéralisation qui est une réaction de bio-réduction développée par certaines bactéries et utilisée comme mécanisme de défense par ces dernières. Certains ions des métaux de transitions sont essentiels pour le fonctionnement de plusieurs protéines intervenant dans les réactions d'oxydoréduction. Ces ions catalysent aussi des réactions de catalyse cytotoxique dans les cellules. L'activité métabolites des microorganismes permet la précipitation des nanoparticules à l'extérieur de la cellule. Comme exemple de microorganismes capables de synthétiser des nanoparticules, on peut citer les bactéries *pseudomonas strutzeri* qui sont capable de réduire les ions  $\text{Ag}^+$  pour former des nanoparticules d'Ag de taille comprises entre 16 et 40nm de diamètre et de forme bien définie [122-123]. Comme autre exemple, on peut citer les bactéries magnétostatiques qui produisent des nanoparticules de magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ou de greigite ( $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ).

Les champignons qui sont des organismes eucaryotes ni végétaux, ni animaux pluricellulaires (moisissures, rouilles, saprolègues) et même parfois unicellulaires (levures) sont également d'excellents candidats pour la synthèse des nanoparticules d'au et d'Ag [130-132]. Dans certains cas, la formation des nanoparticules est possible grâce à la présence d'hydrogénase qui est une enzyme ayant la particularité de posséder une excellente propriété réductrice couramment rencontrée dans certaines souches de champignons tels que le *fusarium oxysporum* [133].

---

## Conclusion

---

Comme nous le montre l'étude bibliographique développée dans ce chapitre, les nanoparticules métalliques trouvent des applications dans un large domaine d'applications. En fonction des applications visées, elles peuvent être obtenues par diverses méthodes présentant des avantages et des inconvénients.

Les deux approches «top-down» et «bottom-up» tendent à converger en termes de gamme de tailles et de formes de nano-objets. L'approche «bottom-up» semble néanmoins plus riche en terme de matériau, de diversité d'architecture et de contrôle de l'état nanométrique alors que l'approche «top-down» permet d'obtenir des quantités de matière plus importantes mais dont le contrôle de l'état nanométrique s'avère plus délicat. L'approche «bottom-up» fait appel à des procédés d'élaborations chimiques et physiques alors que l'approche «top-down» nécessite principalement l'utilisation de méthodes mécanique. Malgré tous les avantages que présentent certaines de ces techniques, la synthèse des nanoparticules métalliques via les techniques de chimie colloïdale reste la plus efficace, la plus fiable et la plus polyvalente.

Dans le chapitre 2, nous allons présenter les différentes synthèses de nanoparticules d'Au que nous avons développés durant ce travail de thèse. Nous avons choisi d'utiliser la méthode par réduction chimique car celle-ci reste plus adaptée aux différentes applications visées dans cette étude.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [1]. Faraday.M., *Philos. Trans. R. Soc.*,**1861**, 151, 183.
- [2]. Parravano.D. Y., and Cha.G., *J. Catal.*,**1970**, 18, 200.
- [3]. Haruta .M., Kobayashi .T., Sano .H and Yamada. N., *Chem. Lett.*, **1987**, 2, 405.
- [4]. Haruta. M, Tsubota. S, Kobashi.T, Kageyama. H, Genet M. J and Delmon. B.; *J. Catal.*, **1993**, 144, 175.
- [5]. Lim. S. H, Phonthammachai. N, Zhong. Z, Teo. J. and White. T. J., *Langmuir*, **2009**, 25, 9480-9486.
- [6]. Ueda. A, Oshima. T and Haruta. M., *Applied Catalysis B: Environmental*,**1997**, 12, 81-93.
- [7]. Nguyen. L. Q, Salim. C. and Hinode. H., *Applied Catalysis A: General*, **2008**, 347, 94-99.
- [8]. Llieva. L, Pantaleo. G., Sobczak. J. W., Ivanov. I., Venezia. A. M. and Andreeva. D., *Applied Catalysis B: Environmental*,**2007**, 76, 107-114.
- [9]. Da Silva. R, Cataluna. R. and Martinez-Arias. A., *Catalysis Today*,**2009**, 143, 242-246.
- [10]. Niakolas. D, Andronikou. C, Papadopoulou. C. and Matralis. H., *Catalysis Today*,**2006**, 112, 184-187.
- [11]. Abad. A, Concepcion. P, Corma. H., and Garcia. A, *Angew. Chem. Int. Ed.*,**2005**, 44, 4066-4069.
- [12]. Dominguez. M. I, Sanchez. M, Centeno. M. A, Montes. M and Odriozola. J. A., *J. Mol. Catal. A.: Chemical* **2007**, 277, 145-154.
- [13]. Liu. S. Y M and Yuang. S., *Appl. Catal. A: General*, **2008**, 334, 92-99.
- [14]. Centeno. M. A, Paulis. M, Montes. M. and Odriozola. J. A., *Applied Catalysis B: Environmental*, **2005**, 61, 177-183.
- [15]. Centeno. M. A, Paulis. M, Montes. M. and Odriozola. J. A., *Applied Catalysis A: General*, **2002**, 234, 65-78.
- [16]. Minico. S, Sciré. S, Crisafulli. C, Maggiore. R. and Galvagno. S., *Applied Catalysis B*,**2000**, 28, 245.
- [17]. Blick. K., Mitrelias. T. D, Hargreaves. J. S. J, Hutchings. G. J, Joyner. R. W, Kiely. C. J and Wagner. F. E., *Catalysis Letters*,**1998**, 50, 211-218.
- [18]. Gonzalez-Valasco. L. R, Aranzabal. A, Lopez-Fonseca. R, Ferret. F. and Gonzales-Marcos. J. A., *Applied Catalysis B: Environmental*,**2000**, 24, L33.
- [19]. Waters. R. D, Weimer. J. and Smith. J. E., *Catalysis Letters*, **1994**, 30, 181-188.
- [20]. Kundu. S, Wang. K. and Liang. H., *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 5157-5163.

- [21]. Kundu. S, Lau. S and Liang. H., *J. Phys. Chem. C.*, **2009**, 113, 5150-5056.
- [22]. Chang. Y- C and Chen. D- H., *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, 165, 664-669.
- [23]. Lee. K. Y, Hwang. J, Lee. Y. W, Kim. J. and Han. S. W., *J. Colloid. Sci. Interface.*, **2007**, 316, 476-481.
- [24]. Huang. J, Vongehr. S, Tang. S, Lu. H, Sheng. J. and Meng. X., *Langmuir*,**2009**, 25, 11890-11896.
- [25]. Han. J, Liu. Y. and Guo. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 2060-2061.
- [26]. Sperling. R.A, Rivera Gil. P, Zhang. F, Zanella. M and Parack. W. J., *Chem. Soc. Rev.*,**2008**, 37, 1896-1908.
- [27]. Salata. O., *J.Nanobiotechnol.*, **2004**, 2, 1-6.
- [28]. Baptista. P, Pereira. E, Eaton. P, Doria. G, Miranda. A, Gomes. I, Quaresma. P and Franco. R., *Anal. Bioanal. Chem.*,**2008**, 391, 943-950.
- [29]. Cail. W, Gao. T, Hong. H and Sun. J., *Nanotechnol. Sci. Appl.*, **2008**, 1, 17-32.
- [30]. Ghosh. P, Han. G, De. M, Kim. C. K and Rotello. V.M., *Adv. Drug Delivery Rev.*, **2008**, 60, 1307-1315.
- [31]. Alric. C, Taleb. J, Le Duc. G, Mandon. C, Billotey. C, Le Meur- Herland. A, Brochard. T, Vocanson. F, Janier. M, Perriat. P, Roux. S. and Tillemant. O., *J. Am. Chem. Soc.*,**2008**, 130, 5908-5915.
- [32]. Zhang. Q, Iwakuma. N, Sharma. P, Moudgil. B. M, Wu. C, McNeil. J, Jiang. H. and Grobmyer. S. R., *Nanotechnology*,**2009**, 20, 395102.
- [33]. Seol. Y, Carpenter. A. E. and Perkins. T. T., *Optics Letters*, **2006**, 31, 2429.
- [34]. Loo. C, Lin. A, Hirsch. L, Leen. M. H, Barton. J, Halas. H, West. J. and Dresek. R., *Techn. Cancer Res. Treat.*,**2004**, 3, 33-39.
- [35]. Huang. X, El-Sayed. T. H, Qian . W.and El-Sayed. M. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 2115-2120.
- [36]. Zharov. D. O, Lukianova. E. N. and Oreavsky. A. A., *Lasers Surg. Med.*,**2006**, 38, 631-642.
- [37]. Zharov. V. P, Galitovska. E. N, Johnson. C. and Kelly. T., *Lasers Surg. Med.*,**2005**, 37, 219-226.
- [38]. Hainfeld. J. F, Slatkin. S. D. and Smilowitz. H. M., *Phys. Med. Biol.*, **2004**, 49, 309-315.
- [39]. Cho. S. H., *Phys. Med. Biol.*, 2005, 50, N163-N173.
- [40]. Kichler. A., *The Journal of Gene Medecine*, **2004**, 6, S3-S10.

- [41]. Kichler. A, Chillon. M, Le Borgne. C, Danos. O. and Frisch. B., *Journal of Controlled Release*, **2002**, 81, 379-388.
- [42]. Godbey. W. T, Wu. K. K. and Mikos. A. G., *Journal of Controlled Release*, **1999**, 69, 149-160.
- [43]. Sansone. F, Dudic. M, Donofrio. G, Rivetti. C, Baldini. L, Casnati. A, Cellai . S. and Ungaro. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 14528-14536.
- [44]. Paciotti. G. F, Myer. L, Weinreich. D, Goia. D, Pavel. N, McLaughlin. R. E. and Tamarkin. T., *Drug. Delv.*, **2004**, 11, 169-183.
- [45]. Bhumkar. D. R, Joshi. J. M, Sastry. M. and Pokharkar. V. B., *Pharmaceutical Research*, **2007**, 24, 1415-1426.
- [46]. Park. C, Youn. H, Kim. H, Noh. T, Kook. Y. H, Tax Oh. E, Park. H. J. and Kim. C., *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, 2310-2315.
- [47]. Visaria. R. K, Griffin. R. J, Williams. B. W, Ebbini. E. S, Paciotti. G. F, Song. C. W. and Bischof. J. C., *Mol. Cancer. Ther.*, **2006**, 5, 1014-1020.
- [48]. Constantino. C. J. L, Lemma. T., Antunes. P. A and Aroca. R., *Anal. Chem.*, **2001**, 73, 3674-3678.
- [49]. Lopez-Tocon. I, Otero. J. C, Arenas. J. F, Garcia-Ramos. J. V and Sanchez-Cortés.S., *Langmuir*, **2010**, 26, 6977-6981.
- [50]. Brus. L., *Acc. Chem. Res.*, **2008**, 41, 1742-1749.
- [51]. Braun. G, Lee. S. J, Dante. M, Nguyen. T-Q, Moskovits. M and Reich. N., *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 6378-6379.
- [52]. Faulds. K, Smith. W. E and Graham. D., *Anal. Chem.*, **2004**, 76, 412-417.
- [53]. Moore. B. D, Stevenson. L, Watt. A, Flitsch. S, Turner. N. J, Cassidy. C and Graham. D., *Nat. Biotechnol.*, **2004**, 22, 1133-1138.
- [54]. Izumi. C. M. S, Andrade. G. F. S and Temperini. M. L.A., *J. Phys. Chem. B.*, **2008**, 112, 16334-16340.
- [55]. Kneipp. K, Kneipp. H, and Kneipp. J., *Acc. Chem. Res.*, **2006**, 39, 443-450.
- [56]. Samyn. C, Verbiest. T and Persons. A., *Macromol. Rapid Commun.*, **2000**, 21, 1-15.
- [57]. Samyn. C. A, Van den Broeck. K, Gubbelmans. E, Ballet. W, Verbiest. T and Persoons. A., *Optical Mater.*, **2003**, 21, 67-70.
- [58]. Wang. Y, Xie. X and Goodson. T., *Nano. Lett.*, **2005**, 5, 2379-2384.
- [59]. Lippitz. M., Van DijK. M. A and Orrit.M., *Nano Lett.*, **2005**, 5, 799-802.
- [60]. Johnson. R. C, Hupp. J. T., Nonlinear optical properties of metal nanoparticles. [auteur du livre] D. L. Feldheim and C. A. Foss Jr. *Metal nanoparticles: Synthesis, characterization and applications*. **2002**, 352.

- [61]. Jin. R, Jureller. J. E, Kim. H. Y and Scherer. N. F., *J. Am. Chem. Soc.*,**2005**, 127, 12482-12483.
- [62]. Butet. J, Duboisset. J, Bachelier. G, Russier-Antoine. I; Benichou. E, Jonin. Ch and Brevet. P-F., *Nano Lett.*,**2010**, 10, 1717-1721.
- [63]. Selvan. S.T, Hayakawa. T, Nogami. M, Kobayashi. Y, Liz-Marzàn. L. M, Hamanaka. Y and Nakamura. A., *J. Phys. Chem. B.*, **2002**, 106, 10157-10162.
- [64]. Goia . D V, and Matijevic. E., *New Journal of Chemistry*, **1998**, 22, 1203-1215.
- [65]. Guérard. D and Janot. R., *J. All. Comp.*, **2002**, 333, 310-315.
- [66]. Buckmaster.R, Hanada. T, Kawazoe. Y, Cho. M-W, Yao. T, Urushihara. N and Yamamoto. A., *Nano Lett.*,**2005**, 5, 771-776.
- [67]. Shen.H, Chen. B, Lu. G, Ning. T, Guan. D, Zhou. Y and Chen. Z., *Nanotechnology*, **2006**, 17, 4274-4277.
- [68]. Asoh.H, Arai.F and Ono.S., *Electrochem. Commun.*,**2007**, 9, 535-539..
- [69]. Swihart. M.T., *Curr. Opin. Coll. Int. Sci.*, **2003**, 8, 127-133.
- [70]. Combemale. L, Leconte. Y, Portier. X-P, Herlin-Boime. N and Reynaud.C., *J. Alloys and Compounds*, **2009**, 483, 468-472.
- [71]. Grimes. C.A, Qian. D, Dickey. E. C, Allen. J. L and Eklund. P. C., *J. Appl. Phys.*,**2000**, 87, 5642-5644.
- [72]. Chopra. N, Bachas. L. G and Knecht. M. R., *Chem. Mater.*,**2009**, 21, 1176-1178.
- [73]. Fraday., M. *Philos. Trans.*,**1857**, 147, 145.
- [74]. Sun. Y, Xia. Y., *Adv. Materials*, **2002**, 14, 833-837.
- [75]. Kim. F, Connor. S, Song. H, Kuykendall. T. and Yang. P., *Angew. Chem. Int. Ed.*,**2004**, , 43, 3673-3677.
- [76]. Turkevich. J, Stevenson. P. C and J. Hillier., *Discuss. Faraday. Soc.*,**1951**, 11, 55.
- [77]. Frens.G., *Nature Phys. Sci.*,**1973**, 241, 20.
- [78]. Kawasaki. H, Nishimura. K and Arakawa.R., *J. Phys. Chem. C.*,**2007**, 111, 2683-2690.
- [79]. Khan. Z, Al-Thabaiti. S A, El-Mossalamy. E. H and Obaid. A Y., *Coll. Surf. B: Biointerfaces*,**2009**, 73, 284-288.
- [80]. Kalasad. M. N, Rabinal. M. K and Mulimani. B. G., *Langmuir*,**2009**, 25, 12729-12735.
- [81]. Wu. Z. G, Munoz. M and Montero. O., *Adv. Powder. Techn.*, **2010**, 21, 165-168.
- [82]. Khanna. P. K, Gokhale. R, Subbarao. V. V. V. S, Kasi Vishwanath. A, Das. B. K and Satyanarayana. C. V. V., *Materials Chemistry and Physics*,**2005**, 92, 229-233.



- [83]. Brust. M, Walker. M, Bethell. D, Schiffrin. D. J. and Kiely. C. J., *Chem. Commun.*, **1994**, 801.
- [84]. Giersieg. M, Mulvaney.P., *Langmuir*, **1993**, 9, 3408.
- [85]. Leff. D. V, Brandt. L. and Heath. J. R., *Langmuir*, **1996**, 12, 4723-4730.
- [86]. Hiramatsu.H andOsterloh. F. E., *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 2509-2511.
- [87]. Premkumar. T, Kim. D, Lee. K. and Geckeler. K. E., *Macromol. Rapid. Commun.*,**2007**, 28, 888-893.
- [88]. Jagannathan.R, Poddar.P and Prabhume.A., *J. Phys. Chem. C.*, **2007**, 111, 6933-6938.
- [89]. Niu. J, Zhu.T and Liu. Z., *Nanotechnology*,**2007**, 18, 325607.
- [90]. Tanford.C., *J. Phys. Chem. C.*, **1972**, 76, 3020-3024.
- [91]. Khanal. A, Inoue. Y, Yada. M and Nakashima. K., *J. Am. Chem. Soc.*,**2007**, 129, 1534-1535.
- [92]. Setua. P, Chakraborty. A, Seth. D, Bhatta. M. U, Satyam. P. V and Sarkar. N., *J. Phys. Chem.C.*,**2007**, 111, 3901-3907.
- [93]. Abdelmoti. L. G and Zamborini. F. P., *Langmuir*, **2010**, 26, 13511-13521.
- [94]. Rodriguez-Sanchez. L, Blanco. M. C and Lopez-Quintela. M. A., *J. Phys. Chem. B.*, **2000**, 104, 9683-9688.
- [95]. Yin. B, Ma. H, Wang. S and Chen. S., *J. Phys. Chem. B.*,**2003**, 107, 8898-8904
- [96]. Pileni. M. P., *Langmuir*,**1997**, 13, 3266-3276.
- [97]. Meyre. M-E, Tréguer-Delapierre. M and Faure. C., *Langmuir*,**2008**, 24, 4421-4425.
- [98]. Han. M. Y and Quek. C. H., *Langmuir*, **2000**, 16, 362-367.
- [99]. Pietrobon. B and Kitaev. V., *Chem. Mater.*,**2008**, 20, 5186-5190.
- [100]. Okitsu. K, Mizukoshi. Y, Bandow. H, Maeda. Y, Yamamoto. T and Nagata. Y., *Ultrason.Sonochem.*, **1996**, 3, S249-S251.
- [101]. Mastai. Y, Polsky. R, Koltypin. Y, Gedanken. A and Hodes. G., *J. Am. Chem. Soc.*,**1999**, 121, 10047-10052.
- [102]. Suslick. K. S, Hammerton. D. A and Cline. R. E., *J. Am. Chem. Soc.*,**1986**, 108, 5641-5642.
- [103]. Nemamcha. A, Rehspringer. J-L and Khatmi. D., *J. Phys. Chem. B.*,**2006**, 110, 383-387.
- [104]. Anandan. S, Grieser. F and Ashokkumar. M., *J. Phys. Chem. C.*, **2008**, 112, 15102-15105.
- [105]. Su. C-S, Wu. P-L and Yeh. C-H., *J. Phys. Chem. B.*, **2003**,. 107, 14240-14243.

- [106]. Kundu. S, Wang. K and Liang. H., *J. Phys. Chem. C.*, **2009**, 113, 134-141.
- [107]. Kundu. S, Wang. K and Linag. H., *J. Phys. Chem. C.*, **2009**, 113, 5157-5163.
- [108]. Harpeness. R and Gedanken. A., *Langmuir*, **2004**, 20, 3431-3434.
- [109]. Martin.C. R., *Science*, **1994**, 266, 1961-1966.
- [110]. Liu. J, Duan. J. L, Toimil-Molares. M. E, Karim. S, Cornelius. T. W, Dobrev. D, Yao. H. J, Sun. Y. M, Hou. M. D, Mo. D, Wang. Z. G. and Neumann. R., *Nanotechnology*, **2006**, 17, 1922-1926.
- [111]. Mackenzie. J. D and Bescher. E. P., *Acc. Chem. Res.*, **2007**, 40, 810-818.
- [112]. Kojima. T and Sugimoto. T., *Langmuir*, **2008**, 112, 18760-18771.
- [113]. Mutin. P. H and Vioux. A., *Chem. Mater.*, **2009**, 21, 582-596.
- [114]. Dahal. N, Chikan. V, Jasinski. J and Leppert. V.J., *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 6389-6395.
- [115]. Bardaji. M, Uznanski. P, Amiens. C, Chaudret. B and Laguna. A., *Chem. Commun.*, **2002**, 598-599.
- [116]. Shankar. S. S, Rai. A, Ankamwar. B, Ahmad. A. and Sastry. M., *Nat. Mater.*, **2004**, 3, 482-488.
- [117]. Shankar. S. S, Rai. A, Ahmad. A. and Sastry. M., *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 566-572.
- [118]. Gupta. N., Singh. H. P. and Sharma. R. K., *Coll. Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2010**, 367, 102-107.
- [119]. Nune. S. K, Chanda. N, Shukla. R, Katti. K, Kulkarni. R. R, Thilakavathy. S, Mekapothula. S, Kannan. R and Katti. K. V., *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, 2912-2920..
- [120]. Singaravelu. G, Arockiamary. J. S, Kumar. V. G and Govindaraju. K., *Coll. Surf. B: Biointerfaces*, **2009**, 57, 97-101.
- [121]. Anshup, Venkataraman. J. S, Subramaniam. C, Kumar. R. R, Priya. S, Kumar. T. R. S, Omkumar. R. V, John. A and Pradeep. T., *Langmuir*, **2005**, 21, 11562-11567.
- [122]. Klaus T, Joerger. R, Olsson. E. and Grangvist. C-G., *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **1999**, P96, 13611-13614.
- [123]. Klaus T, Joerger. R, Olsson. E. and Grangvist. C-G., *Trends Biotechnol.*, **2001**, 19, 15-20.
- [124]. Ravindra. Pratibha., *Mater. Sci. Engineering B.*, **2009**, 163, 93-98.
- [125]. Gardea-Torresdey. J. L, Parsons. J. G, Gomez. E, Peralta-Videa. J, Troiani. H. E, Santiago. P and Jose-Yacaman. M., *Nano. Lett.*, **2002**, 2, 397-401.
- [126]. Shankar. S. S, Ahmad. A. and Sastry. M., *Biotechnol. Prog.*, **2003**, 19, 1627-1631.

- [127]. Chandran. S. P, Chaudhary. M, Pasricha. R., Ahmad. A and Sastry. M., *Biotechnol. Prog.*, **2006**, 22, 577-583.
- [128]. Su. Y, Li. Q, Yao. C, Lu. Y and Hong.J., *Chin. Chem. Ind. Eng. Prog.*, **2006**, 25, 200.
- [129]. Engelbrekt. C, Sorensen. K. H, Zhang. J, Welinder. A. C, Jensen. P. S. and Ulstrup. J., *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, 7839-7847.
- [130]. Ahmad. A, Senapati. S, Khan. M. I, Kumar. R. and Sastry. M., *Langmuir*, **2003**, 19, 3550-3553.
- [131]. Mukherjee. P, Ahmad. A, Mandal. D., Senapati. S, Sainkar. S. R, Khan. M. I, Ramani. R, Parischa. R, Ajayakumar. P. V, Alam. M, Krumar.R.and Sastry. M., *Nano. Lett.*,**2001**, 1, 515-519.
- [132]. Mukherjee. P, Ahmad. A, Mandal. D, Senapati. S, Sainkar. S. R, Khan. M. I, Ramani. R, Parischa. R, Ajayakumar. P. V, Alam. M, Sastry. M and Krumar.R., *Angew. Chem. Int. Ed.*,**2001**, 40, 3585-3588.
- [133]. Mukherjee. P, Senapati. S, Mandal. D, Ahmad. A, Khan. M. I, Kumar. R and Sastry. M., *Chem. Bio. Chem.*,**2003**, 5, 461-463.

# Chapitre II : Synthèse des Nanoparticules d'or

## SOMMAIRE

---

---

Chapitre II : Synthèse des Nanoparticules d'or.....	51
<b>1. Introduction.....</b>	<b>53</b>
<b>2. La résonance plasmon .....</b>	<b>54</b>
<b>2.1. Introduction .....</b>	<b>54</b>
<b>2.2. Théorie des plasmons .....</b>	<b>56</b>
<b>2.3. Théorie de Mie .....</b>	<b>56</b>
<b>2.4. Paramètres modifiant la réponse optique des nanoparticules.....</b>	<b>59</b>
2.4.1 La taille des nanoparticules.....	59
2.4.2 La forme des nanoparticules.....	61
2.4.3 Le milieu environnant .....	65
2.4.4 L'interaction entre les particules (agrégation).....	66
2.4.5 Effets électronique .....	67
<b>3 Choix de l'or .....</b>	<b>68</b>
<b>4 Croissance, forme et taille .....</b>	<b>69</b>
<b>4.1. La nucléation .....</b>	<b>70</b>
4.1.1 Nucléation homogène.....	71
4.1.2 Nucléation hétérogène .....	73
<b>4.2. La croissance .....</b>	<b>74</b>
<b>4.3. Nucléation et croissance des Nanoparticules sphériques d'Au.....</b>	<b>75</b>
<b>4.4. Nucléation et croissance des Nanobâtonnets d'Au .....</b>	<b>76</b>
4.4.1 Mécanisme de croissance des germes.....	78
4.4.2 Croissance des nanobâtonnets.....	79
<b>5. Partie expérimentale: élaboration des nanoparticules d'or .....</b>	<b>83</b>
<b>5.1. Elaboration des nanoparticules sphériques.....</b>	<b>83</b>
5.1.1. Synthèse des particules sphériques stabilisées par le citrate de sodium (Au@Na <sub>3</sub> Ci) .....	83
<b>a) Méthode de Turkevich.....</b>	<b>83</b>
<b>b) Méthode de Frens.....</b>	<b>88</b>

5.1.2. Synthèse de nanoparticules d’Au sphériques stabilisées par le CTAB (Au@CTAB) .....	91
<b>a) La méthode développée par Wu <i>et al</i> [71].</b> .....	91
<b>b) La méthode développée par Gole <i>et al</i> [57].</b> .....	92
5.1.3. Synthèse de nanoparticules sphériques stabilisées par l’acide mercaptosuccinique (Au@MSA).....	94
5.1.4. Synthèse de nanoparticules stabilisées par le polyvinylalcool (Au@PVA) .....	96
5.1.5. Synthèse des nanoparticules stabilisées par l’oleylamine .....	98
<b>5.2. Elaboration des Nanobâtonnets d’Au</b> .....	100
5.2.1 Préparation des germes .....	100
5.2.2 Préparation des nanobâtonnets par la méthode de Murphy <i>et al</i> .....	100
5.2.3 Préparation des nanobâtonnets par la méthode de Mortier <i>et al</i> .....	103
5.2.4 Elaboration des nanobâtonnets par la méthode de Nikoobakht.....	115
5.2.5 Influence du CTAB.....	122
<b>a) Rôle de la concentration en CTAB</b> .....	122
<b>b) Rôle des impuretés</b> .....	123
<b>5.3. Etude de la cinétique de croissance des nanobâtonnets par spectroscopie UV-Visible.</b> .....	127
<b>BIBLIOGRAPHIE</b> .....	133

# 1. Introduction

Les nanoparticules d'or ont une longue et riche histoire qui remonte à des millénaires. Apparue entre le 5 et le 4<sup>ème</sup> siècle avant JC, l'or soluble fut utilisé en Chine, en Egypte et en Inde à des buts curatifs et artistiques. Au moyen âge, l'or était déjà utilisé à des fins artistiques parmi lesquelles on peut citer la coloration des vitraux. Un des exemples le plus marquant d'utilisation des nanoparticules est la fameuse coupe de Lycurgus (figure. 12) conservée au British Musuem. Grâce à la présence des nanoparticules, cette coupe à la particularité de changer de couleur en fonction de l'éclairage (intérieur ou extérieur), ainsi en lumière diffusée, elle apparaît verte tandis qu'en transmission elle devient rouge. Elle est principalement constituée d'un mélange de nanoparticules d'Ag et d'Au (d'environ 70nm de taille) dans des proportions molaires de 14 :1.



Réflexion

Transmission

*Figure 12: coupe de Lycurgus*

Une attention particulière est portée aujourd'hui sur des particules d'or de structure nanométrique de taille et de forme bien contrôlées et de haute pureté et tout ceci dans des conditions environnementales satisfaisantes.

## 2. La résonance plasmon

### 2.1. Introduction

Les métaux nobles tels que l'au et l'Ag de structures électroniques *respectives* [Xe]  $4f^{14}5d^{10}6s^1$  et [Kr]  $4d^{10}5s^1$  possèdent une orbitale électronique  $d$  complètement pleines et un seul électron sur l'orbitale  $s$ . Ce sont ces électrons qui une fois délocalisés dans le réseau cristallin rempliront la bande de conduction. A l'échelle nanométrique, les nanoparticules métalliques peuvent absorber et diffuser une radiation électromagnétique de longueur d'onde supérieure à la taille des particules. Dans un domaine particulier de fréquence, la résonance de plasmon de surface est un phénomène du à l'oscillation collective des électrons de conduction quand les nanoparticules interagissent avec une lumière incidente conduisant à une diffusion globale de celle-ci. Cet effet est particulièrement notable dans la partie visible du spectre d'absorption des nanoparticules d'au, Ag et Cu. La résonance plasmon d'une nanoparticule métallique est caractérisée par deux paramètres :

- Son énergie  $E = \hbar\omega_p = \hbar \sqrt{\frac{4\pi n e^2}{m_0}}$  ( $n$  est la densité d'électron de conduction,  $m_0$  la masse effective des électrons, et  $\omega_p$  représente la fréquence plasmon).
- et sa largeur homogène  $\Gamma$  qui est liée au temps d'amortissement (ou de déphasage)  $T_2$  de l'oscillation par la relation :  $\Gamma = \frac{2\hbar}{T_2}$

Ces deux paramètres sont largement influencés par la nature, la taille et la forme de la nanoparticule métallique, mais également par le milieu diélectrique dans lequel les nanoparticules se trouvent.

Seuls les métaux ayant des électrons libres possèdent une résonance plasmon dans le spectre visible et présentent pour cette raison des colorations intenses. La fréquence de résonance plasmon est déterminée par la force de rappel des électrons de conduction, laquelle dépend d'un grand nombre de paramètres tels que la composition, la taille et la forme des particules [1-2]. Les électrons portant une charge électrique, leurs oscillations sont associées à des champs électromagnétiques. Il est nécessaire pour décrire les plasmons, d'étudier l'interaction entre ces champs et les champs électriques. En fonction de la dimension du

confinement spatial des électrons de conduction dans le métal, on distingue 4 familles de plasmons :

- i. les plasmons de volume (dans un matériau massif, pas de confinement spatial dans ce cas) ;
- ii. les plasmons de surface (à l'interface entre un métal et un matériau non conducteur 2D),
- iii. les plasmons guidés (le long d'un fil métallique de section nanométrique, confinement 1D),
- iv. et les plasmons localisés (dans une particule métallique de taille nanométrique, confinement 0D).

La résonance plasmon peut être localisée sur les particules ou se propagée aux interfaces métal/diélectrique. Les résonances plasmons de surface localisées entraînent l'apparition de bandes d'absorption et de diffusion très intenses qui s'étalent depuis l'ultraviolet jusqu'au proche infrarouge et dont la fréquence (l'absorption maximale ou la couleur) et l'intensité sont caractéristiques du type de matériel (Au, Ag, ou Pt) et sont très sensibles à la taille, la forme, la distribution de taille des nanostructures et aussi au milieu environnant [3].

Les propriétés optiques des nanoparticules métalliques ont suscitées un regain d'intérêt considérable depuis l'observation d'un signal de diffusion Raman exalté (SERS) issu des molécules individuelles adsorbées à la surface des nanoparticules [4-7]. Du point de vue fondamental, la réponse optique des nano-objets permet d'accéder à leurs caractéristiques et donc constitue un outil performant pour l'analyser leurs propriétés. Les propriétés optiques spécifiques des nanoparticules métalliques sont une conséquence de l'apparition de la résonance plasmon de surface dans leur spectre d'absorption. Pour les métaux nobles, elle se situe dans la gamme visible du spectre. Ses caractéristiques, position et largeurs spectrales, sensibilité à la polarisation de la lumière, dépendent à la fois des propriétés intrinsèques des nanoparticules (composition, structure, taille, forme) et de leur environnement local. La spectroscopie linéaire d'absorption ou de diffusion permet ainsi d'obtenir des informations sur des nanoparticules dans différentes conditions d'environnement. Par ailleurs, la réponse optique d'un métal est directement reliée aux propriétés des électrons et du réseau via sa constante diélectrique. Une modification de la distribution électronique se traduit donc par celle des propriétés optiques.



## 2.2. Théorie des plasmons

Les métaux sont de bons conducteurs, leurs électrons ne sont pas liés aux atomes, ils constituent plutôt un nuage autour du noyau atomique. Le terme plasmon de surface désigne classiquement l'oscillation collective des électrons de conduction à la surface des particules métalliques en réponse à l'excitation par une onde électromagnétique. Les plasmons sont des modes électromagnétiques associés aux vibrations locales de la densité de charges électriques dans les métaux. Dans les nanostructures telles que les nanoparticules métalliques, ces modes sont fortement résonants et interagissent avec la lumière [8].

La figure 13 illustre l'oscillation collective des électrons sous un champ électromagnétique. Cette oscillation collective se manifeste dans la réponse optique par une bande d'absorption dont les caractéristiques (position, largeur, amplitude spectrale et sensibilité à la polarisation de la lumière) dépendent non seulement des propriétés intrinsèques des nanoparticules (composition, structure, taille et forme) mais aussi de leur organisation et de l'environnement local [1-3]. Gustav Mie en résolvant l'équation de Maxwell à l'aide des conditions limites appropriées pour des particules sphéroïdales fut le premier à décrire exactement ces résonances plasmon.

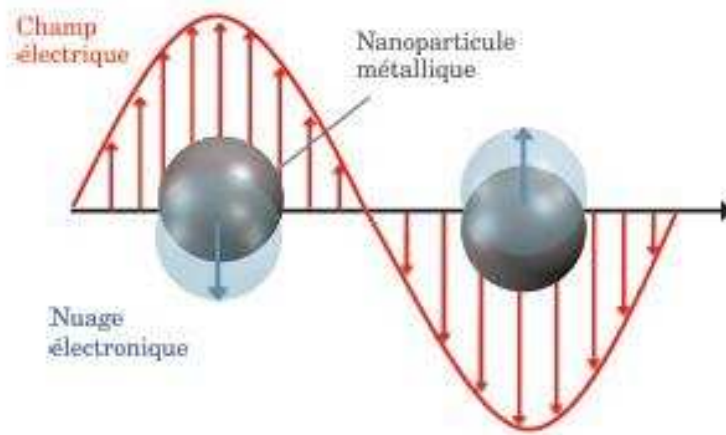


Figure 13: Schéma illustrant l'action d'un champ électrique sur la position du nuage électronique par rapport au centre de la nanoparticule métallique.

## 2.3. Théorie de Mie

L'interaction de la lumière avec la matière contenant des particules implique une absorption et une diffusion causant l'atténuation du faisceau traversant le milieu. La diffusion

est causée le plus souvent par la présence dans le système d'une hétérogénéité pouvant être causée par une densité ou une concentration de fluctuation ou bien par la présence de particules en tant que phase dispersée. Quand on est en présence de particules dispersées dans un fluide ou dans un gaz, la diffusion par fluctuations dans le milieu est moins importante et peut être négligé pour des raisons pratiques.

Publiée en 1908 par l'Allemand Gustave Mie, la théorie de Mie aussi appelée théorie de Lorenz-Mie est une théorie de la diffusion de la lumière par des particules sphériques. Cette théorie est basée sur la résolution des équations de Maxwell qui constituent le postulat de base de l'électromagnétisme.

$$\text{rot}\vec{E} = -\frac{\partial\vec{B}}{\partial t} \quad (1)$$

$$\text{rot}\vec{H} = \vec{J}_l + \frac{\partial\vec{D}}{\partial t} \quad (2)$$

$$\text{div}\cdot\vec{D} = \rho_l \quad (3)$$

$$\text{div}\vec{B} = 0 \quad (4)$$

$\rho_l$  et  $\vec{J}_l$  représentent la densité volumique de charge et le vecteur densité du courant des charges libres. Puisque les particules et le milieu environnant ne sont pas chargés, ils sont nuls.  $\vec{E}$  représente le champ électrique,  $\vec{H}$  le champ magnétique,  $\vec{B}$  l'induction magnétique et  $\vec{D}$ , le champ d'induction électrique. Sachant que :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} \quad (5)$$

$$\vec{H} = \frac{1}{\mu_0 \mu_r} \text{rot}\vec{B} \quad (6)$$

( $\epsilon_r$  et  $\mu_r$  sont les constantes représentant respectivement la permittivité diélectrique et la perméabilité magnétique du milieu), Les équations (1) et (2) peuvent alors s'écrire sous la forme :

$$\Delta\vec{E} - \text{grad}\text{div}\vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2\vec{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (7)$$

$$\Delta\vec{H} - \text{grad}\text{div}\vec{H} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2\vec{H}}{\partial t^2} = 0 \quad (8)$$

Grâce à ces équations de Maxwell, tous les phénomènes comme la diffusion, les interférences ou la diffraction se modélisent. D'après la théorie de Mie, les particules et le milieu environnant sont homogène et peuvent être décrit par la fonction diélectrique optique. La résolution de l'équation de Maxwell conduit la relation (9) selon laquelle la Section efficace d'extinction est égale à la somme de la section efficace d'absorption plus la section efficace de diffusion. Pour les particules métalliques elle s'exprime comme étant la somme de toutes les oscillations électriques et magnétiques.

$$\sigma_{\text{abs}} = \sigma_{\text{ext}} - \sigma_{\text{diff}} \quad (9)$$

La section efficace d'extinction représente l'énergie extraite du faisceau incident par la particule par absorption et diffusion et se calcule à l'aide des coefficients de Mie.

$$\sigma_{\text{ext}} = \left( \frac{k}{2} \right)^2 \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \{ \epsilon_n (a_n + b_n) \} \quad (10)$$

$$\sigma_{\text{diff}} = \left( \frac{k}{2} \right)^2 \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \{ (a_n^2 + b_n^2) \} \quad (11)$$

avec

$$a_n = \frac{m_n \psi_n(mx) \zeta_n(x) - \psi_n(x) \zeta_n(mx)}{m_n \psi_n(mx) \zeta_n(x) + \psi_n(x) \zeta_n(mx)} \quad (12)$$

$$b_n = \frac{\psi_n(mx) \zeta_n(x) - m_n \psi_n(x) \zeta_n(mx)}{\psi_n(mx) \zeta_n(x) + m_n \psi_n(x) \zeta_n(mx)} \quad (13)$$

Dans ces expressions,  $m$  est le ratio entre l'indice de réfraction de la sphère  $n$  et l'indice de réfraction du milieu environnant  $n_m$ ,  $x$  est le paramètre de taille ( $2 n_m R / \lambda$  pour les sphères) et  $\psi_n$  et  $\zeta_n$  sont les fonctions de Riccati-Bessel.

Les propriétés optiques des nanoparticules d'Or peuvent être quantifiées en termes de leur efficacité d'absorption ( $\sigma_{\text{abs}}$ ) et de diffusion ( $\sigma_{\text{diff}}$ ) et leur longueur d'onde de résonance optique ( $\lambda_{\text{max}}$ ) [9]. La plupart du temps, la présence d'une bande d'absorption spectrale (résonance plasmon de surface) intense et étroite spécifiques aux particules métalliques joue un rôle essentiel dans l'interprétation des couleurs observées. La théorie a permis d'expliquer

de façon théorique l'absorption, la diffusion par les particules métalliques et ainsi l'intense coloration des nanoparticules d'Or dispersées. Cependant, afin de décrire les propriétés optiques spécifiques des nanoparticules de métaux nobles, il est nécessaire de passer en revue certaines caractéristiques de ces métaux.

## 2.4. Paramètres modifiant la réponse optique des nanoparticules.

### 2.4.1 La taille des nanoparticules

La taille des nanoparticules est un paramètre important lors de l'interaction entre la lumière et les particules. Les oscillations de plasmon de surface sont responsables des couleurs intenses de solutions contenant des nanoparticules de métaux nobles. La couleur d'une solution colloïdale d'or varie du bleu à l'orange en passant par différentes teintes pourpres et rouges lorsque la taille des nanoparticules est réduite jusqu'à ~3nm. Les nanoparticules d'Or présentent une intense bande d'absorption dans la région du visible aux environs de 520nm. Cette absorption que nous appellerons « bande plasmon » est absente dans les particules de très petites tailles (< 2nm) et dans l'Or massif. On distinguera trois cas :

- Diamètre des particules < 2nm : on assiste à des effets quantiques.
- Diamètre des particules  $\ll \lambda$ , les sections efficaces d'extinction et d'absorption peuvent être identifiées: l'expression de la section efficace selon la théorie de Mie se réduit à l'approximation dipolaire et s'écrit alors:

$$\sigma_{\text{ext}}(\lambda) = \frac{18 V_m^{3/2}}{|\epsilon_1(\lambda) + 2 \epsilon_m|^2 |\epsilon_2(\lambda)|^2} \quad (14)$$

Dans cette équation,  $V = (4/3) R^3$  est le volume de la particule,  $\epsilon_m$  est la fonction diélectrique du milieu environnement,  $\epsilon_1$  et  $\epsilon_2$  sont respectivement les parties réel et imaginaire de la fonction diélectrique des nanoparticules métalliques. La condition de résonance s'écrit :

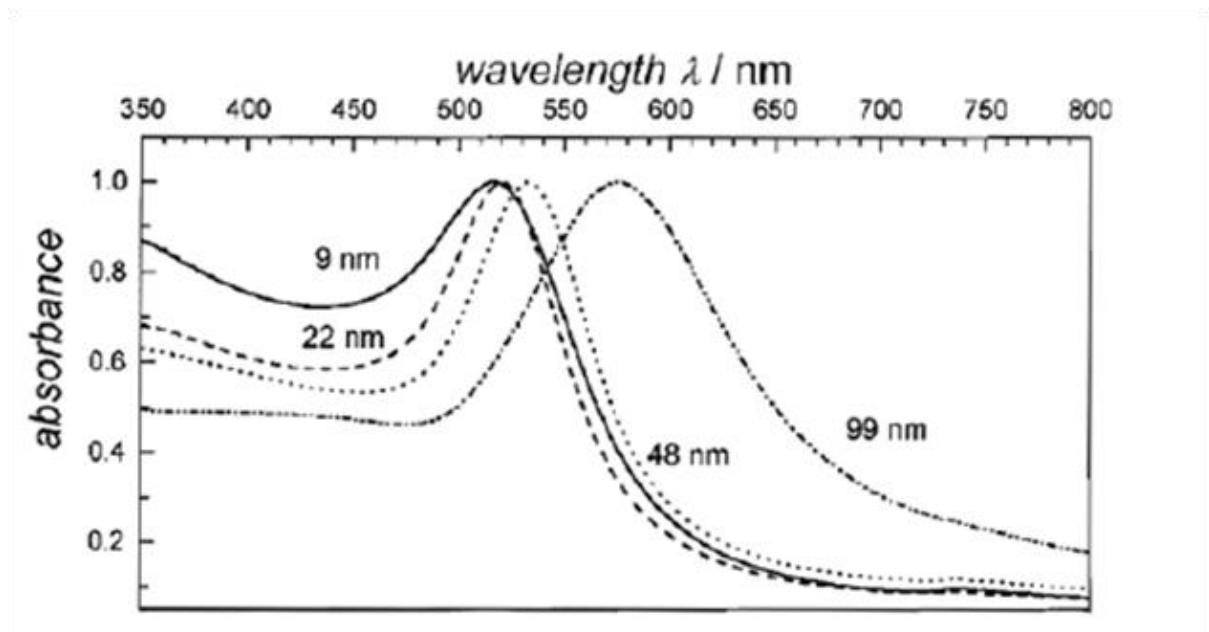
$$\epsilon_1(R) + 2 \epsilon_m = 0$$

- Diamètre des particules  $> \lambda/10$  : L'équation de Mie est inadéquate pour la description des particules métalliques de grande taille. Pour ce type de particules, la section efficace d'extinction est dominée par l'absorption multipolaire et la diffusion [10]. Pour ces nanoparticules, les effets de diffusion deviennent de plus en plus importants car les électrons accélérés sous le champ électromagnétique diffusent de l'énergie dans toutes les

directions entraînant une perte d'énergie. Le spectre d'absorption est par conséquent moins intense, plus large et la position de la bande plasmon se trouve dans le rouge.

En faisant varier la taille des nanoparticules, il est possible de faire varier la résonance plasmon sur toute la gamme du visible et du proche IR. Cependant en augmentant la taille des particules, on observe l'apparition de résonances d'ordres supérieurs (multipolaires). Ainsi, si pour les particules de faible taille le mode dipolaire est suffisant pour décrire la répartition des charges autour des nanoparticules (Théorie de Mie), cela n'est plus le cas pour les particules de tailles plus importantes. Dans ce cas, il est nécessaire d'introduire les modes supérieurs pour pouvoir décrire les plasmon de surface. On utilise des codes de calcul numériques basés sur des approximations pour rendre compte de la position des bandes plasmon observées.

Les figures 14 et 15 nous montrent que lorsque la taille des particules diminue, la position spectrale de la résonance plasmon se déplace vers les faibles longueurs d'onde. La largeur à mi-hauteur de la bande de résonance plasmon augmente quand la taille de la particule diminue [2,3,11]. Ainsi, Mie a pu tracer les spectres d'absorption et de diffraction des sols d'Or en fonction de la taille des nanoparticules sphériques. Puisque le diamètre des nanoparticules apparaît dans l'expression de l'équation de Mie, on peut affirmer que la théorie de Mie permet de prédire que la taille des nanoparticules a une influence sur l'intensité de la bande plasmon.



La position et la largeur de la bande plasmon sont aussi influencées par la taille des nanoparticules, puisque  $R$  peut modifier l'expression de la constante diélectrique du métal et altérée ainsi les conditions de résonances [12]. Cependant, contrairement aux évidences expérimentales, aucune dépendance entre la taille et la position du pic ne peut être prédit par cette équation.

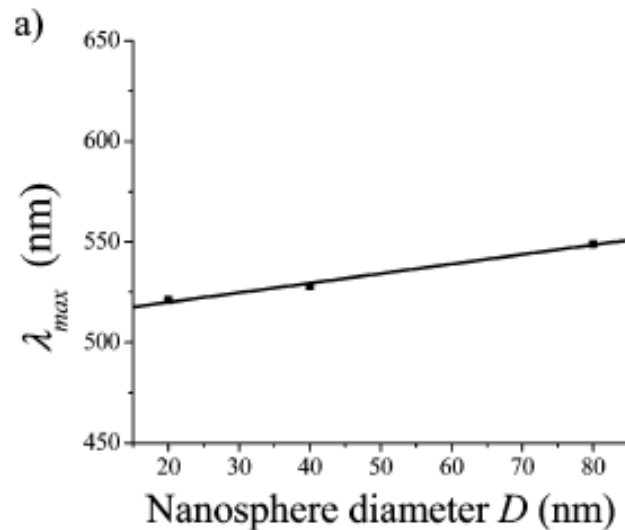


Figure 15: Evolution de la longueur d'onde plasmon en fonction du diamètre des nanoparticules sphérique [9]

#### 2.4.2 La forme des nanoparticules

Les études théoriques et les travaux expérimentaux antérieurs ont montré que la forme des nanoparticules et sa structure modifient également le spectre de résonance plasmon. Nous étudierons ici deux exemples, il s'agit des nanosphères et des nanobâtonnets.

Lorsqu'un atome est soumis à un champ extérieur, les barycentres des charges négatives et positives ne coïncident plus, il y a apparition d'un moment dipolaire dont l'expression est donnée par la formule 15:

$$\vec{P} = \alpha \epsilon_0 \vec{E}_0 \quad (15)$$

Dans cette formule,  $\alpha$  est la polarisabilité qui la facilité avec laquelle une structure se polarise.

##### a) Cas des particules sphériques

Comme nous venons de le voir, l'expression de la réponse optique d'une nanoparticule sphérique se trouvant dans une matrice (figure 16) a été décrite par Mie au début du XX<sup>ème</sup>

siècle. Les matériaux formant des sphères et la matrice sont décrits par leur constante diélectrique,  $\epsilon_1 + i\epsilon_2$  et  $\epsilon_m$ . La section efficace d'extinction s'écrit alors selon la formule précédente (14).

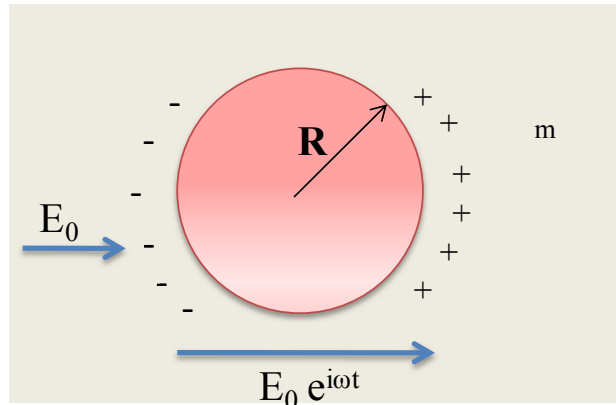


Figure 16: Schéma d'une particule sphérique située dans une matrice et soumise à l'action d'un champ électrique

Il y a résonance plasmon de surface lorsque,  $\epsilon_1(\lambda) + 2\epsilon_m = 0$  C'est-à-dire  $\epsilon_1(\lambda) = -2\epsilon_m$ . Pour un même environnement, le rapport des sections efficaces de diffusion  $\sigma_{diff}$  et d'extinction  $\sigma_{ext}$  varie avec le volume des nanoparticules. L'expression de la polarisabilité est alors donnée par la formule 17:

$$\alpha_{\text{sphère}} = 4 R^3 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_m}{\epsilon_1 + 2\epsilon_m} \quad (17)$$

### b) Cas des nanobâtonnets

Gans [13] étend la théorie de Mie en considérant les particules sphéroïdales et montre que les particules non-sphériques possèdent une absorbance à des longueurs d'ondes plus importantes que celles des particules sphériques de taille comparable. La réponse optique est modifiée par la forme des objets, elle peut être calculée par approximation quasi-statique lorsqu'ils présentent une symétrie suffisante.

Pour une ellipsoïde définie par ses axes  $a$ ,  $b$  et  $c$  (avec  $a > b > c$  et  $a \ll \lambda$ ), et une polarisation de l'onde électromagnétique incidente suivant l'axe  $i$ , la section efficace d'extinction est similaire à celle obtenue pour une sphère, hors la présence d'un coefficient géométrique  $L_i$  ( $L_i = 1/3$  pour une sphère) :

$$\alpha_{x,y,z}^{\text{ext}} = \frac{2 V_m^{3/2}}{L_i^2} \frac{z(\lambda)}{\left( \epsilon_1(\lambda) + \frac{1-L_i}{L_i} \epsilon_m \right)^2 \left( \epsilon_2(\lambda) \right)^2} \quad (18)$$

Condition de résonance plasmon de surface :  $L_i \epsilon_1(\lambda_{\text{RPS}}) + (1 - L_i) \epsilon_m \cong 0$

Dans le cas des particules ellipsoïdes, l'expression de la polarisabilité est donnée par la formule :  $\alpha_i = \frac{4}{3} \pi abc \frac{\epsilon_1 - \epsilon_m}{\epsilon_m + L_i(\epsilon_1 - \epsilon_m)}$  (19)

Il existe des expressions analytiques pour  $L_i$ , ainsi :

- Cas de la forme prolata  $a > b = c$

$$L_i = \frac{1 - e^2}{e^2} \left( -1 + \frac{1}{2e} \ln \frac{1+e}{1-e} \right) \text{ avec } e^2 = 1 - \frac{b^2}{a^2}$$

- Cas de la forme oblate  $a = b > c$

$$L_i = \frac{g(e)}{2e^2} \left( \frac{1}{2} - \arctan g(e) \right) - \frac{g^2(e)}{2}$$

Avec  $g(e) = \left( \frac{1-e^2}{e^2} \right)^{1/2}$  et  $e^2 = 1 - \frac{c^2}{a^2}$

Les plasmons de surface sont inégalement répartis autour des nanoparticules non sphériques, ceci se manifeste par le fait que le spectre d'absorption dépend de la forme des nanoparticules. Ainsi, pour les nanobâtonnets métallique, la résonance plasmon se décompose en une bande d'absorption à basse énergie (bande longitudinale) et une bande d'absorption à haute énergie (bande transverse). En ce qui concerne la bande transversale, elle correspond aux oscillations des électrons perpendiculairement à l'axe principal. Quant à la bande longitudinale, elle résulte des oscillations des électrons le long de l'axe principal, elle est décalée vers le rouge et dépend fortement du rapport d'aspect (longueur du nanobâtonnets /diamètre). Ainsi, lorsque le rapport d'aspect des nanobâtonnets augmente, La bande longitudinale est décalée vers le rouge et la séparation entre les deux bandes plasmon devient plus prononcée.

Il est possible de modéliser les spectres d'extinction des nanoparticules selon les deux plans de polarisation en utilisant l'approximation dipolaires discrètes (Discrete Dipôle Approximation ou DDA) (figure 17). Introduite par Purcell *et al* [14], cette méthode est considérée comme la plus performante pour la simulation des propriétés optiques des particules de géométrie et de composition arbitraire. C'est ainsi qu'en 1999 partant de la



théorie de Gans et de la détermination de la fonction diélectrique de l'au, Link *et al* [15] ont modélisé les spectres d'absorptions optiques de plusieurs échantillons de nanobâtonnets de différents rapports d'aspect. Ceci leur a permis d'aboutir à une relation linéaire entre l'absorption maximale de la bande plasmon  $\lambda_{max}$ , le rapport d'aspect RA et la constante diélectrique du milieu environnant  $\epsilon_0$ , qui peut se résumer sous la forme de :

$$\lambda_{max} = (33 \cdot 34 \text{ RA} - 43.31)\epsilon_0 + 472.31$$

Quelques années plus tard, des études menées par Brioude *et al* [16] ont permis d'arriver à la relation suivante :  $\lambda_{max} = (52 \cdot 95 \text{ RA} - 41.68)\epsilon_0 + 466.38$ .

En considérant que le milieu environnant est l'eau (indice de réfraction 1.33 c'est-à-dire  $\epsilon_0 = 1.77$ ), l'expression de la longueur d'onde maximale devient alors:

$$\lambda_{max} = 93.72 \text{ RA} + 392.6$$

Jain *et al* [9] ont également effectué des travaux analogues afin de déterminer la relation entre la longueur d'onde maximale et le rapport d'aspect et ils sont arrivés à l'expression:

$$\lambda_{max} = 90 \text{ RA} + 445.4$$

En utilisant différents codes numériques et quelques approximations, divers groupes de chercheurs ont pu suivre l'évolution de la longueur d'onde du mode longitudinal en fonction du rapport d'aspect (figure 17) et donner une relation permettant de caractériser par spectroscopie d'extinction la forme des nanobâtonnets.

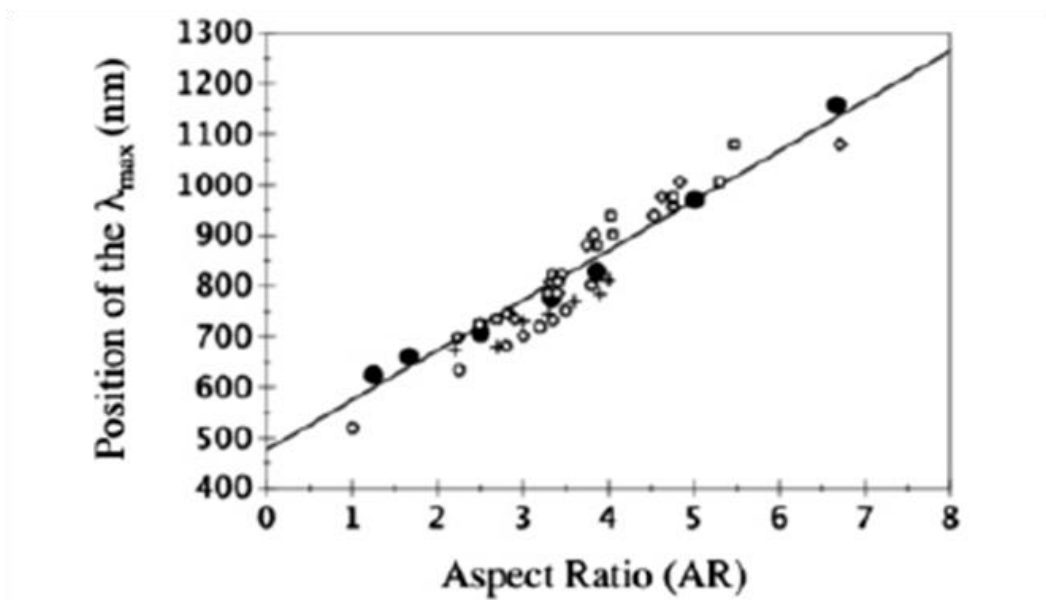


Figure 17: Position du  $\lambda_{max}$  en fonction du RA des nanobâtonnets. Résultats des simulations par DDA (●), données expérimentales des travaux d'Al-Sayed (○) [17], Pérez-Juste (◇ et □) [18] et de Brioude (x) [16].

### 2.4.3 Le milieu environnant

La réponse optique des particules d'or est sensible à l'indice de réfraction du milieu environnant des nanoparticules. Ce point est particulièrement important puisque les synthèses des nanoparticules peuvent se réaliser dans divers solvants (éthanol, THF, eau, ...) dont les indices peuvent varier (figure 18).

Soumis à une lumière excitatrice, les nanoparticules d'Or génèrent d'importants champs électromagnétiques qui affectent leur environnement local. La bande plasmon se déplace vers les grandes longueurs d'onde lorsque l'indice de réfraction du milieu environnant augmente. Ceci est dû au fait que le milieu environnant peut écranter l'attraction coulombienne entre les électrons oscillés et les ions chargés positivement de la nanoparticule [19].

Le milieu environnant constitue le plus souvent l'agent de surface est cependant d'une grande importance car il empêche les particules de s'agréger. Ce paragraphe a été détaillé dans le chapitre III.



Figure 18: Effet de l'indice de réfraction sur la position de la bande plasmon ( $n = 1.336, 1.407, 1.481, 1.525$  et  $1.583$  respectivement [20]).

#### 2.4.4 L'interaction entre les particules (agrégation)

On peut également contrôler la forme du spectre d'extinction (dominé par l'absorption pour les particules inférieurs à 50nm environ) en faisant varier la forme des particules ou encore en les disposant à proximité les unes des autres afin d'induire un couplage entre leurs modes résonants. La fréquence d'absorption des modes couplés ainsi activés peut être contrôlée sur une plage de quelques dizaines voire de centaines de nanomètres en faisant varier l'espacement entre les nanoparticules. De même, en disposant les nanoparticules dans des géométries uni et bidimensionnelles, il est possible d'exploiter le caractère anisotrope de ces modes. Pour des nanoparticules de tailles inférieurs à 50nm, les modes dipolaires sont dominants et deux principaux modes couplés apparaissent (transversal et longitudinal), chacun associé à une fréquence propre et oscillante dans un axe différent, dans le cas d'un réseau 2D de particules.

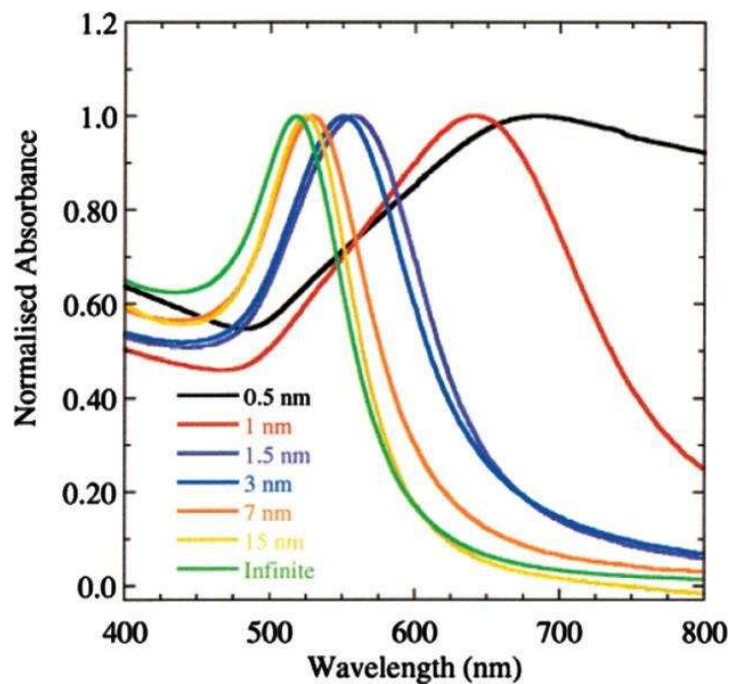


Figure 19: Influence de la distance entre les particules sur la position de la bande plasmon [21].

En faisant varier la distance entre les particules sphériques (figure 19), on observe l'effet produit sur les spectres d'extinction de chacun des plans de polarisation. Au fur et à mesure que les particules se rapprochent, le comportement optique devient de plus en plus anisotrope, lorsque les particules se touchent, presque uniquement le mode longitudinal contribue à l'absorption. Cela indique que ces électrons seraient ainsi délocalisés presque uniquement

dans le plan. De plus, lorsque les particules se rapprochent, le mode longitudinal augmente en intensité et se déplace vers le rouge tandis que le mode transverse diminue en intensité tout en se déplaçant vers le bleu. En contrôlant les interactions entre particules, il est donc possible de modifier la position spectrale du mode longitudinale et transverse du visible au proche infrarouge [22].

#### 2.4.5 Effets électroniques

Comme nous venons de le voir, le mode plasmon d'une nanoparticule est dicté par sa forme, sa composition, sa taille, le milieu environnant et les interactions électroniques entre les ligands stabilisants et les nanoparticules qui altèrent la densité électronique des nanoparticules [12].

L'évolution de la position de la résonance plasmon quand la taille des particules diminue résulte donc de la compétition entre deux effets antagonistes provenant, pour l'un du débordement (Spill-out) des électrons de conduction au-delà hors des limites physiques de la particule (déplacement vers les basses énergies) et pour l'autre de la faible extension des fonctions d'onde des électrons de cœur (déplacement vers les hautes énergies). Le résultat de cette compétition aboutit pour les particules d'or de tailles décroissantes à un déplacement de la bande plasmon vers les grandes énergies [23]. Le Spill-out a pour effet de réduire la densité électronique moyenne dans la particule et la fréquence  $\omega_p$  qui en dépend. Pour les métaux nobles, en plus du phénomène de spill-out, il faut aussi prendre en considération les électrons de cœur qui interagissent avec la bande de conduction. En effet, pour les nanoparticules d'Ag par exemple, les électrons *d* vont affecter l'oscillation collective de l'électron *s* en écrantant les interactions coulombiennes des électrons. La réponse optique d'un métal étant directement reliée aux propriétés des électrons du réseau via sa constante diélectrique, une modification de la distribution électronique se traduit donc par celle des propriétés optiques [24-25].

Dans le cas des nanobâtonnets d'Au, la bande plasmon longitudinale est très sensible aux charges d'électrons. Cet effet est plus facilement observé lorsque les particules se trouvent dans un milieu de constante diélectrique élevée tel que l'H<sub>2</sub>O. Ceci s'explique par le fait que l'augmentation de la densité électronique autour des nanoparticules altère la fréquence plasma du métal et conduit par conséquence à un déplacement vers les faibles longueurs d'ondes [26-28].

Si nous avons insisté sur les raisons physiques qui expliquent le profil des résonances plasmon, c'est que la plupart des synthèses chimiques que nous avons réalisées dans le cadre de cette thèse, ont été caractérisées par spectroscopie d'extinction. La connaissance de l'influence des différents paramètres géométriques et environnementaux des nanoparticules obtenues sur le profil des courbes d'extinction est donc d'une importance capitale pour la compréhension et l'amélioration des synthèses que nous avons effectuées. Comme nous le verrons dans la partie expérimentale, le suivi par spectroscopie d'extinction de la cinétique de croissance des synthèses de nanoparticules cylindriques d'or n'a pu être réalisé que sur la base de ces enseignements théoriques.

### **3. Choix de l'OR**

Comme nous l'avons déjà vu dans la première partie, la synthèse des nanoparticules d'Au implique la réduction d'un sel d'Au par un agent réducteur en présence d'un agent stabilisateur. Grâce à la valeur de potentiel standard (+1.5 eV) élevé de cette réaction de réduction, plusieurs composés inorganiques, organiques et biologiques sont capables de réduire les sels d'Au en or métallique Au(0). Le choix de nanoparticules d'or s'appuie sur le fait que ces dernières possèdent des propriétés uniques inattendues qui en font d'excellents candidats pour de nombreuses applications telles que l'électronique, la santé, la décoration et la lutte contre la pollution.

De plus, comme nous l'avons déjà vu, les nanoparticules d'Au sont facilement obtenues par différentes voies de synthèse et en modifiant de manière contrôlée différents paramètres, on peut obtenir différentes tailles et formes de nanoparticules. À l'échelle nanométrique, l'or possède des propriétés optiques extrêmement intéressantes qui influent en fonction de la taille et de la forme des nanoparticules sur la couleur des solutions. Bien utile dans la décoration, les nanoparticules d'Au sont aussi très actives sur le plan catalytique et biomédical.

Dans le domaine de la santé, ce sont les propriétés optiques et la biocompatibilité des nanoparticules d'or qui comptent. Elles ont une chimie de surface particulièrement adaptée à la fonctionnalisation par des molécules à base de soufre comme les thiols. Des protéines peuvent ainsi se lier solidement à leur surface. Il est donc possible de développer des kits de

tests rapides contenant de l'or adsorbé dans des anticorps ou antigènes spécifiques aux composés à détecter. La forte opacité de l'Au aux rayons X fait de lui un agent de contraste très efficace en imagerie médicale. De nombreuses expérimentations font appels aux nanoparticules d'Au pour cibler et localiser des cellules avec plus de précision afin de les visualiser ou de les chauffer pour les détruire (traitement du cancer).

Le principal objectif du développement des nanomatériaux reste le control de la morphologie. Ceci passe avant tout par la maitrise de la croissance des nanomatériaux. Le paragraphe qui suit, est donc consacré à une étude de la croissance des nanoparticules de différentes tailles et formes.

## **4. Croissance, forme et taille**

La réduction d'un sel métallique en atomes est le résultat d'une réaction d'oxydoréduction au cours de laquelle les électrons du réducteur sont transférés au métal suivant l'équation chimique :



Cette réaction est gouvernée par son potentiel redox  $\Delta E$ . La réaction de réduction est thermodynamiquement possible si et seulement si  $\Delta E$  est positif ce qui implique que le potentiel redox du réducteur doit avoir une valeur plus négative que celle de l'espèce métallique (Au dans notre cas). Cette différence doit être de l'ordre de 0,3-0,4V sinon la réaction n'aura pas lieu ou se déroulera très lentement.

En se basant sur l'équation de Nernst,  $\Delta E$  détermine la valeur de la constance d'équilibre de la réaction  $K_c$ . ( $K_c = \frac{[m\text{Me}^0] [n\text{Ox}]}{[m\text{Me}^{n+}] [n\text{Red}]}$ )

$$\ln K_c = nF\Delta E / RT$$

Dans cette expression, n est le nombre d'électrons, F la constante de faraday, R la constante des gaz parfaits, et T la température

La croissance se manifeste par une diminution d'énergie libre dans un système. Les cristaux représentent un état de la matière où l'énergie libre est plus petite que celle de l'état à partir duquel ils se forment. Les états impliqués peuvent être gazeux, liquides ou solides. La précipitation des particules solides en solution sursaturée se déroule en deux étapes distinctes : la nucléation et la croissance.

#### ***4.1. La nucléation***

La nucléation peut se définir comme étant la création d'une nouvelle phase à partir d'un état métastable (surfusion ou sursaturé). Elle correspond aux premières étapes de polymérisation des précurseurs qui conduisent à la formation des germes ou nucléi. Au stade embryonnaire de la nucléation des nanoparticules métalliques, les atomes (formés par réduction des précurseurs métalliques) ou les systèmes combinés atome-précurseur métallique s'assemblent pour former en solution des clusters en formes de dimères, trimères ou tétramères. Une fois formés, ces clusters peuvent se désintégrer ou entrer en collision avec d'autres ions métalliques ou atomes pour former des germes. La nucléation cesse une fois que la concentration en unité de croissance est inférieure au niveau minimum de sursaturation. Elle constitue une étape de changement de phase entre espèces dissoutes et phase solide et peut donc être décrite comme la succession de plusieurs étapes qui sont [29]:

- i. L'étape d'incubation au cours de laquelle la solution est métastable et des fluctuations de concentration apparaissent en son sein. Des petites particules apparaissent et disparaissent continuellement;
- ii. Pendant cette période appelée nucléation quasi stationnaire des particules stables (rayon supérieur au rayon critique) sont produites à taux constant;
- iii. Arrivé à un certain temps, le taux de nucléation diminue (en raison d'une diminution de la sursaturation) et le nombre de particules dans le système devient constant;
- iv. Enfin le taux de nucléation devient négligeable et aucune nouvelle particule n'apparaît. Cependant, de nombreuses petites particules vont disparaître au profit de la croissance de plus grosses particules conduisant à une diminution du nombre de particules.

On distingue la nucléation homogène et la nucléation hétérogène.

### 4.1.1 Nucléation homogène

La nucléation homogène résulte de la formation spontanée des nucléis dans la solution. La vitesse globale de la nucléation est donnée par la formule :  $V = K [P]^U$  dans cette formule,  $[P]$  représente la concentration en précurseurs et  $5 \leq U \leq 10$ .  $[P]$  augmente d'abord avec le temps pour atteindre la concentration limite de solubilité ( $C_s$ ) dans le milieu des particules solides de taille macroscopique sans précipitation. Les premiers germes n'apparaissent qu'à une concentration supérieure à  $C_s$ .

Avant qu'il n'y ait croissance d'une phase, l'apparition de germes est nécessaire. En effet, pour la germination, le gain d'énergie de la phase à former doit être supérieur ou au moins égal à l'énergie que coûte la création d'une interface supplémentaire. Si tel n'est pas le cas, il faudra augmenter la température afin de combler le déficit énergétique.

La formation des germes dépend de l'enthalpie libre de nucléation  $\Delta G_{nuc}$  qui comprend deux composantes:

- L'une résultante de la différence de potentiel chimique des espèces  $P$  dans la solution et dans le solide;
- L'autre correspond à l'énergie nécessaire à la création de la surface  $A$ .

Pour la formation d'un germe  $P_p$  spécifique de rayon  $r$  à partir d'un précurseur  $P$  de volume molaire  $V_M$ , l'enthalpie libre de nucléation s'exprime de la façon suivante :

$$\Delta G_{nuc} = P (a_s - a_{liq}) + \gamma A = PKT \ln a_s/a_{liq} + \gamma A \quad (1)$$

Dans cette expression,  $\gamma$  est la tension interfaciale solide-solution et  $a$  représente l'activité.

Sachant que  $A$  est la surface d'un germe  $= P^{2/3} (36 V_M^2)^{1/3}$ , l'équation (1) devient alors :

$$\Delta G_{nuc} = - PKT \ln S + \gamma P^{2/3} (36 V_M^2)^{1/3} \quad (2)$$

Avec  $S =$  rapport de sursaturation  $= C_{Liq}/C_s$  et  $V_M =$  volume molaire

En fonction de la valeur de  $S$ , il est possible de savoir s'il y a germination ou pas. Ainsi, pour

- $S < 1$ , pas de formation de germes et aucune phase solide ne sera formée.
- $S > 1$ , germination possible mais les germes formés peuvent se redissoudre en raison de la contribution positive de l'énergie de surface. Ils ne seront stables qu'à partir d'une certaine concentration critique  $C_{crit}$  que l'on peut estimer à partir de  $\Delta G_{nuc}$ .

L'état métastable des germes de taille critique  $r_{crit}$  est représenté par l'expression:



$$\delta\Delta G_{\text{nuc}}/\delta P = -KT \ln S + 2/3\gamma P^{-1/3}(36 V_M^2)^{1/3} = 0 \quad (3)$$

Au-delà de cette taille critique, la croissance devient spontanée puisque la vitesse de redissolution est inférieure à la vitesse de croissance c'est-à-dire  $\delta\Delta G_{\text{nuc}}/\delta P < 0$ .

L'expression de la barrière d'énergie critique  $\Delta G_{\text{crit}}$  permettant aux germes de grossir afin de réduire l'aire de l'interface et par conséquent de minimiser l'énergie libre s'écrit de la manière suivante:

$$\Delta G_{\text{crit}} = \frac{\gamma^3 16 V_M^2}{3(KT \ln S)^2} = \frac{P_{\text{crit}}}{2} KT \ln S \quad (4)$$

Partant de l'équation (4), il est possible de déterminer la concentration critique de précurseur

$$\text{et le rayon critique des germes : } P_{\text{crit}} = \frac{\gamma^3 32 \pi V_M^2}{3 (KT \ln S)^3} \quad (5)$$

Sachant que  $r_{\text{crit}} = (3P_{\text{crit}} V_M/4)^{1/3}$  on obtient la valeur du rayon critique suivant :

$$r_{\text{crit}} = (3V_M/4)^{1/3} (\gamma^3 32 V_M^2 / 3(KT \ln S)^3)^{1/3} \quad (6)$$

$$\text{On obtient au final : } r_{\text{crit}} = \frac{2\gamma V_M}{KT \ln S} \quad (7)$$

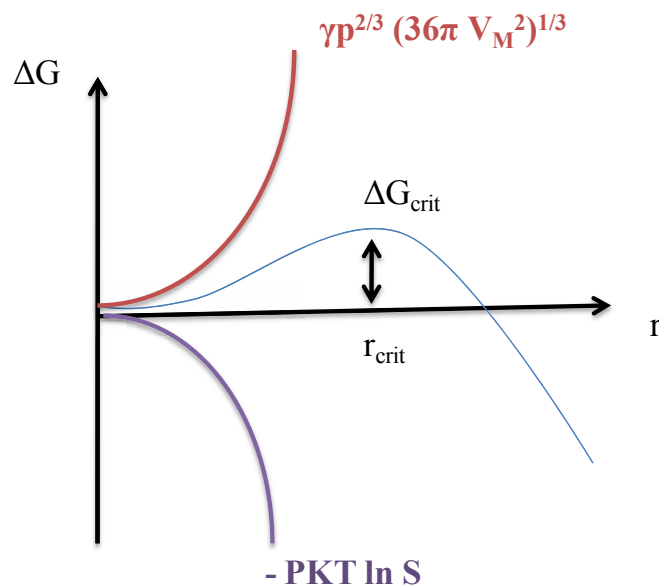


Figure 20: variation de l'énergie libre en fonction du rayon du germe dans le cas d'une germination homogène

La figure 20 ci-dessus représente la variation de l'énergie libre en fonction du rayon du germe, d'après cette figure on constate que :

- Lorsque  $r < r_{crit}$ , les petits germes disparaissent
- Par contre si  $r > r_{crit}$ , les gros germes croissent

Ainsi, la germination n'a lieu que si et seulement si les germes de tailles supérieures au  $r_{crit}$  sont formés.

La vitesse de germination  $J$  qui est définie comme étant le nombre de germes formés par seconde et par unité de volume est donnée par l'expression 8. Elle dépend exponentiellement de la température.

$$J = J_0 \exp \left( -\frac{\Delta G_{nuc} + \Delta G_{chim}}{KT} \right) \quad (8)$$

$J_0$  = fréquence de collision entre précurseurs

$\Delta G_{chim}$  = énergie libre nécessaire pour créer des liens chimiques.

#### 4.1.2 Nucléation hétérogène

Elle se produit sur un support solide qui joue le rôle de catalyseur de nucléation. Elle se déroule lorsque les minéraux profitent de la présence d'une surface préexistante d'un autre minéral pour nucléer, ceci leur évite ainsi de former des embryons qui peuvent facilement se redissoudre. Le nombre et la taille des nucléis dépendent de plusieurs paramètres de réaction tels que la concentration du soluté, le potentiel redox de la réaction de réduction, la température, la nature et la concentration du surfactant, la viscosité du solvant et la tension de surface [29]. Comme exemple de nucléation hétérogène, on peut citer la nucléation épitaxiale (épitaxie), la croissance sur des bordures de grains ou des imperfections et la croissance autour d'une particule étrangère.

## 4.2. *La croissance*

Elle a lieu lorsque les nucléis ont atteint leur taille critique. Elle s'effectue soit par addition successive d'entités dissoutes (monomères), les particules formées sont alors appelées particules primaires, soit par agrégation des particules primaires pour donner des particules secondaires. Le mécanisme de croissance nécessite juste l'incorporation additionnelle d'atomes métalliques aux nucléis qui va favoriser le développement de cristaux métalliques de formes régulières avec quelques irrégularités à l'intérieur de leur maille [30]. Par contre les particules métalliques formées par le mécanisme d'agrégation seront majoritairement sphériques et poly-cristallines. La formation de particules polydisperses résulte le plus souvent d'une étape de nucléation qui s'étale sur une large période de temps. La croissance des premiers germes se superpose alors à la formation de nouveaux germes.

Pour préparer des particules avec une faible dispersion de taille, les étapes de nucléation et de croissance doivent donc être totalement séparées. Néanmoins, il faut noter que la séparation des étapes de nucléation et de croissance est une condition nécessaire mais pas suffisante pour obtenir des particules monodisperses. L'autre paramètre jouant un rôle sur la morphologie et la dispersion de tailles des particules est le mode de croissance. Il existe deux modes de croissance :

- i. la croissance par addition successive d'entités dissoutes : dans ce cas, la taille finale des particules dépend de la super saturation, de la fraction de soluté nécessaire à l'étape de nucléation, et de la quantité de métal présent dans le système.
- ii. et la croissance par agrégation de particules primaires. La taille finale des particules produites par agrégation dépend de la force ionique de la dispersion, de la charge de surface des particules primaires et de la nature des additifs; ainsi en ajustant ces paramètres, il est possible de produire des tailles très variées.

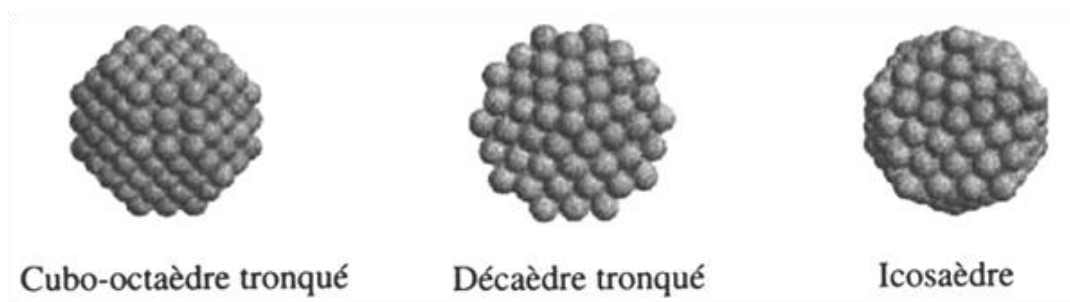
Pour produire par exemple des particules de tailles plus importantes (submicromètre et micromètre), une faible quantité de nucléi utilisant une fraction minimale d'espèces métalliques disponibles devrait être générée. Ces conditions peuvent être réalisées au cours d'une réaction lente, d'un ajout de germe ou d'une addition lente et graduelle d'espèces métalliques dans le système. La taille finale des particules dépendra de celles des germes et de la quantité d'ions précurseurs qui devraient être réduits [31].

La taille et la forme des nanoparticules sont déterminées par les paramètres expérimentaux affectant le mécanisme de croissance. Néanmoins, le mécanisme spécifique gouvernant la morphologie et la géométrie à travers la croissance des nanoparticules n'est pas clairement explicité.

La formation de nanoparticules de morphologie contrôlée demeure une question d'approches. Avant de pouvoir développer de manière reproductible des nanoparticules de formes désirées, il est important de pouvoir comprendre l'orientation et la cristallinité ainsi que les facteurs influençant ces paramètres et le mécanisme de croissance des nanoparticules.

### ***4.3. Nucléation et croissance des Nanoparticules sphériques d'Or.***

Les particules de métaux nobles tels que l'Or, l'Argent et le Cuivre présentent des transitions de morphologie en fonction de leur taille. [32]. Dans le cas d'une nucléation homogène, la forme d'un germe peut être prédite sur la base du théorème de Gibbs-Wulff qui décrit la forme d'équilibre d'un cristal comme étant celle qui minimise son énergie libre totale (résultat de la somme des énergies libres du volume, des surfaces, des arêtes et des nœuds du cristal). Ainsi pour deux cristaux de volume égale, celui qui possède une énergie de surface minimale est celui qui se rapproche de la forme d'équilibre. La morphologie des cristaux est fonction de leur taille. Ainsi, ils sont des icosaèdres en dessous de 5nm, décaèdres entre 5 et 10nm, et cubique face centrée (CFC) pour des tailles plus grandes (figure 21) [32].



*Figure 21: formes d'équilibres des nanoparticules de métaux nobles de faible taille [33].*

Les propriétés structurales des matériaux peuvent changer lorsque leur taille diminue puisque le rapport surface /volume augmente et joue un rôle non négligeable dans les

propriétés mettant en jeu des échanges à l'interface entre l'objet considéré et son milieu environnant. A l'échelle nanométrique, on observe également une diminution du paramètre de maille (réduction des distances entre les atomes) et une transition de phase structurale. Il a été montré par Solliard *et al* [34], que la diminution du paramètre de maille des particules d'Or variait avec l'inverse du rayon de la particule. De plus, l'énergie de surface qui devient de plus en plus importante entraîne un changement de structure cristallographique des particules vers des états énergétiques plus favorables (avec une énergie de surface plus faible). Ces modifications sont largement dépendantes du métal considéré. Ainsi, dans le cas du Cu ou de l'Ag, la forme icosaédrique est énergétiquement la plus stable jusqu'à quelques centaines d'atomes, tandis que la structure CFC du cubooctaèdre tronqué est déjà la plus stable pour quelques dizaines d'atomes dans le cas du Pd, Pt et Au [33].

Lors de la synthèse des nanoparticules d'Or, les particules de faibles tailles sont généralement produites lorsque de forts réducteurs tels que le NaBH<sub>4</sub>, le phosphore ou le chlorure de tétrakis (hydroxyméthyl) phosphonium sont utilisés [35-39]. De plus, d'autres paramètres jouent également un rôle très important dans la détermination de la taille du produit final. Parmi ces paramètres, on peut citer la nature de l'agent stabilisant, le solvant, les conditions réactionnels, le pH, la présence d'additifs et la température.

En général, les mécanismes gouvernant la formation des nanoparticules sphériques sont bien connus mais ceux conduisant à la croissance préférentielle dans des directions particulières restent encore un vaste sujet de débat.

#### ***4.4. Nucléation et croissance des Nanobâtonnets d'Or***

Le contrôle de la morphologie des nanoparticules reste le principal objectif du développement des nanomatériaux. Grâce à leurs propriétés optiques très intéressantes, les nanobâtonnets d'Or ne cessent de susciter un intérêt croissant conduisant au développement de plusieurs méthodes de synthèse parmi lesquelles on peut citer la synthèse par voie électrochimique [40], photochimique [41], méthode template [42-43] et la méthode de croissance assistée par les germes [44].

La première méthode de synthèse des nanobâtonnets fut mise au point avec succès en 1994 par Martin *et al*. Elle est basée sur la réduction électrochimique du sel d'or (HAuCl<sub>4</sub>) en présence d'un mélange de surfactants cationiques (CTAB et TOAB) et d'autres additifs. Le rôle des surfactants étant de déterminer la forme des particules, il est possible d'obtenir des

nanobâtonnets de différents rapports d'aspect en faisant varier le ratio des différents surfactants. Yu *et al* ont également mis en œuvre une synthèse de nanobâtonnets par voie électrochimique permettant de préparer des solutions colloïdales d'Or dans lesquelles les nanobâtonnets de rapport d'aspect compris entre 2 et 7 sont les produits majoritaires [45].

La méthode par croissance de germes fut quant à elle développée par Murphy *et al* en 2001 [44]. Ils se sont inspirés du fait que le CTAB pouvait servir de « moule » (soft template) pour la formation des nanobâtonnets. Dans cette méthode, des nanoparticules de très faibles tailles (3-5nm) appelées germes sont synthétisées dans un premier temps puis sont utilisées par la suite comme sites de nucléation pour la croissance de particules de tailles beaucoup plus importantes. Cette méthode devient de plus en plus populaire pour la production des nanobâtonnets d'Or de morphologie contrôlée en milieu aqueux. Plusieurs modifications de cette synthèse ont été apportées, comme exemple, on peut citer :

- *La variation de la concentration en surfactant* [46-47],
- *L'utilisation d'additifs tels que l'AgNO<sub>3</sub> [44] [48], HNO<sub>3</sub> [49-50],*
- *L'utilisation d'un ou de plusieurs tensioactifs (CTAB et BDAC, CTPAB, CTBAB) [51-53].*

Ces différentes stratégies permettent de produire des nanobâtonnets de taille uniforme, de différents rapports d'aspects. On observe également dans certain cas une amélioration du rendement de production des nanobâtonnets accompagnée d'une réduction de la quantité de produits secondaire formés.

Le principal inconvénient de la méthode de préparation des nanobâtonnets par croissance de germes réside dans le fait qu'elle n'est pas reproductible. C'est ainsi que certains auteurs ont constaté qu'un très faible changement dans la constitution de certains éléments entrant dans la synthèse tels que le CTAB [54-56] ou la nature des germes [57] pouvaient conduire à un changement radical de la morphologie et de la taille des nanobâtonnets. De plus, le contrôle de cette méthode n'est pas total car que le mécanisme exacte de formation des nanobâtonnets d'Or reste incompris de nos jours. En dépit de tous ces inconvénients, cette méthode reste la plus utilisée. Elle permet notamment d'obtenir des nanobâtonnets de rapports d'aspects importants avec un rendement non négligeable bien que des produits secondaire (nanosphères, nanodisques, nanoprisme ...) sont souvent formés.

Il a été démontré que la croissance en plusieurs étapes était plus efficace que la croissance en une seule étape car elle permet d'éviter une nucléation secondaire [58]. La nucléation secondaire favorise la croissance des nanoparticules anisotropes, elle peut être

contrôlée par l'adsorption sélective des ions surfactants sur des plans cristallins spécifiques. Dans le cas du CTAB, plusieurs mécanismes ont été proposés et tous s'accordent à dire que ce dernier limite la direction de croissance des nanoparticules d'Au en s'adsorbant préférentiellement sur des faces spécifiques de la particule favorisant ainsi la croissance suivant une direction privilégié du plan cristallin pour former des nanobâtonnets ou des nanofils.

#### 2.4.6 Mécanisme de croissance des germes

Dans une solution, la nucléation des particules n'est possible que si une certaine concentration critique ou une solubilité est atteinte avant qu'il ne devienne thermodynamiquement favorable pour les germes de croître seuls. La méthode de croissance assistée de germes est une méthode très utilisée pour la synthèse des nanobâtonnets. Elle permet de séparer l'étape de nucléation de l'étape de croissance aidant ainsi à mieux contrôler la forme et la taille finale des nanoparticules. La nucléation à lieu lors de la première étape au cours de laquelle l'ajout des réactifs crée une concentration nécessaire à la formation des germes.

Si l'énergie de surface est isotrope (comme dans les liquides), la forme d'équilibre sera sphérique car la sphère possède une surface minimale pour un volume donné. Dans le cas des solides cristallins, l'énergie de surface est anisotrope, par conséquent, l'énergie de surface totale n'est pas seulement déterminée par la surface mais aussi par la nature des facettes présentes à la surface. Par conséquent, la forme finale à faible énergie est obtenue avec le cristal à facettes de plus faible énergie de surface ou en tronquant les facettes afin d'obtenir la surface d'énergie minimale pour un volume donné. Par exemple, pour les structure cristallines cubiques à faces centrées (CFC), les énergies de surfaces des facettes à faibles indices cristallographique sont donnés dans l'ordre suivant :  $\gamma(111) < \gamma(100) < \gamma(110)$ . Ceci prédit que les germes des métaux de structures CFC devraient avoir tendance à adopter une forme tétraédrique ou octaédrique délimitée par les faces (111). La troncature introduit une facette à haute énergie mais génère une forme presque sphérique réduisant ainsi la surface totale et l'énergie libre. A l'échelle nanométrique, la forme d'équilibre est un octaèdre correspondant à la disparition de la face (100) [59].

#### 2.4.7 Croissance des nanobâtonnets

La morphologie des nanobâtonnets est contrôlée par la manipulation des conditions de réduction telle que la cinétique d'adsorption du surfactant à la surface des nanobâtonnets. Dans la méthode par croissance séquentielle, les germes sont ajoutés à une solution de croissance contenant les ions métalliques et des additifs ou ligands. Les ions métalliques de la solution de croissance sont réduits à la surface des germes via une nucléation hétérogène au cours de la réaction croissance. La croissance des nanobâtonnets se produit grâce à l'apport de la quantité de réactifs nécessaire à la croissance des particules existantes (germes) tout en évitant la formation de nouveaux nucléi. Les agents réducteurs le plus souvent utilisés dans la seconde étape de synthèse des nanoparticules sont l'acide ascorbique et l'hydrazine ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ). Ces réducteurs ont l'avantage de réduire uniquement les ions précurseurs se trouvant à la surface des germes sans toutefois créer de nouveaux sites de nucléation [60] [30].

Une fois que les germes ont atteint une taille critique, les faces deviennent suffisamment grandes pour recevoir le surfactant. La vitesse de croissance des différentes faces en présence de l'agent de surface détermine la forme finale de la nanoparticule. La croissance lente des nanobâtonnets dans le sens de la largeur est la conséquence de la protection efficace de la face (110) par le CTAB. Ainsi le sort de la croissance et la morphologie finale des nanobâtonnets dépend à la fois de la concentration en ions Au et en surfactant. Cependant, puisqu'on travaille toujours en excès de surfactant, le processus de croissance des nanobâtonnets va se poursuivre jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'ions Au en solution [51].

Deux mécanismes de croissance des nanobâtonnets ont été alors proposés:

**Le premier mécanisme** implique la passivation de certaines faces du cristal par le CTAB afin de promouvoir la croissance anisotrope. Ce mécanisme conduit à la formation de particules décaédriques constituées de deux macles multiples pentagonales sur les faces Au(111) où la croissance aura lieu préférentiellement afin de former des particules allongées et éventuellement des nanobâtonnets [51] [61-62]. La bicouche de CTAB adsorbée réduit la croissance sur le long des plans Au(100) ou Au(110) et favorise la croissance aux extrémités des nanobâtonnets (figure 4). La croissance est inhibée le long des plans de l'axe longitudinal et sur l'une des extrémités du nanobâtonnet, on assiste donc à une croissance unidirectionnelle [63].



*Le second mécanisme* proposé attribue la croissance anisotrope des nanobâtonnets au fait que grâce à l'augmentation du champ électrique aux extrémités des nanobâtonnets (zone de forte courbure), le flux  $\text{Au}^{\text{I-}}$ -CTAB est plus élevé à cet endroit [64]. Avec ce mécanisme, il devient plus difficile d'expliquer la croissance des nanobâtonnets dans une seule direction puisque les deux extrémités des nanobâtonnets ont la même courbure et le renforcement du champ électrique aux deux extrémités conduiraient probablement à une croissance dans les deux directions.

Cependant ces deux mécanismes ne permettent pas d'expliquer certaines observations expérimentales puisque ces formes de particules ont également été observées sur les nanoparticules obtenues par évaporation sous vide en l'absence de surfactant et de solution [65].

Au cours de la synthèse des nanobâtonnets d'Au par croissance séquentielle, la croissance des germes est favorisée par rapport à la nucléation primaire de nouvelles nanoparticules. La rupture de la symétrie CFC se produit lors de la croissance initiale des germes. Une fois formées, ces particules croissent dans une seule direction. Lorsqu'elles sont placées dans une nouvelle solution de croissance, elles forment des nanobâtonnets en forme d'aiguilles avec des rapports d'aspects très élevés. Etant donné que la croissance des particules dans le sens de la largeur est inhibée, les nanobâtonnets ont une épaisseur uniforme déterminée par la largeur du nanobâtonnet le plus court de l'étape précédente [61].

Dans les matériaux à faible énergie de défauts d'empilements tels que l'Au et l'Ag, les macles (association orientée de deux ou plusieurs cristaux identiques reliés par une opération de groupe ponctuel de symétrie) ainsi que les défauts d'empilements se forment au cours de la croissance des cristaux. Les macles multiples sont fréquentes chez les métaux de structure CFC. En raison de la symétrie du système CFC, il n'est pas aisé d'obliger les nanoparticules des métaux nobles à acquérir des formes non sphériques car cela implique une compétition avec la tendance naturelle qu'a le système à réduire son énergie de surface par une transformation en particules sphériques. Par conséquent, les morphologies les plus souvent rencontrées sont isotropes de type particules quasi-sphériques ou particules facettées (cubique ou octaédrique) [66]. Ceci indique que l'anisotropie exhibée par les particules synthétisées par croissance séquentielle des germes en présence de CTAB est déterminée par la symétrie de réduction associée à la macle penta cyclique du réseau CFC. La formation d'une population mixte (nanobâtonnets, nanosphères, nanotriangles...) de nanoparticules de morphologie et de

taille associées peut être justifiée par la différence dans le retard d'apparition de la forme anisotrope au cours des séquences réactionnelles.

Lors de la synthèse des nanobâtonnets d'Or par croissance de germes en présence de CTAB, la morphologie résultante dépend de la nature et de la concentration des germes utilisées et de la présence du surfactant qui favorise la croissance dans des directions cristallographiques spécifiques. En dépit de cela, il est difficile d'imaginer le surfactant sur toute la longueur du cristal tout le long de la croissance. En fait, les micelles en solutions ne sont pas statiques et ont constamment tendance à se former et à se rompre. La cinétique et la présence des macles ont par conséquent un rôle important dans la formation des nucléi favorisant la croissance anisotrope.

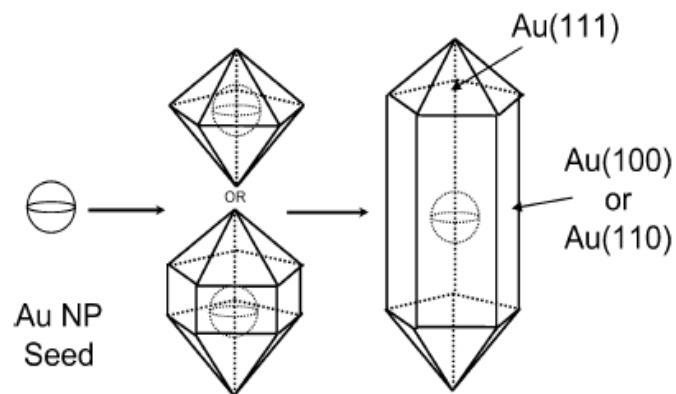


Figure 22: mécanisme de formation (croissance) des nanobâtonnets [67]

Bien que les germes utilisés pour la croissance des nanobâtonnets aient un diamètre très faible (2-3nm), ils n'ont pas pour autant une structure simple. Deux types de germes sont généralement utilisés pour la croissance des nanobâtonnets. Nous les appellerons Germes@CTAB et Germes@Citrate obtenus par réduction d' $\text{HAuCl}_4$  par le  $\text{NABH}_4$  en présence respectivement de CTAB et de citrate. Les Germes@CTAB ont une très faible taille (1.5nm) et sont majoritairement monocristallins avec des faces bien définies tandis que les Germes@citrate sont plus larges (2-3nm) [68].

Il a été établi au cours de ces deux dernières années que la structure des germes joue un rôle important dans la morphologie du produit final. Ainsi de nombreuses études sur les particules métalliques de faibles tailles ( $\leq 5\text{nm}$ ) ont démontrées que de légères perturbations même à température ambiante étaient suffisantes pour introduire des fluctuations au sein de la

nanoparticule. De plus, la vitesse de ces fluctuations augmente avec la réduction de la taille des nanoparticules. Il est par conséquent presque impossible de contrôler efficacement la forme des nanoparticules de très faibles tailles.

En se basant sur les différents travaux existants sur les métaux nobles, il est clair qu'il n'existe pas un mécanisme général responsable de la formation des nanostructures anisotropes. Le rôle de chacun des paramètres dans la formation de ces cristaux n'est pas complètement compris et il a été proposé que la forme finale des nanoparticules dépende de différents facteurs opérant en synergie. Le point commun dans de nombreux rapports met en évidence le rôle important des surfactants comme agents permettant d'assurer la croissance anisotrope. Toutefois, d'importantes considérations en ce qui concerne la cinétique de nucléation ainsi que la présence des macles favorisant la formation de structures anisotropes devraient aussi être prises en considération. Les stratégies permettant de contrôler la cinétique de formation des nucléi devrait fournir un meilleur moyen de production de nanoparticules anisotropes puisque les macles sont formées pendant la nucléation des nanoparticules colloïdales des métaux nobles.

La production de manière contrôlée de nanoparticules anisotropes telles que les nanobâtonnets reste une tâche difficile et les nombreuses techniques mises au point permettent d'obtenir des solutions de nanoparticules de différentes morphologies. Cependant, le mécanisme de croissance devrait également prendre en considération la cinétique de nucléation et pas seulement les restrictions thermodynamique et physique imposées par le surfactant.

## 5. Partie expérimentale: Elaboration des nanoparticules d'or

Au cours de nos travaux de recherches, nous avons préparé des nanoparticules d'or de formes sphériques par différentes méthodes de synthèses en cherchant à contrôler la dispersion en tailles. Ces particules ont été obtenues par réduction du H<sub>2</sub>AuCl par différents agents réducteurs. Comme nous le verrons dans les prochains chapitres, le choix de ces agents réducteurs est essentiellement basé sur les applications visées pour ces nanoparticules.

### *4.5. Elaboration des nanoparticules sphériques*

#### *4.5.1. Synthèse des particules sphériques stabilisées par le citrate de sodium (Au@Na<sub>3</sub>Ci)*

##### **a) Méthode de Turkevich**

Mise au point en 1951 [69], c'est une méthode assez simple permettant d'obtenir des colloïdes sphériques d'Or par réduction *in situ* de sels d'or en solution aqueuse par le citrate de sodium à une température de 100°C (figure 24).

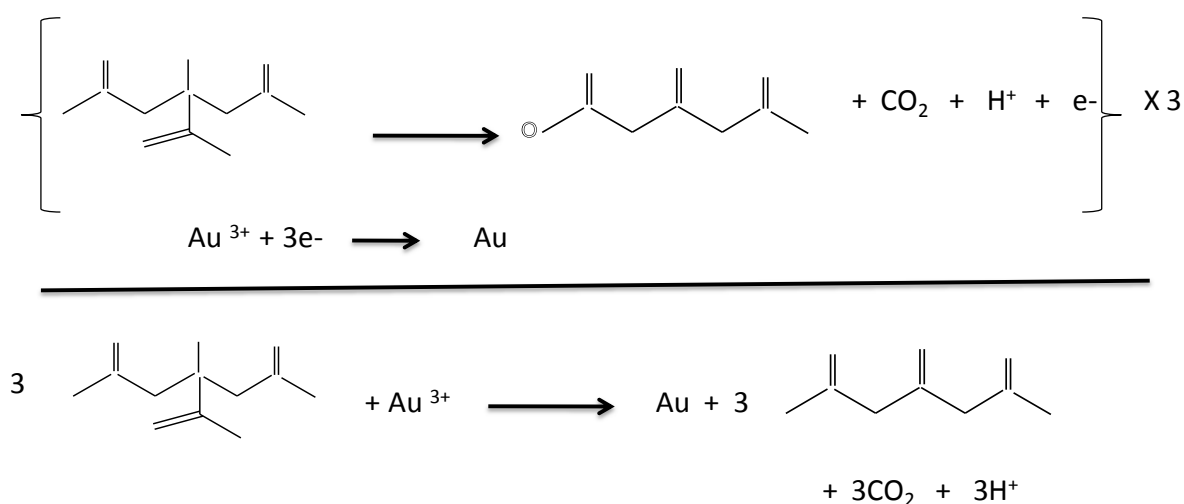


Figure 23: mécanisme réactionnels de la réduction du sel d'Or par le citrate

La figure 23 représente le mécanisme réactionnelle de réduction du sel d'Au par le citrate. D'après ce mécanisme, on constate qu'il faut 3 moles de citrate pour réduire une mole d'ions  $\text{Au}^{3+}$  en  $\text{Au}^0$ . Ainsi, la réduction du sel d'Au en or métallique n'est possible que si l'on est en présence d'un excès d'agent réducteur. Ceci correspond à un ratio molaire de 1/3 entre le citrate de sodium et l'Au.

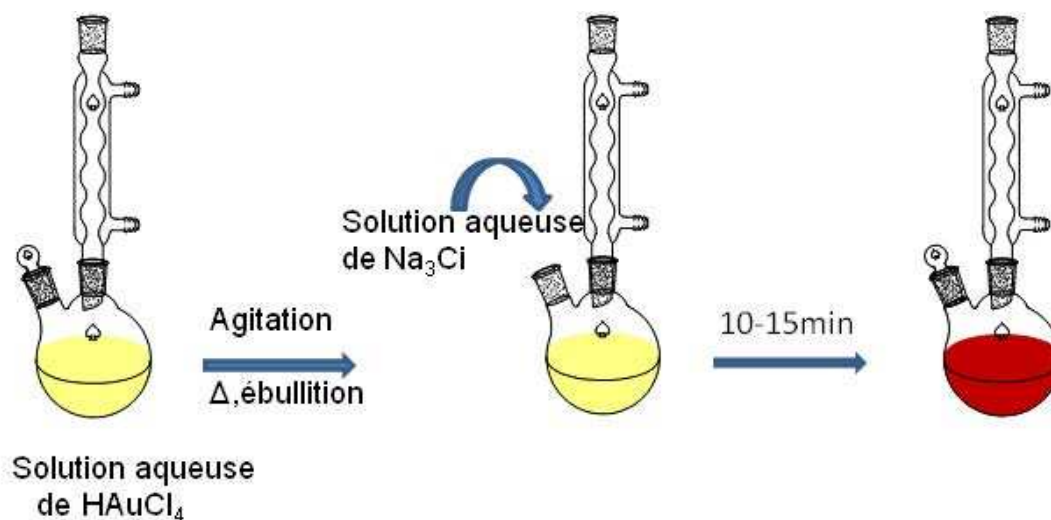


Figure 24: schéma expérimental de la synthèse des nanoparticules d'Au par la méthode de Turkevich

Cette méthode de synthèse reste une des plus utilisées car elle permet d'obtenir des particules sphériques de différentes tailles en modifiant le rapport  $[\text{HAuCl}_4]/[\text{Citrate}]$ . Le citrate de sodium joue ici un double rôle : il permet d'une part de réduire les ions  $\text{Au}^{3+}$  en  $\text{Au}^0$  et d'autre part de stabiliser les nanoparticules en s'adsorbant à leur surface. Cette réaction bien que très répandue reste complexe dans la mesure où de nombreux paramètres peuvent modifier de façon considérable son déroulement.

➤ Influence de la variation de la quantité de citrate utilisée

Sur les spectres UV-Visible de la figure 25, on observe qu'en augmentant la quantité de citrate utilisé, on réduit de façon considérable la taille des nanoparticules formées. Ceci se traduit par déplacement vers le rouge de la bande de résonance plasmon. A partir des différentes quantités de citrate utilisées, on peut facilement calculer les rapports molaires entre le citrate et l'Au. Les valeurs de ces différents rapports utilisés ainsi que les positions des longueurs d'onde d'extinction des résonances plasmons des différentes solutions correspondantes obtenues sont regroupées dans le tableau 1.

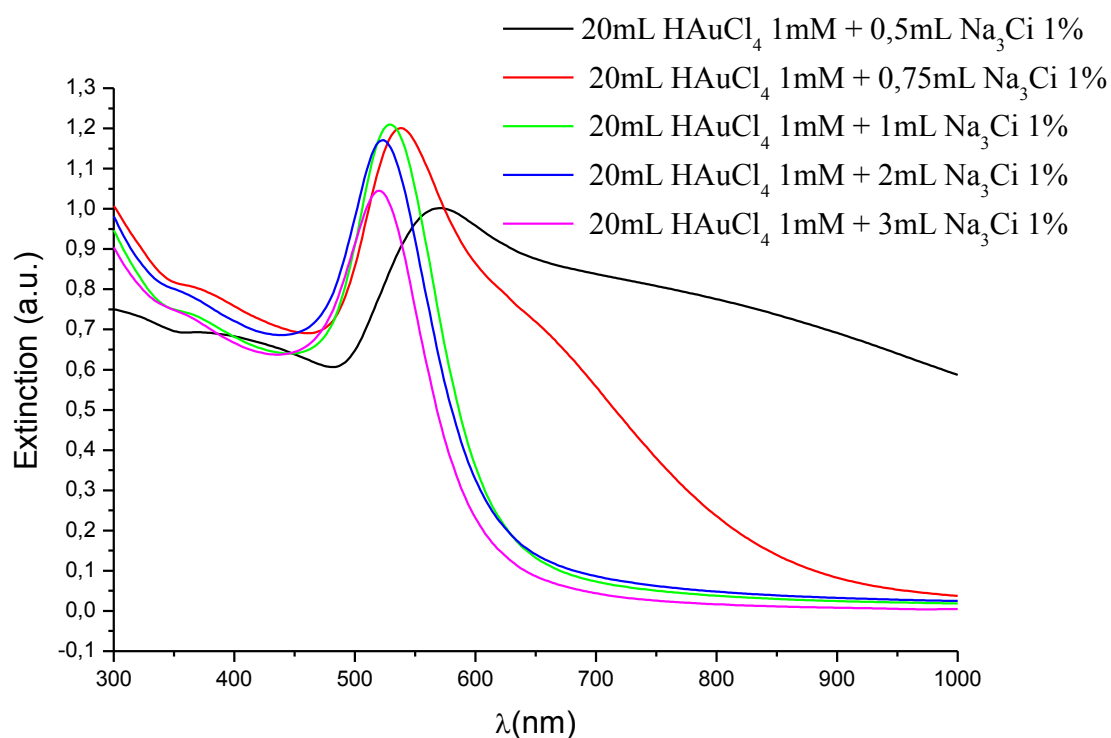


Figure 25: Spectres d'extinction des solutions de nanoparticules d'Or obtenues en faisant varier la quantité de citrate utilisée.

Volume citrate 1% utilisé (mL)	0,5	0,75	1	2	3
Volume H <sub>AuCl</sub> <sub>4</sub> (1mM) utilisé (mL)	20	20	20	20	20
$N_{\text{citrate}}/n_{\text{HAuCl}_4}$	0,085	0,13	0,17	0,34	0,54
bande d'absorption sur le spectre UV-Vis	<b>570 nm</b>	<b>537 nm</b>	<b>528 nm</b>	<b>522 nm</b>	<b>520 nm</b>

Tableau 2: valeurs des ratios molaires utilisés et longueur d'onde d'absorption des nanoparticules obtenues

On constate également que pour les rapports dont les valeurs sont  $<$  à 0,17 c'est-à-dire pour de faibles quantités de citrate, on observe un élargissement de la bande plasmon. Ceci

étant principalement du à l'agrégation des nanoparticules conséquence du manque de citrate permettant à la fois de réduire le sel d'or et de stabiliser les particules déjà formées. Par contre pour des rapports  $\geq 0,17$ , on assiste à une augmentation de l'intensité d'absorption du à une augmentation de la quantité de nanoparticules formées. De plus, les bandes d'absorption des solutions sont beaucoup plus fines traduisant ainsi une plus faible dispersité en taille

➤ Influence de la concentration en sel d'or

Au début de l'expérience, tout l'or est sous forme d'ions  $\text{Au}^{3+}$ . La réduction de ces ions en  $\text{Au}^0$  permet de former des germes de nanoparticules. Ainsi, la concentration en ions  $\text{Au}^{3+}$  diminue très fortement pendant la réaction ce qui se traduit par un grossissement des particules. Ainsi, plus la taille des particules augmente, moins il y a d'ions en solution et donc plus la vitesse de croissance diminue jusqu'à atteindre le palier de réduction totale. Le changement de couleur de la solution est rapide au cours de cette synthèse et confirme l'hypothèse d'une cinétique de réaction très rapide. Les cinétiques de réaction (décomposition du sel d'or et croissance des nanoparticules d'or) dépendent fortement non seulement de la température mais aussi des concentrations en ions d'or et en citrate. Ainsi, la cinétique de réaction est plus rapide lorsque la température et la concentration en sel d'or sont importantes.

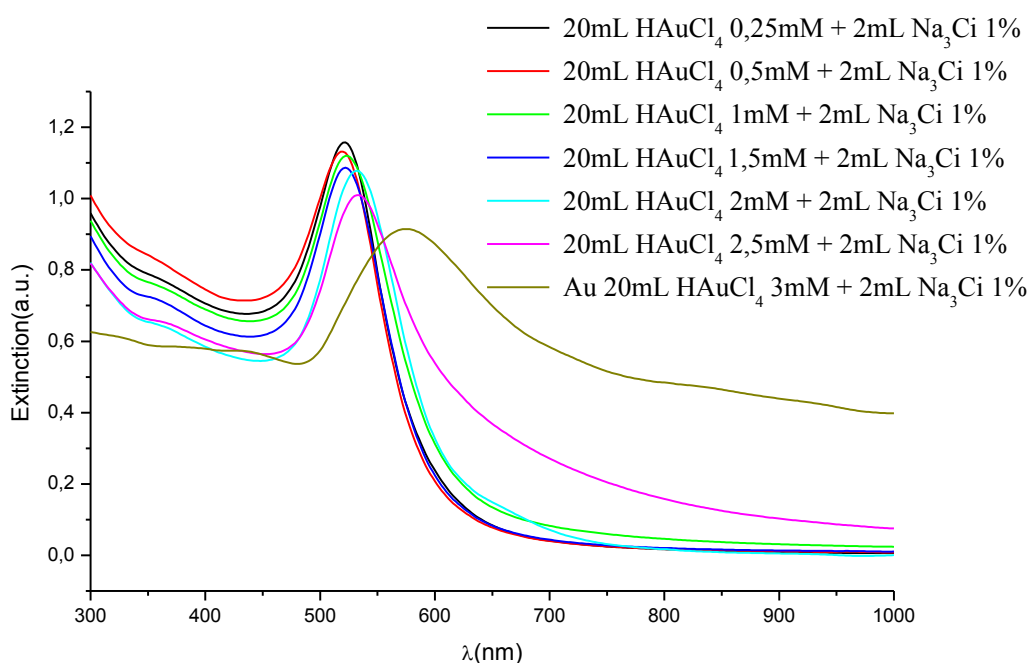


Figure 26: Spectres d'extinction des solutions de nanoparticules obtenues en faisant varier la concentration en  $\text{HAuCl}_4$  utilisée.

La taille des nanoparticules et la longueur d'onde d'absorption maximale (bande plasmon) augmentent très faiblement avec la concentration d'or (figures 26 et 27). La résistance à l'agrégation semble évoluer de la même façon que la taille des particules (figure 26). On peut en effet penser que plus les nanoparticules sont petites, plus la résistance à l'agrégation est importante. Ceci peut s'expliquer par le fait que les nanoparticules de grandes tailles à cause de leurs poids auront tendance à sédimenter plus facilement.

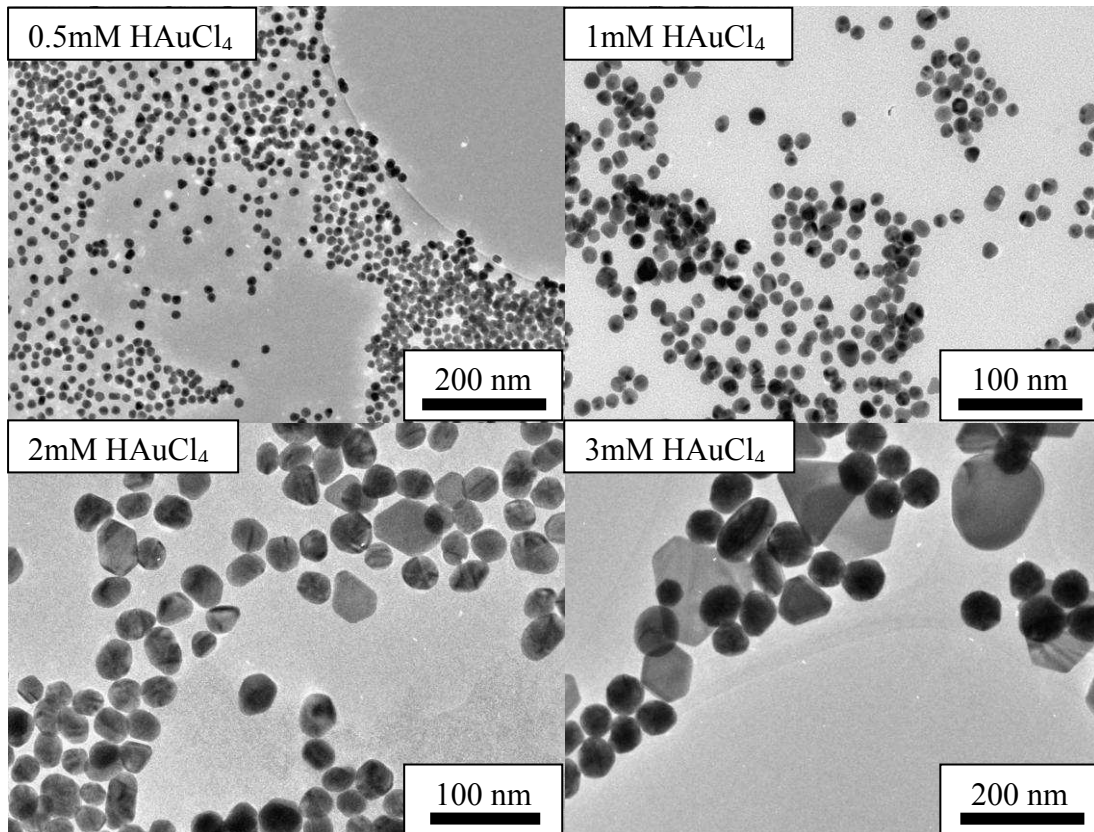


Figure 27: Image MET des nanoparticules obtenues à différentes concentrations d' $\text{HAuCl}_4$ .

Lors de la synthèse des nanoparticules d'Or par la méthode de Turkevich, la formation des nanoparticules d'Or sphériques est uniforme et se traduit par une coloration rouge de la solution observée 10 minutes environ après l'addition de la solution aqueuse de citrate de sodium à la solution bouillante d' $\text{HAuCl}_4$ . La taille et la forme des particules sont gouvernées par le rapport entre la concentration de citrate et la concentration en sel d'or. On note que l'utilisation d'une solution concentrée de citrate de sodium entraîne la formation et la stabilisation des particules de petites tailles tandis qu'en présence d'une faible concentration



de citrate, le recouvrement total des particules par les ions citrate est incomplet, ce qui induit que les particules auront donc tendance à s'agréger pour former des particules plus grosses.

## b) Méthode de Frens

A la différence de la méthode de Turkevich, la méthode de Frens [70] s'effectue en deux étapes suivant le protocole expérimental représenté par les figures 28 et 29. Pendant la première étape, on obtient des particules d'or sphériques de tailles comprises entre 15 et 20nm de diamètre (figure 28). Ces dernières sont utilisées comme germes lors de la deuxième étape afin d'obtenir des particules sphériques de tailles plus importantes (figure 29).

### Etape 1: Synthèse nanoparticules sphériques : germes Au ( $\text{\O} \sim 15\text{-}20\text{nm}$ )

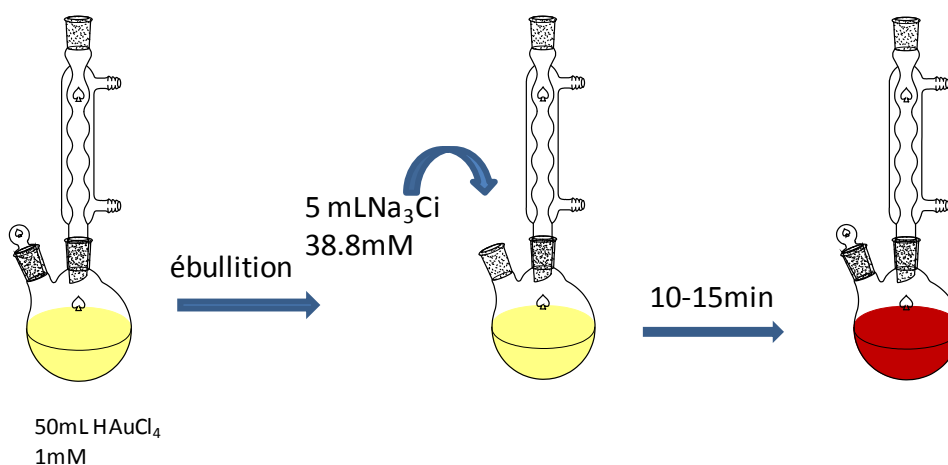


Figure 28: schéma expérimental de la synthèse des nanoparticules d'or de 15nm de diamètre

### Etape 2: Synthèse nanoparticules sphériques de tailles plus importantes.

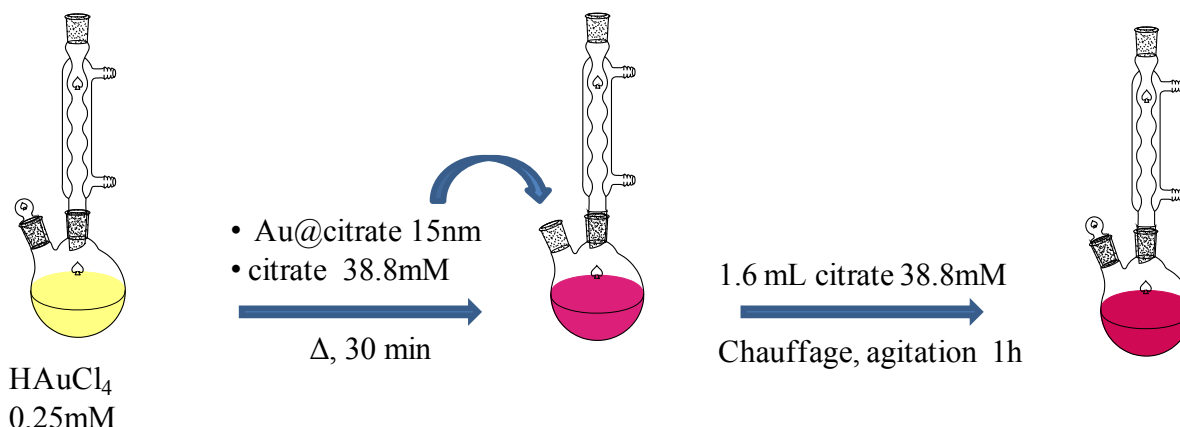


Figure 29: schéma expérimental de la synthèse des nanoparticules d'or de tailles supérieures à 15nm.

➤ Influence de la quantité d' $\text{HAuCl}_4$

Dans cette expérience, on maintient constant les quantités de germes (0,17mL) et de citrate de sodium (0,13mL) utilisées mais on fait varier celle du sel d'or. Comme nous le montre la figure 30, en augmentant la quantité de sels d'or utilisée, on constate que la bande plasmon se déplace vers les grandes longueurs d'ondes traduisant une augmentation de la taille des nanoparticules. On observe également un élargissement de la bande plasmon des spectres d'absorption résultant de la présence de nanoparticules de tailles polydisperses.

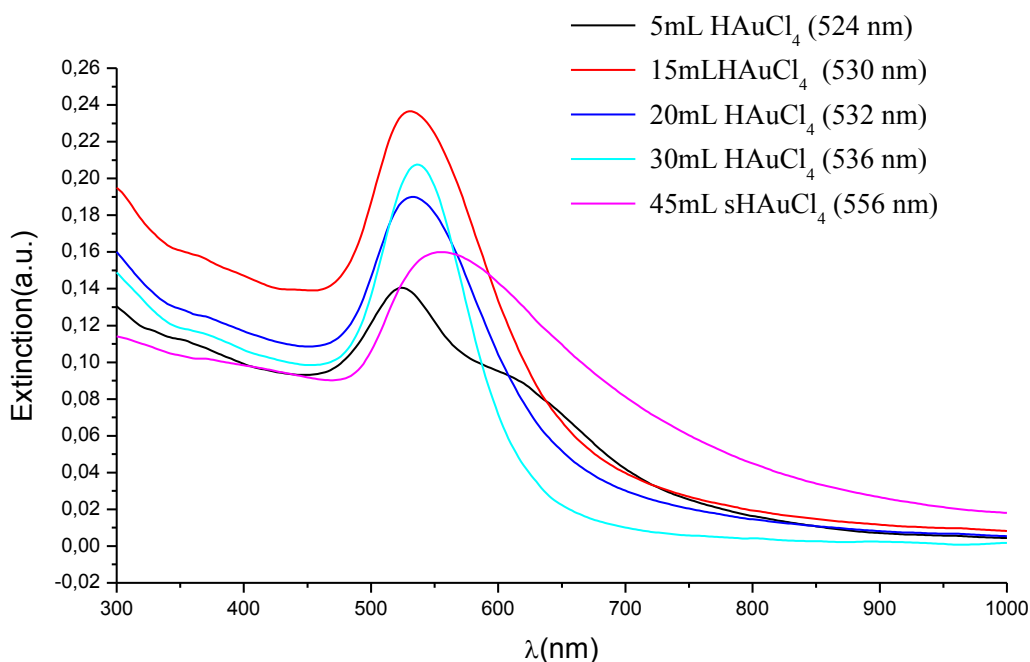


Figure 30: spectres d'extinction des nanoparticules d'or obtenues en faisant varier la quantité d' $\text{HAuCl}_4$  utilisé par la méthode de Frens

➤ Influence de la quantité de germes.

De même, des nanoparticules de différentes tailles peuvent aussi être obtenues en jouant sur la quantité de germes utilisée. Pour cela, on garde constante la quantité de sels d'or utilisée (30mL) et de citrate utilisée (0,13mL) et on fait varier la quantité de germes. La figure 31 nous montre que la diminution de la quantité de germe conduit à une augmentation de la taille des nanoparticules accompagnées d'un élargissement de la bande plasmon du spectre d'absorption pour les mêmes conclusions que précédemment.

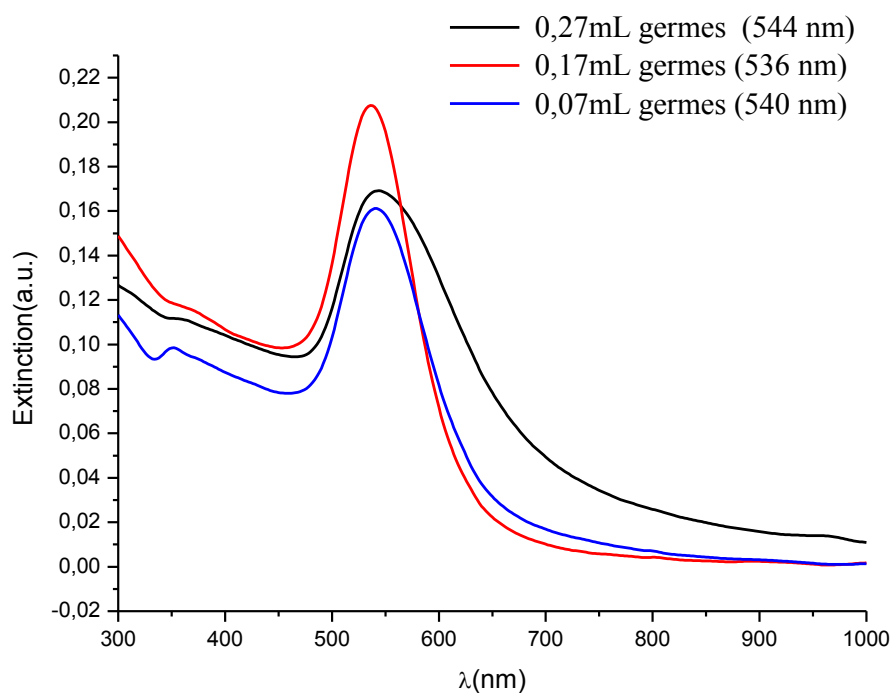


Figure 31: Spectres d'extinction des solutions de nanoparticules d'Or obtenues en faisant varier la quantité de germes utilisée par la méthode de Frens

Grâce aux méthodes de Turkevich et de Frens, on obtient facilement des particules dont le diamètre est compris entre 10 et 100nm. Néanmoins, il est important de noter qu'à partir de 30nm de diamètre, on observe une déformation des particules conduisant à une polydispersité en formes plus importante. A faible concentration de sel d'Or, l'évolution de la bande plasmon suit une courbe indépendante de la concentration en Or. Celle-ci est déterminée en réalité par le rapport de concentration entre l'Or et le citrate. Par contre, l'augmentation de la concentration en Or conduit à une augmentation notable de la taille des particules résultant de la déstabilisation des particules de petites tailles. Nous devons également dire que la reproductibilité des résultats n'est pas toujours parfaite entraînant quelquefois une variation sensible de tailles d'une synthèse à une autre. De plus, les particules obtenues à partir des solutions concentrées de sels d'Or ne sont pas très stables car un important précipité peut être observé en solution au bout de quelques jours. Selon Frens [70], on peut expliquer ce phénomène par le taux de nucléation qui, s'il est élevé, conduit à un grand nombre de particules formées et donc à une taille moyenne des particules inférieure à celle des particules obtenues dans le cas d'un faible taux de nucléation.

#### 4.5.2. Synthèse de nanoparticules d'Or sphériques stabilisées par le CTAB (Au@CTAB)

Au cours de nos travaux de recherches, nous avons utilisé deux méthodes de synthèse pour fabriquer des nanoparticules sphériques d'or stabilisées par du CTAB. Il s'agit de:

##### a) La méthode développée par Wu *et al* [71].

Elle est basée sur la transformation de nanoparticules en forme d'étoiles en particules sphériques obtenues par réduction chimique du sel d'Or par l'acide ascorbique en présence d'une certaine quantité de NaOH suivant le schéma de la figure 32.

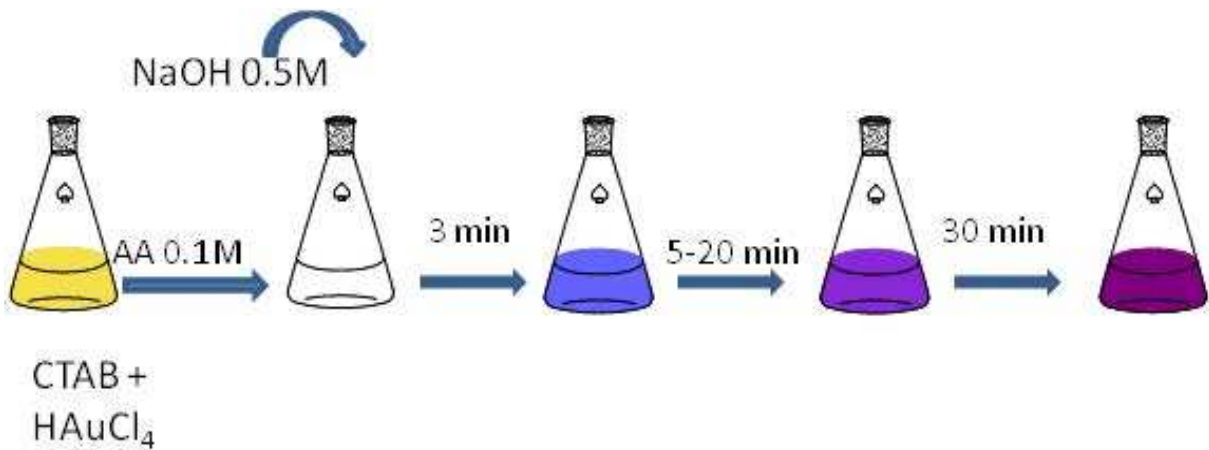


Figure 32: schéma expérimental de la synthèse de nanoparticules Au@CTAB.

Dans cette synthèse, la soude a pour but de transformer l'acide ascorbique en ascorbate capable de réduire plus rapidement le sel d'or. La vitesse de réaction est fonction de la quantité de soude utilisée lors de la synthèse. Ainsi, en présence d'une grande quantité de NaOH, la transformation en particules sphériques est rapide. Comme on peut le voir sur la figure 33, en présence de 120 $\mu$ L de NaOH 0,5 M cette transformation se déroule sur deux jours. Le tableau 2 résume les différentes positions des bandes plasmons au cours de la transformation des nanoparticules obtenues avec différentes quantités de NaOH.

Quantité de NaOH 0.5M utilisée (μL)	Position du premier pic (nm)			Position du second pic (nm)		
	1Heure	2 Jours	4Jours	1Heure	2 Jours	4 Jours
30	548	548	548	696	713	
60	532	527	527	670		
120	527	525	525			

Tableau 3: tableau récapitulatif des positions des bandes d'absorption plasmon obtenues sous différentes conditions expérimentales en fonction du temps

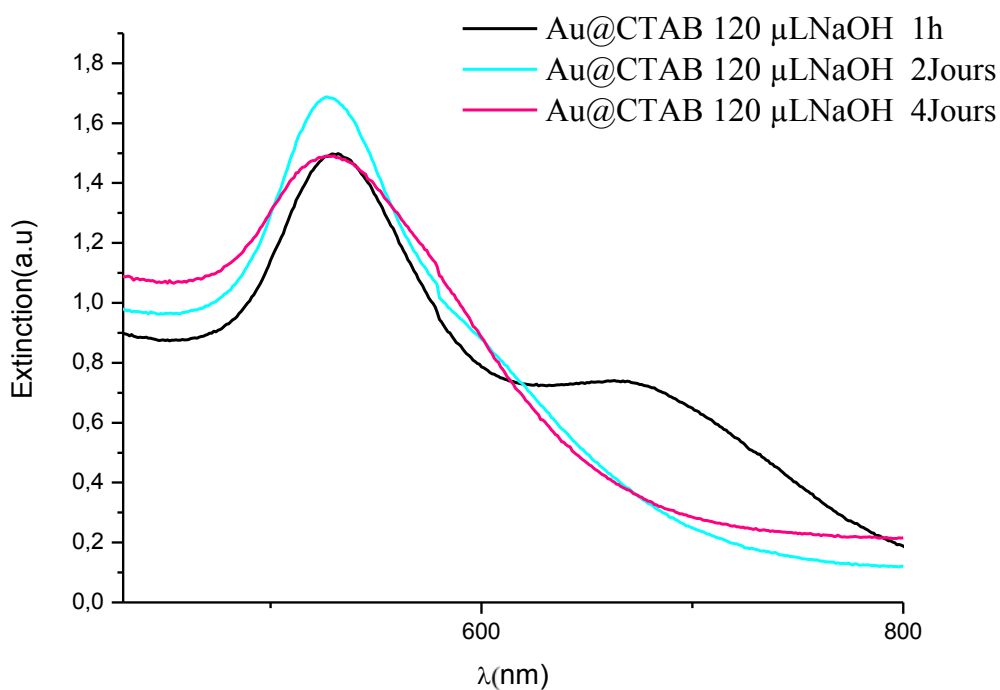


Figure 33: spectre d'extinction montrant l'évolution au fil du temps d'une solution de nanoparticules d'or.

### b) La méthode développée par Gole *et al* [57]

Elle consiste à faire croître des germes d'or en trois étapes représentées sur la figure 34 et dont le principe est le suivant:

- des germes d' Au sont produits dans un premier temps en ajoutant sous agitation 0,60 ml de  $\text{NaBH}_4$  (0,10 M) à une solution constituée de 10 mL de solution aqueuse d'  $\text{HAuCl}_4$  ( $2,5 \times 10^{-4}$  M) et de CTAB (0,08 M). Le mélange ainsi obtenu est conservé à température ambiante durant 2 ou 3 heures avant d'être utilisé. Les particules ainsi obtenues ont une taille de 5nm.
- 2 mL de colloïdes d' Au (~5 nm de diamètre) utilisées comme germes pour la synthèse des nanoparticules d' Au (~8 nm de diamètre) sont ajoutés à 20 mL d' une solution contenant de l'  $\text{HAuCl}_4$  ( $2,5 \times 10^{-4}$  M), du CTAB (0,08 M) et 0.1 mL d' acide ascorbique (0,1 M). Le tout est maintenu sous forte agitation pendant 3 minutes.
- Les nanoparticules ainsi obtenues servent à leurs tours de germes pour la synthèse de nanoparticules d' Au de diamètres plus élevés, typiquement 20nm. 10 mL de ces nanoparticules sont ensuite ajoutées à 100 mL d' une solution contenant de l'  $\text{HAuCl}_4$  ( $2,5 \times 10^{-4}$  M), du CTAB (0,08 M) et 0.5 mL d' acide ascorbique (0,1 M). Le tout est maintenu sous forte agitation pendant 3 minutes et conservé en l' état à température ambiante.

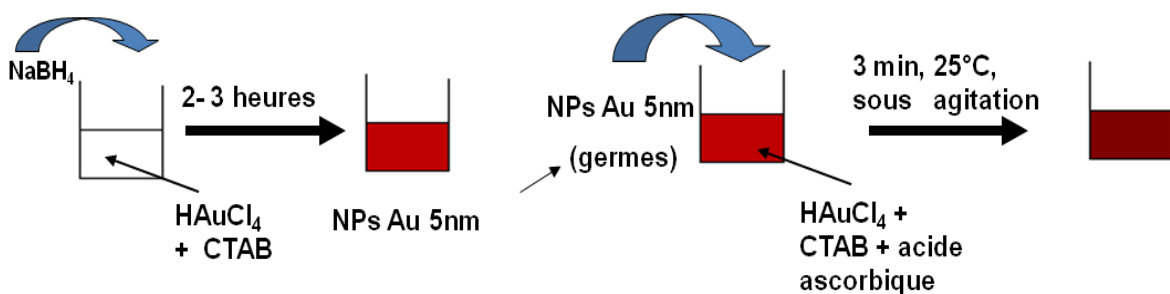


Figure 34: Schéma expérimental de la synthèse des nanoparticules Au@CTAB (méthode de Gole et al)

Comme on peut le voir sur la figure 35, cette méthode permet d'obtenir des nanoparticules sphériques d' Au monodisperses en forme et en taille.

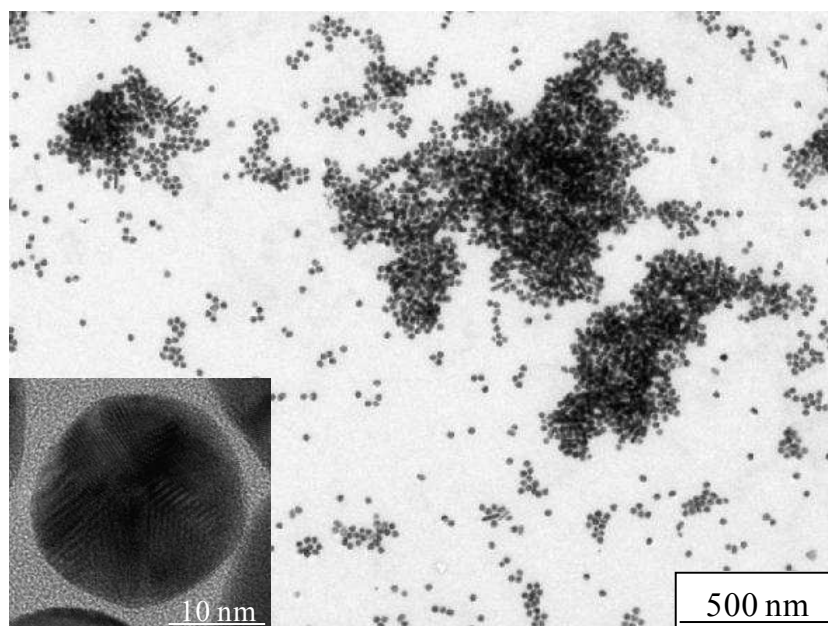


Figure 35: image MET des nanoparticules obtenues

#### 4.5.3. Synthèse de nanoparticules sphériques stabilisées par l'acide mercaptosuccinique (Au@MSA)

Les nanoparticules Au@MSA sont obtenues par réduction du sel d'or par l'acide mercaptosuccinique (figure 37). On utilise ici le sel dissodique du MSA obtenu par déprotonation du MSA par le NaOH suivant la réaction :

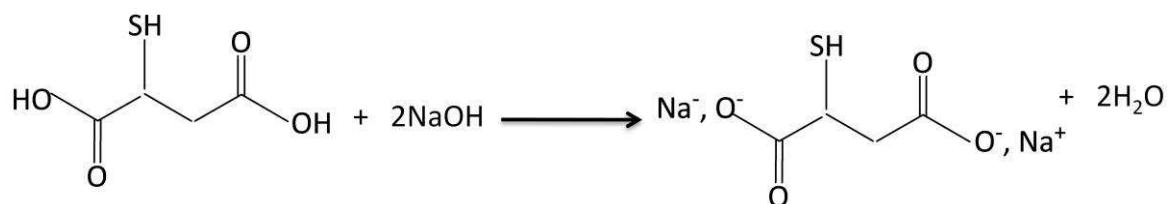


Figure 36: Mécanisme réactionnel de déprotonation de l'acide Mercaptosuccinique par le NaOH

L'utilisation du sel dissodique de l'acide mercaptosuccinique va favoriser la formation des nanoparticules d'Or tout en maintenant la répulsion électrostatique entre les particules. Les particules ainsi obtenues sont stables, la stabilité étant assurée ici par les charges négatives du sel dissodique.

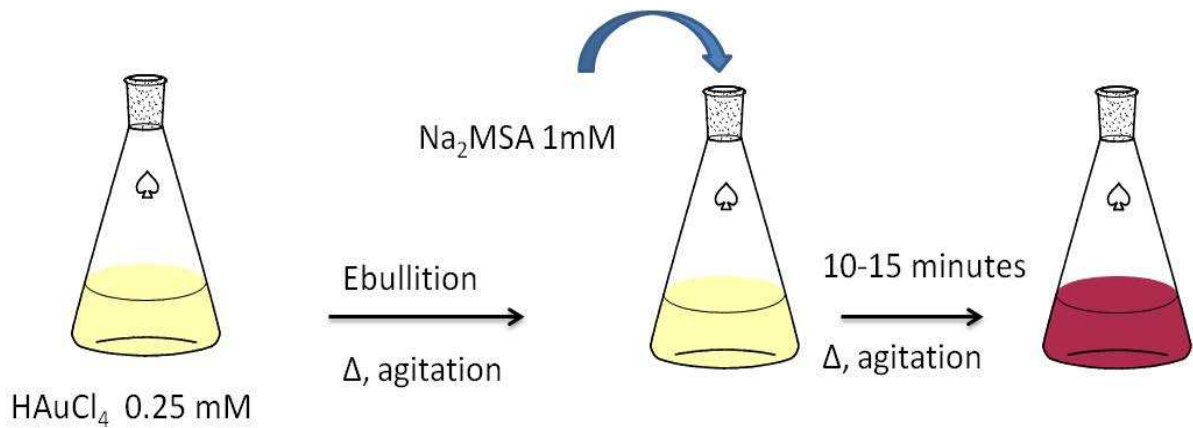


Figure 37: Schéma expérimental de la synthèse des nanoparticules Au@MSA

Bien que cette méthode est facile à mettre en place et permet d'obtenir des nanoparticules d'Or stables et chargées négativement, il est important de noter que les particules obtenues sont très polydisperses en tailles et formes. De plus, en microscopie électronique en transmission à haute résolution, on observe dans certains cas, une couronne de très petites particules entourant de plus grandes (figure 38). Ceci sera confirmé plus loin dans ce manuscrit lors de la fonctionnalisation de ces nanoparticules d'Au@MSA par de la silice et par du dioxyde de titane.

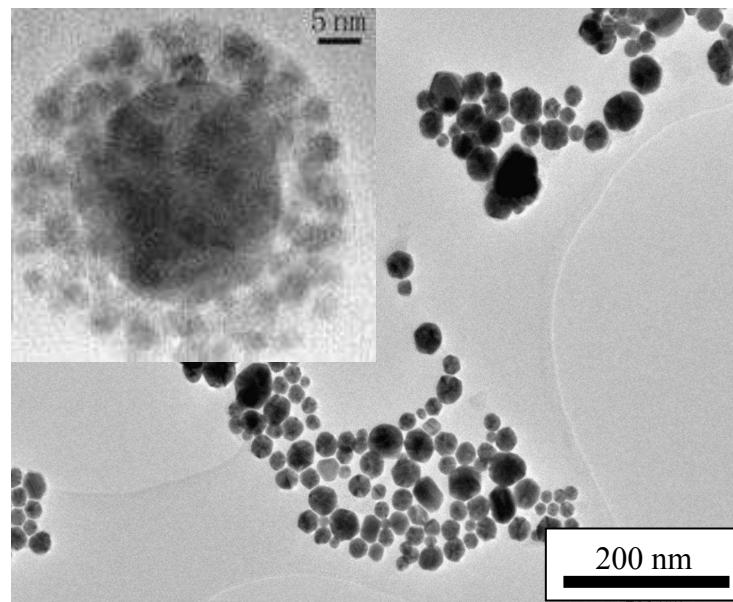


Figure 38: Image MET des nanoparticules Au@MSA obtenues par réduction du sel d'or par le MSA.



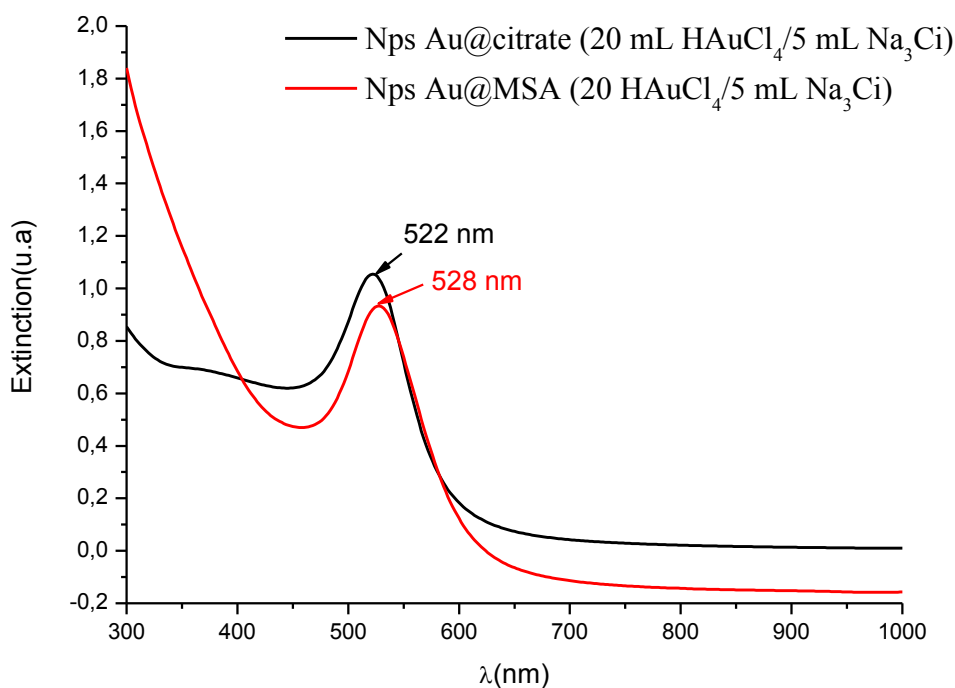


Figure 39: Spectres d'extinction des nanoparticules Au@MSA et Au@Citrate

#### 4.5.4. Synthèse de nanoparticules stabilisées par le polyvinylalcool (Au@PVA)

Les particules Au@PVA sont obtenues par simple chauffage d'une solution aqueuse de sel d'or en présence d'un mélange constitué de PVA + NaOH. La formation de particules se traduit par le changement progressif de la couleur de la solution (jaune clair au rouge). La formation des nanoparticules est complète au bout de 15min. Après 15 min, aucun autre changement n'est observé au niveau de la coloration de la solution. Nous avons constaté que la réduction du sel d'Or par le PVA n'est possible qu'en présence de NaOH. Ainsi, comme on peut le voir sur la figure 40, en faisant varier le rapport PVA/NaOH, on observe que la quantité de PVA utilisée joue un rôle non négligeable sur la taille des particules obtenues. Plus on aura de PVA et plus les particules ainsi formées auront une faible taille ce qui nous amène à penser que la taille des particules obtenues par cette méthode diminue quand le rapport PVA/NaOH augmente.

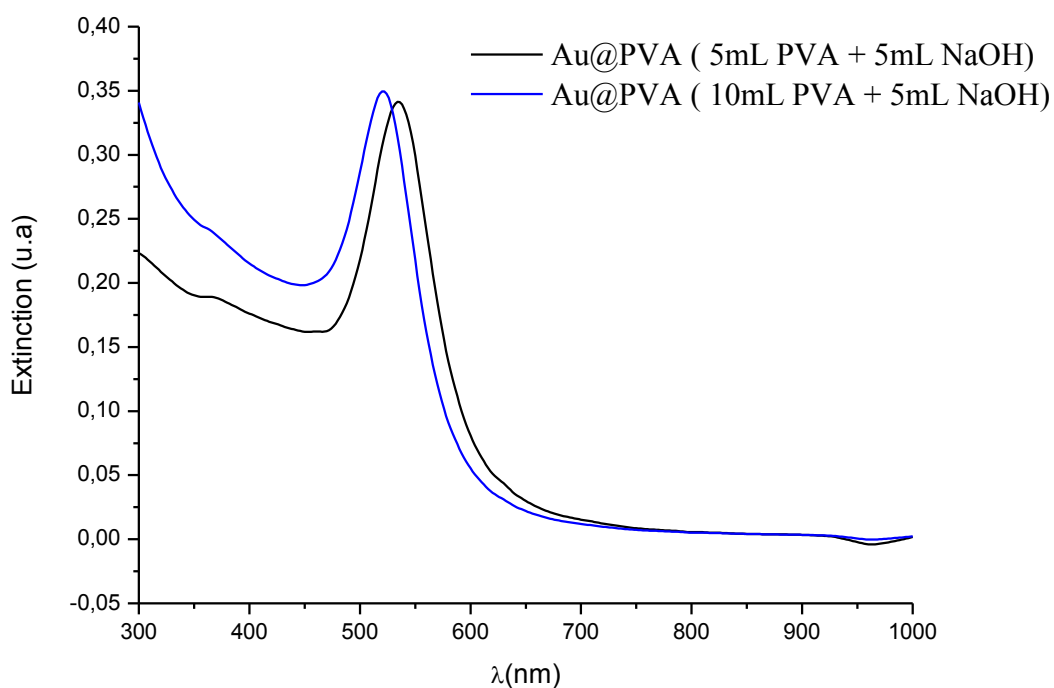


Figure 40: Spectres d'extinction des nanoparticules d'Au@PVA obtenues avec différentes quantités de PVA.

A température ambiante, le PVA est un réducteur faible de sel d'Au. Cependant, il est capable de réduire plus rapidement ce dernier à des températures plus élevées. Cette réaction se traduit par une déstabilisation du complexe à 50-60°C entraînant la transformation d'ions  $\text{Au}^{3+}$  en Au suivant le mécanisme représenté par la figure 41.

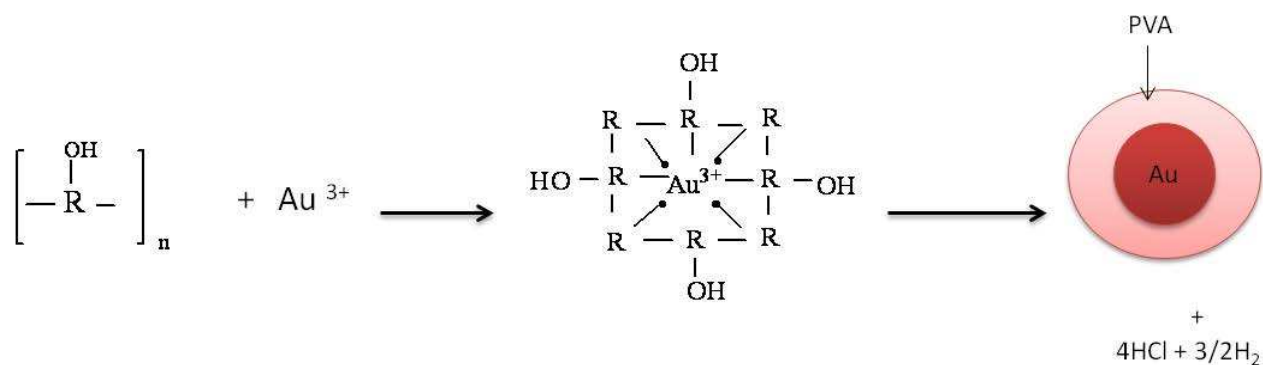


Figure 41: Mécanisme de formation des nanoparticules Au@PVA

#### 4.5.5. Synthèse des nanoparticules stabilisées par l'oleylamine

En se basant sur la méthode développée par Yu Han *et al* [72], nous avons synthétisé des particules Au@oleylamine. Celles-ci sont obtenues par addition sous agitation de l'oleylamine à une solution aqueuse de sel d'au maintenue à 80°C dans un bain marie (figure 42). Au bout de deux heures, la solution ainsi obtenue est placée à l'intérieur d'un évaporateur rotatif afin d'éliminer l'excès d'eau. Le solide obtenu est par la suite lavé par un mélange 50/50 d'éthanol et de cyclohexane (afin d'éliminer l'excès d'oleylamine) puis redispersé dans du cyclohexane.

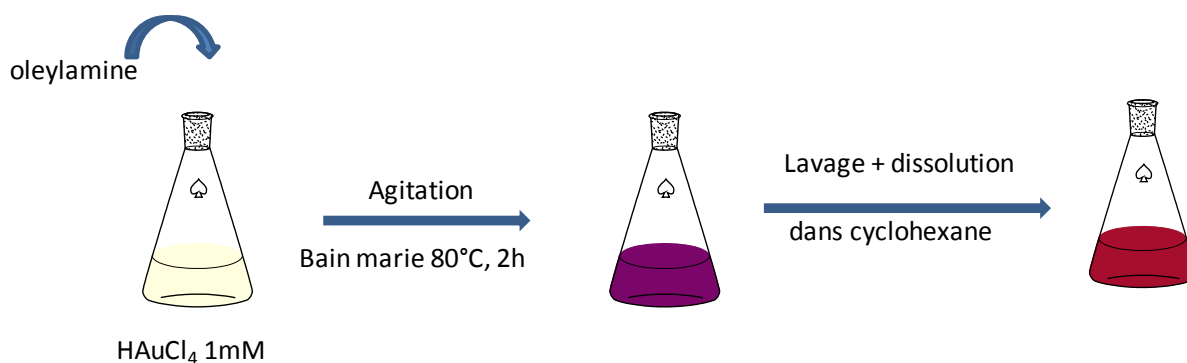


Figure 42: Schéma expérimental de la synthèse des nanoparticules Au@oleylamine.

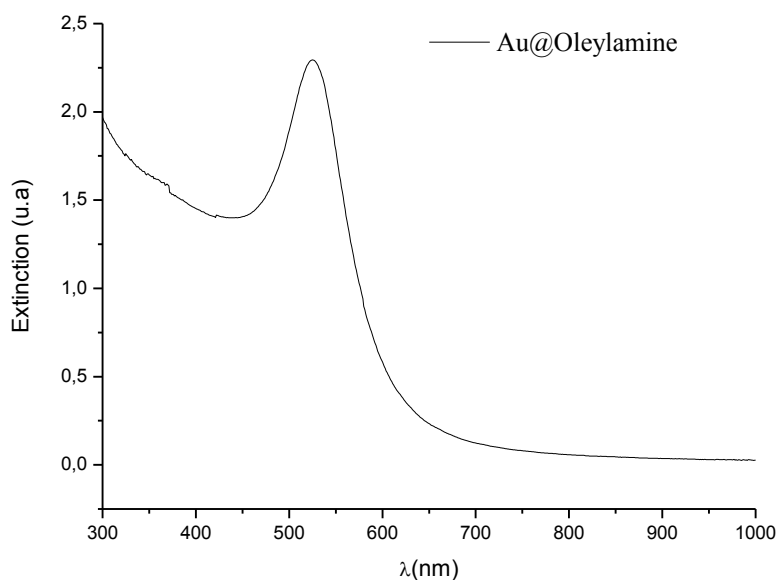
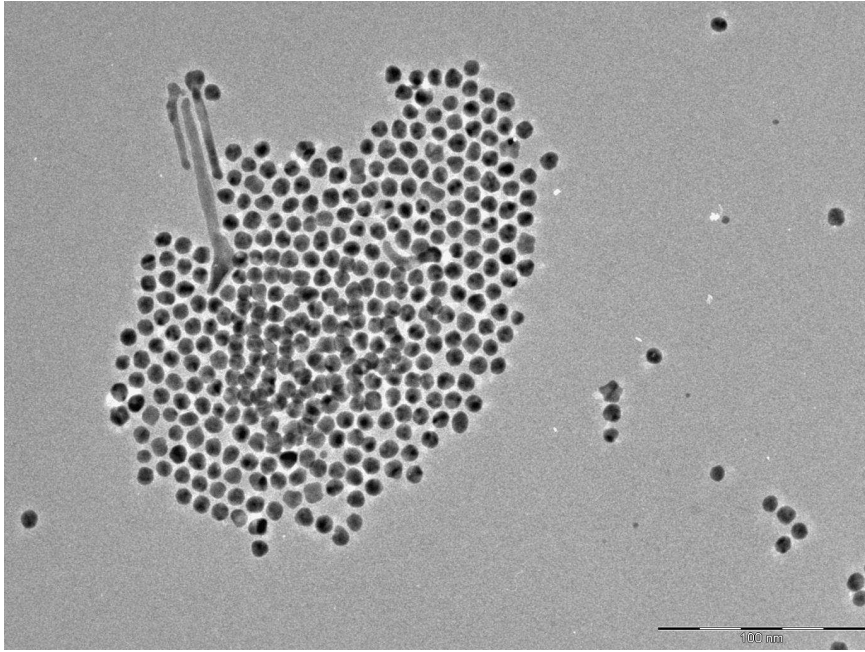


Figure 43: spectre d'extinction des la solution de nanoparticules Au@oleylamine



*Figure 44: Image MET des nanoparticules Au@Oleylamine obtenues*

Comme nous le montre les figures 43 et 44, on peut affirmer qu'il est également possible d'obtenir par cette méthode des nanoparticules de différentes tailles en faisant varier les paramètres de synthèse tels que les quantités de sel d'or et d'oleylamine utilisées. L'avantage de cette synthèse provient du fait que les nanoparticules ainsi obtenues peuvent être utilisées lors de manipulations s'effectuant dans des solvants organiques ce qui n'est pas toujours le cas pour les particules dont les synthèses ont été décrites précédemment.

## 4.6. Elaboration des Nanobâtonnets d'Au

### 5.2.1 Préparation des germes.

La plupart du temps et quelque soit la méthode utilisée pour effectuer la croissance des nanobâtonnets, on effectue dans une première étape la préparation des germes. Les germes sont obtenues en réduisant le sel d'Au par le NaBH<sub>4</sub> suivant l'équation :

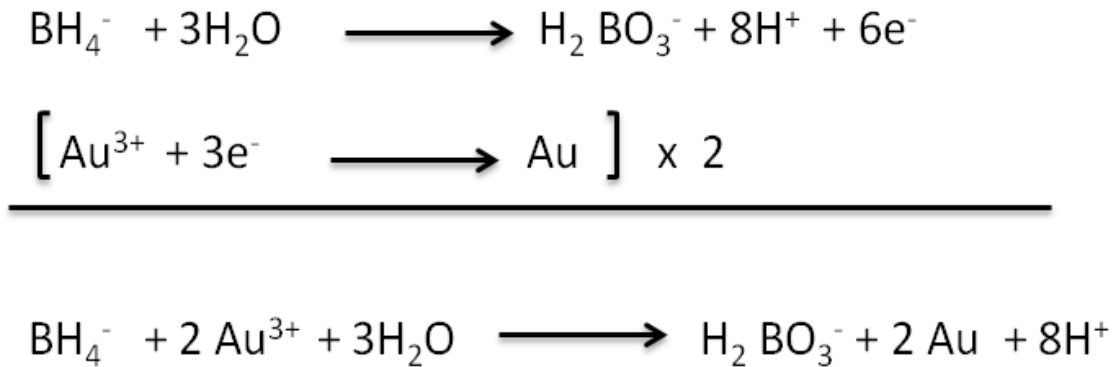


Figure 45: Mécanisme de réduction du sel d'Au par le NaBH<sub>4</sub>

Cette réduction peut se faire ou non en présence d'un agent stabilisant. Comme agents stabilisants, nous utiliserons le citrate de sodium dihydraté et le bromure d'héxadecyltriméthylammonium (CTAB). Dès l'addition du NaBH<sub>4</sub>, on observe un changement de coloration évoluant du jaune à l'orange ou marron selon qu'on soit en présence de Citrate ou de CTAB. Ce changement de coloration marque ainsi la réduction des ions Au (III) en espèces métalliques Au (0).

### 5.2.2 Préparation des nanobâtonnets par la méthode de Murphy et al.

Pour l'obtention des nanobâtonnets, nous avons exploité dans un premier temps la méthode développée par Murphy *et al* [44]. Cette méthode est basée sur une croissance séquentielle de nanoparticules en trois étapes. Les germes utilisés dans cette méthode sont obtenus en réduisant du sel d'or par le NaBH<sub>4</sub> en l'absence d'agent stabilisant (figure 46). Par conséquent, ces germes ne sont pas stables car ils ne possèdent pas d'agents stabilisants.

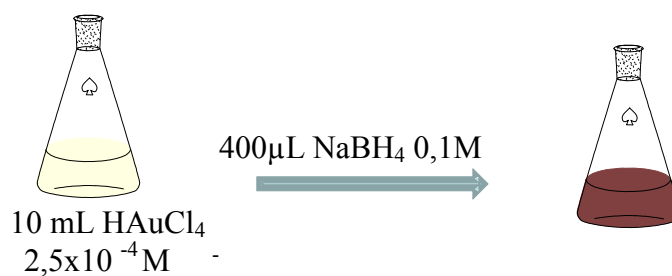


Figure 46: Schéma expérimental de la préparation des germes

En résumé, trois solutions de croissance sont préparées dans différents béchers notés A, B et C. Chaque solution de croissance contient du sel d'au, du CTAB et de l'acide ascorbique. A la première solution (A), on rajoute 1mL de germes puis on agite pendant 30 secondes. Ensuite on prend 1mL de ce mélange et on l'ajoute au bécher B. Le mélange de nouveau obtenu est agité à son tour pendant 1min puis 1mL de cette dernière solution est introduit dans le bécher C. Le mélange final est agité pendant 10min puis laissé au repos pendant environ 16 heures afin de permettre aux nanobâtonnets de croître.

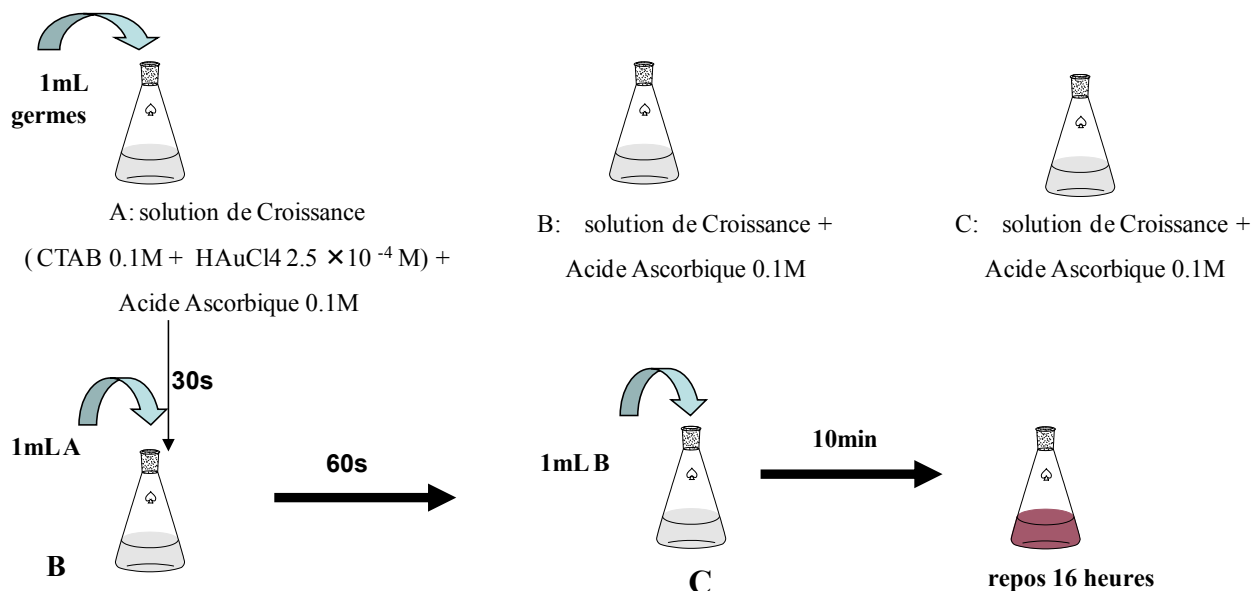


Figure 47: Schéma expérimental de la synthèse des nanobâtonnets de Murphy et al.

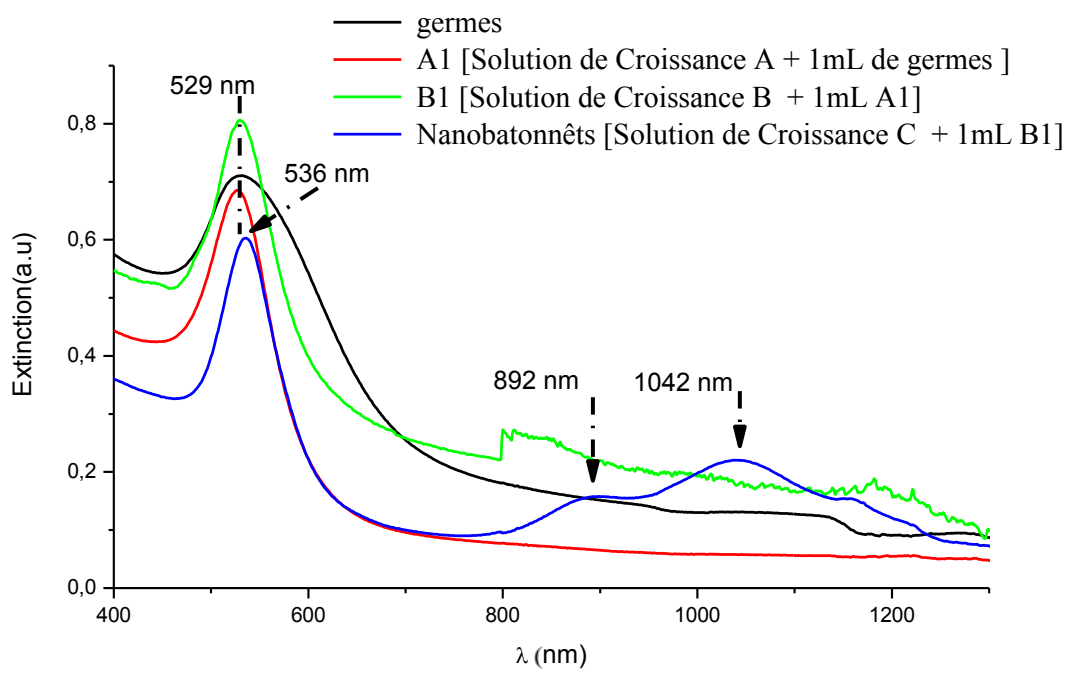


Figure 48: Spectres d'extinction des solutions obtenues lors des différentes étapes de la synthèse

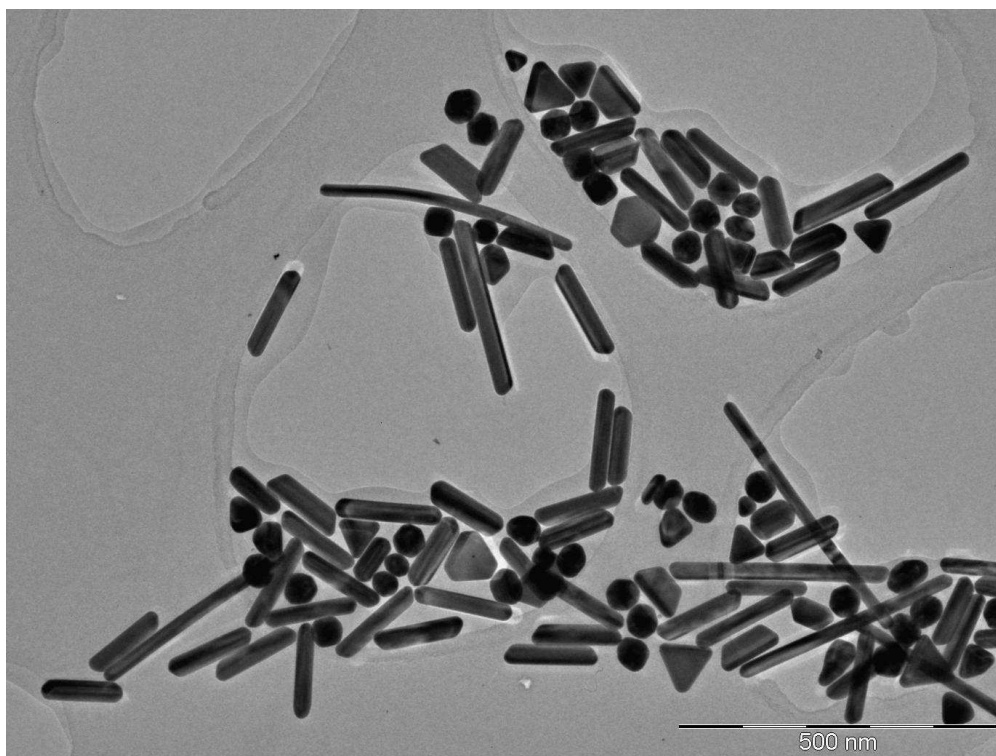


Figure 49: Image MET des nanobâtonnets obtenues par la méthode de Murphy et al

Comme on peut le voir sur la figure 49, les particules obtenues par cette méthode ne sont pas homogènes en tailles et en formes. Ceci se traduit par la présence sur le spectre UV-Visible (figure 48) de différentes bandes plasmons (892 nm et 1042 nm). On peut attribuer ces bandes soit à des effets multipolaires si les nanoparticules sont très grandes soit à la présence de plusieurs formes de nanoparticules. Par cette méthode, il reste très difficile de contrôler la formation des nanobâtonnets et il est très difficile de suivre la croissance des particules car la durée entre les séquences expérimentales est très courte (30s à 1min).

Afin de réduire la quantité de produits secondaires formés et d'augmenter le rapport d'aspect (rapport d'aspect supérieur à 20) des nanobâtonnets obtenus, nous avons étudié la méthode de synthèse développée par Mortier *et al* [46], méthode de croissance séquentielle en deux étapes mais qui utilise d'autres types de germes plus stables.

### 5.2.3 Préparation des nanobâtonnets par la méthode de Mortier *et al*.

En effet, à la différence des germes utilisés dans la synthèse des nanobâtonnets selon Murphy *et al* décrite précédemment, les germes utilisés dans la méthode de Mortier *et al* sont obtenus en présence d'une solution aqueuse constituée 10mL d' $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $2,5 \times 10^{-4}$  M) et de 10mL de solution aqueuse de  $\text{Na}_3$  citrate ( $2,5 \times 10^{-4}$  M), on ajoute sous agitation 400 $\mu\text{L}$  d'une solution aqueuse de  $\text{NaBH}_4$  0,1M fraîchement préparée. L'agitation est maintenue pendant 5minutes environ et la solution ainsi obtenue est laissée au repos pendant 3heures avant d'être utilisée comme germes pour la synthèse des nanobâtonnets.

Cette méthode est basée sur une croissance séquentielle en deux étapes dont la première correspond à la préparation de la solution de croissance et la seconde réside dans l'addition des germes à la solution de croissance.

#### 1) Préparation solution de croissance

A 0,364g de CTAB, on ajoute 10mL d'une solution aqueuse d' $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $2,5 \times 10^{-4}$  M), le mélange ainsi obtenu est chauffé légèrement ( $\sim 35^\circ\text{C}$ ) afin de dissoudre le CTAB, puis refroidi à température ambiante. 40  $\mu\text{L}$  d'acide ascorbique ( $\text{H}_2\text{A}$  ou AA) sont par la suite ajoutés au mélange, qui devient immédiatement incolore. La solution incolore traduisant la réduction de l'espèce Au (III) en espèce Au (I).



## 2) Synthèse des nanobâtonnets

A 10mL de solution de croissance, on ajoute sous agitation 25 $\mu$ L de la solution de germes. On maintient le mélange sous agitation pendant 5 minutes puis on laisse le mélange au repos pendant environ 16 heures.

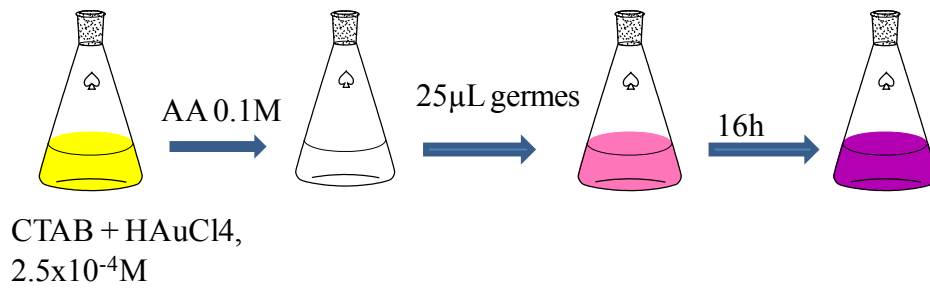


Figure 50: Schéma expérimental de la synthèse des nanobâtonnets d'or.

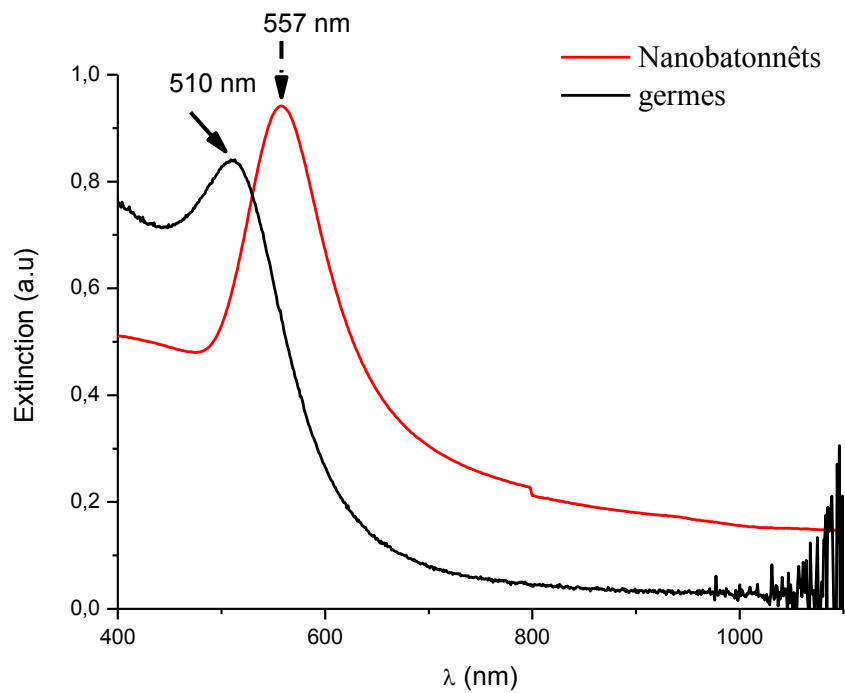


Figure 51: Spectres d'extinction de la solution de nanobâtonnets

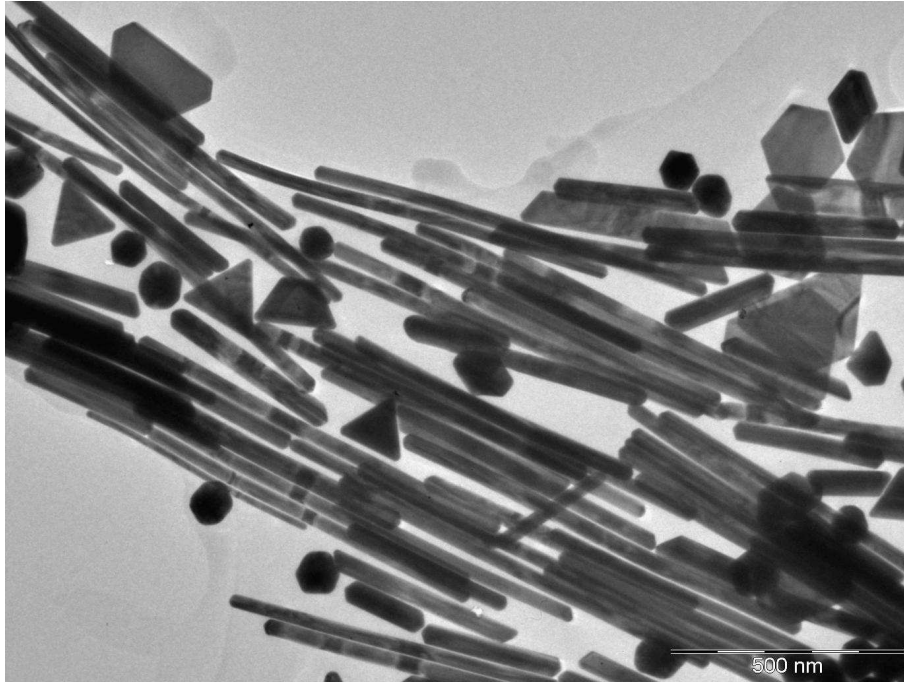
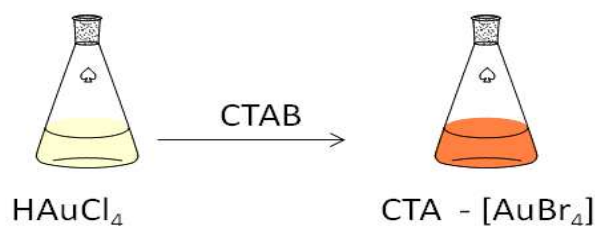


Figure 52: Image MET des nanobâtonnets obtenus par la méthode de Mortier et al.

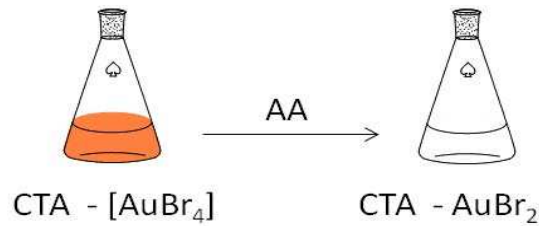
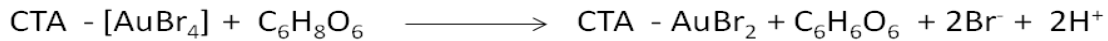
Comme on peut le voir sur la figure 52, par cette méthode on obtient toujours la formation d'une quantité non négligeable de produits secondaires (nanosphères, nanoprismes, nanodisques...). On observe une nette amélioration au niveau l'homogénéité de la taille des nanobâtonnets formés. Un autre point important à noter est que les nanobâtonnets peuvent atteindre un rapport d'aspect (longueur /diamètre) très élevé > 20.

Bien que le mécanisme de cette réaction reste encore mal compris, nous pouvons résumer la formation des nanobâtonnets de la manière suivante :

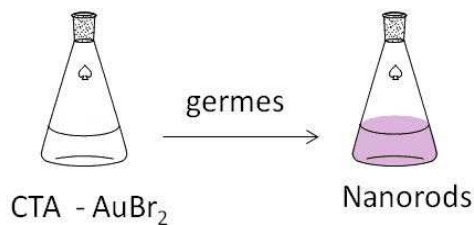
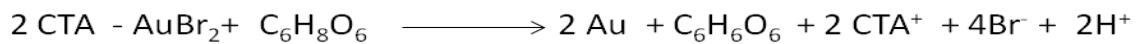
- Le sel métallique est solubilisé par le surfactant suivant la réaction :



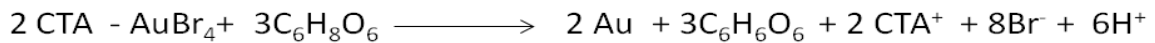
- Première réduction due à l'addition de l'acide ascorbique :  $\text{Au}^{3+}$  en  $\text{Au}^{1+}$  (orange – incolore)



- La seconde réduction ( $\text{Au}^{1+}$  en  $\text{Au}^0$ ) débute dès l'ajout des germes et peut être décrite par l'équation suivante :



L'équation bilan de ces deux réactions de réduction est la suivante :



Afin d'évaluer l'influence de certains paramètres sur la taille et la forme des nanobâtonnets obtenus par la méthode de Mortier *et al*, nous avons fait varier quelques paramètres :

La quantité de germes, la quantité d'acide ascorbique et la quantité de CTAB utilisée lors de la croissance des nanobâtonnets.

### ***i. Influence de la quantité de germes utilisés***

Lors de la synthèse des nanobâtonnets, les germes jouent un rôle non négligeable. En effet, ils induisent le dépôt sélectif des ions  $\text{Au}^+$  sur les facettes conduisant ainsi à une croissance anisotrope. Il a été établi par Murphy *et al* [47, 57] que la quantité de germes avait une influence sur le produit final. Ainsi, le diamètre des nanoparticules obtenues est dicté par la taille des germes. Les vitesses de nucléation et de croissance des nanobâtonnets sont largement dominées par la probabilité de collision entre plusieurs atomes, entre les atomes et

les clusters et entre deux ou plusieurs clusters. Ainsi lorsqu'une faible quantité de germes est présente dans le système réactionnel, la probabilité de collision entre les atomes est plus importante que celle la probabilité de collision atomes-clusters et clusters-clusters. Cependant la collision des atomes se traduit par une consommation d'atomes et à la formation de nucléi. Ainsi le nombre d'atomes à la surface des germes augmente et tend à former de petits clusters. Le rapport volumique solution de croissance / germes joue donc un rôle important dans la détermination du produit final. L'évolution de la forme des nanobâtonnets dépend fortement de la quantité de germes ajoutés [73, 74]. En faisant varier la quantité de germes ajoutés à la solution de croissance lors de la synthèse des nanobâtonnets, les résultats suivant ont été obtenus.

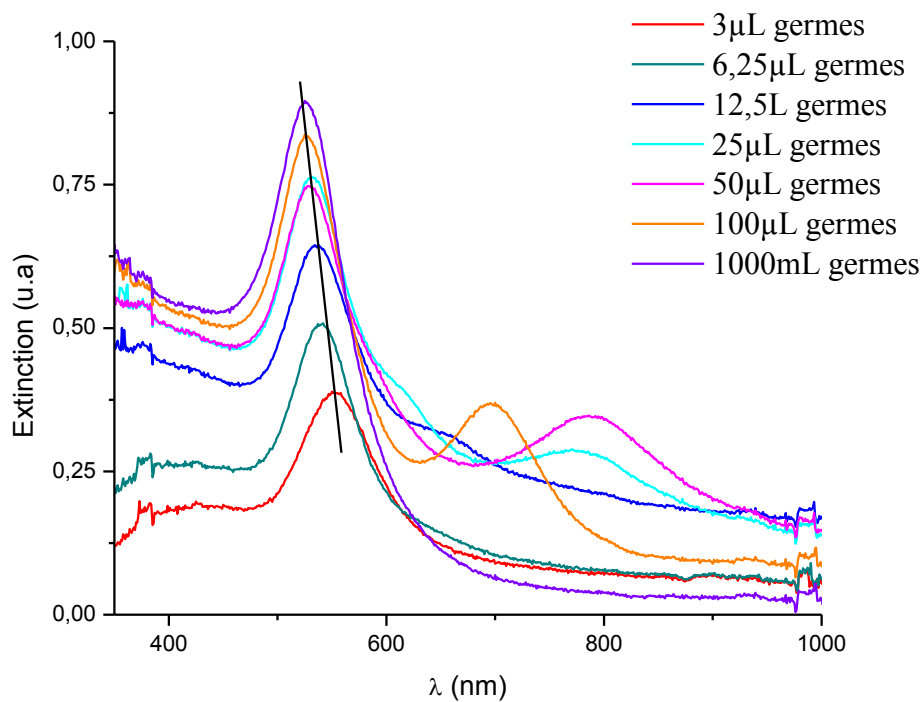


Figure 53: Spectres d'extinction des solutions de nanobâtonnets obtenues en faisant varier la quantité de germes utilisés.

### **Interprétation**

Sur la figure 53, on constate que la bande plasmon transversale s'intensifie et s'affine (largeur à mi-hauteur devient plus petite) avec l'utilisation d'une quantité de germes de plus en plus importante. On observe également un déplacement de la bande plasmon transverse vers le bleu, c'est-à-dire vers les faibles longueurs d'ondes. Ce déplacement de la bande plasmon peut s'expliquer par l'augmentation du diamètre des particules formées. Ainsi comme on peut le

voir sur la figure 55, la taille des particules diminue avec l'augmentation de la quantité de germes, la concentration en  $\text{HAuCl}_4$  étant maintenue constante. Plus il y aura de germes, moins il y aura d'atomes d'or autour de ces germes. Lorsque le ratio volume solution de croissance/germes augmente, la quantité de germes introduit est trop faible pour apporter des sites de nucléations supplémentaires. Etant donné que la section efficace d'extinction croît avec la taille des particules, la diminution de l'intensité des pics d'absorption observée lorsque la quantité des germes utilisée décroît reflète ici une réduction considérable de la quantité de nanoparticules formées.

La modélisation des spectres d'extinction des particules en utilisant la DDA (Discrete Dipôle Approximation) effectuée par Brioude *et al* [16] a permis d'arriver à la relation suivante :

$$\lambda_{\max} = 93.72 \text{ RA} + 392.6$$

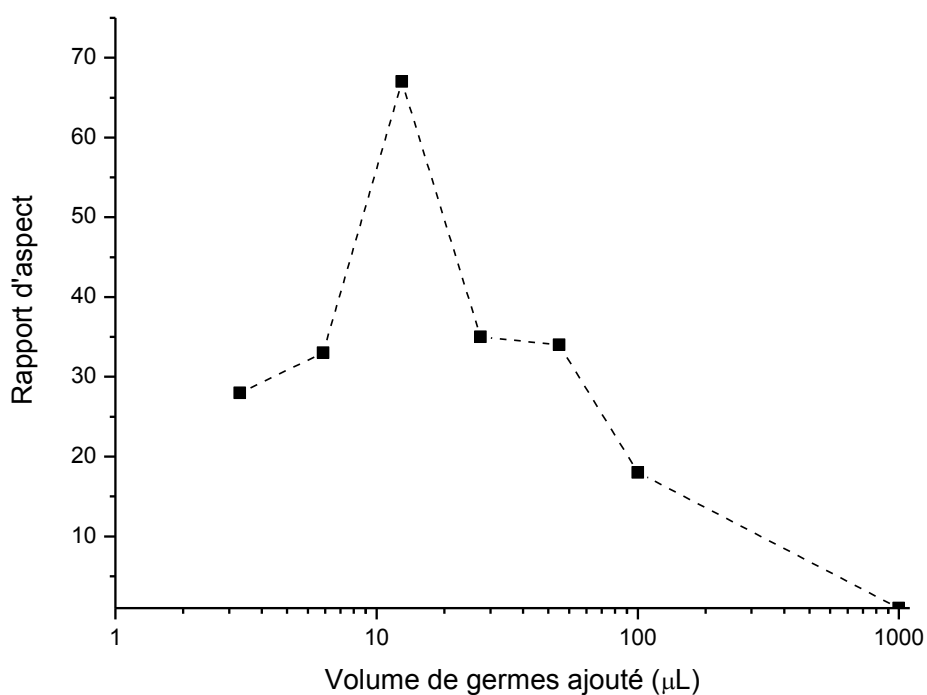
En se basant sur cette relation, nous pouvons estimer une valeur théorique de la résonance plasmon longitudinale des nanobâtonnets obtenus.

Volume germes ( $\mu\text{L}$ )	3	6.25	12.5	25	50	100	1000
Rapport d'aspects	28	33	67	35	34	18	1
$\lambda$ théorique (nm)	3017	3485	6672	3672	3579	2080	486
$\lambda$ expérimentale (nm)							525

Tableau 4: Valeurs théoriques et expérimentales des longueurs d'ondes longitudinales des nanobâtonnets d'Or.

Le tableau 4 nous donne les valeurs théoriques (calculées) et les valeurs expérimentales de la longueur d'onde longitudinales des nanobâtonnets d'Or obtenues avec différentes quantités de germes. Comme nous le montre ce tableau, les bandes longitudinales des spectres des nanobâtonnets obtenus en utilisant 3, 6,25, 12,5, 25, 50 et 100 $\mu\text{L}$  de germes sont situés hors du spectre UV-Visible et par conséquent ne peuvent pas être mesurées expérimentalement. Quand aux épaulements situés entre 600 et 900nm que nous observons

sur les spectres de la figure 53, ils correspondent aux effets multipolaires et/ou à la présence de produits secondaires (nanodisques, nanoprismes). Dans notre cas, on constate que les pics associés à ces modes sont observés pour les nanobâtonnets dont les images MET correspondent aux figures 55 B, C et D. L'intensité de ces épaulements peut être reliée à la quantité de produits secondaires obtenus.



*Figure 54: Evolution du rapport d'aspect en fonction de la quantité de germes utilisée*

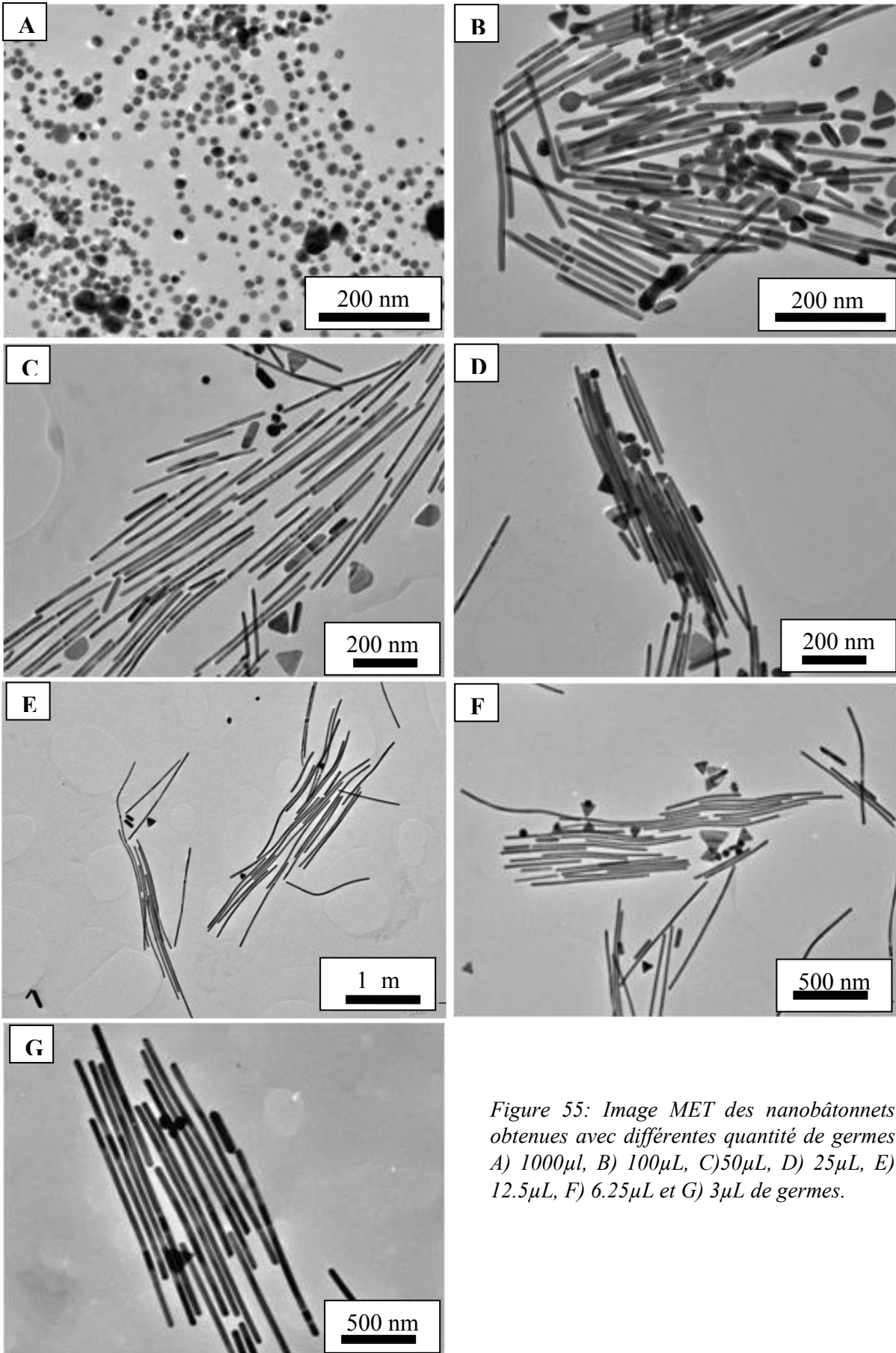


Figure 55: Image MET des nanobâtonnets obtenues avec différentes quantité de germes A) 1000 $\mu$ l, B) 100 $\mu$ L, C) 50 $\mu$ L, D) 25 $\mu$ L, E) 12.5 $\mu$ L, F) 6.25 $\mu$ L et G) 3 $\mu$ L de germes.

La figure 54 représente l'évolution du rapport d'aspect en fonction de la quantité de germes utilisés. On observe sur cette figure que la quantité de germes ajoutés à la solution de croissance affecte fortement la longueur des nanobâtonnets. Ainsi en changeant le nombre initial de germes dans la solution de croissance, on arrive aux conclusions suivantes :

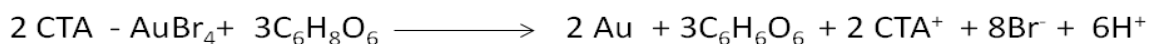
- La longueur moyenne des nanobâtonnets augmente si la quantité initiale de germes utilisés est faible.
- Le temps de saturation le long de l'axe longitudinal des nanobâtonnets est plus long si le nombre initial de germes est faible.
- La vitesse de croissance des nanobâtonnets est plus faible quand on diminue la quantité de germes utilisée.

### ***ii. Rôle de l'acide ascorbique (AA)***

Au cours de la synthèse des nanobâtonnets, la croissance des particules implique l'utilisation de l'acide ascorbique (AA) qui est un réducteur faible. Au cours de cette procédure, les ions  $\text{Au}^{3+}$  sont complexés par les molécules de surfactants et ne sont pas directement réduits par l'acide ascorbique. Seul l'addition des germes d'au favorisent la croissance des nanobâtonnets orientés.

### ***Interprétation***

Le processus de réduction de l'ion Au par l'AA peut s'écrire de la manière suivante :



Nous avons étudié l'influence de la quantité d'AA sur la croissance des nanobâtonnets. En se basant sur l'équation ci-dessus on se rend compte qu'il faut 3 moles d'AA pour obtenir 2 moles d'au ce qui correspond à un ratio molaire de 1,5. Ainsi en faisant varier le rapport molaire entre l'AA et l'au, les constatations suivantes ont été faites :

- Lorsque  $n_{\text{AA}}/n_{\text{Au}} < 1,6$  (c'est-à-dire pour  $V_{\text{AA}} = 10 \text{ L}$  et  $20\mu\text{L}$ ), aucune nanoparticule n'est formée car il n'y a pas assez d'AA pour réduire  $\text{Au}^{3+}$  en  $\text{Au}^0$  (figure 58 E);
- lorsque  $n_{\text{AA}}/n_{\text{Au}} \geq 1,6$  ( $V_{\text{AA}} = 40, 80, 160\mu\text{L}$ ), l'intensité des pics des bandes plasmon augmente indiquant ainsi un rendement important en particules formées.



De plus, les bandes plasmons longitudinales se déplacent vers les grandes longueurs d'onde conséquence de l'augmentation du rapport d'aspect. Comme on peut le voir sur les images MET, le déplacement des bandes plasmon vers le rouge est dû à l'augmentation de la longueur des nanobâtonnets et donc une augmentation apparente du rapport d'aspect. Lorsque le rapport molaire est supérieur à 1,6, la croissance des nanobâtonnets s'effectue radialement suivant le diamètre. La vitesse de réduction dépend de la concentration en agent réducteur (figures 58 B, C et D).

- Lorsque  $n_{AA}/n_{Au} \geq 16$  ( $V_{AA} = 400\mu\text{L}$ ), on obtient des particules majoritairement sphériques. Ceci s'explique par le fait qu'en présence d'une grande quantité d'AA, la réduction sera rapide et en conséquence elle se produit avant que le surfactant ne limite la direction de croissance (figure 58 A).

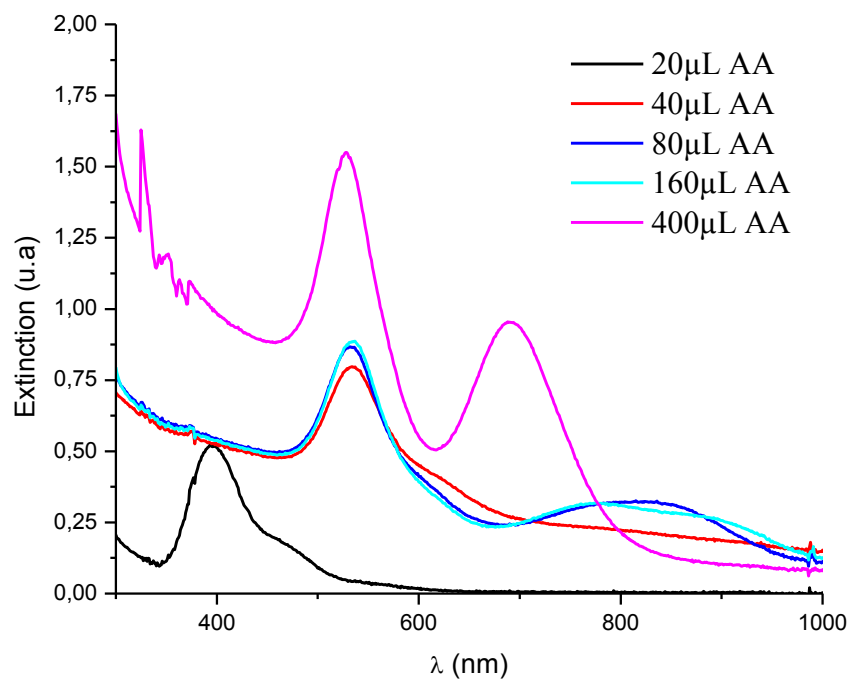


Figure 56: Spectres d'extinction des solutions de nanobâtonnets d'Or obtenues avec différentes quantités d'acide ascorbique

En se basant sur la relation déterminant la valeur de la longueur d'onde longitudinale en fonction du rapport d'aspect, on obtient les résultats suivants:

Volume AA ( $\mu\text{L}$ )	20	40	80	160	400
Rapport d'aspects	0	33	18	11	3
$\lambda$ théorique (nm)	392.6	3485.36	2079.56	1423.56	673.76
$\lambda$ expérimentale (nm)	394				691

Tableau 5: comparaison des valeurs théoriques et expérimentales des longueurs d'ondes longitudinales des nanobâtonnets d'Au.

Comme nous le montre le tableau 5, les bandes longitudinales des spectres des nanobâtonnets obtenus en utilisant 40, 80 et 160 $\mu\text{L}$  d'acide ascorbique sont situés hors du spectre UV-Visible et par conséquent ne peuvent pas être mesurés expérimentalement, les épaulements observés entre 750 nm et 900 nm sont dus aux effets multipolaires résultant de la présence de produits secondaires. Cependant, en ce qui concerne les nanobâtonnets obtenus en utilisant 20 et 400  $\mu\text{L}$  d'AA, on constate que les valeurs de longueurs d'ondes théoriques que nous avons calculées sont très proches de celles obtenues expérimentalement.

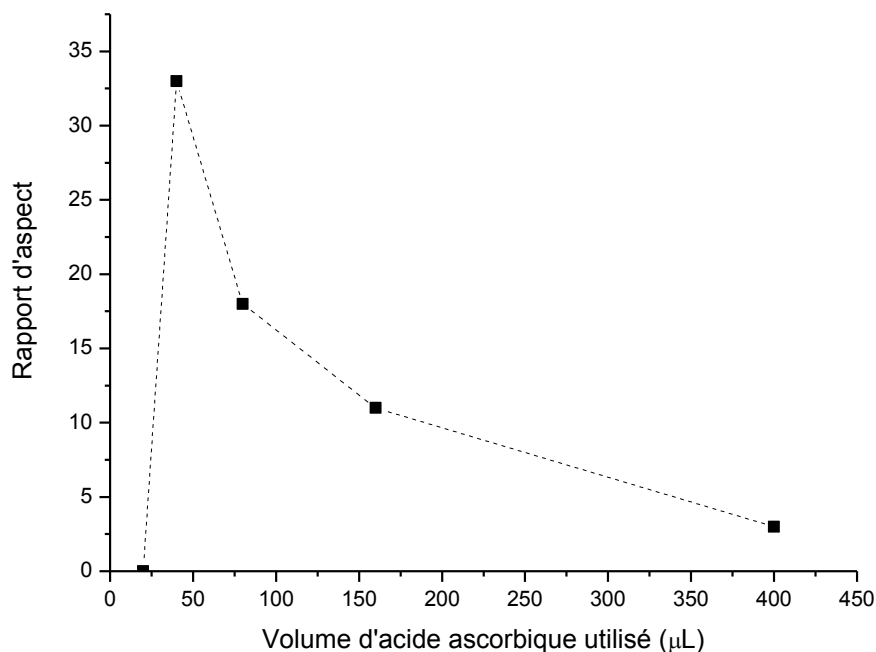


Figure 57: Evolution du rapport d'aspect en fonction de la quantité d'acide ascorbique (0,1M) utilisé.

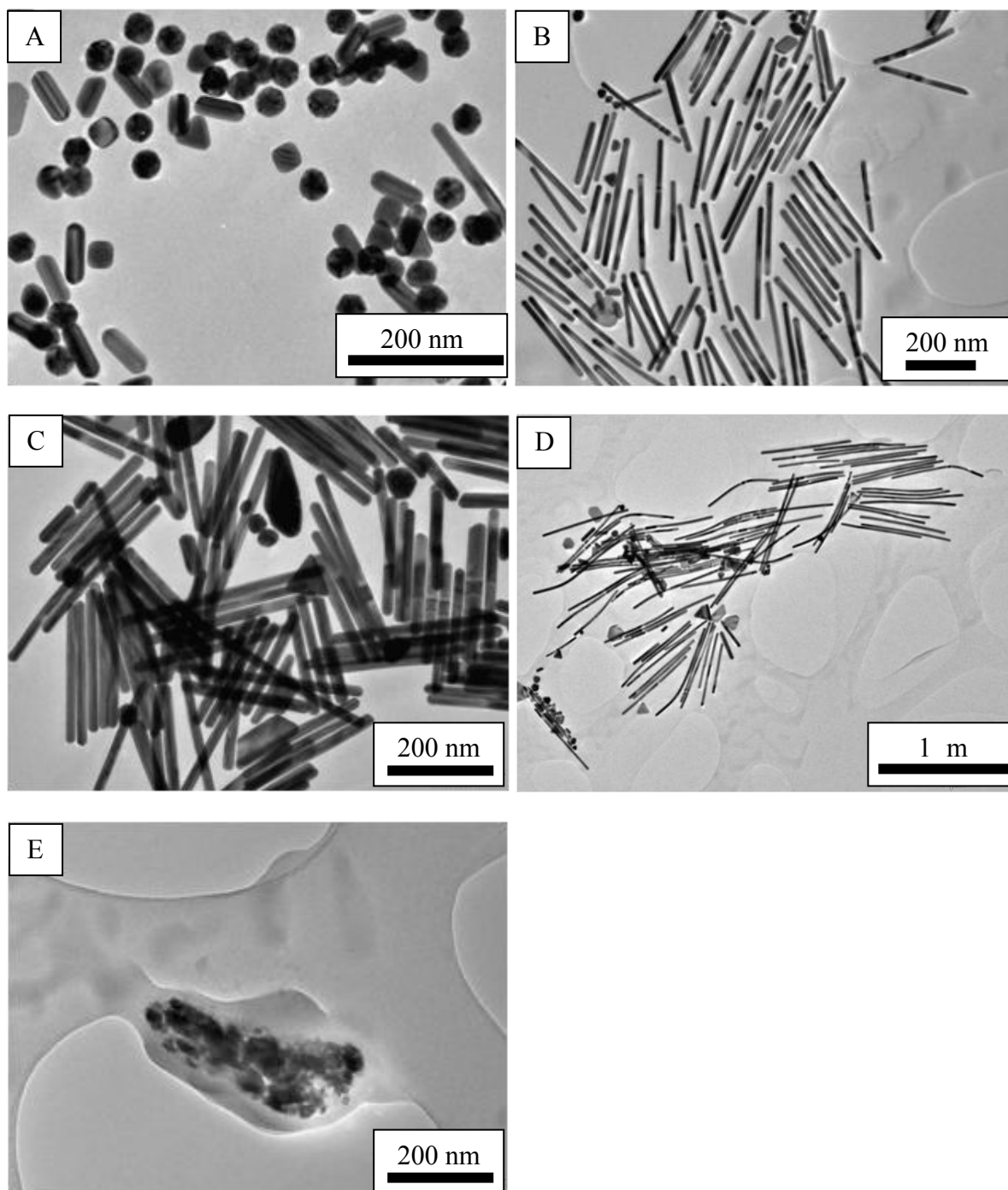


Figure 58: Image MET des nanobâtonnets obtenues avec différentes quantités d'acide ascorbique: (A) 400 $\mu$ L AA, (B) 160 $\mu$ L AA, (C) 80 $\mu$ L AA, (D) 40 $\mu$ L AA, et (E) 20 $\mu$ L AA.

#### 5.2.4 *Elaboration des nanobâtonnets par la méthode de Nikoobakht*

Développée en 2003 [51], cette méthode permet d'obtenir des nanobâtonnets de faibles rapports d'aspect mais avec des rendements très élevés. La différence avec les deux méthodes précédentes est que cette méthode nécessite l'utilisation du nitrate d'argent. Dans cette méthode les ions  $\text{Ag}^+$  contenus dans l' $\text{AgNO}_3$  ont pour rôle de s'adsorber à la surface des particules d'au limitant ainsi la croissance des particules dans un sens.

##### **1) Préparation des germes**

Les germes utilisés ici pour la préparation des nanobâtonnets sont différents de ceux utilisés pour les synthèses décrites précédemment. La différence se situe au niveau de l'agent stabilisant car les germes utilisés sont stabilisés par le CTAB et leur préparation s'effectue donc de la manière suivante: A 5mL d'une solution aqueuse de CTAB 0,2 M, on ajoute 5mL d'une solution aqueuse d' $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $0,5 \times 10^{-4}$  M). Le mélange ainsi obtenu, on ajoute sous agitation 600 $\mu\text{L}$  d'une solution aqueuse de  $\text{NaBH}_4$  0.01M fraîchement préparée. L'agitation est maintenue pendant 5minutes environ et la nouvelle solution est laissée au repos pendant 3heures avant d'être utilisée comme germes pour la synthèse des nanobâtonnets. Dès l'addition du  $\text{NaBH}_4$ , on observe un changement de coloration (du jaune à marron) traduisant la réduction des ions Au (III) en espèces métalliques Au (0).

##### **2) Préparation de la solution de croissance**

5mL de solution aqueuse de CTAB 0,2 M sont ajoutés à différents volumes d' $\text{AgNO}_3$ . A ce mélange, on ajoute 5mL d'une solution aqueuse d' $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  1mM puis 70 $\mu\text{L}$  d'acide ascorbique 78,8 mM, le mélange est ensuite chauffé légèrement ( $\sim 35^\circ\text{C}$ ) afin de dissoudre le CTAB, puis refroidi à température ambiante. 40  $\mu\text{L}$  d'acide ascorbique ( $\text{H}_2\text{A}$  ou AA) sont par la suite ajoutés au mélange, qui devient immédiatement incolore. La solution incolore traduisant la réduction de l'espèce Au (III) en espèce Au (I).

Comme les méthodes de synthèses précédentes, la variation d'un des paramètres entrant dans la préparation des nanobâtonnets par cette méthode entraine un changement de morphologie des nanoparticules. Afin de vérifier l'influence des différents paramètres sur les nanoobjets obtenus, nous avons effectué différents expériences.

### i. Variation de la quantité d'AgNO<sub>3</sub>

En utilisant 70μL d'acide ascorbique, la réaction est très lente et dans certains cas en présence de faible quantité d'AgNO<sub>3</sub>, il n'y a pas formation de particules même après 24 heures. Cependant, on constate que l'augmentation de la quantité d'AgNO<sub>3</sub> utilisé conduit à une augmentation du rapport d'aspect se traduisant ici par le déplacement de la bande d'absorption longitudinale vers les grandes longueurs d'ondes (figure 59).

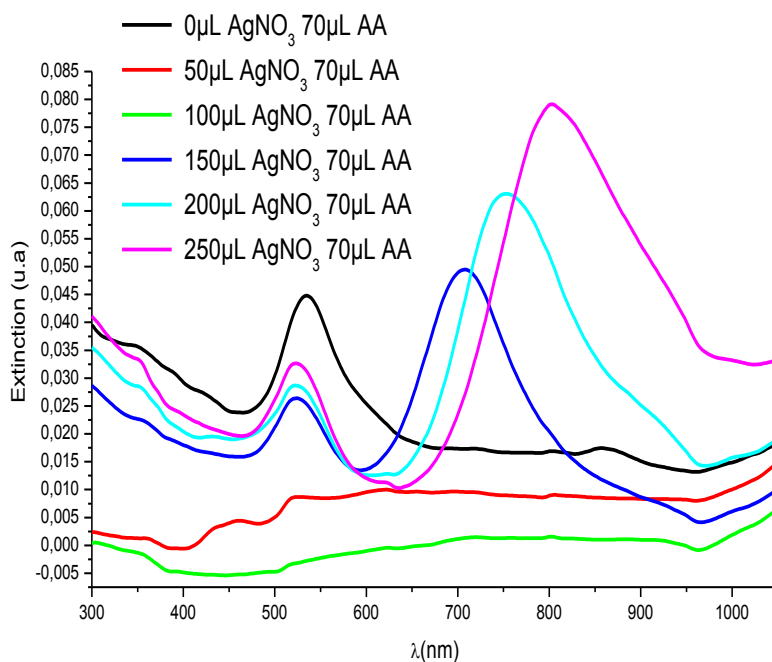


Figure 59: Spectres d'extinction des solutions de Nanobâtonnets obtenues en faisant varier la quantité d'AgNO<sub>3</sub> en présence de 70μL d'AA.

Pour la suite, nous avons utilisé 100μL d'acide ascorbique afin d'augmenter la vitesse de la réaction par rapport aux 70 μL d'AA comme précédemment. Le même constat a été effectué à savoir une augmentation du rapport d'aspect avec la quantité d'AgNO<sub>3</sub> utilisé.

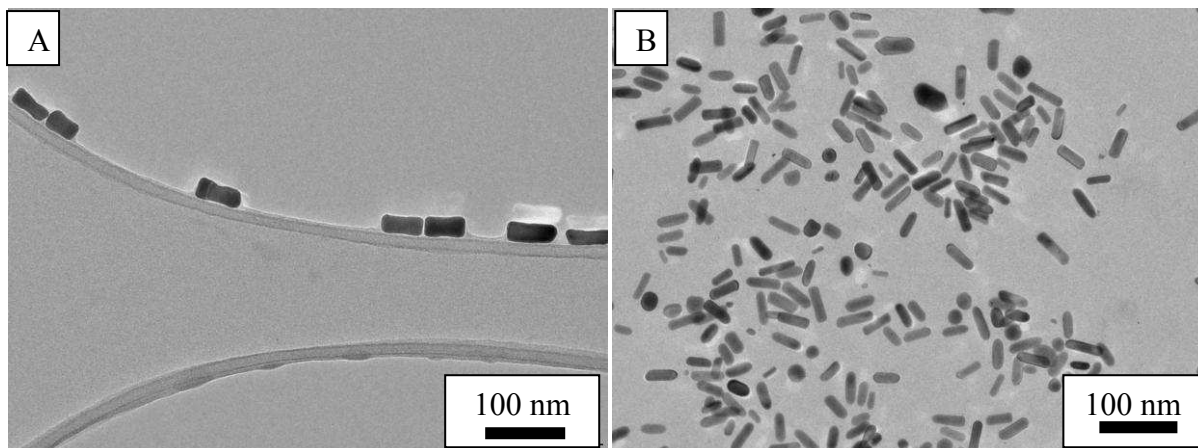


Figure 60: Images MET obtenues avec A) 100 et B) 250 $\mu$ L d'AgNO<sub>3</sub> en présence de 100 $\mu$ L d'AA

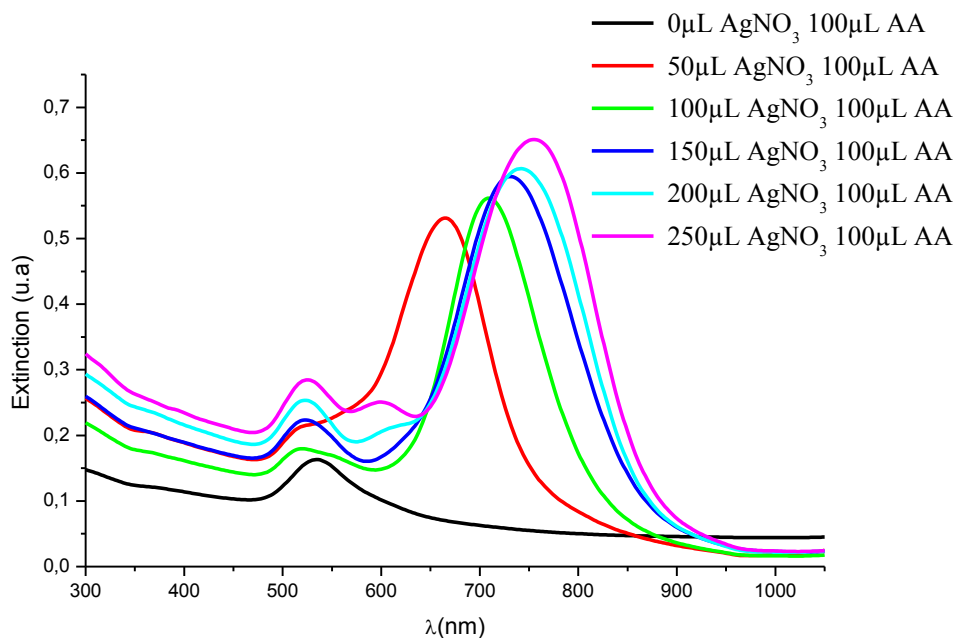


Figure 61: Spectres d'extinction des solutions de Nanobâtonnets obtenues en faisant varier la quantité d'AgNO<sub>3</sub> en présence de 100 $\mu$ L d'AA.

Comme on peut le voir sur la figure 60, dans les deux cas, on obtient des nanobâtonnets d'une longueur d'environ 60nm. Cependant, la variation du rapport d'aspect déduit des spectres d'extinction est essentiellement due au fait qu'en présence d'une faible quantité d'AgNO<sub>3</sub>, la croissance des nanobâtonnets a tendance à s'effectuer dans le sens de la largeur conduisant ainsi à une réduction du rapport d'aspect pour une même longueur.

Les épaulements observés sur les spectres des nanobâtonnets (figure 61) obtenues avec 200 et 250 $\mu$ L d'AgNO<sub>3</sub> représentent les modes multipolaires conséquence de la taille importante des nanobâtonnets.

## ii. Influence de la quantité d'acide ascorbique

Comme nous l'avons expliqué précédemment, en augmentant la quantité d'acide ascorbique utilisé, on réduit le rapport d'aspect car la croissance des particules se fait dans le sens de la largeur. En effet, en présence d'une grande quantité d'AA, la réduction du précurseur est très rapide entraînant la formation de particules de différentes « formes » car le surfactant n'a plus le temps de réguler la croissance.

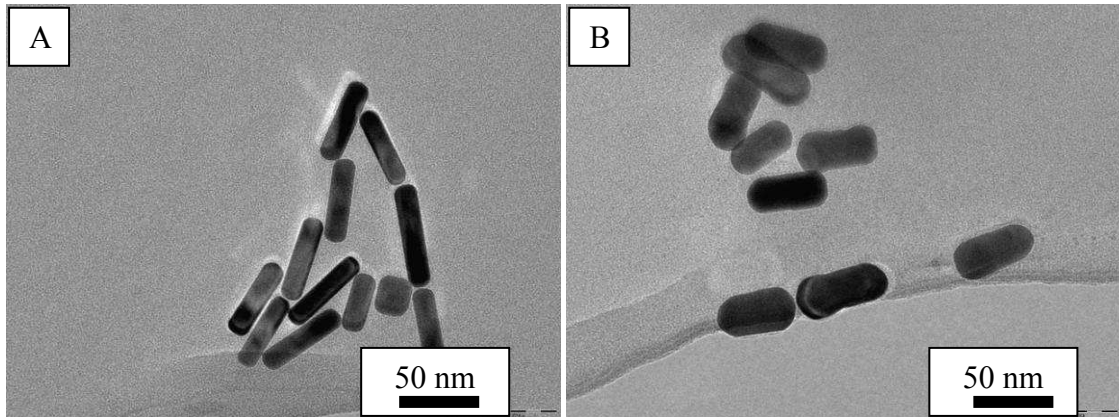


Figure 62: Images MET obtenues avec A) 80 et B) 100µL d'AA en présence de 250µL d'AgNO<sub>3</sub>

On note ainsi la formation de nanoparticules en forme d' « OS » (figure 62) qui se traduit sur le spectre UV-Visible (figure 63) par la présence d'un épaulement aux environs de 600nm.

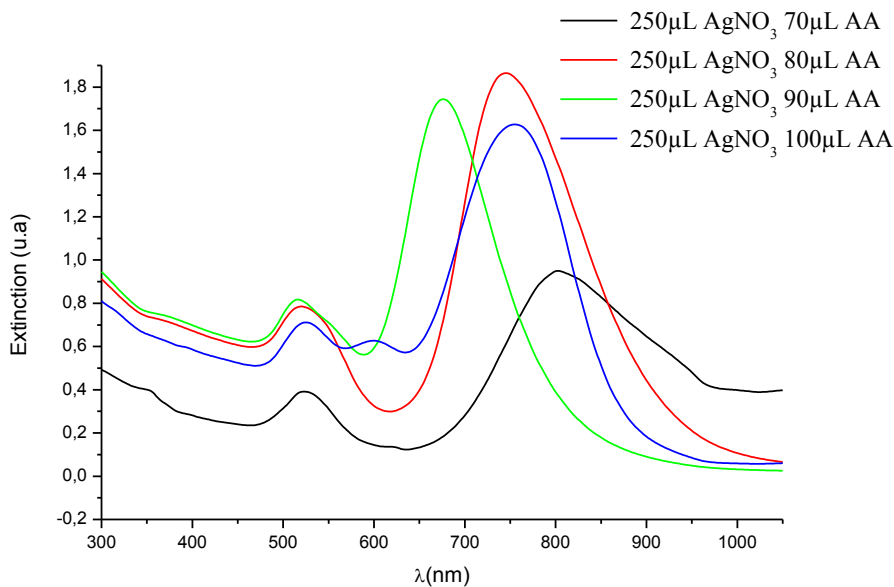


Figure 63: Spectres d'extinctions des solutions de Nanobâtonnets obtenues en faisant varier la quantité d'AA en présence de 250µL d'AgNO<sub>3</sub>

### iii. Variation de la quantité de germes

Comme dans le cas de la synthèse de Mortier *et al*, la variation de la quantité de germes utilisée au cours de cette synthèse joue un rôle non négligeable sur les résultats obtenus. Comme on peut le voir sur les spectres UV-Visible (figure 64), en augmentant la quantité de germes utilisée, on augmente la quantité de particules formées (intensité des bandes plus importante). Un autre phénomène observé et non des moindres est qu'en présence d'une quantité importante de germes, on réduit le diamètre des particules formées (figure 65) et par conséquent on augmente le rapport d'aspect représenté ici par le déplacement de la bande plasmon longitudinale vers les grandes longueurs d'ondes.

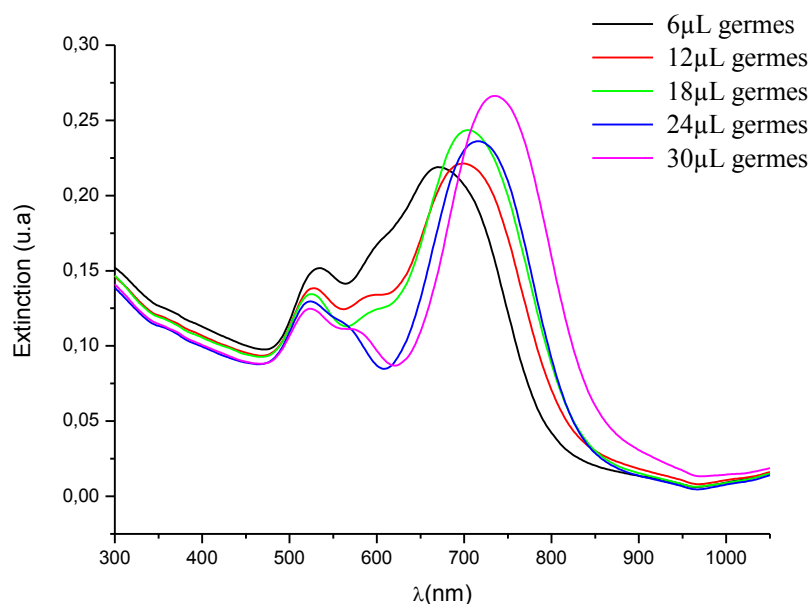


Figure 64: Spectres d'extinction des solutions de Nanobâtonnets obtenues en faisant varier la quantité de germes utilisée en présence de 250µL d'AgNO<sub>3</sub> et 100µL d'AA.



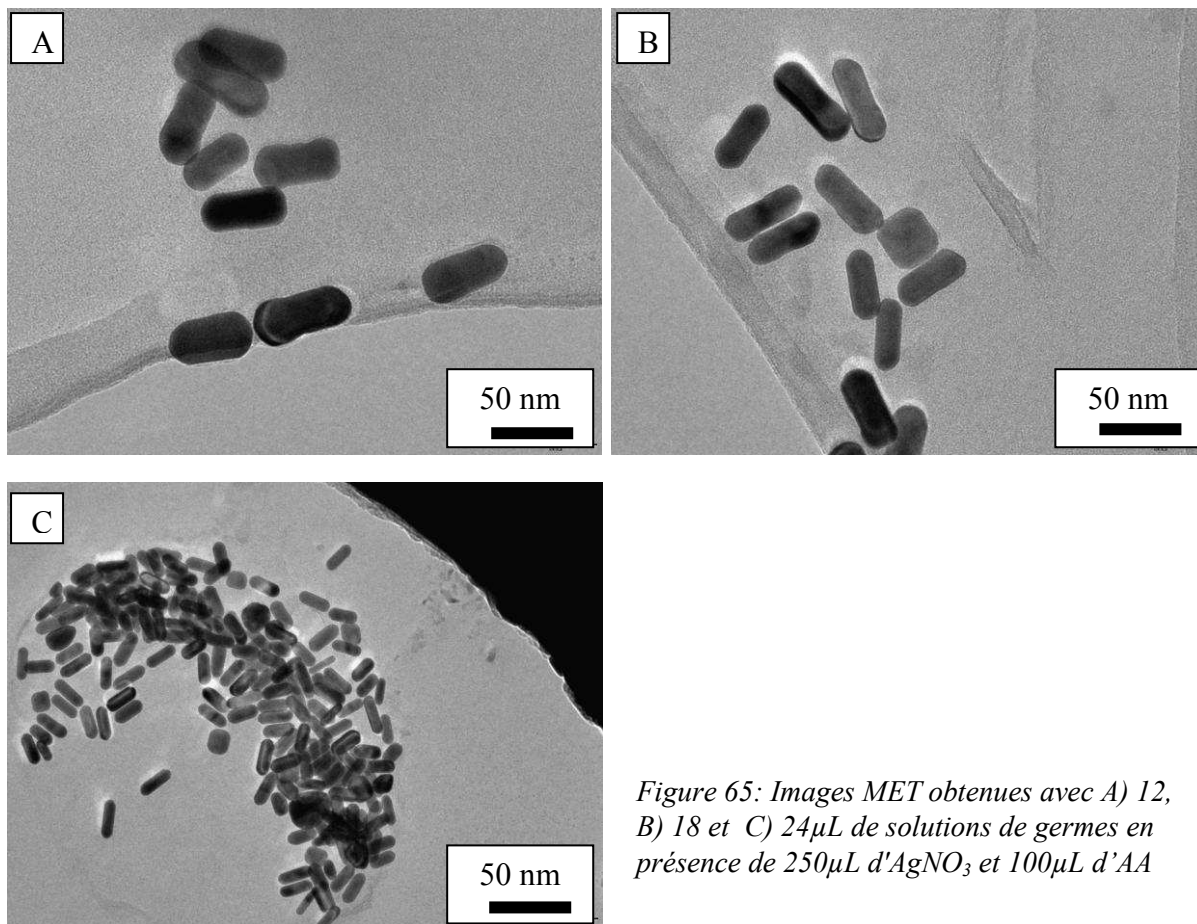


Figure 65: Images MET obtenues avec A) 12, B) 18 et C) 24  $\mu\text{L}$  de solutions de germes en présence de 250  $\mu\text{L}$  d' $\text{AgNO}_3$  et 100  $\mu\text{L}$  d' $\text{AA}$

#### iv. Rôle des ions $\text{Ag}^+$

Afin de déterminer le rôle joué par les ions  $\text{Ag}^+$  au cours de cette synthèse, nous avons effectué des synthèses avec l' $\text{HNO}_3$ , et le  $\text{KNO}_3$ . Les résultats obtenus (figure 66) montrent clairement que seuls les ions  $\text{Ag}^+$  (et non  $\text{H}^+$  et  $\text{K}^+$ ) s'adsorbent à la surface des particules d' $\text{Au}$  et forment ainsi avec les ions  $\text{Br}^-$  de l' $\text{AgBr}$ , limitant ainsi la croissance des particules dans le sens de la largeur.

Pour cette synthèse, deux mécanismes sont proposés :

- Dans la solution de croissance contenant un mélange d'ion  $\text{Au}^{3+}$  et  $\text{Ag}^+$ , quand l'acide ascorbique est ajouté, seuls les ions  $\text{Au}$  sont réduits puisque les ions  $\text{Ag}^+$  ne peuvent l'être qu'à des valeurs pH basique [75-76]. D'après Nikoobakht *et al*, les ions  $\text{Ag}^+$  situés entre les têtes hydrophiles du CTAB forment avec le  $\text{Br}^-$  des paires  $\text{Ag-Br}$  réduisant ainsi la densité de charge autour des ions  $\text{Br}^-$  et par conséquent la répulsion entre les têtes hydrophiles à la surface de l' $\text{Au}$  conduisant à une élongation du CTAB.

- Le second mécanisme considère le CTAB comme une structure rigide permettant non seulement de maintenir une croissance unidimensionnelle mais également de contrôler le taux de réduction de l' Au de façon similaire au premier mécanisme. Comme il a déjà été indiqué, au cours de cette synthèse, les ions  $\text{Ag}^+$  ne sont pas réduits par l'acide ascorbique mais se trouvent sous forme d'AgBr. Murphy *et al* ont proposés que l'adsorption de l'AgBr sur les facettes des nanocristaux d' Au ralentissait la réduction de l' Au et favorisait une croissance cristalline unique des nanobâtonnets.

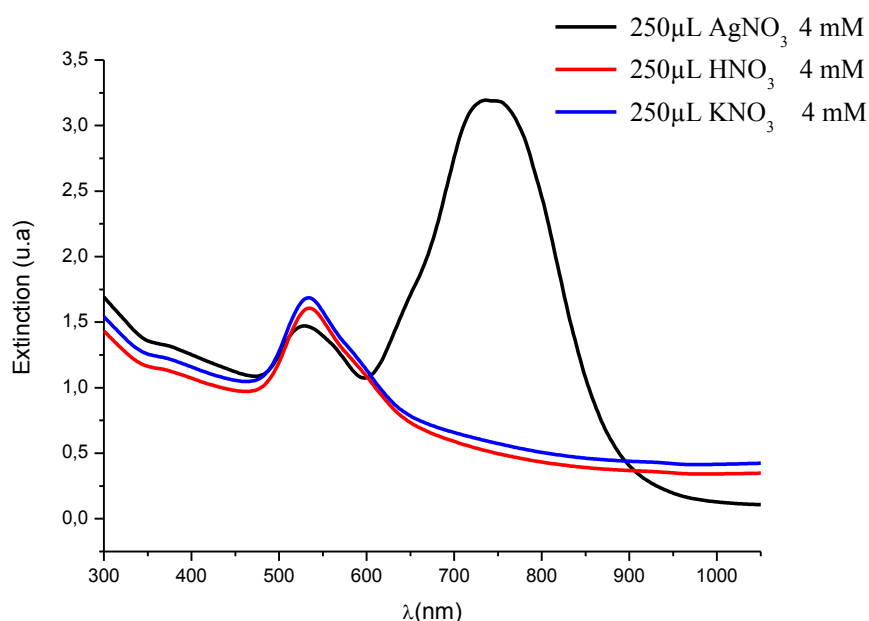


Figure 66: Spectres d'extinction des solutions de nanobâtonnets obtenues en présence d'autres additifs.

Au fur et à mesure des différentes synthèses de nanobâtonnets que nous avons pu effectuer, nous nous sommes heurtés à un sérieux problème de reproductibilité. Nous avons essayé en vain de maîtriser ce problème par différentes stratégies sans pour autant y parvenir totalement. Ceci nous amène à rejoindre très clairement certains auteurs [55-56] qui affirment que bien que la synthèse des nanobâtonnets soit un domaine bien développé aujourd'hui, son mécanisme reste encore mal compris.

Des trois méthodes de synthèse de nanobâtonnets que nous venons d'étudier, il en ressort que le CTAB est un élément crucial entrant dans la constitution des ingrédients nécessaires à la préparation des nanobâtonnets. Par conséquent, il est plus que nécessaire pour nous d'essayer de comprendre l'influence que peut avoir le CTAB sur la croissance des nanobâtonnets.

### 5.2.5 Influence du CTAB

Les approches les plus simples pour la préparation des nanobâtonnets restent encore les méthodes basées sur l'utilisation de surfactants. Par rapport aux membranes poreuses, les micelles de surfactants anisotropes sont facilement préparées. Par exemple, les micelles sphériques d'environ 6nm formées par une solution diluée de CTAB (> 1mM) se transforment en micelles cylindriques à de plus fortes concentrations (> 20mM) [77]. Néanmoins, les nanoparticules obtenues par cette méthode sont polydisperses en tailles et en formes. Il est donc crucial d'identifier très exactement les conditions de croissance idéales pour produire des nanoparticules anisotropes les plus monodisperses possible.

Sau *et al* [47] souligne l'importance du contre ion du tensioactif utilisé lors de la synthèse des nanobâtonnets et démontre que le  $\text{CTA}^+$  fourni une protection stérique puisque le  $\text{Br}^-$  se trouvant à la surface des particules n'offre pas de protection stérique. En conséquence, la concentration de  $\text{CTA}^+$  peut donc être réduite en dessous de celle de la CMC puisque son seul rôle se limite à une protection stérique. Il est donc justifié d'affirmer que c'est le contre ions qui contrôle la croissance des nanobâtonnets.

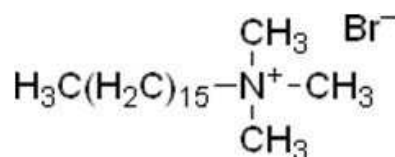


Figure 67: Formule du CTAB

#### a) Rôle de la concentration en CTAB

Les paramètres affectant la cinétique d'adsorption tels que, le type et la concentration du surfactant peuvent aussi affecter la cinétique de réduction. Le surfactant joue un rôle important lors de la formation des nanobâtonnets puisque la croissance et les formes des nanoparticules obtenues sont définies par lui. Pour la croissance des nanobâtonnets, il existe une température optimale dépendante de l'équilibre entre la cinétique de formation des nanobâtonnets (favorisée par des températures élevées) et l'intégrité structurale des micelles cylindriques (défavorisée par les fortes températures). Ainsi à des températures élevées, la structure des micelles s'effondre et perd ainsi sa capacité stabilisante [78].

Comme nous le montre figure 68, on constate qu'en augmentant la concentration en CTAB, on assiste à une augmentation du rendement de production de nanobâtonnets. Ceci est

dû au fait que la croissance cristalline s'effectue préférentiellement suivant la direction [110] puisque les plans cristallographiques (100) et (111) sont stabilisés par le CTAB [79]. La croissance des nanobâtonnets en longueur conduit à une augmentation de la surface des plans latéraux facilitant ainsi l'assemblage d'une bicouche de surfactant qui fournit en retour une stabilisation supplémentaire et l'inhibition de la croissance. Ceci pourrait expliquer pourquoi l'allongement des nanobâtonnets est rapide dès que l'anisotropie de la forme a été établie [61].

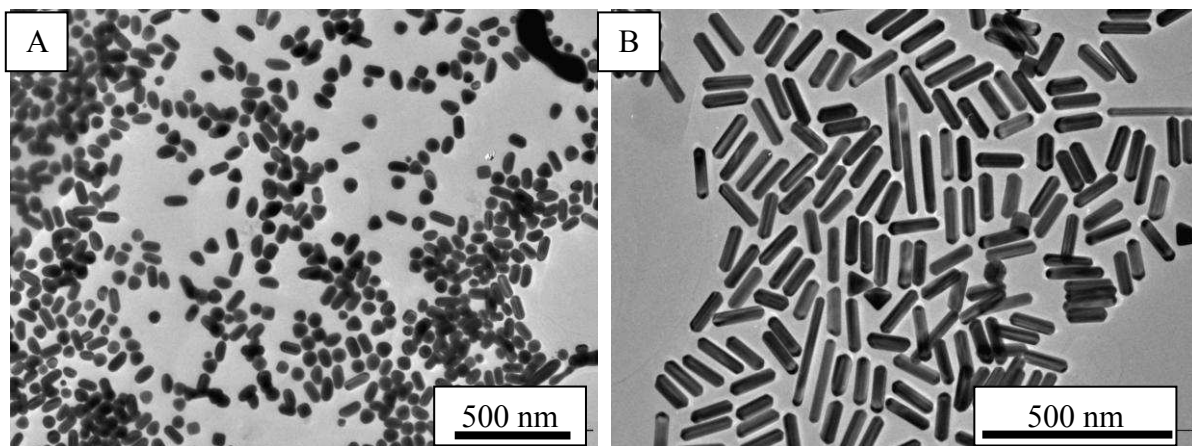


Figure 68: Image MET des nanobâtonnets obtenus en présence de A) 0,01M et B) 0,1M de CTAB

En raison de la taille de la tête hydrophile  $[\text{NMe}_3]^+$  du CTAB associée à sa longue chaîne carbonée, le CTAB ne peut que se placer facilement sur les faces latérales des cristaux isométriques [80].

Dans la synthèse de nanobâtonnets, le rôle du CTAB reste encore un sujet de débat. Pour la plupart des chercheurs le CTAB agit comme « soft template », mais cette hypothèse n'explique pas pourquoi une concentration importante est nécessaire pour la croissance des nanobâtonnets sachant que la concentration critique micellaire du CTAB est  $\sim 1\text{M}$ .

### b) Rôle des impuretés

Comme nous l'avons vu plus haut, l'un des problèmes majeurs rencontré au cours de la synthèse des nanobâtonnets reste le fait que celle-ci n'est pas reproductible. En nous basant sur des études déjà menées par des groupes de chercheurs [81-83], nous avons essayé de

comprendre ce phénomène. Pour cela, nous avons effectué des synthèses avec différents CTAB dont les principales caractéristiques sont données dans le tableau 6. Cette étude a pour but de déterminer le rôle joué par quelques ions contenus dans le CTAB lors de la croissance, des nanobâtonnets. La méthode de synthèse utilisée ici est celle développée par Mortier *et al* dont le principe est décrit précédemment.

CTAB			
Fournisseur	référence	pureté	Numéro de lot
Sigma	H5882	99%	027K2047
Sigma	H5882	≥ 98%	117K0732
Sigma	H5882	≥ 98%	089K0161
Fluka	52370	≥ 96%	1389614

Tableau 6: Tableau représentant les différents types de CTAB utilisés ainsi que leurs caractéristiques.

### **Résultats et discussion**

Comme on peut le voir sur la figure 69, en utilisant des CTAB provenant de différents fournisseurs, on n'obtient pas le même résultat pour une même procédure de synthèse. Ceci est également observé pour des CTAB provenant du même fournisseur et de même référence ainsi que la même pureté.

Etant donné que la présence d'un sel et/ou d'une impureté dans la solution au cours de la préparation des nanobâtonnets joue un rôle très important dans la croissance des nanoparticules anisotropes, nous avons effectué une analyse par spectroscopie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS) sur des CTAB de lots différents afin de quantifier la présence d'éventuels ions pouvant avoir une influence sur la croissance des nanobâtonnets. L'ICP-MS est une technique d'analyse permettant de séparer, d'identifier et de quantifier les différents éléments constitutifs d'un échantillon en fonction de leur masse. Les valeurs obtenues par analyse ICP-MS des ions F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> (non complexé) et I des différents CTAB sont reportées dans le tableau 7.

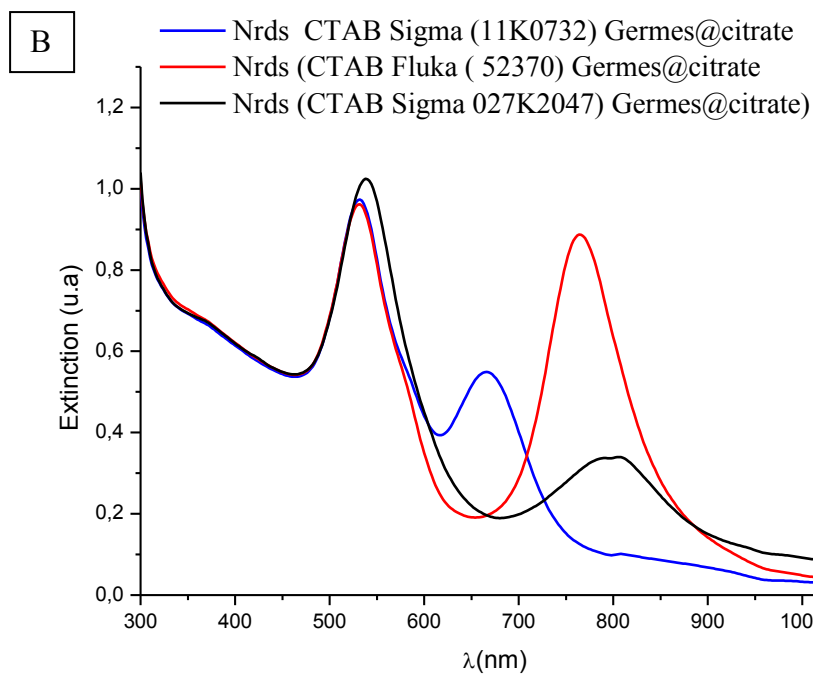
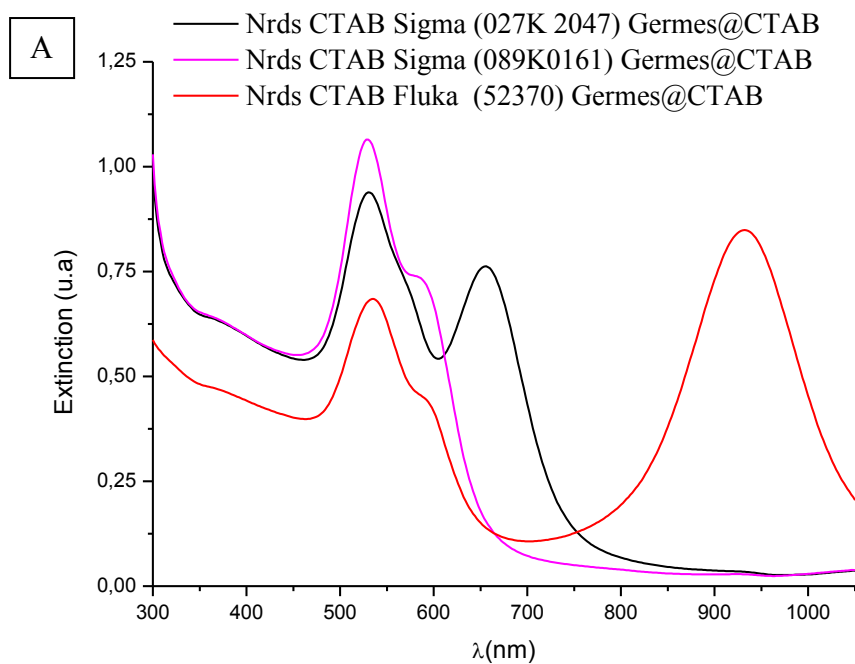


Figure 69: Spectres d'extinction des solutions de nanobâtonnets obtenues avec différents CTAB.

Comme nous le montre les résultats d'ICP-MS reportés dans le tableau 6, tous les CTAB que nous avons utilisés contiennent la même quantité d'ions  $\text{Cl}^-$  et  $\text{F}^-$ . On peut donc conclure que ces ions ne sont pas à l'origine de la différence de résultats que nous avons

obtenus au cours de nos travaux. Par contre, on observe que la différence se situe essentiellement au niveau de la quantité en ions  $\Gamma^-$  et  $\text{Br}^-$ .

Fournisseur (référence et pureté)	Numéro de lot	$[\Gamma^-]$ (ppm)	$[\text{Br}^-]$ (ppm)	$[\text{Cl}^-]$ (ppm)	$[\text{F}^-]$ (ppm)
Sigma (H5882, 99%)	027K2047	< 50	< 20	< 10	< 10
Sigma (H5882, $\geq 98\%$ )	117K0732	0.44%	< 20	< 10	< 10
Sigma (H5882, $\geq 98\%$ )	089K0161	< 50	< 20	< 10	< 10
Fluka (52370, $\geq 96\%$ )	1389614	<50	<50	<10	<10

Tableau 7: Tableau représentant les différents CTAB utilisés ainsi que leur concentration en ions  $\Gamma^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  ET  $\text{F}^-$ .

### Discussion

Les espèces ioniques possédant une forte solubilité tels que les ions  $\text{F}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  et  $\text{PF}_6^-$  interagissent avec les métaux par l'intermédiaire de forces purement électrostatiques. En revanche, les ions faiblement solvatés tels  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  et  $\Gamma^-$  peuvent se priver de leur couche de solvatation pour former des liaisons chimiques à la surface des métaux. L'adsorption préférentielle des ions halogénures sur les faces (111), (110) et (100) de l'Au se fait suivant l'ordre  $\Gamma^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$  [84].

Filankembo *et al* ont pu affirmer que les ions  $\text{F}^-$  auront tendance à s'adsorber de façon non spécifique à la surface des particules d'Au tandis que les ions  $\text{Cl}^-$  se lient au moyen d'interactions faibles. Quant aux ions  $\Gamma^-$ , ils auront quant à eux tendance à se lier à la surface des nanoparticules par le biais d'une liaison forte entraînant ainsi la destruction des nanoparticules d'Au [81].

Selon Millstone *et al* [82], en l'absence d'ions  $\Gamma^-$ , la bicouche de CTAB est présente sur toutes les faces conduisant ainsi à une absence de croissance préférentielle et à la formation de nanoparticules isotropes. En augmentant légèrement la concentration en ions  $\Gamma^-$ , ces derniers s'adsorbent sur les faces (111) du cristal laissant ainsi les faces (110) et (100) libre pour une adsorption du CTAB limitant ainsi la réduction des ions Au sur ces sites. Cependant, en présence d'une concentration élevée d'ions  $\Gamma^-$ , on assiste à la formation à la

surface des nanoparticules d'une couche d'iodure qui va favoriser la formation de nanoprismes.

D'après Garg *et al*, les ions  $\text{Br}^-$  se lieraient à la surface des particules par le biais des liaisons intermédiaires (ni trop fortes, ni trop faibles !), mais le principal rôle des ions  $\text{Br}^-$  serait d'orienter la croissance des nanobâtonnets. De plus, la forme et le rendement des nanobâtonnets résulteraient de la concentration en ions  $\text{Br}^-$ . [83].

Ainsi, en se basant sur ces observations, et les résultats d'analyses ICP (tableau 7), pour obtenir des nanobâtonnets, il serait préférable d'utiliser le CTAB du fournisseur Fulka car ce dernier contient une concentration d'ions  $\text{Br}^-$  plus importante (<50 ppm) que celle contenue dans les autres lots. Compte tenu que le CTAB du fournisseur Sigma de numéro de lot 11K0732 contient une assez importante quantité d'ions  $\text{I}^-$  (4400ppm), son utilisation lors de la synthèse conduira à former majoritairement des nanoprismes. En observant la figure 69, on constate que la formation de nanobâtonnets est favorisée par l'utilisation de CTAB contenant une quantité importante d'ions  $\text{Br}^-$  ce qui est en accord avec les hypothèses faites plus haut. Cependant, lorsqu'on utilise un CTAB contenant une concentration importante en ions  $\text{I}^-$ , le rendement de nanobâtonnets est faible car beaucoup de produits secondaires sont formés (figure 69 B).

Ainsi, pour la préparation des nanobâtonnets d'Au, il serait plus judicieux d'utiliser du CTAB contenant une quantité importante d'ions  $\text{Br}^-$  mais très peu d'ions  $\text{I}^-$ . De plus, afin de s'assurer de la reproductibilité des synthèses, il serait important d'utiliser des CTAB provenant du même lot. Toutefois, on doit également souligner que les facteurs tels que le pH, la température, le contre ion du surfactant et les germes (car dans une solution de germes, il peut y avoir différentes morphologies, même si la croissance en structures anisotropes n'est pas dictée uniquement par la structure initiale) peuvent avoir une influence très importante sur la synthèse des nanobâtonnets.

#### ***4.7. Etude de la cinétique de croissance des nanobâtonnets par spectroscopie UV-Visible.***

Pour effectuer cette étude, nous avons besoin de nanobâtonnets de faibles rapports d'aspect ( $\text{RA} < 5$ ) afin de pouvoir visualiser le mode longitudinal. En effet, pour ces nanobâtonnets, les deux bandes plasmons correspondant aux modes transverse et longitudinale peuvent être observés simultanément sur le spectre d'extinction. Les



nanobâtonnets utilisés sont préparés à partir de la méthode de Mortier *et al* décrite plus haut (paragraphe 5.2.2). Une fois le mélange solution de croissance et germes effectué, l'acquisition d'un spectre UV-Visible toutes les deux minutes permet de suivre l'évolution de la croissance des nanoparticules avec le temps (figure 70). L'observation de l'intensité du pic d'absorption optique rend possible l'étude de cette croissance puisque celle-ci est proportionnelle au volume total des nanoparticules [74].

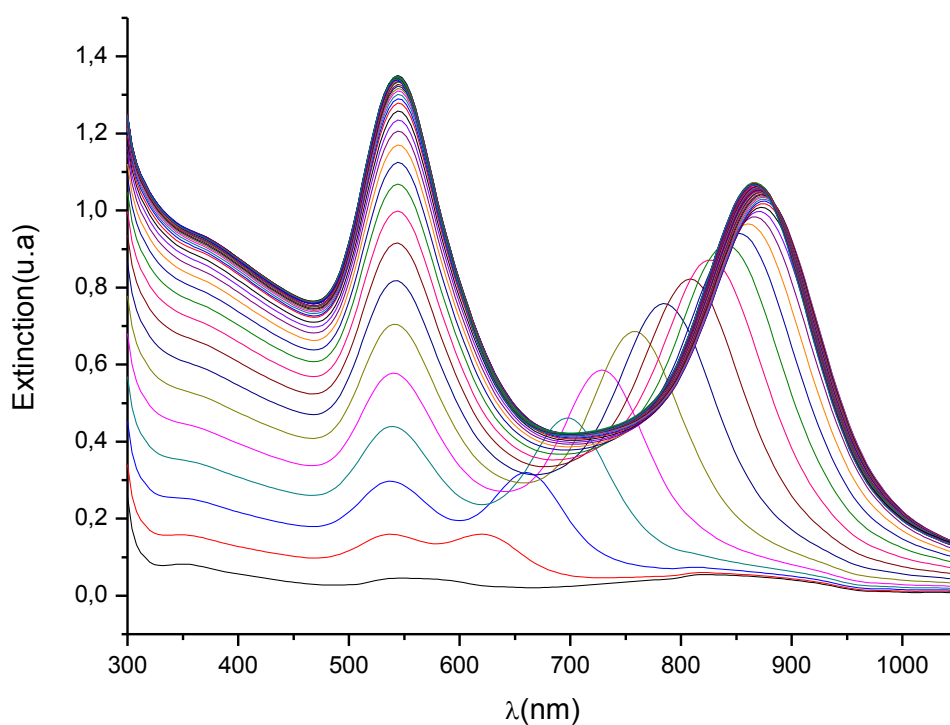


Figure 70: Evolution cinétique du spectre d'absorption de la solution des nanobâtonnets avec le temps.

Comme on peut le constater sur les figures 71 et 72, on assiste à une croissance très rapide des nanobâtonnets et la réaction semble terminée au bout de quelques minutes. En effet, au bout de 24min environ, on arrive à un palier pour les deux modes plasmons. Ceci nous montre que l'on peut considérer la croissance des nanobâtonnets terminée au bout d'une demi-heure environ, et donc contrairement à la littérature, il n'est pas nécessaire de laisser la solution de nanobâtonnets reposer 16heures une fois le mélange solution de croissance et germes effectué.

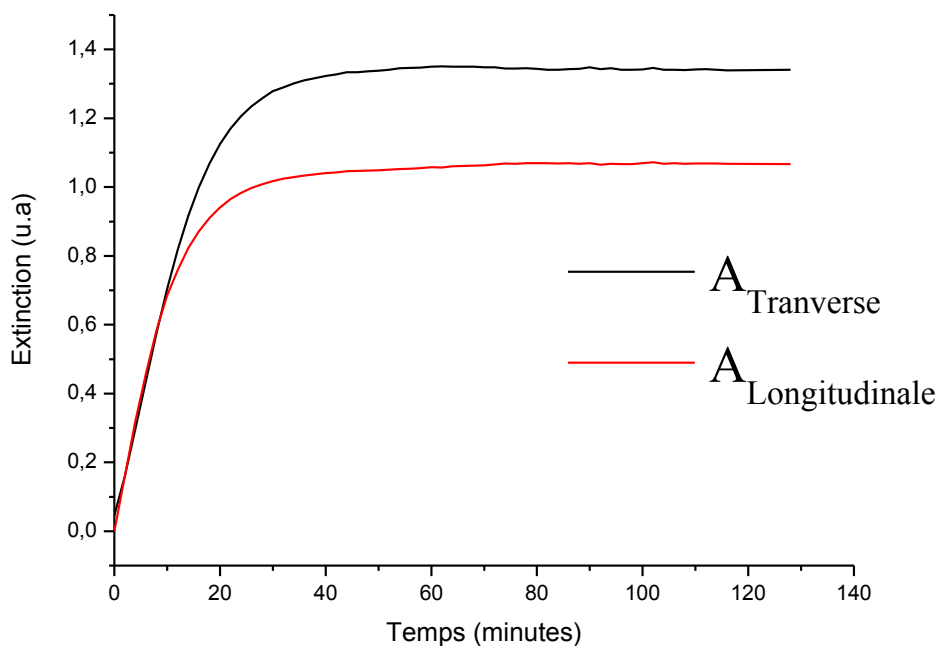


Figure 71: Evolution des intensités d'absorption transversales et longitudinales de la solution de nanobâtonnets (après ajout des germes).

Sur les spectres UV-Visible de la figure 70, on n'observe pas de réels déplacements de la bande plasmon du mode transversal des nanobâtonnets contrairement au mode longitudinal. On peut donc affirmer que, le diamètre des germes au moment où ils évoluent en nanobâtonnets détermine la largeur des nanobâtonnets obtenus.

D'après les spectres de la figure 70, la formation des nanobâtonnets s'achève au bout de 24 min, or quand on observe les images MET de la figure 73, la croissance continue après 54 minutes, il est donc important malgré tout de laisser reposer la solution des nanobâtonnets plus d'une heure afin que tous les nanobâtonnets soient formés. La figure 73, nous montre également que certains germes se transforment en nanobâtonnets de façon prématurée tandis que d'autres le feront plus tardivement. Cette différence peut être à l'origine de la polydispersité en tailles et en formes obtenue lors de la synthèse des nanobâtonnets par les méthodes de synthèses réalisées par croissance séquentielle de germes.

En fin de réaction, on observe un léger déplacement de 8nm de la bande plasmon longitudinale vers les faibles longueurs d'onde (figures 70 et 71). Etant donné que sur la figure 73 on n'observe pas de changement morphologique aux extrémités des nanobâtonnets, ce déplacement de la bande plasmon longitudinale vers les faibles longueurs d'onde peut être

attribué à une légère croissance en largeur des nanobâtonnets diminuant ainsi légèrement le rapport d'aspect.

Au terme de cette étude, les observations que nous avons faites nous amènent à penser que les résultats obtenues par spectroscopie UV-Visible ne concordent pas toujours avec les caractérisations effectuées par microscopie électronique en transmission. Il est donc nécessaire d'utiliser ces deux techniques couplées afin de bien étudier ces phénomènes de croissance de nanoobjets.

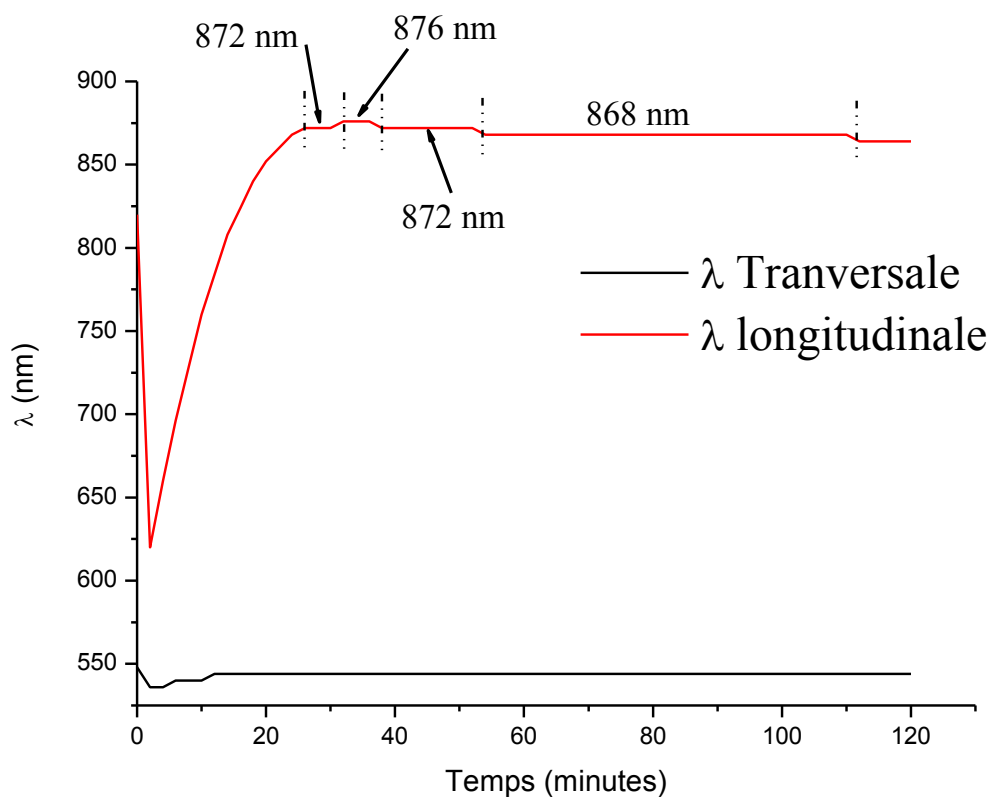
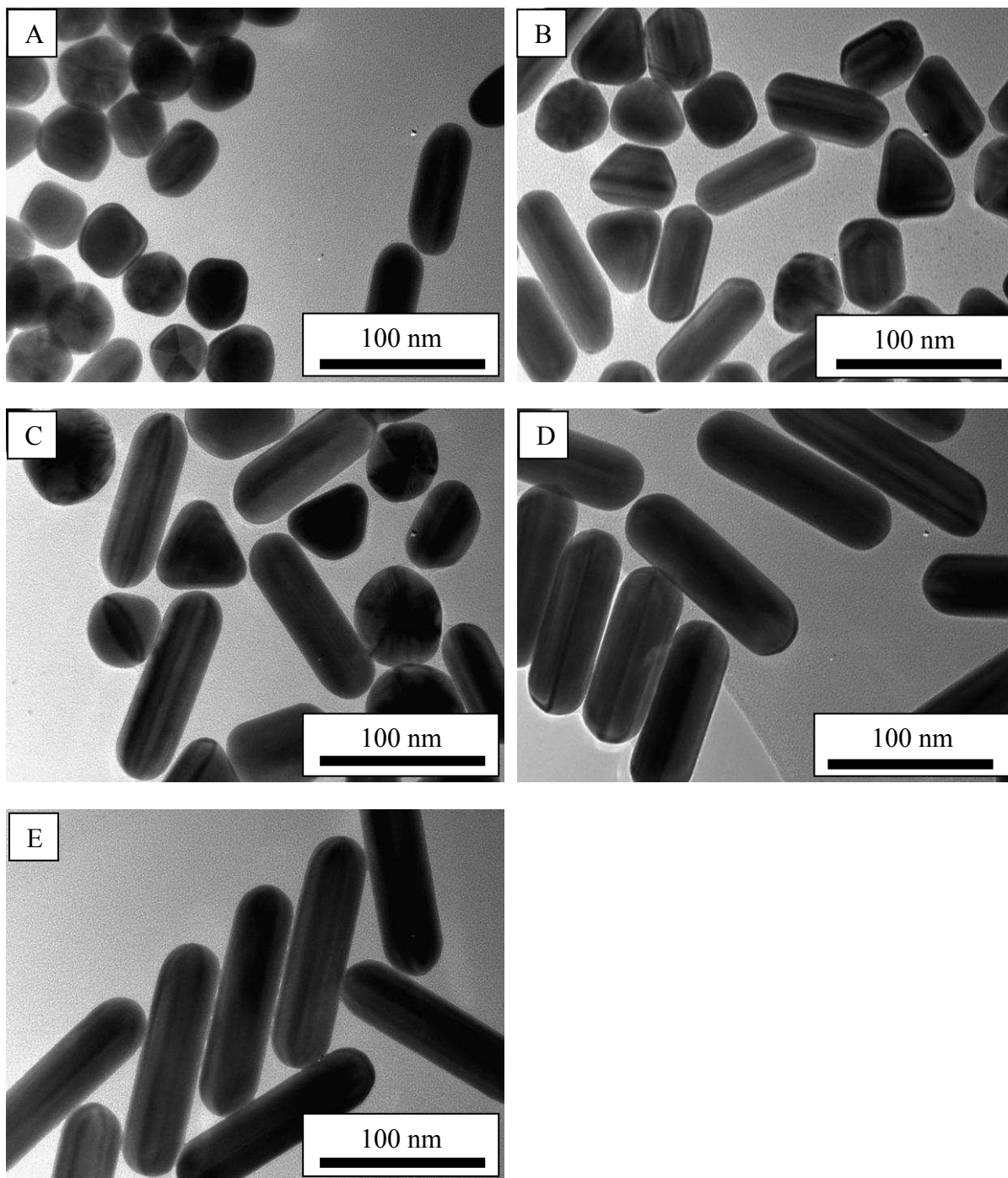


Figure 72: Evolution des longueurs d'ondes transversale et longitudinale des nanobâtonnets avec le temps.



*Figure 73: Image MET des particules formées A) 6min, B) 10min, C) 28min, D) 54min et E) 118min après le début de la réaction.*

---

## *Conclusion*

---

Dans ce chapitre, nous avons étudié, quelques méthodes de synthèse permettant de préparer des nanoparticules d’Au de forme sphérique et cylindrique. Les études que nous avons menées nous ont permis de montrer l’influence déterminante d’un certain nombre de paramètres expérimentaux sur les nanostructures obtenues.

Grâce aux différents résultats que nous avons obtenus, nous pouvons conclure que la préparation des nanoparticules d’Au par réduction chimique semble facile à mettre en œuvre à condition de bien contrôler les différents paramètres de synthèse. Dans le cas des particules sphériques, en faisant varier les paramètres tels que la concentration en sels d’Au ou bien la concentration du réducteur, on arrive à jouer facilement sur la taille des nanoparticules. Cependant, en ce qui concerne la synthèse des nanobâtonnets d’Au, bien qu’il existe de nombreuses méthodes permettant de les préparer, il subsiste un problème de reproductibilité. Les différentes analyses de CTAB nous ont permis de proposer des solutions à ce problème. Mais il tout de même important de noter que concernant la synthèse des nanobâtonnets d’Au beaucoup reste à faire car tous les mécanismes se produisant au cours de la formation des nanobâtonnets ne sont pas encore compris.

Cette première étude dédiée aux différentes stratégies de synthèses développées est nécessaire pour envisager de construire des nanostructures basées sur ces nanoojets d’or en vue d’applications ciblées que nous allons maintenant présenter. Ce large panel de méthodes de synthèses nous a permis d’obtenir une certaine souplesse dans l’approche de l’élaboration des nanostructures finales utiles pour ces applications. Nous considérons en effet que l’objectif n°1 de ces efforts de compréhension de mécanisme réactionnel est de pouvoir produire *in-fine*, en fonction des propriétés désirées, le nanoobjet qui garantira la plus grande efficacité dans l’utilisation de ses propriétés.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [1]. Kreibig. U. and Vollmer. M., *Optical Properties of Metals Clusters.*, Springer, New York , **1994**. Vol. 25.
- [2]. Mock. J. J, Barbic. M, Smith. D. R, Schultz. D. A. and Schultz. S., *J. Chem. Phys.*, **2002**, 116, 6755-6759.
- [3]. Kelly. K. L, Coronado. E, Zhao. L. L and Schatz. G. C., *J. Phys. Chem. B.*, **2003**, 107, 668-677.
- [4]. Emory. S. R and Nie. S., *Anal. Chem.*, **1997**, 69, 2631-2635.
- [5]. Emory. S. R, Haskins. W. E. and Nie. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 8009-8010.
- [6]. Nie. S. and Emory. S. R., *Science*, **1997**, 275, 1102.
- [7]. Kneipp. K, Wang. Y, Kneipp. H, Perelman. L. T, Itzkan. I, Dasari. R. R and Feld. M. S., *Phys. Rev. Lett.*, **1997**, 78, 1667-1670.
- [8]. Raether. H., *Surface Plasmons*. Berlin : Springer, **1988**.
- [9]. Jain. P. K, Lee. K. S, El-Sayed. I. H. and El-Sayed. M. A., *J. Phys. Chem. B.*, 2006, 110, 7238-7248.
- [10]. Hutter. E. and Fendler. J. H., *Adv. Mater.*, **2004**, 16, 1685-1706.
- [11]. Link. S. and El-Sayed. M. A., *J. Phys. Chem. B.*, **1996**, 103, 8410-8426.
- [12]. Moores. A. and Goettmann. F., *New J. Chem.*, **2006**, 30, 1121-1132.
- [13]. Gans. R., *Ann. Phys.*, **1915**, 47, 270.
- [14]. Purcell. E. M. and Pennypacker. C. R., *Astrophys.*, **1973**, 186, 705.
- [15]. Link. S, Mohamed. M. B. and El-Sayed. M. A., *J. Phys. Chem. B.*, **1999**, 103, 3073-3077.
- [16]. Brioude. A, Jiang. X. C. and Pileni. M. P., *J. Phys. Chem. B.*, **2005**, 109, 13138-13142.
- [17]. Al-Sayed. A. and Majied. M. A-S., *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2004**, 246, 61-69.
- [18]. Pérez-Juste. J, Liz-Marzan. L. M, Carnie. S, Chan. D. Y. C. and Mulvaney. P., *Adv. Funct. Mater.*, **2004**, 14, 571.
- [19]. Müller. J, Sönnichsen. C, Von Poschinger. H, Von Plessen. G, Klar. T. A. and Feldmann. J., *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, 81, 171.
- [20]. Underwood. S. and Mulvaney. P., *Langmuir*, **1994**, 10, 3427-3430.
- [21]. Ung. T, Liz-Marzan. L. M. and Mulvaney. P., *J. Phys. Chem. B.*, **2001**, 105, 3441-3452.
- [22]. Mulvaney. P., *Langmuir*, **1996**, 12, 788-800.

- [23]. Palpant. B, Prével. B, Lermé. J, Cottancin. E, Pellarin. M, Treilleux. M, Perez. A, Vialle. J. L. and Broyer. M., *Phys. Rev. B.*, **1998**, 57, 1963-1970.
- [24]. Lopes. M., *Etude de nanoantennes optiques: Application aux diffusion Raman exaltées de surface et par pointe*, Thèse Université de Technologie de Troyes, **2008**, 170 p.
- [25]. Liebsch. A., *Phys. Rev. Lett.* ,**1993**, 71, 145-148.
- [26]. Jian. Z, Junwu. Z. and Yongchang. W., *Physica B: Condensed Matter.*,**2004**, 353, 331-335.
- [27]. Mulvaney. P, Pérez-Juste. J, Giersig. M, Liz-Marzan. L. M. and Pecharroman. C., *Plasmonics*,**2006**, 1, 61-66.
- [28]. Sharma. V, Park. K. and Srinivasarao. M., *Mater. Sci. Engineering*,**2009**, 65, 1-38.
- [29]. Balluffi. R. W, Allen. S. M and Carter. W. C., *Kinetics of Materials*. **2005**.
- [30]. Goia. D. V, Matijevic. E., *New Journal of Chemistry*, **1998**, 22, 1203-1215.
- [31]. Schmid. G., *Chem. Rev.*, **1992**, 92, 1709.
- [32]. Mottet. C, Goniakowsky. J, Baletto. F, Ferrando. R. and Trégliia. G., *Phase Trans.*,**2004**, 77, 101-113
- [33]. Balletto. F, Ferrando. R, Fortunelli. A, Montalenti. F. and Mottet. C., *J. Chem. Phys.*,**2002**, 116, 3856.
- [34]. Solliard. C. and Buffat. P., *Journal de Physique, Colloque.*, **1977**, 2, 167-170
- [35]. Belloni. J., *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **1996**, 1, 184-196.
- [36]. Grunwaldt. J. D, Kiener. C, Wogerbauer. C. and Baiker. A., *J. Catal.*,**1999**, 181, 223-232.
- [37]. Henglein. A., *Langmuir*,**1999**, Vol. 15, pp. 6738-6744.
- [38]. Henglein. A, Meisel. D., *Langmuir*, **1998**, 14, 7392-7396.
- [39]. Schneider. S, Halbig. P, Grau. H. and Nickel. U., *Photochem. Photobiol.*, **1994**, 60, 605-610.
- [40]. Martin. C. R., *Science*,**1994**, 266, 1961-1966.
- [41]. Kim. F, Song . J. H. and Yang. P., *J. Am. Chem. Soc.*,**2002**, 124, 14136-14137.
- [42]. Van der Zande. B. M. I, Boehmer. M. R, Fokkink. L. G. J. and Schoenenberger .C., *J. Phys. Chem. B.*,**1997**, 101, 852-854..
- [43]. Vand der Zande. B. M. I, Boehmer. M. R, Fokkink. L. C. J, and Schoenenberger. C., *Langmuir*, **2000**, 16, 451-458.
- [44]. Jana. N. R, Gearheart. L. and Murphy. C. J., *J. Phys. Chem. B.*,**2001**, 105, 4065-4067.

- [45]. Su. Y. Y, Chang. S. S, Lee. C. L. and Wang. C. R. C., *J. Phys. Chem. B.*,**1997**, 101, 6661-6664.
- [46]. Mortier. T, Persoons. A. and Verbiest. T., *Central Eur. J. Chem.*,**2006**, 4, 160-165.
- [47]. Sau. T. K., Murphy. C.J., *Langmuir*,**2004**, 20, 6414-6420.
- [48]. Jana. N. R, Gearheart. L. and Murphy. C. J., *Chem. Mater.*,**2001**, 13, 2313-2322
- [49]. Wu. H-Y, Huang . W-L. and Huang. M. H., *Crystal Growth and Design*, **2007**, 7, 831-835.
- [50]. Wu. H-Y, Chu. H-C, Kuo. T-J. and Huang. M. H., *Chem. Mater.*,**2005**, 17, 6447-6451.
- [51]. Nikoobakht. B, El-Sayed. M. A., *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 1957-1962.
- [52]. Kou. X, Zhang. S, Tsung. C-K, Yang. Z, Yeung. M. H, Stucky. G. D, Sun. L, Wang. J. and Yan. C., *Chem. Eur. J.*,**2007**, 13, 2929-2936.
- [53]. Gao. J, Bender. C. M. and Murphy. C. J., *Langmuir*,**2003**, 19, 9065-9070.
- [54]. Smith. D. K, Korgel. A., *Langmuir*,**2008**, 24, 644-649.
- [55]. Smith. D. K, Miller. N. R. and Korgel. A., *Langmuir*,**2009**, 25, 9518-9524.
- [56]. Rayavarapu. R. G, Ungureanu. C, Krystek. P, Van Leeuwen. T. G. and Manohar. S., *Langmuir*, **2010**, 26, 5050-5055.
- [57]. Gole. A, Murphy. C. J., *Chem. Mater.*,**2004**, 16, 3633-3640.
- [58]. Carrot. G, Valmette. J. C, Plummer. C. J, Scholz. S. M, Dutta. J, Hofmann. H. and Hilborn. J. G., *Colloid Polym. Sci.*,**1998**, 276, 853.
- [59]. Elechiguerra. J. L, Reyes-Gasga . J. and Yacaman. M. J., *Mater. Chem.*,**2006**, J, 16, 3906-3919.
- [60]. Brown. K. R, Walter. D. G. and Natan. M. J., *Chem. Mater.*,**2000**, 12, 306-313.
- [61]. Johnson. C. J, Dujardin. E, Davis. S. A, Murphy. C. J. and Mann. S., *J. Mater. Chem.*,**2002**, 12, 1765-1770.
- [62]. Gai. P. L. and Harmer. M. A., *Nano Lett.*, **2002**, 2, 771-774.
- [63]. Nikoobakht. B and El-Sayed. M. A., *Langmuir*,**2001**, 17, 6368-6374.
- [64]. Pérez-Juste. J, Liz-Marzà. L. M, Carnie. S, Chan. D. Y. C. and Mulvaney. P., *Adv. Funct. Mater.*,**2004**, 14, 571-579.
- [65]. Bogels. G, Meekes. H. and Bennema. P., *J. Phys. Chem. B.*,**1999**, 103, 7577-7583.
- [66]. Leontidis. E, Kleitou. K, Kyprianidou. T, Bekiari. V. and Lianos. P., *Langmuir*,**2002**, 18, 3659.
- [67]. Wei. Z and Zamborini. F. P., *Langmuir*, **2004**, 20, 11301-11304.



- [68]. Liu. M. Z, Guyot-Sionest. P., *J. Phys. Chem. B.*, **2005**, 109, 22192-22200.
- [69]. Turkevich. J, Stevenson. P. C and Hillier. J., *Discuss. Faraday. Soc.*, **1951**, 11, 55.
- [70]. Frens. G., *Nature Phys. Sci.*, **1973**, 20, 241.
- [71]. Wu. H-Y, Liu . M. and Huang. M. H., *J. Phys. Chem. B.*,**2006**, 110, 19291-19294.
- [72]. Han. Y, Jiang. J, Lee. S. S. and Ying. J. Y., *Langmuir*,**2008**, 24, 5842-5848.
- [73]. Chen. H-M, Peng. H-C, Liu. R-S, Asakura. K, Lee. C-L, Lee. J-F. and Hu. S-F., *J. Phys. Chem. B.*, **2005**, 109, 19553-19555.
- [74]. Takenaka. Y. and Kitahata.H., *Physical Review E.*,**2009**, 80, 020601.
- [75]. Pal. T, De. S, Jana. N. R, Pradhan. N, Mandal. R, Pal. A, Breezer. A. E. and Mitchell. J.C., *Langmuir*,**1998**, 14, 4724.
- [76]. Alivisatos. A. P., *J. Phys. Chem*, **1996**, 100, 13226.
- [77]. Palmqvist. A. E. C., *Current Opinion Colloid Interface Science*, **2003**, 8, 145-155.
- [78]. Becker. R, Liedberg. B and Käll. P-E., *J. Coll. Int. Sci.*,**2010**, 343, 25-30.
- [79]. Jana. N. R, Gearheart. L. and Murphy. C. J., *J. Phys. Chem. B*,**2001**, 105, 4065-4067.
- [80]. Okano. L. T, Quina. F. H. and El Seoud. O. A., *Langmuir*,**2000**, 16, 3119-3123.
- [81]. Filankembo. A, Giorgio. S, Lisiecki. I and Pileni. M. P., *J. Phys. Chem.B.*, **2003**, 107, 7492-7500.
- [82]. Millistone. J. E, Wei. W, Jones. M. R, Yoo. H and Mirkin. C. A., *Nano Lett.*,**2008**, 8, 2526-2529.
- [83]. Garg. N, Scholl. C, Mohanty. A and Jin. R., *Langmuir*,**2010**, 26, 10271-10276.
- [84]. Magnussen. O. M., *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 679-725.

# Chapitre III : Fonctionnalisation des Nanoparticules d'or

## SOMMAIRE

---

---

Chapitre III : Fonctionnalisation des Nanoparticules d'or .....	137
<b>1. Introduction</b> .....	139
<b>2. Etude bibliographique des différents types de fonctionnalisation</b> .....	140
<b>2.1. Fonctionnalisation directe (fonctionnalisation in-situ)</b> .....	140
<b>2.2. La post-fonctionnalisation</b> .....	140
2.2.1 Les molécules organiques .....	142
2.2.2 Les polymères organiques .....	142
2.2.3 Les polyélectrolytes .....	143
2.2.4 Les systèmes biologiques : bio-fonctionnalisation.....	143
2.2.5 Les polymères et systèmes inorganiques .....	144
<b>3. Fonctionnalisation des nanoparticules d'Au par les polyélectrolytes : l'auto-assemblage</b> .....	146
<b>3.1. Introduction : auto-assemblage couche par couche (méthode CPC)</b> .....	146
3.1.1 Auto-assemblage couche par couche par interactions des liaisons hydrogènes 147	
3.1.2 Auto-assemblage basé sur les liaisons covalentes .....	147
3.1.3 Auto-assemblage basé sur les liaisons électrostatiques.....	147
3.1.4 Influence du pH .....	148
3.1.5 Influence de la force ionique .....	149
<b>3.2. Partie théorique : influence de l'indice de réfraction et de l'épaisseur des couches de polyélectrolytes déposées.</b> .....	150
<b>3.3. Partie expérimentale : dépôt de multicouches de polyélectrolytes autour des nanoparticules d'Au</b> .....	153
3.3.1 Préparation du système Au@PEI.....	153
3.3.2 Préparation du système Au@PEI@PSS .....	157
3.3.3 Préparation du système Au@PEI@PSS@PEI.....	159
<b>4. Fonctionnalisation par les polymères inorganiques SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub></b> .....	161
<b>4.1. Le procédé sol gel</b> .....	161
<b>4.2. Système Au @SiO<sub>2</sub></b> .....	165

4.2.1	<i>Partie expérimentale: Préparation des systèmes cœur-coquille de type Au@SiO<sub>2</sub></i>	
	167	
a)	<b>Synthèse des nanoparticules d’Au</b> .....	167
b)	<b>Modification de surface par SiO<sub>2</sub> (Au@SiO<sub>2</sub>)</b> .....	168
c)	<b>Influence des différents paramètres expérimentaux</b> .....	171
d)	<b>Modification de surface des particules Au@MSA par SiO<sub>2</sub></b> .....	173
4.3.	<b>Système Au @TiO<sub>2</sub></b> .....	175
4.3.1	<i>Partie expérimentale: Préparation des systèmes cœur-coquille de type Au@TiO<sub>2</sub></i> .....	175
a)	<b>Modification et influence des différents paramètres de synthèse</b> .....	177
4.4.	<b>Systèmes Au@SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub></b> .....	189
4.4.1	<i>Partie expérimentale: Préparation des systèmes Au@SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub></i> .....	189
a)	<b>Systèmes Au@SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 50/50 : Influence du pH</b> .....	194
4.5.	<b>Fonctionnalisation des nanoparticules d’Au par les oxydes mesoporeux (mSiO<sub>2</sub> et mTiO<sub>2</sub>)</b> .....	196
4.5.1	<i>Système Au@SiO<sub>2</sub> poreuse</i> .....	196
4.5.2	<i>Système Au@TiO<sub>2</sub> poreux</i> .....	200
<b>BIBLIOGRAPHIE</b> .....		202

# 1. Introduction

La fonctionnalisation de surface des nanoparticules d'or est une étape importante qui bien souvent succède directement à la synthèse. Elle permet d'apporter de nouvelles propriétés aux nano-objets tout en conservant ses propriétés intrinsèques. C'est un processus intermédiaire et essentiel en vue de l'utilisation de ces particules. Le but de la fonctionnalisation est de trouver l'agent de surface approprié à la modification de la surface de la particule en fonction des applications visées. Les composés chimiques les plus souvent utilisés pour cette fonctionnalisation sont des molécules organiques (alcane thiols, carboxylates, amine), des polymères (organique et inorganique), et des molécules biologiques (ADN, protéines). Les nouvelles caractéristiques du nanomatériau sont alors obtenues par différentes méthodes permettant de greffer ou d'adsorber des groupements spécifiques à la surface des nanoparticules. Le contrôle des interactions entre l'agent stabilisant et la surface des nanoparticules dépend de l'application visée. L'agent fonctionnalisant devra apporter à la particule une seconde propriété (chromophores, brin d'ADN...) et des fonctions réactives (amines, carboxylates), et devra remplacer partiellement ou totalement l'agent stabilisant. Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord présenter une étude bibliographique des différents types de fonctionnalisation puis une partie expérimentale consacrée à la fonctionnalisation des nanoparticules d'Au que nous avons effectué.

## **2. Etude bibliographique des différents types de fonctionnalisation**

Comme nous l'avons vu dans les deux premiers chapitres, les nanoparticules d'Au font partie des nanomatériaux les plus intéressants ayant des applications dans de vastes domaines. Elles sont généralement recouvertes d'une monocouche de ligands qui assurent leur stabilité et leur solubilité. L'introduction d'un agent fonctionnalisant autour de ces nanoparticules n'est donc pas chose triviale. On procédera soit par fonctionnalisation directe, soit par post-fonctionnalisation.

### ***2.1. Fonctionnalisation directe (fonctionnalisation in-situ)***

Elle s'effectue en général suivant deux procédures distinctes :

- Soit l'agent fonctionnalisant est ajouté lors de la réduction du sel d'Au. Dans ce cas la fonctionnalisation se fait en une seule étape et l'agent de fonctionnalisation joue également le rôle de stabilisant. Cependant, l'inconvénient de cette méthode réside dans le fait que l'agent de fonctionnalisation doit être utilisé en excès et donc une étape de purification est nécessaire.
- Soit l'agent fonctionnalisant est ajouté à l'agent stabilisant et tous deux doivent posséder des propriétés chimiques similaires. Ici, la fonctionnalisation s'effectue également en une seule étape et l'agent fonctionnalisant n'est plus utilisé en excès car il est dilué par l'agent stabilisant. Néanmoins, une étape de purification peut être nécessaire.

### ***2.2. La post-fonctionnalisation***

Les nanoparticules sont dans ce cas préformées dans un milieu donné puis la fonctionnalisation intervient dans une deuxième étape par échange de ligand :

- Soit par transfert de phase des nanoparticules d'un milieu à un autre,
- Soit en milieu homogène dans lequel l'agent fonctionnalisant et l'agent stabilisant sont solubles.

Cependant, il est important de noter que la fonctionnalisation par échange de ligand peut altérer l'état physique et chimique des atomes se trouvant à la surface des nanoparticules.

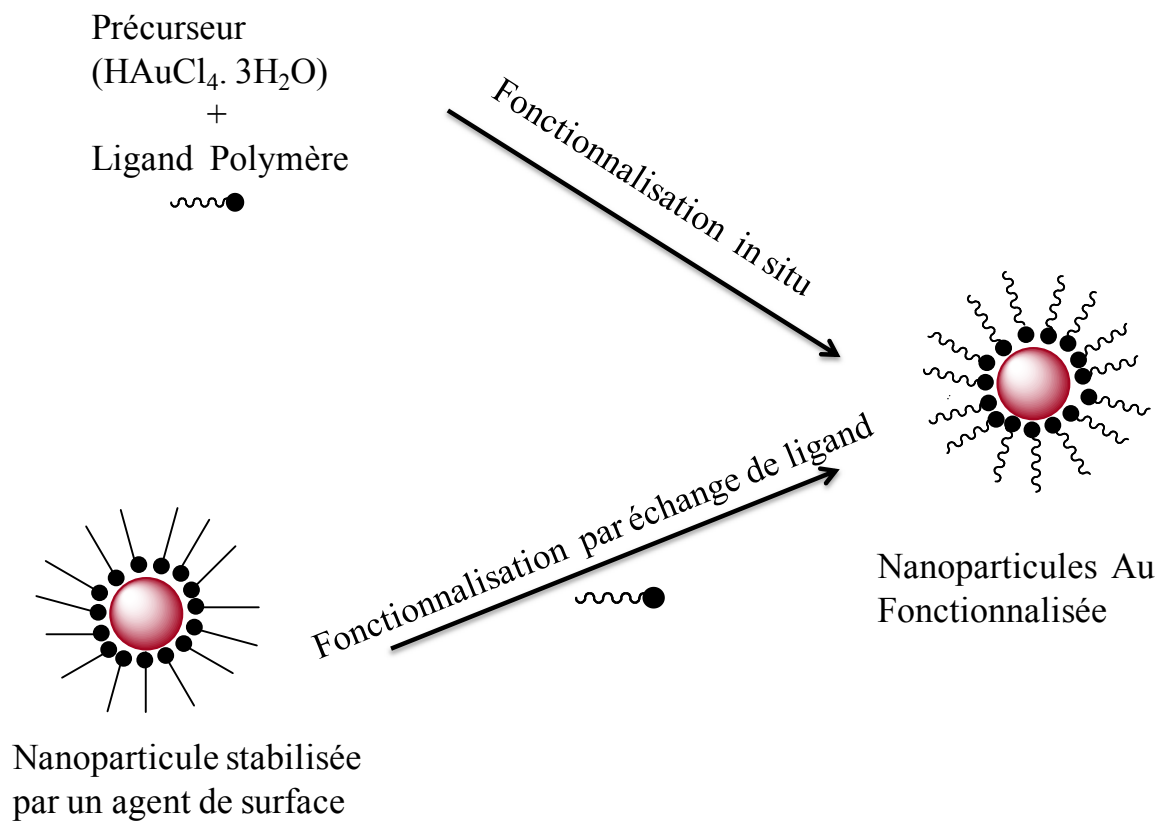


Figure 74: Schéma représentant les différentes procédures de fonctionnalisation des nanoparticules.

Une fois fonctionnalisées, les nanoparticules sont stabilisées, soit par répulsion électrostatique due à la présence d'une double couche électrostatique, soit par répulsion stérique conséquence de l'adsorption de longues chaînes (polymères, surfactants) à la surface des nanoparticules. La fonctionnalisation dépend aussi de la force d'interaction du point de contact avec la surface métallique. Ainsi, plus le ligand pré-greffé est facilement "échangeable" et plus son interaction avec la nanoparticule d'au sera faible. De même, plus un ligand assurera une forte interaction avec la surface d'une nanoparticule et plus les nanoparticules seront stables dans le temps. Il est à noter que les ligands assurant une interaction forte avec la surface métallique conduisent en règle générale à la formation de particules de petites tailles tandis qu'un ligand assurant une faible interaction permet de contrôler la taille, la morphologie et la monodispersité des nanoparticules et surtout favorise une post fonctionnalisation plus facile [1].

Au cours du processus de fonctionnalisation, les nanoparticules sont entourées par une couche de molécules stabilisantes. Ces molécules sont adsorbées ou liées chimiquement à la surface des particules par l'une de leur extrémité tandis que l'autre extrémité se trouvant en solution assure la stabilité colloïdale. Après la synthèse des nanoparticules, les molécules stabilisantes peuvent être remplacées par d'autres molécules au cours d'une réaction d'échange de ligands. Cet échange de ligand permet de transférer les particules d'une phase aqueuse à une phase organique (et vis-versa) en échangeant les surfactants hydrophiles par des surfactants hydrophobes (et vis-versa). En choisissant les molécules stabilisantes, il est possible d'ajuster les propriétés de surface des particules. Ainsi, en fonction des applications visées, différents types d'agents fonctionnalisants peuvent être utilisés.

Comme exemple on peut citer:

### *2.2.1 Les molécules organiques*

Elles sont utilisées pour leur réactivité de surface et pour leurs propriétés intrinsèques. Parmi les agents de surface organiques les plus souvent utilisés, on peut citer les alcanes thiols [2-3], les amines [4-5], les carboxylates et acide carboxylique [6-7], les phosphines [8-9]. Comme exemple de fonctionnalisation par une molécule organique, nous pouvons citer la fonctionnalisation des nanobâtonnets d'Or par l'acide 11-Mercaptoundecanoïque (MUDA). Typiquement, il s'agit ici d'une activation partielle des nanobâtonnets puisque seul le CTAB se trouvant sur la face {111} est remplacé facilement à température ambiante par le MUDA. La formation de la monocouche de MUDA sur la face la plus exposée des nanobâtonnets conduit à un déplacement de la bande plasmon vers les grandes longueurs d'onde dû au changement de l'indice de réfraction du milieu environnant à la surface des nanobâtonnets. En conséquence, la fonctionnalisation proprement dite par des anticorps se fera alors sur les faces {110} et {100}. Le point isoélectrique des anticorps étant de l'ordre de 6, à pH ~7,4 ils seront chargés négativement et pourront donc se lier aux CTAB des faces {110} et {100} grâce aux interactions électrostatiques [10].

### *2.2.2 Les polymères organiques*

Les polymères organiques sont constitués de plusieurs unités répétitives, chacune de ses unités pouvant jouer le rôle de ligand. Ainsi, l'utilisation de polymères comme agents de surface offre plus de potentiels pour la préparation de particules multivalentes très utiles par

exemple pour les applications médicales [11]. Suivant la structure chimique des polymères, ils s'adsorbent de différentes façons à la surface des nanoparticules. On observe des interactions fortes entre les nanoparticules et les polymères possédant un atome d'azote (ex : PVP) tandis que les interactions sont plus faibles lorsque c'est l'atome d'oxygène (ex : PEG) qui se fixe à la surface de la particule. En fonction de la force des interactions entre les molécules de polymères et les nanoparticules, les polymères peuvent être facilement substitués [12-13].

### *2.2.3 Les polyélectrolytes*

Les polyélectrolytes sont des polymères contenant de charges positives ou négatives. En fonction des paramètres de synthèse (pH, solvant, et conductivité ionique) et de leur formulation, ils peuvent se retrouver en solution sous forme de complexes polymères et prendre une multitude de configuration à la surface du matériau à fonctionnaliser. On distingue les polyélectrolytes naturels (ADN), les polyélectrolytes naturels modifiés (cellulose et dérivés de la chitine) [14] et les polyélectrolytes synthétiques (polystyrènesulfonate, chlorure de poly (diallyldiméthylammonium)). Ils font l'objet d'un grand nombre de travaux scientifiques non seulement en raison de leurs grands potentiels industriels, médicales et biologiques, mais aussi d'un point de vue plus fondamental. Leur introduction à la surface des nanoparticules passe en revanche par une fonctionnalisation directe ou par une post-fonctionnalisation [15-17].

### *2.2.4 Les systèmes biologiques : bio-fonctionnalisation*

Ce type de fonctionnalisation est principalement utilisé en vue d'applications biologiques. Elle s'effectue à l'aide d'agents biologiques actifs et se déroule en deux étapes : l'activation et la fonctionnalisation proprement dite. L'activation consiste à effectuer un dépôt chimique fournissant des sites d'encrage sur lesquels viendront se fixer de façon covalente les biomolécules autour de la particule [10] [18].

Comme exemple de bio-fonctionnalisation, nous pouvons citer le greffage d'enzymes, de peptides, et d'ADN [19-22]. Les molécules biologiques peuvent être greffées aux particules métalliques de différentes façons. Ainsi, si les molécules biologiques possèdent un groupement fonctionnel pouvant se lier à la surface du métal (thiols et séquences spécifiques de peptides) [23-24], elles remplacent certaines molécules stabilisantes lorsqu'elles sont ajoutées directement dans la solution de nanoparticules. De façon alternative, les molécules



biologiques peuvent aussi être attachées par chimie bio-conjuguée à la couche de molécules stabilisantes se trouvant autour des particules [25].

### *2.2.5 Les polymères et systèmes inorganiques*

La fonctionnalisation des nanoparticules par des systèmes inorganiques s'effectue par encapsulation. L'encapsulation des particules dans des systèmes inorganiques permet de changer les propriétés physicochimique et biologique du nano-objet. Ce changement se traduit dans certains cas par une augmentation de la biocompatibilité, de la stabilité thermique, mécanique ou chimique des particules. Elle permet d'obtenir des systèmes de type cœur-coquille dans lesquels le cœur est constitué de la particule métallique et la coquille le plus souvent d'oxydes métalliques ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ) [26-29], de sulfures métalliques ( $\text{CdS}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ) [30-31] ou de métaux ( $\text{Pd}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Ag}$ ) [32-33]. On parle dans ce dernier cas de systèmes bimétalliques. Au cours de ces dernières décennies, plusieurs groupes se sont intéressés à la fabrication de nanoparticules d'architecture cœur-coquille. Cet intérêt croissant vient du fait que ce type de système permet non seulement d'augmenter la stabilité et la chimie de surface des nanoparticules (cœur) mais aussi d'apporter des propriétés uniques via la combinaison des deux constituants. La chimie de surface du système change en fonction de la coquille désirée et plus souvent on doit envisager de procéder en plusieurs étapes. L'avantage de ce système reste que pour des applications spécifiques, il est possible d'intégrer plusieurs fonctions dans un seul système. Néanmoins, étant donné qu'il est difficile d'effectuer un contrôle chimique précis de ces structures lors de leur préparation à l'échelle atomique, il est très compliqué de contrôler la réaction se produisant entre les molécules chimiques et les nanoparticules d'Or et par conséquent de s'assurer d'une encapsulation homogène.

C'est la structure atomique des nanoparticules qui détermine leurs propriétés physiques, tandis la nature chimique de l'agent de surface détermine la manière avec laquelle les nanoparticules se lient à d'autres espèces. Ainsi, pour les applications faisant intervenir des interactions à distance (interactions à travers les forces magnétiques ou transfert d'électrons), la nature du ligand de surface est très importante mais si l'accès à la surface des particules n'est pas nécessaire, le ligand doit alors assurer la stabilité et contrôler la distance entre les particules. Les ligands à faibles poids moléculaires (agents de surface autres que les

polymères) requièrent une très forte affinité avec les sites d'encrage se trouvant à la surface des nanoparticules afin d'assurer leur stabilité.

Quoi qu'il en soit, l'ensemble (synthèse des nanoparticules d'Or + fonctionnalisation) doit répondre à une exigence applicative. C'est bien l'application visée qui va définir la mise en œuvre de la synthèse et de la fonctionnalisation. Certaines contraintes (cahier des charges dans certains cas) imposées par les applications visées limitent considérablement le choix des molécules à utiliser pour cette fonctionnalisation. Par exemple, comme nous le verrons dans la partie qui va suivre, l'utilisation du PEI (polyéthylèneimine) n'est pas désirée pour certaines applications biomédicales en raison de sa cytotoxicité mais n'en demeure pas moins un des agents fonctionnalisants les plus utilisés.

### **3. Fonctionnalisation des nanoparticules d' Au par les polyélectrolytes : l'auto-assemblage**

La fonctionnalisation des nanoparticules par les polyélectrolytes s'effectue le plus souvent par dépôts successifs de films de polyélectrolytes conduisant à la formation de nanostructures (multicouches). L'avantage de cette méthode réside dans sa facilité de mise en œuvre puisque le dépôt de films polyélectrolytes est basé sur l'adsorption successive de polyanions et de polycations en milieu aqueux par auto-assemblage couche par couche (CPC). Néanmoins, il n'est pas facile d'obtenir un dépôt uniforme de polyélectrolytes grâce à cette méthode en raison du chevauchement des polymères entraînant un phénomène d'agrégation qui devient à partir d'un certain nombre de couches difficile à contrôler.

#### ***3.1. Introduction : auto-assemblage couche par couche (méthode CPC)***

Développée pour la première fois pour les particules colloïdales chargées et pour les protéines en 1966 par Iler [34], l'auto-assemblage permet de construire des films minces de polyélectrolytes en milieu aqueux via l'absorption alternée de polyions de charges opposés. La réalisation d'un film multicouches de polyélectrolytes s'effectue par trempage successif d'un support dans une solution de polyanions et de polycations. Les étapes de trempage sont généralement séparées par une étape de rinçage. Puisque l'absorption se produit en présence d'une concentration élevée de polyélectrolytes, un nombre important de groupes ioniques reste exposé à l'interface avec la solution et la charge de surface est effectivement inversée. En répétant chaque étape, on obtient un ensemble de multicouches de même épaisseur. Cette idée est générale et n'implique aucun principe de restriction au niveau du choix du polyélectrolyte. En effet, l'auto assemblage CPC est basée sur les interactions électrostatiques entre le substrat et les polyélectrolytes. De récentes études ont également montré que la construction de films auto-assemblés peut aussi s'effectuer par l'intermédiaire de liaisons hydrogène et/ou de liaisons covalentes. Cette observation est d'une importance capitale puisqu'il devient ainsi possible d'étendre ces études aux polymères dont les propriétés sont particulièrement intéressantes [35].

### *3.1.1 Auto-assemblage couche par couche par interactions de liaisons hydrogène.*

Comme exemple de polymères utilisés on peut citer : le poly aniline, le poly (vinyle pyrrolidone), le poly (éthylène oxyde), le poly acrylamide, et le poly (vinyle alcool). L'auto-assemblage est rendu possible parce que ces polymères contiennent des groupements moléculaires pouvant agir comme donneurs ou accepteurs de liaisons hydrogène [35].

Certaines études ont montré que dans ce type d'interactions, au cours du dépôt, la masse moléculaire du polymère et le pH de la solution avait un effet significatif sur la quantité de matière absorbée et par conséquent sur l'épaisseur du film. Lorsque l'ionisation de ces polymères atteint un niveau critique, les liaisons ne sont plus suffisamment fortes pour maintenir l'intégrité du film conduisant à son désassemblage rapide. L'ionisation de ces polyacides est reliée au pH de la solution. Ainsi le désassemblage du film peut s'effectuer par simple augmentation du pH. À pH intermédiaire (7,1), ces films peuvent être stabilisés par incorporation d'un copolymère (liaison-H /électrostatique) dans l'assemblage et/ou par infiltration d'un ion multivalent dans la structure du film [35].

### *3.1.2 Auto-assemblage basé sur les liaisons covalentes*

C'est un domaine de recherche très récent. Les polymères les plus souvent utilisés sont le poly (vinyle amine-*co*-vinyleisobutyramide) et l'acide poly (acrylique) ou PAA. En comparaison avec les films obtenus par les méthodes d'auto-assemblages traditionnels, ces films présentent d'importants avantages. En effet, les films obtenus par la formation de liaisons covalentes possèdent une grande stabilité et sont donc insensibles aux variations de pH et de force ionique de la solution [35].

### *3.1.3 Auto-assemblage basé sur les liaisons électrostatiques*

Cette méthode est basée uniquement sur l'utilisation de l'attraction électrostatique entre les molécules de charges opposées pour former l'ensemble multicouche. Plusieurs types de molécules peuvent donc être utilisés, la seule restriction étant qu'elles doivent être multichargées. Tous les polyélectrolytes portant une densité de charges suffisante sont susceptibles d'être intégrés dans l'architecture de tels films. Parmi les polymères les plus souvent utilisés pour l'auto-assemblage par liaisons électrostatiques, on peut citer le polystyrenesulfonate, de l'acide polyacrylique, le polyvinylsulfonate, polyéthylèneimine,

l'acide polyglutamique, le chlorure de poly (diallyldiméthylammonium) et le chitosan [36-37].

Au cours de l'élaboration d'un système multicouche de polyélectrolytes, masse et épaisseur augmentent avec le nombre de cycles d'absorption réalisés. Cette croissance n'est pas toujours linéaire avec le nombre de cycles [36]. On distingue deux types de croissance: les films à croissance linéaire et les films à croissance exponentielle.

- Les films à croissance linéaire sont construits dans des conditions telles que lors de chaque dépôt, le polyélectrolyte de la solution n'interagit qu'avec le polyélectrolyte de charge opposée constituant la surface extrême du film. Ces conditions sont remplies lorsque les polyélectrolytes ne peuvent pas diffuser vers l'intérieur du film notamment en raison de leur très forte densité.
- La croissance exponentielle est généralement associée à la diffusion à travers l'ensemble de l'édifice. Par exemple, si la dernière couche du film est constituée de polyanions, au contact de la solution de polycations, ces derniers vont à la fois interagir avec l'excès de charges négatives distribuées sur la surface extérieure du film et conduire ainsi à la formation d'un excès de charges positives et diffuser à l'intérieur du film pour former un réservoir de polycations libres.

Les propriétés physicochimiques de ces films peuvent varier en fonction de la nature des polyélectrolytes utilisés, du nombre de couches déposées, du pH des solutions lors de l'élaboration et de la force ionique de celles-ci. L'épaisseur, la densité, la structure et la rugosité des films peuvent être modifiées en changeant les paramètres physicochimiques lors de la construction de ces architectures [36].

#### *3.1.4 Influence du pH*

Il est possible de faire varier l'épaisseur de chaque nouveau dépôt de moins d'un nanomètre à quelques dizaines de nanomètres en ajustant le pH de la solution de polyélectrolytes. Lorsqu'au moins l'un des deux polyélectrolytes est faiblement chargé, il interagit avec le polyélectrolyte de charge opposé en formant des boucles. L'épaisseur d'une bicouche (polyanion/polycation) devient alors plus importante. L'épaisseur de la bicouche dépend de la densité de charges des polyions, Il a été démontré que pour un assemblage multicouche stable via une adsorption électrostatique, plus de 10% de la chaîne de polyions doit être ionisée. L'ionisation élevée des polyions conduit à une étape de croissance de film

faible de l'ordre de 1 à 2 nm tandis qu'une faible ionisation de polyélectrolytes conduit à une croissance de couches de 3 à 6 nm [36-38]. Mendelsohn *et al* ont démontré qu'il était possible d'induire une morphologie microporeuse dans des multicouches de polyélectrolytes faibles en les soumettant à de fortes variations de pH après leur construction, la taille modulable des pores étant typiquement de l'ordre de 100 à 500 nm [39].

### 3.1.5 Influence de la force ionique

De manière comparable, l'augmentation de la force ionique des solutions de polyélectrolytes lors de la construction des multicouches conduit à des films plus épais en raison de la diminution de la répulsion électrostatique entre les groupes chargés dans une même chaîne. Une fois formé, un tel film peut se restructurer et notamment gonfler s'il est rincé par une solution dont la teneur saline est plus faible que celle utilisée lors sa construction. L'effet inverse est observé lorsque le rinçage est effectué à l'aide d'une solution dont la teneur en sel est plus élevée. L'épaisseur de chaque couche et donc du film total peut être ajustée en changeant la force ionique de la solution dans laquelle le polyélectrolyte est adsorbé. Il a été proposé que pour une adsorption de polyélectrolytes dans l'eau (c'est-à-dire pour une force ionique faible), on assiste à une adsorption de polyélectrolytes fortement chargés formant ainsi une monocouche bien liée. En revanche lorsque l'adsorption a lieu dans une solution à forte force ionique (concentration en sel est comprise entre 0,1 et 1,0 M) on obtient une chaîne de polyions partiellement neutralisée conduisant à l'adsorption majoritaire de boucles conduisant à une croissance de film plus importante. La rugosité du film peut également être modifiée en changeant les conditions de salinité et de pH lors de construction [36-37].

Comparée à la construction CPC de films sur des substrats plats, l'absorption de polymères sur les particules colloïdales sphériques présente un certain nombre de difficultés dont l'agrégation irréversible des particules. Dans le cas de polyélectrolytes chargés tels que le poly(styrènesulfonate) et le poly(éthylèneimine) (que nous présentons dans cette étude), ce type d'agrégation est contrée en plus des effets stériques et électrostatiques par la charge des polymères et la surcompensation de cette charge à chaque dépôt consécutif de polyélectrolytes. Néanmoins, dans le cas des multicouches reliées par liaisons hydrogène, les polymères sont dans la majorité des cas non chargés et en l'absence de forces de répulsion, les particules enrobées peuvent perdre leur stabilité colloïdale et s'agrégées de manière irréversible [35].

Nous allons maintenant présenter une étude dédiée à la fonctionnalisation des nanoparticules d'Or par le poly (styrènesulfonate) et le poly (éthylèneimine). Pour pouvoir comprendre et donc exploiter les données obtenues par spectroscopie d'absorption, nous avons besoin d'un support théorique important que nous présentons dans la partie qui va suivre.

### ***3.2. Partie théorique : influence de l'indice de réfraction et de l'épaisseur des couches de polyélectrolytes déposées.***

Comme nous l'avons dit précédemment (cf. chap.2), la réponse optique des particules d'or est sensible à l'indice de réfraction du milieu environnant. Ce point est particulièrement important puisque les synthèses des nanoparticules peuvent se réaliser dans divers solvants (éthanol, THF, eau, ...) dont les indices peuvent varier de 1,33 (eau) à 1,45 (THF). De plus, ces nanoparticules peuvent être enrobées par des molécules dont les indices de réfraction sont différents de celui du solvant utilisé. En d'autres termes, la compréhension de cette réponse optique n'est pas simple et nécessite un support théorique important.

Nous présentons ici quelques simulations écrites à partir du code (BHCOAT) développé par Bohren *et al* [40]. Ces simulations basées sur la théorie de Mie permettent de mieux comprendre quelle peut être l'influence de l'épaisseur et de l'indice de la couche de polyélectrolytes déposée sur des particules d'Or de 20 nm de diamètre sur le spectre d'absorption.

Les figures 75.A et 75.B montrent clairement que pour des épaisseurs de polyélectrolyte de 1 et 5 nm, l'augmentation de l'indice de réfraction conduit à un faible déplacement de la bande plasmon vers le rouge. Il est à noter que ce déplacement s'effectue sur quelques nanomètres seulement, Il ne faut donc pas s'attendre à un déplacement supérieur à 10 nm de la résonance plasmon du spectre d'absorption quand on fonctionnalise les nanoparticules d'Or. Nous précisons ici que le choix des épaisseurs a été guidé par la géométrie des systèmes utilisés. En effet, une épaisseur d'1nm permet de simuler 1 couche de polyélectrolytes et 5nm, plusieurs couches ce qui correspond le mieux à nos expériences.

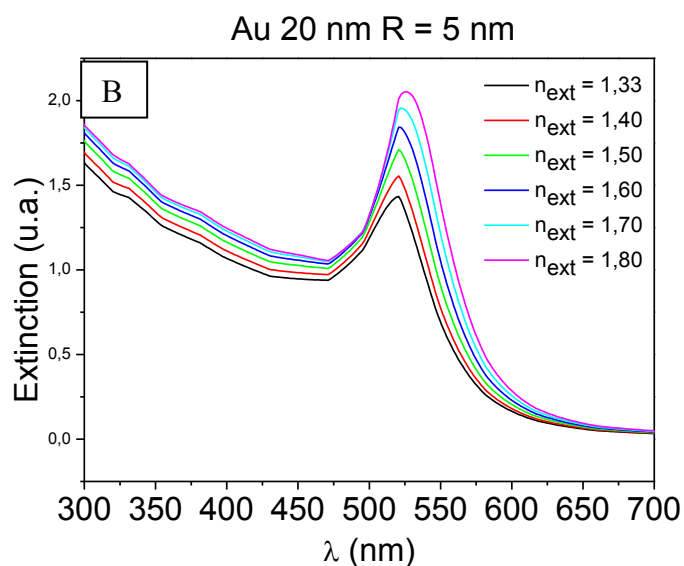
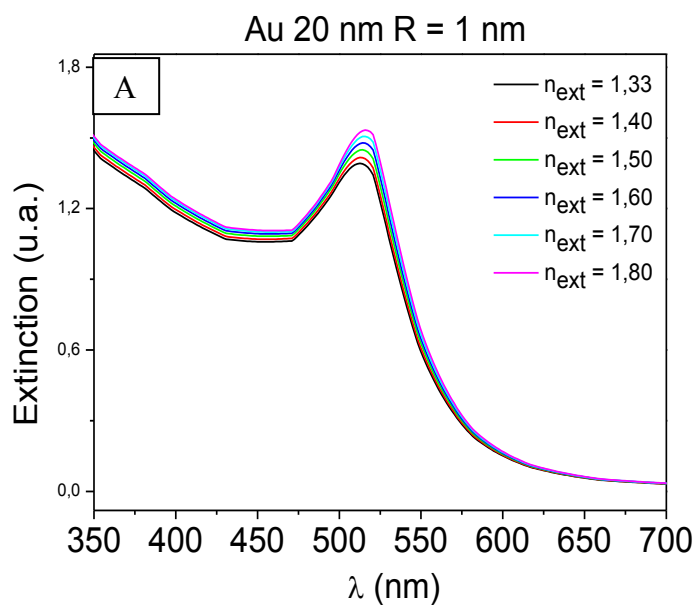


Figure 75: Simulations réalisées avec le code BHCOAT de spectres d'extinction de nanoparticules d'Or de 20 nm en fonction de l'indice de réfraction du solvant et de l'épaisseur de la couche de fonctionnalisation ( $R=1\text{nm}$ ,  $5\text{nm}$ ).

Les figures 76.A et 76.B montrent que ce déplacement vers les grandes longueurs d'onde est beaucoup plus important quand on augmente de manière significative l'épaisseur de la couche de polyélectrolyte pour des indices de réfraction fixés à 1,5 et 1,7. En effet, on peut noter un déplacement de 25 nm quand on passe d'une épaisseur de 1nm à seulement 10nm, et cela quelque soit l'indice du milieu environnant (1,5 ou 1,7). L'intensité de la bande de résonance augmente avec l'épaisseur de la couche puisque le nano-objet dans son ensemble augmente de taille.



Les études théoriques et les travaux expérimentaux antérieurs ont montré que la forme des nanoparticules et sa structure modifient également le spectre de résonance plasmon [41-42]. Néanmoins, nous devons préciser ici que dans cette étude, nous travaillons avec des particules sphériques dont la structure est toujours la même d'une synthèse à l'autre, l'influence de ces deux paramètres est par conséquent minimisée.

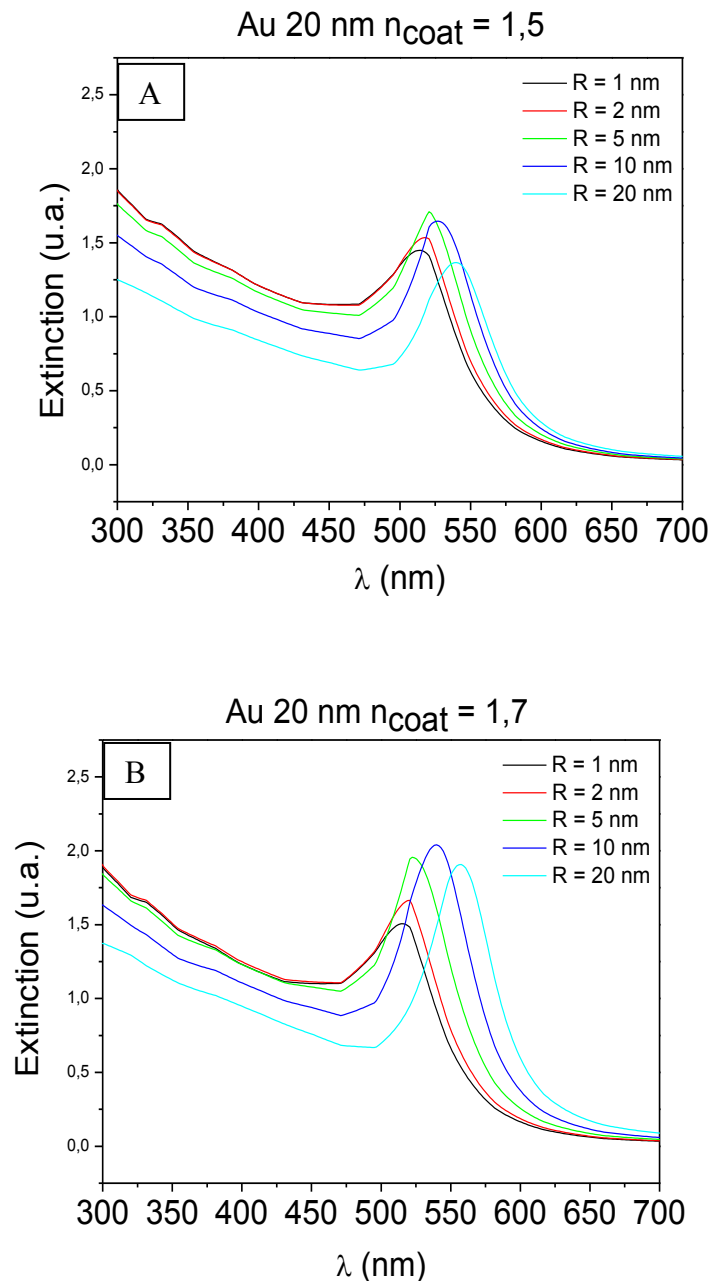


Figure 76: Simulations réalisées avec le code BHCOAT de spectres d'extinction de nanoparticules d'Or de 20 nm en fonction de l'indice de réfraction ( $n_{\text{coat}}=1,5$  et  $1,7$ ) et de l'épaisseur de la couche de fonctionnalisation.

### 3.3. *Partie expérimentale: dépôt de multicouches de polyélectrolytes autour des nanoparticules d'Or*

Faisant suite à cette étude théorique, il est naturel maintenant de présenter les résultats expérimentaux obtenus sur les systèmes nanoparticules d'Or fonctionnalisées par des couches de polyélectrolytes. Pour cela, nous avons utilisé deux types de polyélectrolytes : Le PEI (Poly (éthylèneimine)) et le PSS (poly (styrène sulfonate) de sodium) dont les formules sont données sur la figure 77.

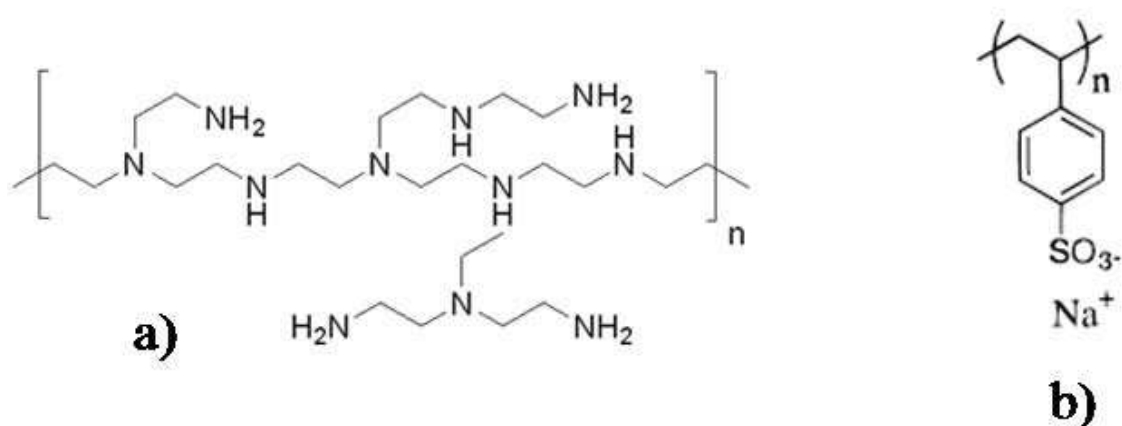


Figure 77: Formule des polyélectrolytes utilisés a) PEI et b) PSS

#### 3.3.1 *Préparation du système Au@PEI*

Le Poly (éthylèneimine) ou PEI est un polymère synthétique organique possédant une grande densité de groupes amines pouvant être protonés. Il peut se présenter sous deux formes principales: une forme linéaire et une forme ramifiée. Par le passé, il a été utilisé dans les procédés de fabrication du papier, du shampoing et de purification d'eau. Aujourd'hui, quand on l'utilise à pH physiologique, c'est un polymère cationique très efficace dans la liaison avec l'ADN et peut favoriser efficacement la transfection des cellules eucaryotes, i.e. qu'il favorise le transfert des gènes [43-45]. La fonctionnalisation des particules d'Or obtenues par la méthode de Gole *et al* [46] s'effectue de la manière suivante :

### **a) Prétraitement des nanoparticules**

Une fois les nanoparticules d'Or synthétisées, elles sont mélangées à l'éthanol dans les proportions volumique 5/1 (5 volumes de nanoparticules d'Or pour un volume d'éthanol). Ce premier traitement permet de dissoudre le surfactant (CTAB) se trouvant à la fois dans la solution colloïdale et à la surface des nanoparticules. Ce prétraitement doit prévenir l'agrégation des nanoparticules et préparer leur surface afin de recevoir les films de polyélectrolytes. Il faut préciser que ce rapport volumique doit être préparé avec soin. On centrifuge ensuite la solution pendant environ 1 heure et 30 minutes (3 séances de centrifugations successives de 30 minutes chacune à une vitesse de 13000g) afin de récupérer ces nanoparticules. La vitesse de centrifugation est adaptée en fonction de la taille des nanoparticules (de leur masse). Cette procédure est beaucoup moins efficace si les particules ont un très faible diamètre (~5nm), i.e. que le pourcentage de particules récupérées après cette étape de centrifugation devient extrêmement faible. Cette étape permet également de trier les particules selon leurs tailles de façon à obtenir une distribution beaucoup plus homogène.

### **b) Préparation des particules Au@ PEI**

Les nanoparticules d'or sont immergées dans une solution de polyélectrolyte dont on fixe la concentration par simple dilution dans de l'eau déminéralisée. Le mélange est par la suite laissé au repos pendant une dizaine d'heures. Afin d'éliminer l'excès de polyélectrolyte se trouvant en solution, les particules sont ensuite rincées à l'eau par une série de deux centrifugationx. La première centrifugation qui dure 30 minutes à une vitesse de 13000g permet de récupérer uniquement les nanoparticules recouvertes d'une monocouche de polyélectrolyte. Afin de rincer une nouvelle fois ces particules, on les redisperse dans de l'eau déminéralisée et on effectue une seconde centrifugation de 10 à 30 minutes à la même vitesse. Le précipité obtenu après ces deux étapes de centrifugation est maintenant essentiellement constitué de nanoparticules entourées d'une monocouche de PEI.

### ***Mesure optique par spectroscopie d'absorption UV-Vis et IR.***

Comme nous l'avons précisé dans les parties précédentes, l'adsorption de la monocouche de polyélectrolytes sur les nanoparticules d'or est caractérisée par le déplacement de la bande plasmon de l'or. D'après la partie théorique, le déplacement de la

bande plasmon peut être négligeable, faible ou important. Ceci dépend à la fois de l'indice de réfraction du milieu environnant la particule (donc de la nature de la couche de polyélectrolytes), et du taux de couverture des nanoparticules (épaisseur de la couche de polyélectrolyte).

Sur le spectre UV-visible (figure 78b), on note un déplacement de 5nm de la résonance plasmon vers les grandes longueurs d'onde des solutions d'Au@PEI par rapport à la résonance plasmon de la solution d'Au. Ce déplacement de la bande plasmon est accompagné d'un élargissement du spectre. Compte tenu du fait que la résonance plasmon dépend du milieu environnant des nanoparticules, cette observation n'est pas surprenante. En effet, la présence de la couche de PEI à la surface des nanoparticules peut expliquer ce changement. En se basant sur les figures 75 et 76 présentant les simulations de systèmes analogues, on constate que pour des nanoparticules de diamètre 20nm et recouvertes d'une couche d'épaisseur 1nm, si on fait varier l'indice de réfraction de 1,33 à 1,8 (figure 75A), le déplacement de la bande plasmon vers les grandes longueurs d'ondes est de 3nm. Ce déplacement n'est pas suffisant pour expliquer le déplacement de la bande plasmon de 5nm que nous avons observé après le recouvrement des nanoparticules d'Au par le PEI (figure 78b). Cependant en fixant l'indice de réfraction moyen du PEI à environ 1,5 (1,65 pour le PEI pure et 1,33 pour H<sub>2</sub>O) et en faisant varier l'épaisseur de la couche de PEI de 1nm à 20 nm (figure 76 a), on constate que le déplacement de la bande plasmon peut s'étaler sur 27nm. Ainsi pour des épaisseurs de PEI compris entre 1 à 5 nm, on observe un déplacement de la bande plasmon d'environ 6nm. Il semble donc raisonnable d'affirmer que le déplacement de la bande plasmon que nous avons observé avec les solutions d'Au@PEI est une conséquence du revêtement des nanoparticules d'Au par le PEI.

Ces résultats indiquent que le CTAB qui se trouvait à la surface des NPs et jouait le rôle d'agent de stabilisation a bien été remplacé par le PEI. Ainsi, on constate que malgré la stabilité des particules Au@CTAB, il peut y avoir absorption ou désorption du CTAB à la surface des NPs d'Au par un polyélectrolyte (le PEI).

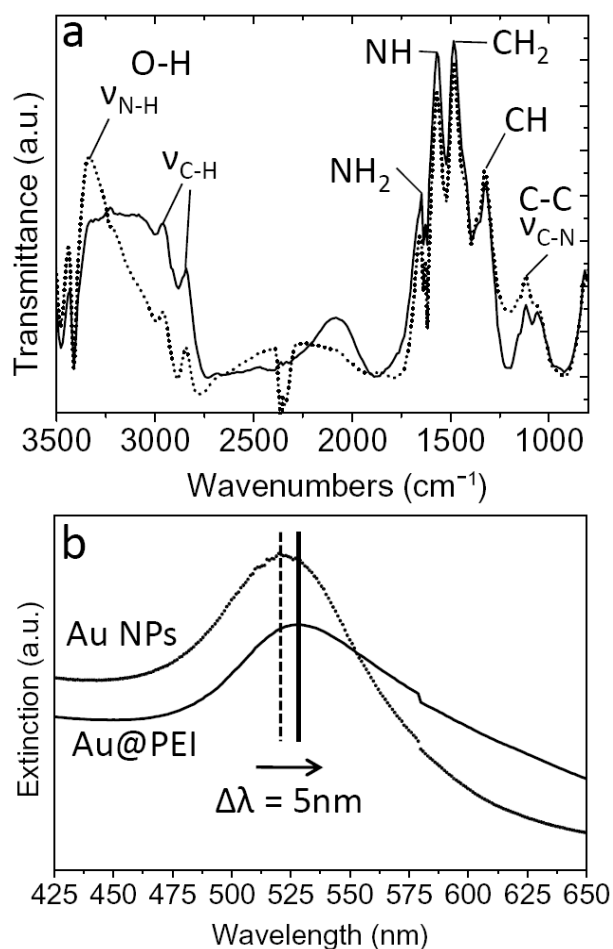


Figure 78: a) Spectres FTIR de solution pure de PEI (trait discontinu) et des nanoparticules d'au fonctionnalisées par le PEI (trait plein). b) Spectres UV-visible des nanoparticules Au@CTAB et Au@PEI.

Afin de comprendre la fonctionnalisation des nanoparticules d'au par la couche de PEI, il est nécessaire d'étudier les interactions mises en jeu entre la molécule de PEI et la nanoparticule d'au. Dans la molécule de PEI, coexistent des amines primaires, secondaires et tertiaires. L'adsorption du PEI sur les nanoparticules d'au s'effectuera donc principalement à travers ces amines. Il a été démontré que les amines se lient facilement aux NPs d'au grâce à des liaisons covalentes faibles [4, 47-48]. Afin de vérifier si cette fonctionnalisation a bien eu lieu et mieux comprendre les interactions mises en jeu entre la molécule de PEI et la nanoparticule d'au, nous avons effectué une étude de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en comparant une solution de PEI diluée dans l'eau déminéralisée à une solution de particules d'au fonctionnalisées par du PEI.

D'un point de vue théorique, il existe plusieurs modes de vibrations tels que: Le mode de vibrations de valence ou « stretching » noté  $\nu$  qui correspond à l'élongation le long des

liaisons et qui est proportionnel à l'énergie de liaison de la molécule. Ce mode est très sensible si la molécule est en interaction ou libre. Il existe aussi les modes de vibration de déformations dans le plan et hors du plan noté respectivement  $\delta$  et  $\gamma$ .

La figure 78a montre les spectres FTIR d'une solution pure de PEI (traits discontinus) et des nanoparticules d'au fonctionnalisées par du PEI (traits continus). On distingue la bande d'élongation  $\nu$  (N-H) vers  $3300\text{ cm}^{-1}$ , la bande de déformation  $\delta$  (N-H) vers  $1620\text{ cm}^{-1}$  des amines secondaires et la bande d'élongation du groupe  $\nu$  (C-N) vers  $1050\text{ cm}^{-1}$ . Nous avons également les bandes d'élongation  $\nu$  (C-H) vers  $2930\text{ cm}^{-1}$  et  $2860\text{ cm}^{-1}$  et la bande de déformation  $\delta$  (C-H) du groupe aliphatique  $-\text{CH}_2-$  vers  $1500\text{ cm}^{-1}$ . En comparant les deux spectres, on constate que sur le spectre correspondant aux nanoparticules d'au fonctionnalisées par le PEI, le pic à  $3330\text{ cm}^{-1}$  de la bande d'élongation  $\nu$  (N-H) se trouve élargie. Nous interprétons cet élargissement par des interactions entre le groupement amine et la nanoparticule. Les vibrations de la molécule entre  $800$  et  $1700\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux liaisons C-C,  $\text{CH}_2$  et C-N demeurent inchangées. En conséquence, nous supposons que ces groupes ne participent pas à la liaison Au-PEI.

### 3.3.2 Préparation du système Au@PEI@PSS

Le poly (styrène sulfonate) ou PSS est un polymère synthétique pouvant être obtenu par polymérisation ou par copolymérisation du styrène sulfonate de sodium ou par sulfonation du polystyrène. Il est principalement utilisé en médecine sous forme de kayexalate®, un médicament utilisé pour traiter l'hyperkaliémie (quantité de potassium dans le sang anormalement élevée) [49].

Il s'agit ici de fonctionnaliser la surface des particules d'au@PEI chargées positivement avec une couche de PSS (de charges opposées). La fonctionnalisation se fait suivant la même procédure que celle utilisée pour l'obtention des particules Au@PEI.

#### ***Mesure optique par spectroscopie d'absorption UV-Vis et IR.***

Les spectres d'extinction UV-Visible ont également été effectués sur la solution des nanoparticules après revêtement avec le PSS. La figure 79a montre les spectres UV-Visible des nanoparticules Au@PEI avant (trait discontinu) et après revêtement avec le PSS (trait continu). Après revêtement avec le PSS, on observe un élargissement de la bande plasmon accompagné d'un déplacement vers les grandes longueurs d'ondes. Comme nous

l'avons dit précédemment et en tenant compte du fait que la résonance plasmon semble être plus sensible aux variations de l'épaisseur du revêtement autour de la nanoparticule, cette observation n'est pas surprenante. En effet, bien que l'indice de réfraction moyen du milieu environnant soit en légère baisse (1,395 pour PSS), l'addition du PSS augmente de façon significative l'épaisseur de la couche se trouvant autour des nanoparticules conduisant à un déplacement de la bande plasmon vers les grandes longueurs d'ondes. Ceci suggère également que le PSS est lié à la couche de PEI se trouvant à la surface des nanoparticules d'au.

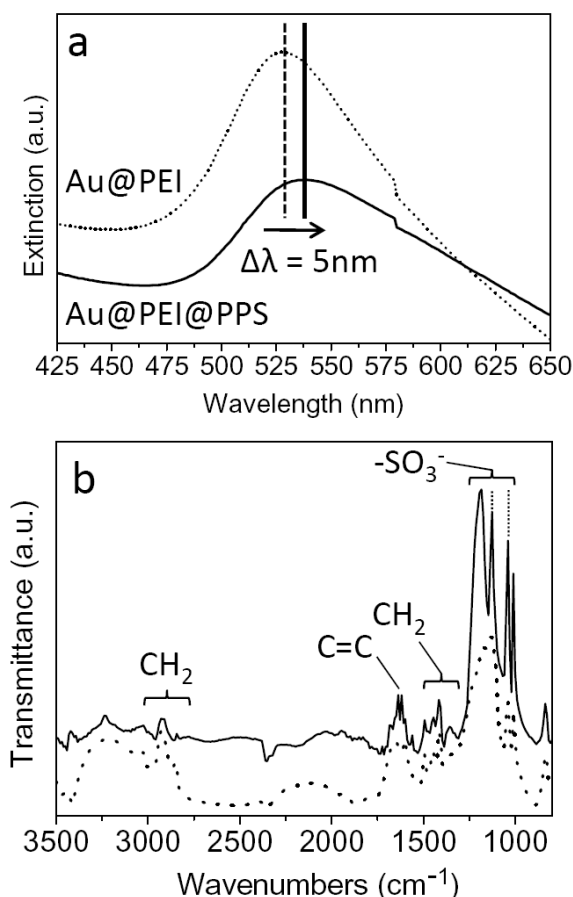


Figure 79: a). Spectres UV-visible des nanoparticules Au@PEI et Au@PEI@PSS. b) Spectres FTIR de solution pure de PSS (trait discontinu) et des nanoparticules d'au @PEI@PSS (trait plein).

La figure 79b montre les spectres FTIR du PSS pur (trait discontinu) et des nanoparticules d'au@PEI fonctionnalisées par le PSS (trait continu). Sur ces spectres, les pics à 1034, 1127 et 1192  $\text{cm}^{-1}$  sont associés à l'anion sulfonate  $\text{SO}_3^-$  et sont sensibles aux interactions entre le sulfonate et son environnement [50-52]. En particulier, le doublet situé aux environs de 1200  $\text{cm}^{-1}$  est lié à la vibration asymétrique de l'ion  $\text{SO}_3^-$ . La vibration

symétrique du  $\text{SO}_3^-$  se situe dans la région de  $1040 \text{ cm}^{-1}$  [52]. La bande à  $1008 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration dans le plan du noyau benzénique para-substitué avec le groupe sulfonate [50]. D'autres caractéristiques moins importantes sont également présentes sur la figure 79b. En effet, un pic moins intense situé à  $1412 \text{ cm}^{-1}$  est également observé, correspondant à la di-substitution para du benzène.

La comparaison entre les spectres FTIR des nanoparticules  $\text{Au@PEI@PSS}$  et du PSS pur présente une différence au niveau du pic situé à  $1192 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à l'anion sulfonate. Cette différence montre clairement que l'interaction entre le PEI et le PSS à la surface des nanoparticules d'au est contrôlée par ces anions sulfonate et la fonctionnalisation a été efficace.

### 3.3.3 Préparation du système $\text{Au@PEI@PSS@PEI}$

La préparation du système  $\text{Au@PEI@PSS@PEI}$  suit la même procédure que celle utilisée pour préparer les systèmes précédents. En ce qui concerne le nouveau système  $\text{Au@PEI@PSS@PEI}$ , le décalage de la bande plasmon vers les faibles longueurs d'ondes (figure 80b) est quelque peu surprenant. Étant donné que l'indice de réfraction du PEI est supérieur à celui du PSS, la seule explication du décalage de la bande plasmon vers les faibles longueurs d'ondes peut venir d'une diminution de l'épaisseur de la couche de revêtement après l'adsorption du PEI.

En dehors de la région  $\nu$  (N-H) dont l'explication a déjà été faite dans le cas du système  $\text{Au@PEI}$ , les mesures FTIR ne présentent pas de changements significatifs entre les spectres de la solution pure de PEI et des nanoparticules  $\text{Au@PEI@PSS@PEI}$ . Il est aussi important de remarquer ici que le signal correspondant à la couche de PSS n'apparaît plus sur le spectre IR des nanoparticules  $\text{Au@PEI@PSS@PEI}$ . Ces observations nous font penser que la dernière couche de PEI a désolidarisé la couche de PSS du système  $\text{Au@PEI@PSS@PEI}$ . Ce point étant en accord avec la spectroscopie UV-Vis montrant une réduction d'épaisseur de la multicouche autour des nanoparticules.



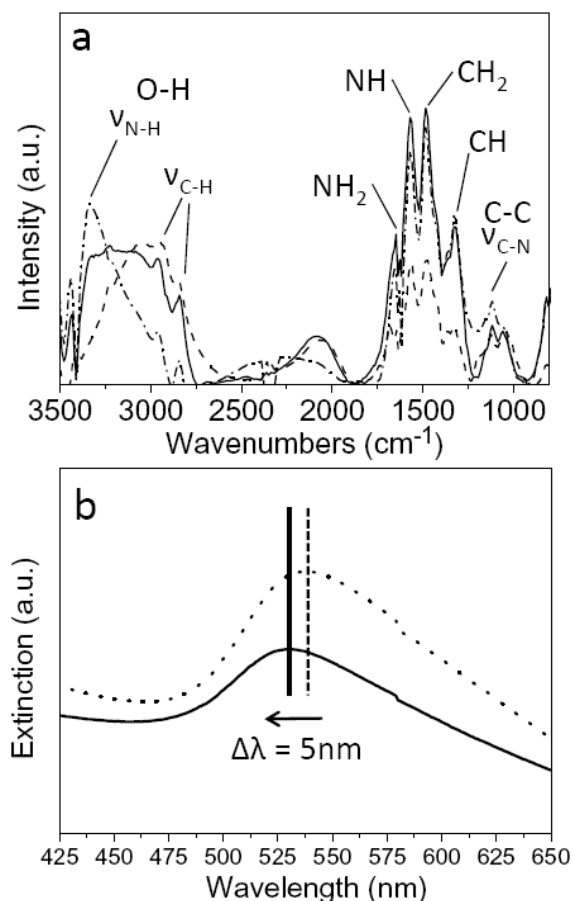


Figure 80: a). Spectres FTIR de solution pure de PEI (trait discontinu), nanoparticules Au@PEI (trait continu) et des nanoparticules d' Au @PEI@PSS@PEI (tirets). b) Spectres UV-visible des nanoparticules Au@PEI@PSS (trait discontinu) et Au@PEI@PSS@PEI (trait continu).

### Conclusion :

Ces résultats nous montrent que la surface des nanoparticules d' Au peut facilement être modifiées par des polyélectrolytes. L'adsorption de ces molécules à la surface des nanoparticules d' Au est principalement due à la présence d'atomes ou d'ions ayant une forte affinité avec l'or. Dans un système multicouche, il est essentiel d'évaluer les différentes interactions entre les différentes couches. Puisque dans notre cas, la première couche de PEI agit comme précurseur pour le film multicouche, nous devons évaluer les différentes interactions entre l' Au et la première couche de PEI et puis les interactions entre la paire PEI/PSS. Nous avons montré qu'en raison de la présence d'atomes d'amine, la liaison entre les nanoparticules d' Au et le PEI est plus forte que celle impliquant l'anion sulfonate du PSS avec le PEI. Ceci conduisant à l'élimination du PSS à la surface des nanoparticules après le dépôt de la dernière couche de PEI.

## **4. Fonctionnalisation par les polymères inorganiques SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>**

Nous allons maintenant présenter une étude concernant un autre type de fonctionnalisation des nanoparticules d'au. La modification de surface par un dépôt inorganique via la voie sol-gel nécessite une bonne compatibilité entre la surface des particules et les solutions de précurseurs afin de permettre la formation d'une couche minérale régulière. Les coques inorganiques permettent non seulement de limiter la coalescence des particules mais aussi d'accéder à une post fonctionnalisation plus facilement en leurs greffant par exemple d'autres molécules. Des couches de silice uniformes et régulières ont par exemple pu être déposées avec succès sur une large variété de particules métalliques. Dans la partie qui suit, nous allons présenter une étude sur des dépôts d'oxyde de type SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> autour des nanoparticules d'au. Ces dépôts seront essentiellement effectués par procédé sol-gel. Ce qui nous a motivés dans cette étude, c'est la possibilité de construire des nanostructures Au@oxyde pouvant être efficace dans certains domaines tels que la photocatalyse. Nous reviendrons sur ce point dans la partie dédiée aux perspectives.

### ***4.1. Le procédé sol gel***

Le procédé sol gel est une voie de synthèse colloïdale utilisée pour l'élaboration de nombreux composés inorganiques ou hybrides organiques-inorganiques. Cette technique permet d'obtenir des matériaux dans une large variété de structures telles que des céramiques, des films minces, des monolithes et des nanopoudres. En fonction de la nature du précurseur, on distingue deux voies de synthèse :

- La voie inorganique: elle est obtenue à partir des précurseurs de sels métalliques (chlorures ou nitrates) en solution aqueuse. Cette voie est peu coûteuse mais s'est révélé très difficile à contrôler. En conséquence, elle reste encore très peu utilisée. Toutefois, elle est la voie de prédilection pour l'obtention des matériaux céramiques.

- La voie métallo-organique ou polymérique : faisant intervenir des précurseurs moléculaires sous formes d'alcoxydes métalliques (M(OR)<sub>n</sub>). C'est une voie relativement couteuse mais permettant un contrôle facile de la granulométrie.

Le principe du procédé sol-gel repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation à température modérée pour préparer des réseaux d'oxydes pouvant être traités thermiquement. Dans le procédé sol gel par voie métallo-organique, les alcoxydes métalliques sont dilués dans un solvant organique (le plus souvent un alcool) avant d'être utilisés. Leur transformation intervient à travers un mécanisme de polymérisation inorganique basé sur deux réactions : l'hydrolyse et la condensation.

**L'hydrolyse** : partielle ou totale des fonctions « alcoxy » (OR) en fonction « hydroxy » (OH) débute dès l'ajout de l'eau ou d'un mélange eau/alcool dans une solution de précurseurs et se traduit par une substitution nucléophile sur l'atome métallique avec transfert de proton et départ du groupe partant suivant l'équation.

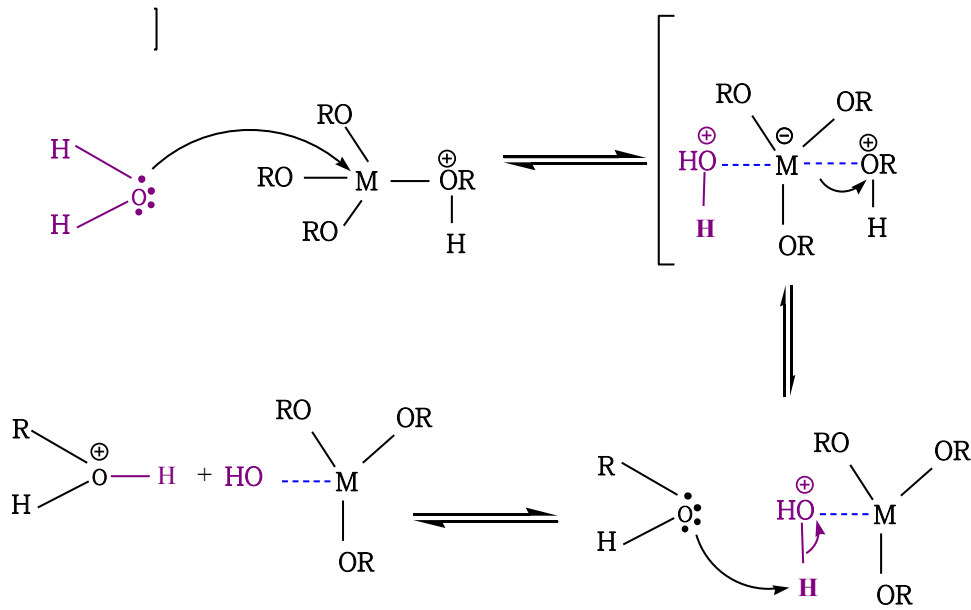


**La condensation (polycondensation)** représente la conversion des fonctions « hydroxy » (ou plus rarement alcoxy) en espèces M-O-M.



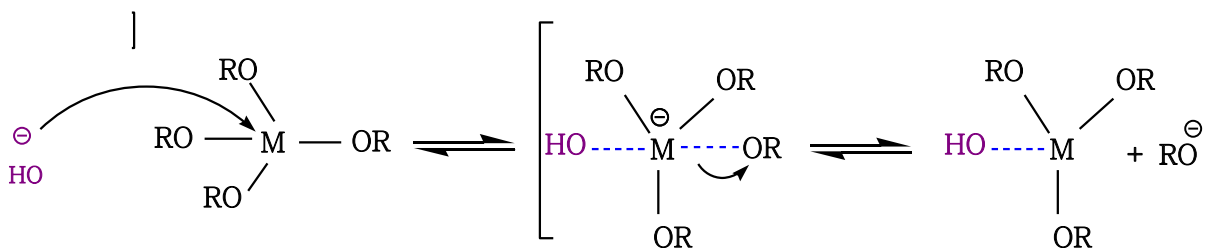
La présence de catalyseur acide ou basique agit fortement sur la réaction d'hydrolyse. Ainsi en milieu acide, on assiste à la protonation d'un groupe alcoxyde entraînant la réduction de la densité électronique autour du métal, rendant ainsi ce dernier plus électrophile. Tout ceci conduit à une augmentation de la vitesse d'hydrolyse et à un ralentissement de la condensation. Le produit formé se présente sous forme de gel polymérique.

**Mécanisme d'hydrolyse en catalyse acide.**



Dans le cas d'une catalyse basique, l'ion hydroxyde étant plus réactif que l'eau, il remplace ce dernier comme agent nucléophile. On assiste donc à une réduction du taux d'hydrolyse et à une accélération de la nucléation conduisant à la formation d'une solution colloïdale (hydrolyse-condensation).

**Mécanisme d'hydrolyse en catalyse basique**



Dans le cas du Tetraéthylorthosilicate (TEOS), la catalyse basique permet surtout de réduire la vitesse d'hydrolyse, tandis que pour les alcoxydes titane, la vitesse d'hydrolyse est réduite en substituant des groupements alcoxydes par des agents stabilisants (systèmes chélatants) tels que l'acetylacétone ou l'acide acétique.

L'addition ou la substitution aboutissent à la formation de nouveaux précurseurs qui réagissent de façon différente au cours de l'hydrolyse et de la condensation. La distribution de charges du centre métallique et de ces ligands est modifiée.

Les cinétiques des réactions d'hydrolyse et de condensation sont dépendantes également des caractéristiques physico-chimiques des précurseurs utilisés. Parmi ces caractéristiques, on peut citer la longueur de la chaîne alkyl R, le caractère électrophile du centre métallique, l'insaturation de coordination du centre métallique (différence entre le nombre maximal de coordination N de l'atome métallique dans l'oxyde et son état d'oxydation Z). Certains alcoxydes comme les alcoxydes de titane sont très réactifs vis-à-vis des réactions d'hydrolyse-condensation et peuvent ainsi favoriser la croissance de précipités. Il est par conséquent nécessaire de contrôler précisément la réactivité des sols polymériques, ce contrôle peut être réalisé par complexation des alcoxydes avec des ligands spécifiques tels que l'acide acétique ou l'acétylacetone qui réduisent la réactivité des alcoxydes. Ainsi, en fonction du produit de synthèse qu'on souhaite obtenir, il est nécessaire de contrôler les vitesses d'hydrolyse et de condensation (tableau 1).

### ***Rôle du solvant***

L'hydrolyse d'alcoxydes de silicium ou de métaux de transition dans l'eau conduit le plus souvent à la formation d'un gel. On utilise un milieu alcool pour obtenir un produit d'hydrolyse qui précipite sous forme de sol ou de particules dispersées.

Vitesse d'hydrolyse	Vitesse de condensation	Produit obtenu
Lente	Lente	Sol colloïdal
Rapide	Lente	Gel polymère
Rapide	Rapide	Gel colloïdal ou précipité gélatineux
Lente	Rapide	Précipitation contrôlée

*Tableau 8: Produits obtenus en fonction des vitesses d'hydrolyse et de condensation.*

Cette partie introductive dédiée à la fonctionnalisation d'une particule métallique par une couche d'oxyde va nous permettre d'expliquer en détails les stratégies possibles que nous avons mises en œuvre pour obtenir ces nanostructures.

## 4.2. *Système Au @SiO<sub>2</sub>*

La silice ou dioxyde de silicium est un matériau transparent, constitué de tétraèdres liés entre eux. Il peut se présenter sous forme cristalline (quartz, de la trydimite et de la cristoballite) ou amorphe. La transparence de la silice dans le visible lui confère des propriétés très intéressantes dans le domaine de l'optique. Ces propriétés se perdent dans le domaine de l'UV et de l'IR. Ce dernier point impose l'usage d'autres matériaux (ex : TiO<sub>2</sub>) ou de dopants pour travailler dans ces longueurs d'ondes.

L'encapsulation des nanoparticules d'Or par la silice a été l'objet d'une intense activité de recherches durant ces dernières années. L'intérêt porté provient essentiellement du fait que le système M@SiO<sub>2</sub> est très utilisé dans plusieurs domaines d'applications tels que l'optique non linéaire et la biomédecine car la surface de silice peut être à son tour facilement fonctionnalisée par d'autres molécules actives. En plus de protéger les particules métalliques contre l'agrégation, le SiO<sub>2</sub> dont la chimie de surface (présence de groupements hydroxyles) permet d'introduire de façon covalente une fonctionnalité de type COOH, CHO, NH<sub>2</sub> et NCO rend la surface des particules plus accessible à la bio-fonctionnalisation. Ce système présente un intérêt non négligeable puisqu'il est d'une part, très facile à mettre en œuvre grâce à la méthode sol gel, et d'autre part, il peut augmenter la stabilité des particules dans une large gamme de solvants polaires et apolaires.

La préparation des nanoparticules de silice s'effectue essentiellement à partir de la méthode de Stöber *et al* qui partant des travaux réalisés en 1956 par Kolbe [53], ont mis au point un procédé basé sur la réaction d'hydrolyse-condensation d'un tétra alcoxysilane en présence d'une solution aqueuse d'ammoniaque en milieu alcoolique [54].

L'étude de la fonctionnalisation des nanoparticules d'Or par la silice a été effectuée pour la première fois par Liz-Marzán *et al* [55]. Cette méthode consiste à préparer dans un premier temps de la silice et d'y incorporer du H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> puis du NaBH<sub>4</sub>. Le mélange ainsi formé est dilué dans de l'éthanol en présence d'ammoniaque, puis on ajoute le TEOS afin de faire croître la silice. Les particules obtenues par cette méthode sont stabilisées par des chaînes aliphatiques (C18) afin d'être transférées dans un solvant organique. Les particules d'Or étant vitrophobe, la croissance de la silice ne s'effectue pas directement à la surface des nanoparticules. Dans la majorité des cas, il est nécessaire d'utiliser un agent de couplage qui va permettre de modifier l'état de surface de la particule métallique et donc de favoriser ainsi

le dépôt minéral. Un protocole permettant la croissance de la silice à la surface des nanoparticules d'Or a été proposé (figure. 81). Il est basé sur l'adsorption d'un agent de couplage silane, le 3-(aminopropyltriméthoxysilane) (APTMS) à la surface des nanoparticules d'Or (afin de rendre la surface vitrophile) dans un premier temps suivie de la croissance de la couche de silice [56-58].

Le plus souvent, la fonctionnalisation de surface des nanoparticules métalliques par la silice passe par une procédure comprenant trois étapes (figure.8):

- i. l'activation de la surface par des agents de couplage tels que l'APTMS,
- ii. le dépôt initial de silice grâce au silicate de sodium en solution aqueuse et
- iii. la croissance extensive de la couche de silice en solution alcoolique avec un alcoxyde de silice tel que le TEOS.

Toutefois, il est à noter que le dépôt de la première couche de silice à partir de silicate de sodium n'est pas toujours bien contrôlé. Le temps nécessaire à la formation d'une épaisseur de silice capable d'assurer la stabilisation des particules dans l'alcool et de favoriser la croissance ultérieure de la silice est long (24h à une semaine). Cette méthode est faiblement reproductible, et l'utilisation de silicate de sodium et d'agents de couplage de surface peut conduire à l'introduction d'impuretés et de groupements fonctionnels sur les particules Au@SiO<sub>2</sub> pouvant affecter la fonctionnalisation ultérieure de la surface des particules pour les couplages moléculaires [56-58].

Graf *et al* [59] ont développé une méthode rapide et simple permettant d'obtenir des nanoparticules enrobées de silice sans pour autant passer par des agents de surface et de pré-fonctionnalisation des nanoparticules. Néanmoins, il a été constaté qu'il restait nécessaire de fonctionnaliser les particules par une macromolécule telle que le polyvinylpyrrolidone (PVP) permettant de stabiliser les nanoparticules en milieu alcool. Cette méthode permet d'obtenir des nanoparticules Au@SiO<sub>2</sub> polydisperses en taille avec une surface assez rugueuse. En raison de la présence du PVP se trouvant à la surface des particules, la post-fonctionnalisation de surface de ces particules par des molécules organiques peut être bloquée. Ces résultats montrent qu'il est donc nécessaire de développer une méthode facile et rapide permettant d'obtenir des nanoparticules Au@SiO<sub>2</sub> avec une surface de silice pure sans étape intermédiaire.

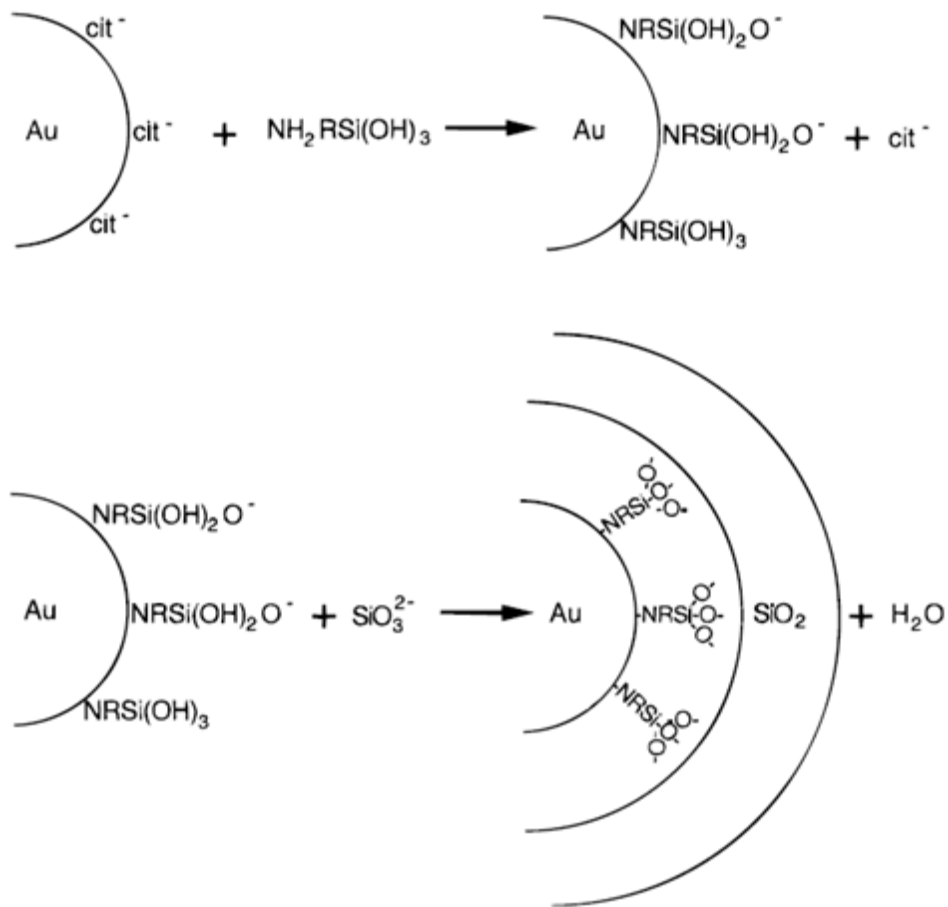


Figure 81: Réaction se produisant à la surface des NPs Au@Citrate impliquant la formation de la coquille de SiO<sub>2</sub> [56].

#### 4.2.1 Partie expérimentale: Préparation des systèmes cœur-coquille de type Au@SiO<sub>2</sub>

##### a) Synthèse des nanoparticules d'au

Les particules de 40nm de diamètre utilisées pour l'enrobage de silice sont obtenues par réduction du sel métallique H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> par le citrate de sodium en utilisant la méthode de Frens que nous avons détaillé au chapitre 2. Les figures 82 et 83 représentent les images MET et les spectres d'extinction des nanoparticules d'au que nous avons obtenu.



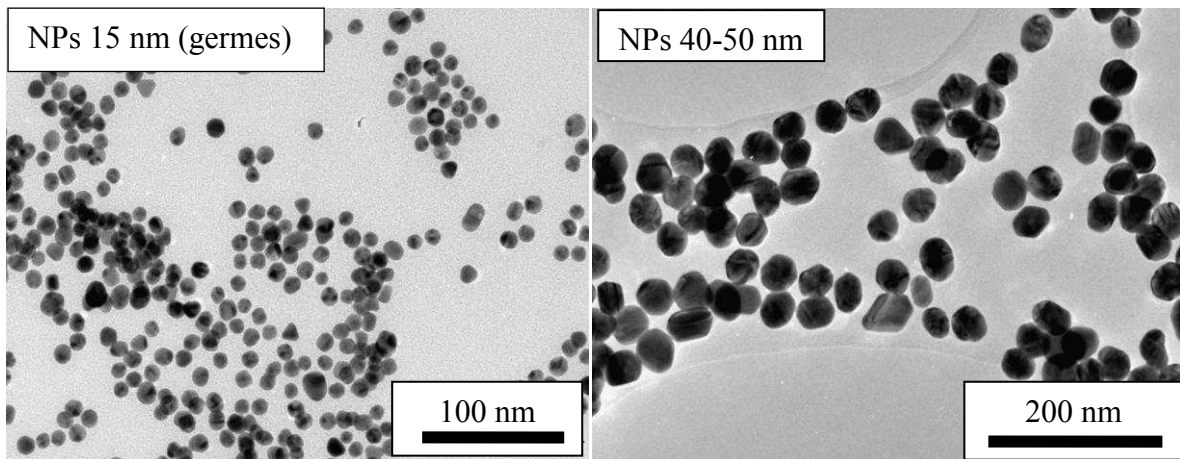


Figure 82: Image MET des Nanoparticules obtenues par la méthode de Frens

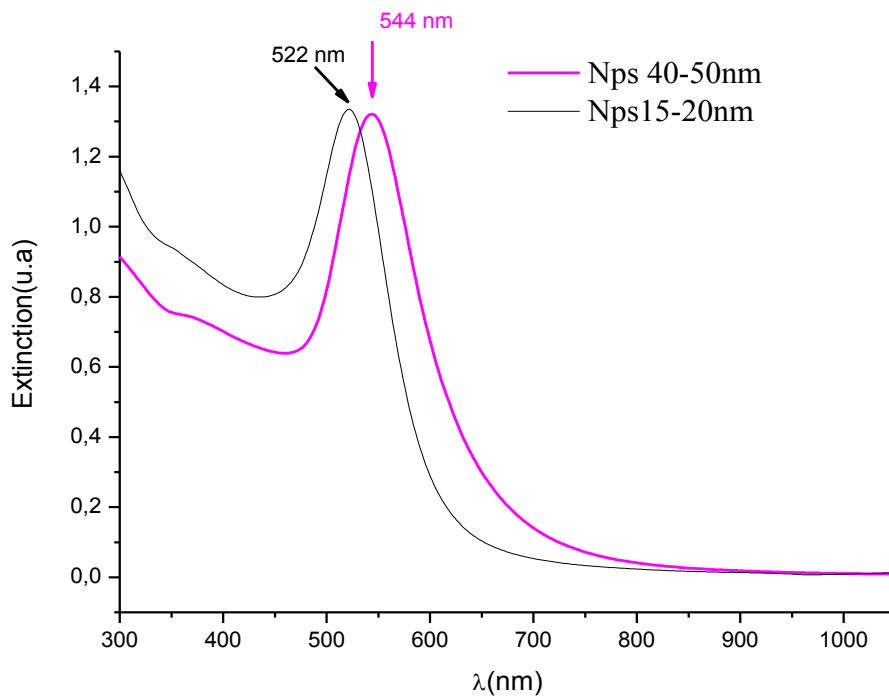


Figure 83: Spectres d'extinction des solutions de germes et d' Au 40nm de diamètre.

### b) Modification de surface par SiO<sub>2</sub> (Au@SiO<sub>2</sub>)

Dans toutes les expériences réalisées dans cette partie, nous nous servirons de la synthèse de Liu *et al* [25] basée sur la modification de surface des particules d'or par la SiO<sub>2</sub> par le procédé sol gel de Stöber [54].

Selon le protocole développé par Liu *et al*, l'enrobage des nanoparticules d'Or par la silice s'obtient en introduisant dans un flacon de taille appropriée et de préférence en plastique les quantités suivantes:

- 1) 5mL d'isopropanol,
- 2) 1,5mL de solution de nanoparticules Au 40nm sous agitation
- 3) 0,125mL d'hydroxyde d'ammonium  $\text{NH}_4\text{OH}$  (28% massique en ammoniac  $\text{NH}_3$ )
- 4) 0,15mL de TEOS 10mM (solution de TEOS dans l'isopropanol) 4 fois toutes les 2 heures.

Bien que la transformation du TEOS en silice soit une réaction assez rapide, le mélange ainsi obtenu est laissé sous agitation à température ambiante pendant 18 heures afin de s'assurer de la consommation totale de tous les réactifs. En fonction de l'épaisseur de silice désirée, la dernière étape peut être répétée plusieurs fois. Les particules sont récupérées par centrifugation puis lavées trois fois à l'isopropanol (3500rpm pendant 5minutes) et redispersées dans l'éthanol.

La caractérisation des particules ainsi obtenue a ensuite été réalisée par spectroscopie UV-Visible et par microscopie électronique à transmission.

### **Résultats :**

Le spectre UV-Visible de la solution de particules  $\text{Au@SiO}_2$  (figure 84) montre un déplacement d'environ 20nm de la bande plasmon de l'Or. Ceci s'explique principalement par le changement de l'indice de réfraction du milieu environnant de la nanoparticule d'Or et de l'épaisseur du dépôt de silice. On passe d'un milieu d'indice de réfraction  $n = 1,33$  (eau) à un milieu d'indice  $n = 1,46$  (silice).

Les clichés MET de la figure 86, nous montrent qu'on obtient bien des dépôts de silice assez homogène. L'épaisseur de silice déposée sur les particules d'Or est de l'ordre de 70nm. En plus, des particules d' $\text{Au@SiO}_2$ , on observe également des particules de  $\text{SiO}_2$  seules dues à la présence d'un excès de silice. Ce problème peut être résolu en réduisant la quantité de silice utilisée.

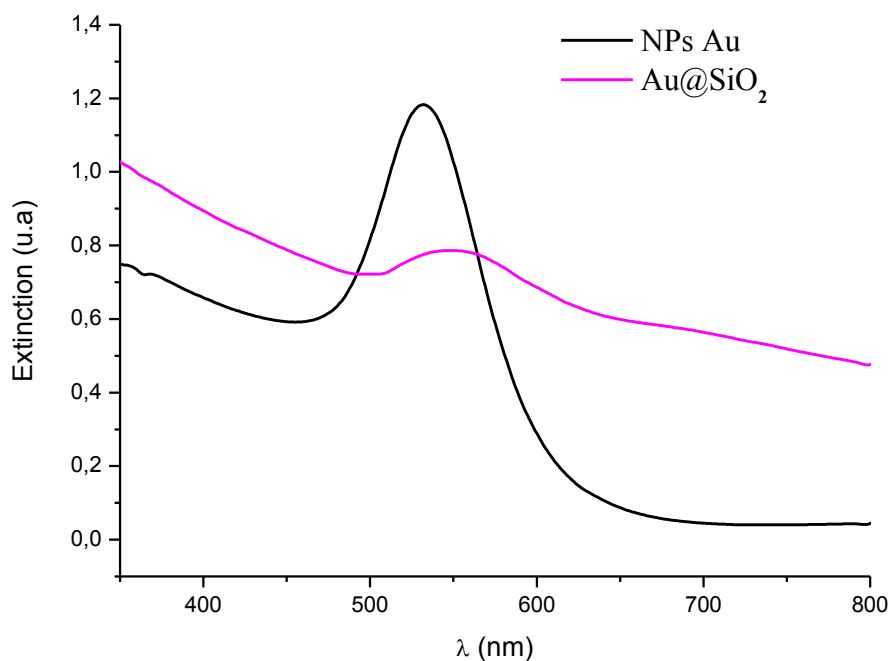


Figure 84: Spectres d'extinction des NPs Au@Citrate et Au@SiO<sub>2</sub>.

Le mécanisme de la réaction se produisant à la surface des nanoparticules d'Au est résumé sur la figure 85. La formation du SiO<sub>2</sub> autour des nanoparticules d'Au se fait par l'intermédiaire de groupements OH du O<sup>-</sup> du citrate se trouvant à la surface des nanoparticules. A pH 11, on assiste à une hydrolyse de Si(OEt)<sub>4</sub> en Si(OH)<sub>4</sub> et Si-O<sup>-</sup>, les nanoparticules d'Au jouent ici le rôle de site de croissance, ainsi Si(OH)<sub>4</sub> et Si-O<sup>-</sup> réagiront avec le citrate se trouvant à la surface des nanoparticules d'Au pour former la première couche de silice.

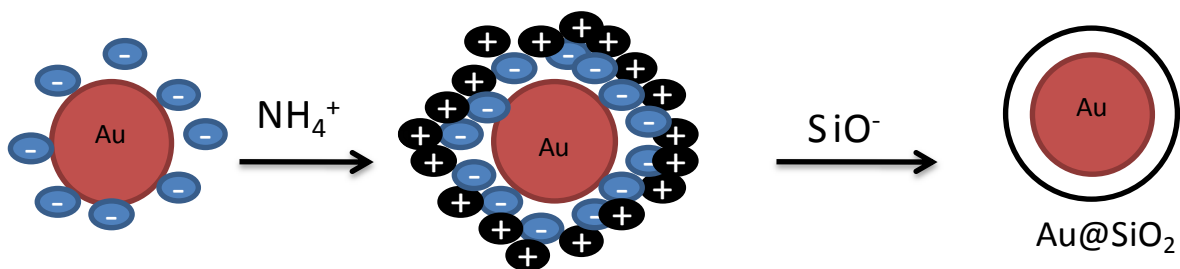


Figure 85: Schéma du mécanisme de formation de la couche de SiO<sub>2</sub> autour des NPs d'Au

### c) Influence des différents paramètres expérimentaux

#### ➤ Influence de la quantité de précurseurs de silice ajoutée

Dans ce cas, on compare les résultats obtenus en ajoutant 0,6mL et 1,2mL de TEOS à la solution de nanoparticules. Les figures 86 A et 86 B nous confirment que l'épaisseur de silice déposée autour des nanoparticules d'Au dépend de la quantité de TEOS utilisée. Ainsi, on constate qu'en réduisant la quantité de TEOS utilisé, on diminue de façon considérable l'épaisseur de silice déposée autour des nanoparticules. Partant de 1,2mL et de 0,6mL de TEOS, on obtient respectivement une épaisseur de silice d'environ 70nm (figure 86. A), et 45nm (figure 86 B).

Un autre point important que nous observons sur la figure 86, est la présence de nanoparticules agglomérées de Au et de SiO<sub>2</sub>. Afin de réduire la formation d'agrégats, nous avons changé le mode d'agitation au cours du dépôt de la couche de silice.

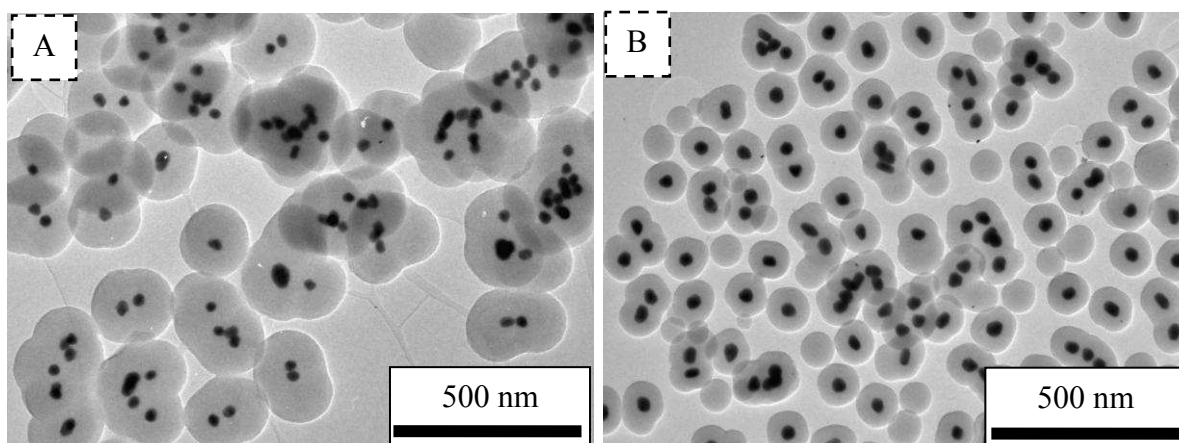


Figure 86: Image des NPs Au@SiO<sub>2</sub> obtenues avec A) 1,2ml de TEOS et B) 0,6ml de TEOS.

#### ➤ Influence du mode d'agitation (agitateur magnétique et mélangeur)

Les premiers dépôts de silice autour des nanoparticules d'Au ont été effectués sous agitation magnétique. Compte tenu du fait que l'on obtenait une quantité non négligeable de particules agglomérées, nous avons échangé ce mode d'agitation en utilisant un simple mélangeur. Nous avons donc effectué un dépôt de silice similaire autour de nanoparticules d'Au suivant les conditions expérimentales décrites plus haut en utilisant un mélangeur au lieu d'un agitateur magnétique.

La figure 87 présente les spectres UV-Visible des solutions de nanoparticules d'Au@SiO<sub>2</sub> obtenus en utilisant un agitateur magnétique et un mélangeur. En comparant les spectres des deux solutions, on constate que la bande plasmon des particules obtenues sous agitation magnétique est plus large que celle des particules obtenues avec un mélangeur. Comme nous l'avons vu dans les parties précédentes, l'élargissement de la bande plasmon traduit la présence de particules agrégées. La présence d'agrégats dans la solution de nanoparticules obtenues sous agitation magnétique est confirmée par MET (figure 88). Il est donc clair que le mode d'agitation joue un rôle non négligeable lors du dépôt de silice.

On constate également une légère réduction de l'épaisseur de silice formée. On obtient une couche de silice d'épaisseur 50nm pour les particules obtenues avec le mélangeur (figure 88 B) contre 65nm d'épaisseur pour les particules obtenues sous agitation magnétique (figure 88 A).

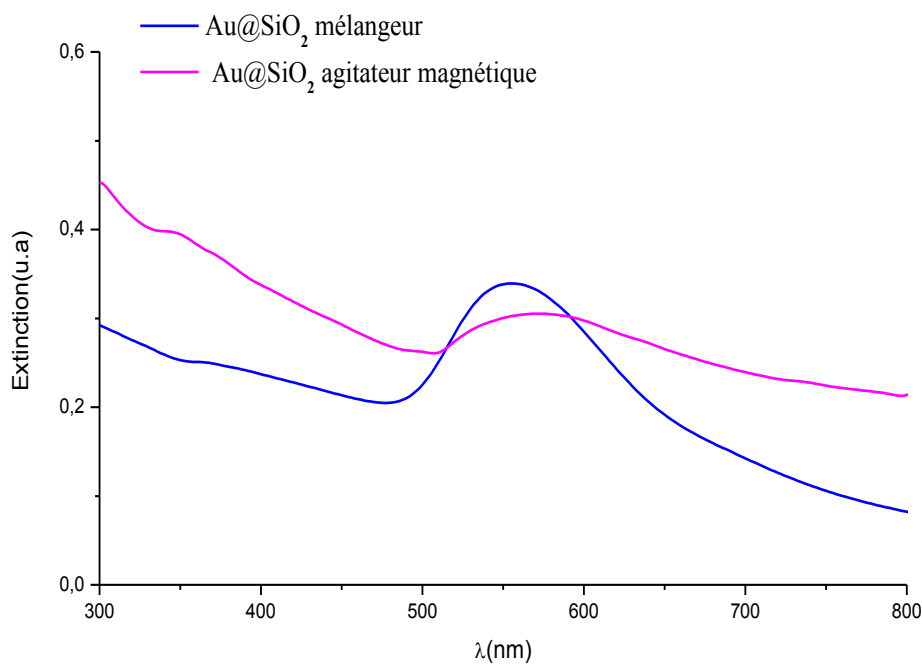


Figure 87: spectres d'extinction de solutions obtenues sous agitation magnétique et avec un mélangeur.

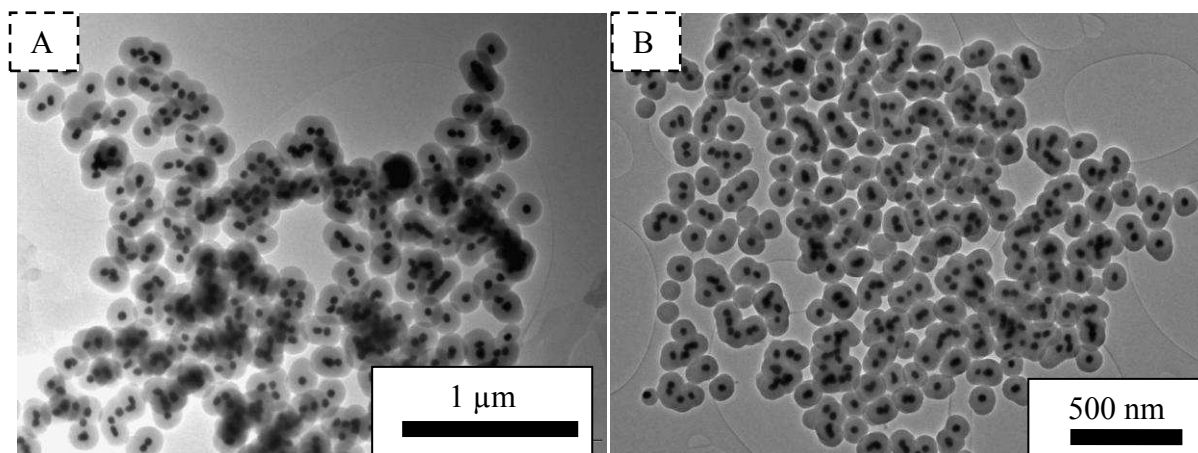


Figure 88: Image MET des NPs Au@SiO<sub>2</sub> obtenues par agitation magnétique (A) et mélangeur (B).

#### d) Modification de surface des particules Au@MSA par SiO<sub>2</sub>

Nous avons également effectué des dépôts de silice autour des NPs d'Au stabilisées par l'acide mercaptosuccinique (MSA). Ces particules sont obtenues suivant le protocole décrit au chapitre 2. La fonctionnalisation de ces particules s'effectue suivant le même protocole expérimental que celui utilisé pour la préparation des particules Au@SiO<sub>2</sub> précédentes. Les résultats suivants ont été observés:

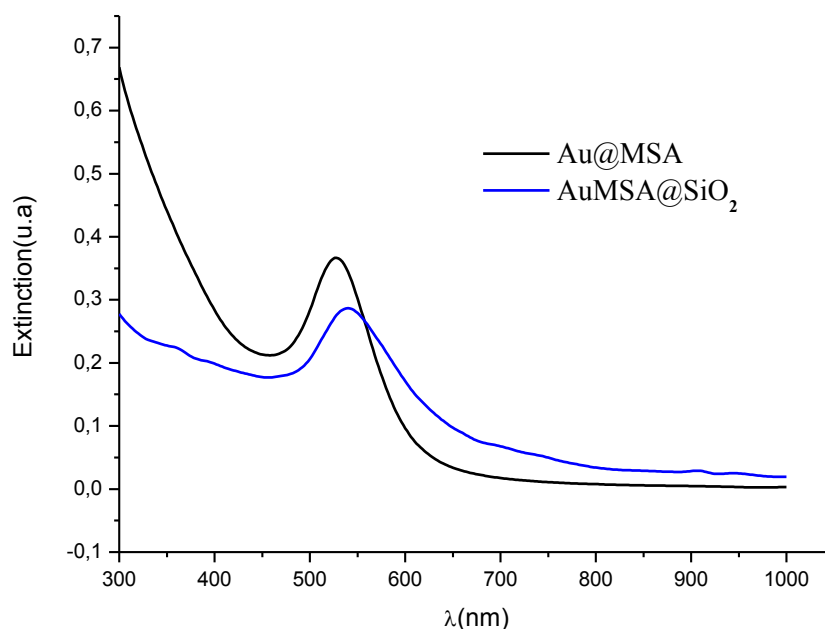


Figure 89: Spectre d'extinction des solutions Au@MSA et AuMSA@SiO<sub>2</sub>

Le spectre UV-Visible de la solution de particules AuMSA@SiO<sub>2</sub> (figure 89) montre un déplacement d'environ 10nm de la bande plasmon de l'Au. Ce déplacement de la bande plasmon s'explique principalement par le changement de l'indice de réfraction du milieu environnant des nanoparticules d'Au et de l'épaisseur du dépôt de silice.

On obtient une couche de silice de 17nm environ autour des nanoparticules (figure 90 B). Un autre point à noter ici est la présence de particules de silice contenant des nanoparticules d'Au de 2nm. Ces particules formaient une couronne (figure 90 A) autour des nanoparticules Au@MSA avant leur encapsulation dans la silice. Ainsi, le dépôt de la couche de silice a conduit à la désolidarisation de ces particules.

En ce qui concerne le mécanisme de la réaction se produisant à la surface des nanoparticules Au@MSA, il serait le même que celui observé dans le cas des particules Au@Citrate, c'est-à-dire par l'intermédiaire des groupements OH et O<sup>-</sup> de l'acide mercaptosuccinique se trouvant à la surface des nanoparticules.

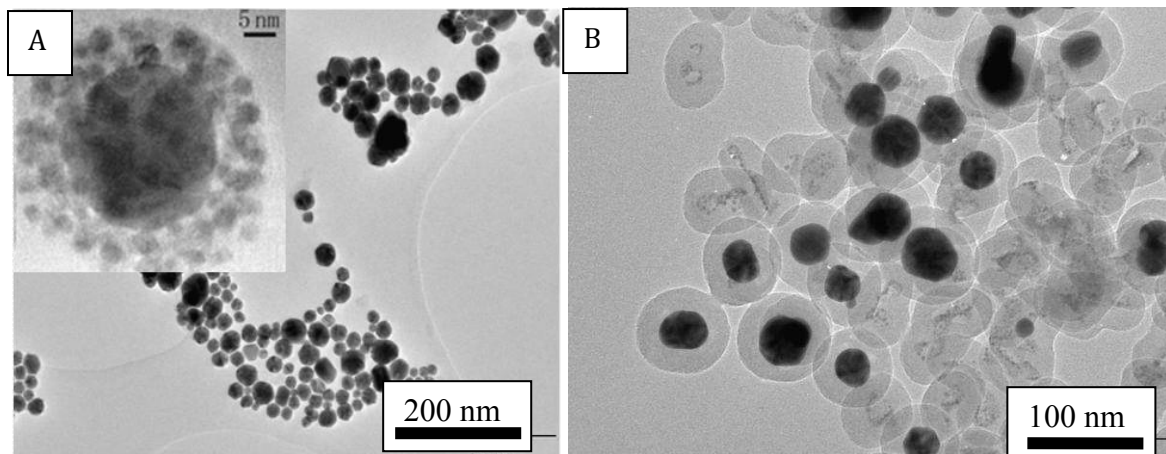


Figure 90: Image MET des nanoparticules Au@MSA (A) et AuMSA@SiO<sub>2</sub> (B).

Grâce aux résultats que nous avons obtenu, nous pouvons conclure que la fonctionnalisation des nanoparticules d'Au par la silice reste possible à réaliser sans ajout de molécules intermédiaires par méthode sol-gel. Cependant, il est important de noter que le dépôt de la couche de silice a été possible grâce à la présence des groupements OH et O<sup>-</sup> (provenant du citrate ou de l'acide mercaptosuccinique) se trouvant à la surface des nanoparticules d'Au et jouant le rôle de site de croissance de la silice.

### 4.3. *Système Au @TiO<sub>2</sub>*

L'oxyde de titane TiO<sub>2</sub> est un semi-conducteur ayant des propriétés physico-chimiques intéressantes notamment dues à sa grande stabilité chimique en milieu basique et à son intense activité photo-catalytique. Si le rutile est la phase la plus stable à haute température, la phase anatase est majoritairement obtenue lors de la synthèse par chimie douce comme le sol-gel.

Bien que les nanoparticules de TiO<sub>2</sub> possèdent des propriétés très intéressantes pour de nombreuses applications telles que les piles à combustibles, la production d'hydrogène, les cellules photovoltaïques et la catalyse, leur efficacité se limite principalement à la région de l'ultra violet ( < 388nm). Dans une certaine mesure, leur dopage avec des nanoparticules de métaux nobles pourrait élargir leur spectre d'absorption. C'est essentiellement ce qui motive ce travail. Cependant, la difficulté à adapter la structure et la morphologie de la coquille de TiO<sub>2</sub> en raison du processus d'hydrolyse des précurseurs de TiO<sub>2</sub> difficilement maîtrisable et les contraintes physiques imposées par la structure limitent encore leur utilisation. Ainsi, nous avons constaté que dans la littérature, la préparation des systèmes Au@TiO<sub>2</sub> s'effectuait principalement par voie hydrothermale au cours de laquelle le TiO<sub>2</sub> est obtenu à une température de 180 °C [60-61].

Les alcoxydes de titane s'hydrolysent rapidement dans l'eau et de nombreux catalyseurs tels que l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique et l'acide acétique sont utilisés pour réduire la vitesse d'hydrolyse. Tous ces acides sont sensés jouer le même rôle et l'influence des anions Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> n'a jamais été étudiée. Outre ces acides, l'acétylacétone peut également réduire la vitesse d'hydrolyse.

#### 4.3.1 *Partie expérimentale: Préparation des systèmes cœur-coquille de type Au@TiO<sub>2</sub>*

Dans cette partie, nous allons présenter une étude menée sur les systèmes cœur-coquille Au@TiO<sub>2</sub> obtenus par sol-gel. Pour réaliser la nanostructure Au@TiO<sub>2</sub>, nous allons utiliser ici le même procédé que celui utilisé pour la fonctionnalisation par la silice avec les étapes suivantes :

- 1) 5mL d'isopropanol,
- 2) 1,5mL de solution de nanoparticules Au 40nm sous agitation



- 3) 0,125mL d'hydroxyde d'ammonium  $\text{NH}_4\text{OH}$  (28% massique en ammoniac  $\text{NH}_3$ )
- 4) 0,15mL de solution de  $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$  ou  $\text{Ti} [\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$  10mM (solution dans l'isopropanol) 4 fois toute les 2 heures.

Les particules ainsi obtenues sont lavées à l'isopropanol par centrifugation (3500rpm pendant 5minutes) trois fois, puis récupérées dans l'éthanol.

### Résultats

Le spectre UV-Visible de la solution de particules  $\text{Au}@\text{TiO}_2$  (figure 91) montre un déplacement de 16nm de la bande plasmon de l' Au. Ceci s'explique principalement par le changement de l'indice de réfraction du milieu environnant de la nanoparticule d' Au et l'épaisseur de la couche d'oxyde déposée.

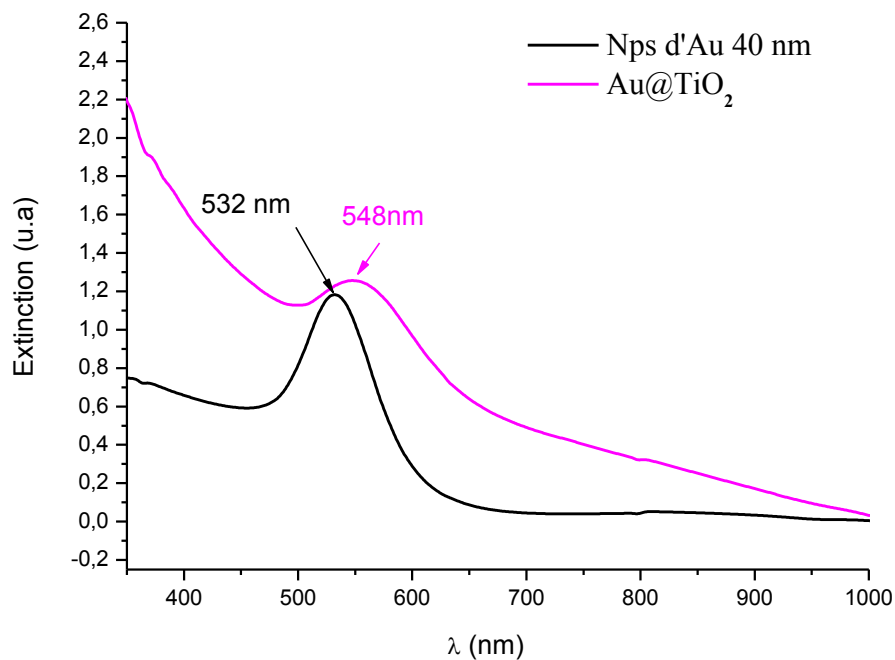


Figure 91: Spectres extinction des solutions de NPs Au et  $\text{Au}@\text{TiO}_2$

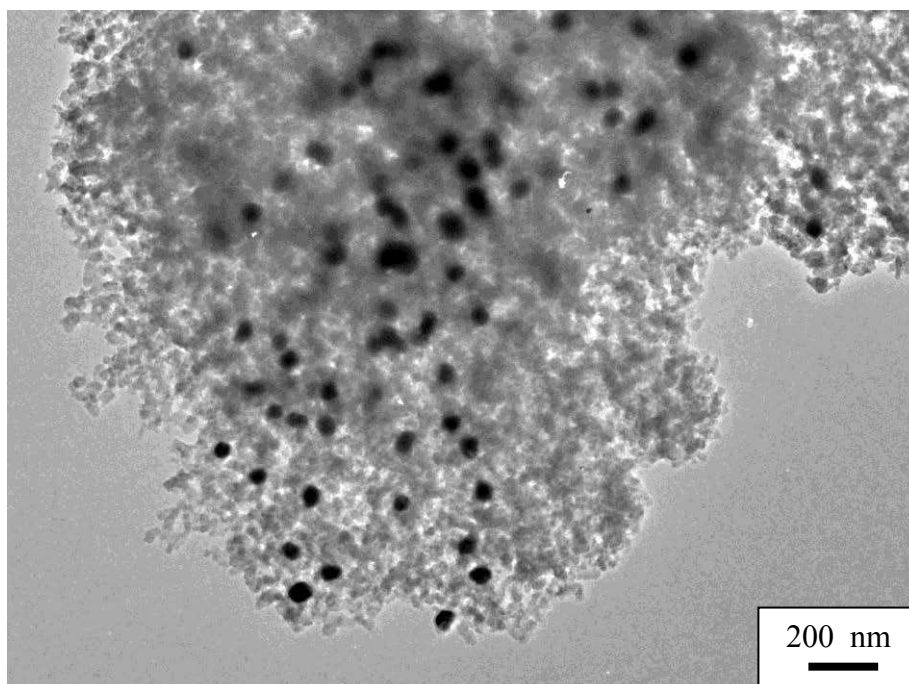


Figure 92: Image MET des NPs Au@TiO<sub>2</sub>

Sur la figure 92 représentant l'image MET des particules obtenues, on observe une formation de précipité de TiO<sub>2</sub>. Ceci s'explique par le fait que la réaction d'hydrolyse de l'Ethoxyde de titane est tellement rapide que le TiO<sub>2</sub> n'a pas le temps de se déposer autour des particules d'au. La forte réactivité des alcoxydes de titane vis-à-vis de l'eau peut être réduite par la substitution d'un ou plusieurs groupements alcoxy par des agents complexants moins hydrolysables. Ces agents complexant permettent essentiellement d'augmenter l'encombrement stérique autour du centre métallique et le nombre de coordination du centre métallique. En effet, l'augmentation de la taille des substituants entraîne une diminution de la charge partielle positive sur les centres métalliques. Les métaux de transition sont alors moins électronégatifs que le titane mais du fait de l'insaturation de coordinance, ils présentent un caractère plus électrophile que les alcoxydes de titane.

#### a) **Modification et influence des différents paramètres de synthèse**

##### ➤ *Addition d'un ligand*

L'acide acétique est souvent utilisé comme catalyseur acide pour le procédé sol gel d'alcoxydes métalliques M(OR)<sub>n</sub> avec M = Si, Al, Ti ou Zr. La catalyse acide est connue pour augmenter la vitesse d'hydrolyse et l'acide acétique est couramment utilisé pour réduire

le temps de gélification des alcoxydes de silicium. L'effet inverse a été obtenu avec les alcoxydes de métaux de transition tels que le Ti ou le Zr. Lorsqu'on mélange un alcoxyde de métal de transition avec de l'eau, on observe une précipitation immédiate, par contre si cette addition s'effectue en présence d'acide acétique, des gels homogènes et transparents de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{ZrO}_2$  sont obtenus.

L'acétylacétone (acac) est un agent chélatant très puissant souvent utilisé comme agent stabilisant de nombreux alcoxydes métalliques. En solution, les formes tautomères (isomères de constitution) énol et cétone de l'acétylacétone coexistent (figure 93). Grâce à sa forte stabilité, la forme énolique qui est favorisée possède un groupe hydroxyle très réactif permettant de faciliter sa réaction avec les alcoxydes métalliques. Léaustic *et al* [62] ont montré que l'acac permettait de modifier la réactivité des alcoxydes de titane et d'obtenir des colloïdes stables dans une large gamme de pH. La réaction équimolaire de l'acac avec les alcoxydes de titane (figure 94) est exothermique et la solution passe du jaune clair (cas de l'isopropoxyde de titane) ou du jaune foncé (ethoxyde de titane) à une couleur orangée.

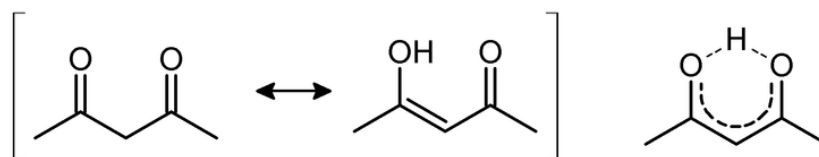


Figure 93: formes tautomères de l'acétylacétone

Le processus d'hydrolyse-condensation des alcoxydes modifiés de titane a été étudié pour  $\text{Ti}(\text{OR})_3$  (acac) [62]. De cette étude, il en ressort que pour un ratio  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti} \approx 1$ , le groupement OR (alcoxy) en position trans par rapport à l'acac sera éliminé conduisant ainsi à la formation d'espèces dimériques avec des ponts OH. Les autres groupements OR peuvent être éliminés pour des ratios  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti} > 1$  et on assiste à une hydrolyse complète lorsque  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti} \approx 3$ . On observe également l'hydrolyse de certains groupements acac à partir de  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti} \approx 2$ .

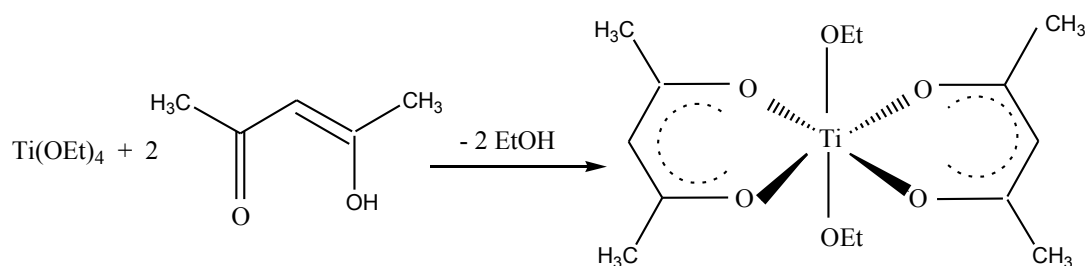
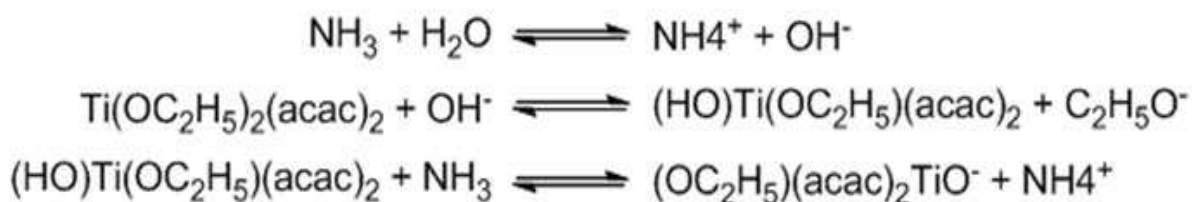


Figure 94: Mécanisme de substitution de deux groupements Ethoxy (EtO) par l'acac.

En chimie organique, l'utilisation de catalyseur basique a pour rôle d'accélérer la déprotonation tandis que les catalyseurs acide accélèrent la réaction de dés-hydroxylation. Pour les alcoxydes de titane, la vitesse de polycondensation diminue en fonction des groupes hydroxyles. Ainsi, en se basant sur le mécanisme suivant, Wang *et al* [63] ont pu expliquer la formation d'une couche de  $\text{TiO}_2$  autour de nanoparticules de polystyrène.



Les nanoparticules d'au étant chargée négativement ( $\text{COO}^-$  du citrate), les ions  $\text{NH}_4^+$  se disposent autour des ces particules par le biais de liaisons électrostatiques. Une fois ses ions placés autours des nanoparticules d'au, les espèces  $\text{TiO}^-$  provenant du précurseur viendront s'adsorber sur le  $\text{NH}_4^+$  et le processus de condensation qui est catalysée par l'ammonium devrait se faire facilement à la surface des nanoparticules conduisant au dépôt de la couche de  $\text{TiO}_2$ . Cependant, comme on peut le voir sur la figure 95, on obtient des systèmes excentrés dans lesquels les particules d'au se trouvent agrégées à l'extérieur des particules de  $\text{TiO}_2$  d'environ 200nm de diamètre. L'obtention de particules excentrées peut être causée soit par un manque d'affinité entre le  $\text{TiO}_2$  et les nanoparticules d'au soit par la forte réactivité des précurseurs de titane. Il est donc nécessaire de comprendre la cause de ce phénomène.

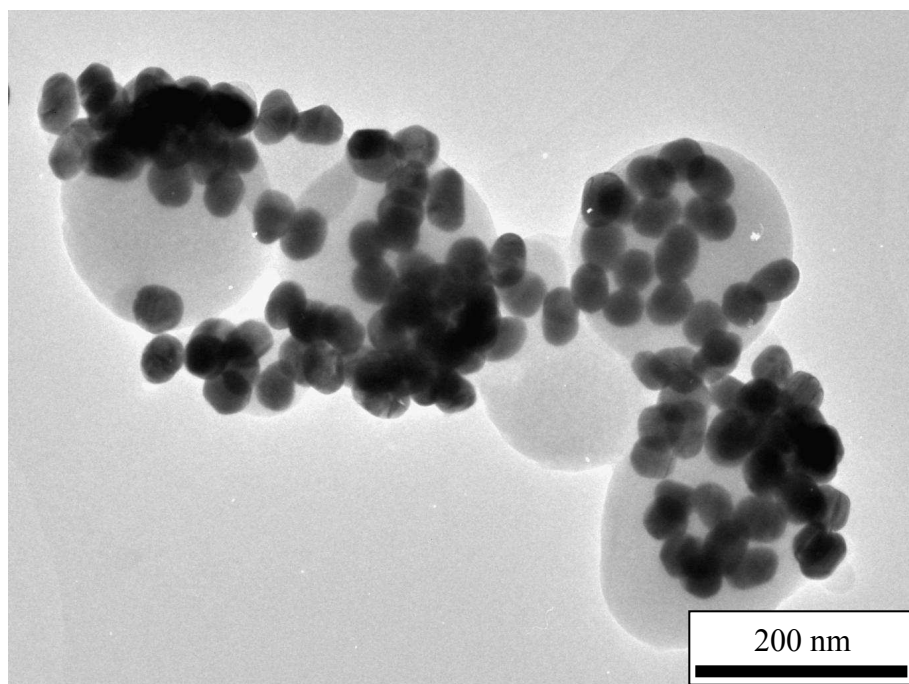


Figure 95: Image MET des NPs Au@TiO<sub>2</sub>

Puisque nous n'avons pas obtenu de dépôt homogène de TiO<sub>2</sub> autour des nanoparticules d'Au, nous faisons l'hypothèse que la formation du système excentré est sans doute due à l'absence d'affinité entre les particules d'Au et le TiO<sub>2</sub>. Afin de remédier à ce problème, nous avons développé deux alternatives :

*i. Utilisation du 2-mercaptoéthanol*

Il est connu que les thiols possèdent une forte affinité avec l'Au. Ainsi, nous allons exploiter le fait de la présence des groupements SH et OH présents dans la molécule du 2-mercaptoéthanol pour pouvoir déposer une couche homogène de TiO<sub>2</sub> autour des nanoparticules d'Au. Sachant que l'atome de soufre viendra se fixer à la surface des particules d'Au, l'autre l'extrémité de la molécule constituée essentiellement du groupement OH servira de site d'encrage pour le TiO<sub>2</sub>.

Le dépôt s'effectuera en deux étapes, la première étape consiste à fonctionnaliser les nanoparticules d'Au par le mercaptoéthanol. Pour cela, on mélange une quantité de particules d'Au à une solution de 2-Mercaptoéthanol (de différentes concentrations préalablement préparées dans de l'isopropanol). La fonctionnalisation s'effectue par échange de ligands, ainsi le Mercaptoéthanol qui se lie à la surface des NPs d'Au par des liaisons covalentes

remplace le citrate. Le mélange ainsi obtenue est laissé à température ambiante sous agitation magnétique pendant 48 heures.

	Volume C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> OS (mL)	Concentration massique C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> OS	Volume IPA (mL)	Volume NPs Au (mL)	nombre d'équivalent de C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> OS/ atome d' Au	Résultats après 48h
A	0.4	0.0001%	90.6	5	1Eq/ 100Au	
B	4	0.0001%	6	5	1Eq/ 10Au	Agrégation
C	0.4	0.01%	9.6	5	1Eq/ 1Au	Agrégation
D	10	0.01%	0	5	25Eq/1 Au	

*Tableau 9: tableau récapitulatif représentant les proportions des produits utilisés pour la fonctionnalisation des NPs d' Au par le 2-Mercaptoéthanol.*

On observe un changement de coloration des solutions B et C, 5h après le mélange. Ce changement traduit l'agrégation de NPs d' Au. Par contre, en ce qui concerne les solutions A et D, aucun changement n'est observé. Ces observations sont confirmées par les spectres UV-Visibles des solutions A, B, C et D représentés sur la figure 96.

Les solutions A et D sont ensuite utilisées pour le dépôt de TiO<sub>2</sub>. Ce dépôt s'effectue suivant le procédé décrit plus haut. Cependant, au cours de la fonctionnalisation des nanoparticules A et D par le TiO<sub>2</sub>, on a constaté que les particules d' Au avaient tendance à adhérer aux parois des flacons de synthèse. Ce même phénomène a également été observé au cours de l'étape de lavage. Puisque nous n'avons pas pu récupérer les particules par centrifugation, nous avons caractérisé par spectroscopie UV-Visible les particules sans les laver.

La figure 96 représente les spectres UV-Visible des solutions de particules A@TiO<sub>2</sub> et D@TiO<sub>2</sub>. Sur ces spectres, on observe un déplacement de la bande plasmon d'environ 6 nm pour les particules A@TiO<sub>2</sub> et 4nm pour les particules D@TiO<sub>2</sub>. En comparaison de tout ce que nous avons déjà vu sur la fonctionnalisation de NPs d' Au, il semble que ces déplacements mesurés soient insuffisants pour représenter un dépôt d'une couche de plusieurs

nanomètres autour de l' Au. Cependant nous ne pouvons pas l'affirmer car nous n'avons pas pu récupérer suffisamment de particules pour effectuer une caractérisation MET.

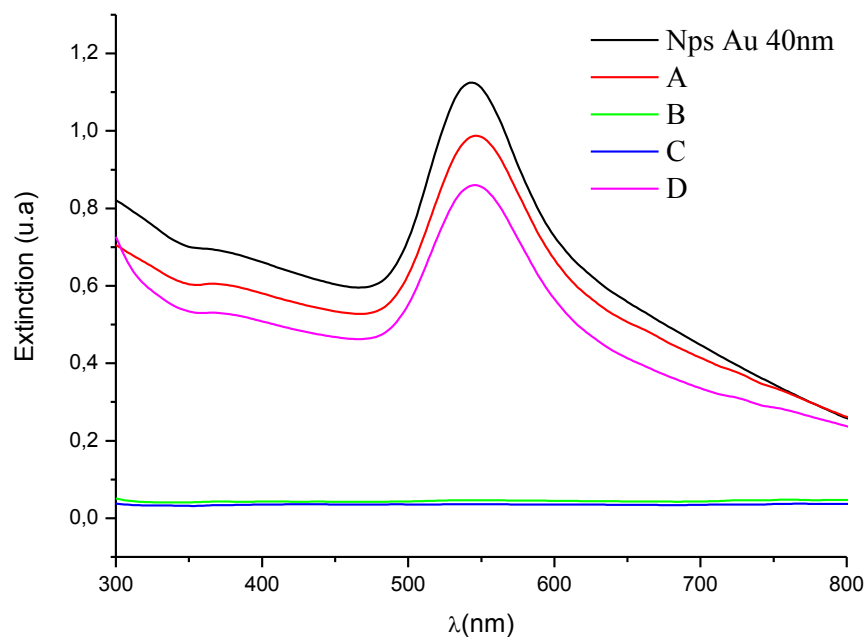


Figure 96: Spectres d'extinction des solutions d'Au@Mercaptoéthanol obtenues à différentes proportions de Mercaptoéthanol

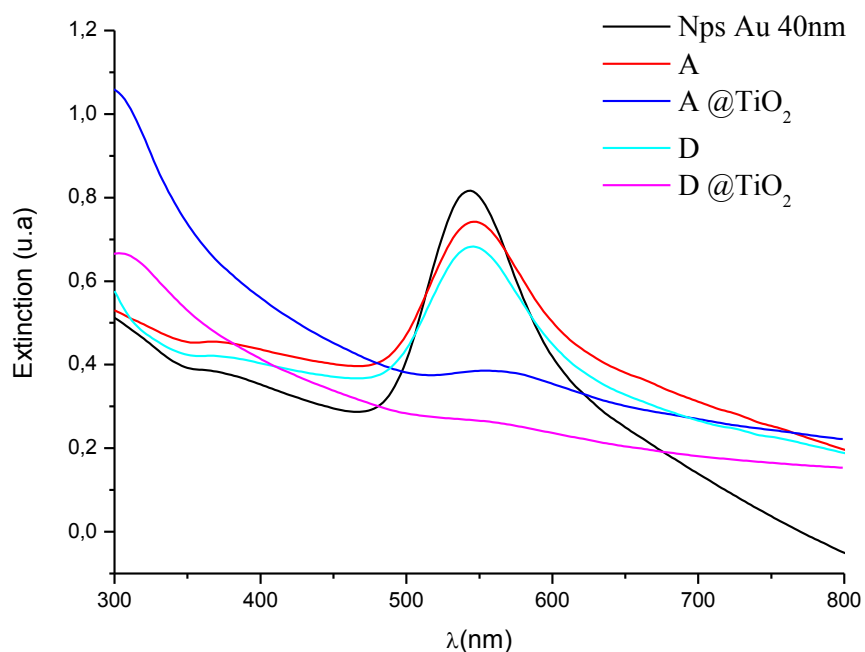


Figure 97: Spectres d'extinction des solutions d'Au@Mercaptoéthanol @ TiO<sub>2</sub>

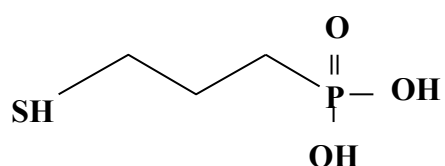
Au terme de cet essai et comme nous n'avons pas pu reproduire cette expérience, il est difficile de conclure sur la réussite de cette fonctionnalisation. Il nous a semblé plus raisonnable de tenter une autre approche favorisant une certaine affinité avec le  $\text{TiO}_2$  afin de faciliter son utilisation pour cette fonctionnalisation.

*ii. Affinité entre les phosphonates et le  $\text{TiO}_2$*

Le mode d'encrage des phosphonates sur la surface des oxydes de titane est étudié depuis peu [64-67]. Théoriquement, la fonction phosphonate peut se lier facilement sur la surface d'oxyde. Il s'avère que le mécanisme de greffage implique deux processus :

- La coordination de la fonction  $\text{P}=\text{O}$  sur les sites acides de Lewis.
- et la condensation des groupements  $\text{P}-\text{OH}$  avec les hydroxyles de surface  $\text{Ti}-\text{OH}$ .

Au cours de notre étude, nous avons utilisé l'acide Mercaptophosphonique dont la formule est la suivante:



Le principe de la fonctionnalisation des NPs d'au par l'acide mercaptophosphonique reste le même que celui du Mercaptoéthanol. Dans ce cas, le groupement  $\text{SH}$  viendra se fixer à la surface des nanoparticules d'au tandis que l'extrémité constitués de groupements phosphonates se liera au  $\text{TiO}_2$ .

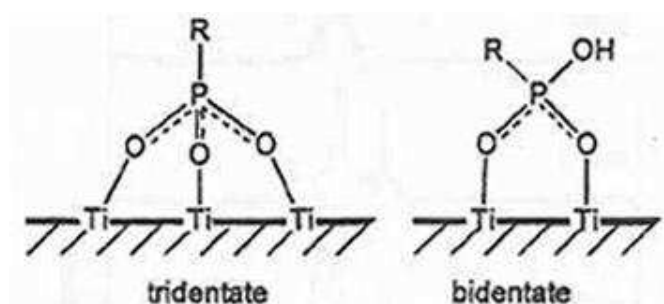


Figure 98: Mode d'encrage des phosphonates sur une surface de  $\text{TiO}_2$ .



A l'inverse de particules Au@Mercaptoéthanol, aucun changement de coloration n'est observé lors de l'étape d'échange de ligands Citrate-Acide mercaptophosphonique, c'est-à-dire au cours de la préparation des particules Au@Acide mercaptophosphonique.

Une fois les nanoparticules d'Or fonctionnalisées par l'acide mercaptophosphonique, et le dépôt de TiO<sub>2</sub> s'effectué, les particules sont lavées à l'isopropanol et redispersées dans l'éthanol pour être caractérisées par spectroscopie UV-Visible et microscopie électronique à transmission.

Les spectres UV-Visible des différentes solutions (figure 100) nous montrent un déplacement de la bande plasmon des nanoparticules d'Or vers les grandes longueurs d'onde. Ce déplacement résulte du changement d'indice de réfraction du milieu environnant des nanoparticules d'Or. Cependant, comme on peut le voir sur l'image MET ci-dessous (figure 99), on observe la formation de particules de TiO<sub>2</sub> mais pas de cœur-coquille Au@TiO<sub>2</sub>. Ce résultat nous amène à avancer deux hypothèses :

- soit la fonctionnalisation des NPS d'Or par l'acide mercaptophosphonique n'a pas été efficace,
- soit elle l'a été mais c'est le dépôt de TiO<sub>2</sub> autour de ces particules qui ne s'est pas effectué pour une raison que nous ne saurons expliquer pour le moment.

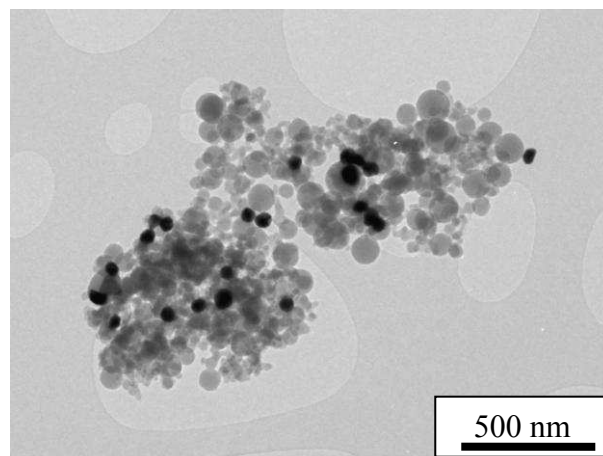


Figure 99 : Image MET des particules Au@Acide mercaptophosphonique 25eq/1at Au@TiO<sub>2</sub>.

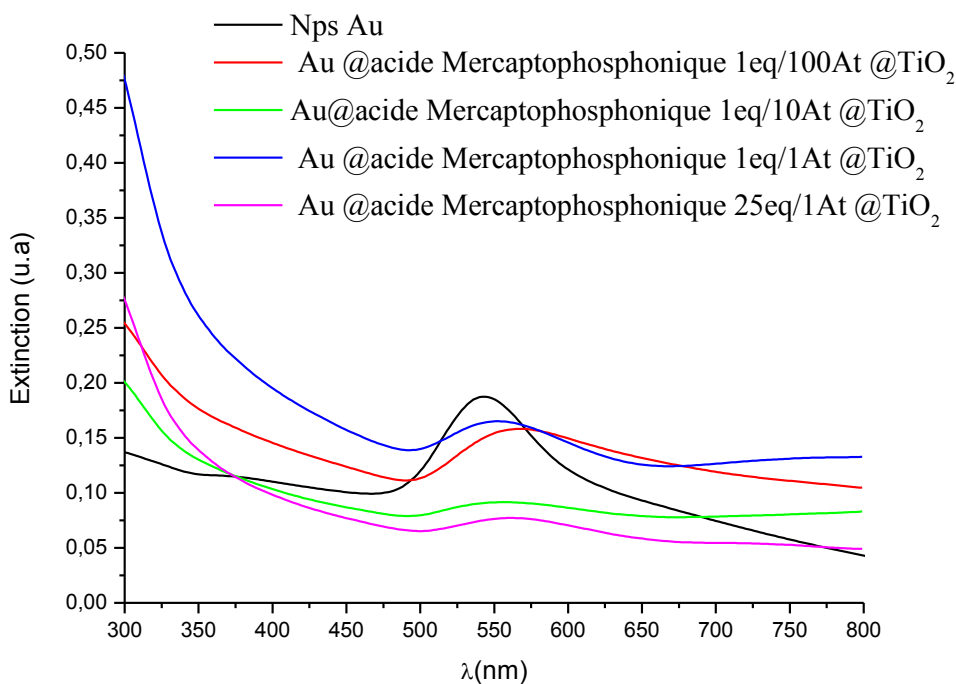


Figure 100: Spectres d'extinction des solutions de NPs Au@Acide mercaptophosphonique@TiO<sub>2</sub>

Etant donné que les stratégies que nous venons de développer ne permettent toujours pas d'effectuer des dépôts homogène de TiO<sub>2</sub> autour de nanoparticules d' Au, nous pouvons affirmer que la formation des particules excentrées Au@TiO<sub>2</sub> n'est pas due à une absence d'affinité entre le TiO<sub>2</sub> et la surface des nanoparticules d' Au. Il est donc nécessaire pour nous d'essayer de contrôler la vitesse d'hydrolyse du précurseur de titane. Pour cela, allons étudier l'influence de différents catalyseurs (acides et basiques) sur les nanostructures obtenues.

➤ *Influence du catalyseur (variation de pH)*

Des solutions d' Au@TiO<sub>2</sub> ont été préparées en utilisant comme catalyseurs, l'hydroxyde d'ammonium, l'acide acétique, l'acide citrique et l'acide fluorhydrique. Les solutions de catalyseurs utilisées possèdent chacune une concentration massique de 28%. Les valeurs des pH des solutions obtenues sont regroupées dans le tableau 10.

Si la réaction d'hydrolyse s'effectue en milieu acide, le groupement acac s'éliminera plus facilement, c'est-à-dire que l'hydrolyse se déroulera très rapidement. Ainsi, le nombre de groupements acac varie en fonction du pH à laquelle la réaction d'hydrolyse a été réalisée.

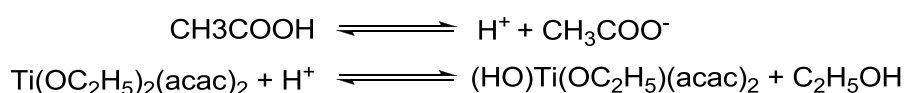
Catalyseur	Volume de catalyseur utilisé (28%) (mL)	Valeur du pH
NH <sub>4</sub> OH	0.125	11
Acide Acétique	0.125	4.67
Acide Citrique	0.125	3.36
HF	0.125	3.29

Tableau 10: catalyseur utilisé lors de la préparation des cœur-coquilles Au@TiO<sub>2</sub>

Avec l'acide citrique et l'HF, la formation du précipité de TiO<sub>2</sub> est tellement rapide qu'elle le TiO<sub>2</sub> n'a pas de temps de se déposer autour des nanoparticules d'au. Cependant on observe une légère amélioration du produit final préparé lorsqu'on utilise comme catalyseur l'acide acétique (figure 101).

Comme on peut le voir sur la figure 101, les résultats obtenus avec l'acide acétique sont très encourageants et nécessitent d'être étudiés plus en profondeur. De plus, les particules de dioxyde de titane obtenues par cette méthode peuvent avoir une structure proche de celle du TiO<sub>2</sub> anatase avec des groupements acac liés au titane présent à la surface.

En utilisant l'acide acétique comme catalyseur, la réaction suivante se produit :



Comme on le constate sur la figure 101, nous avons obtenu des nanostructures Au@TiO<sub>2</sub>, cependant il est important de noter la présence de revêtements irréguliers et un faible contrôle de l'épaisseur de la couche de TiO<sub>2</sub>. Afin de résoudre ce problème, nous avons réduit la quantité de précurseur utilisé.

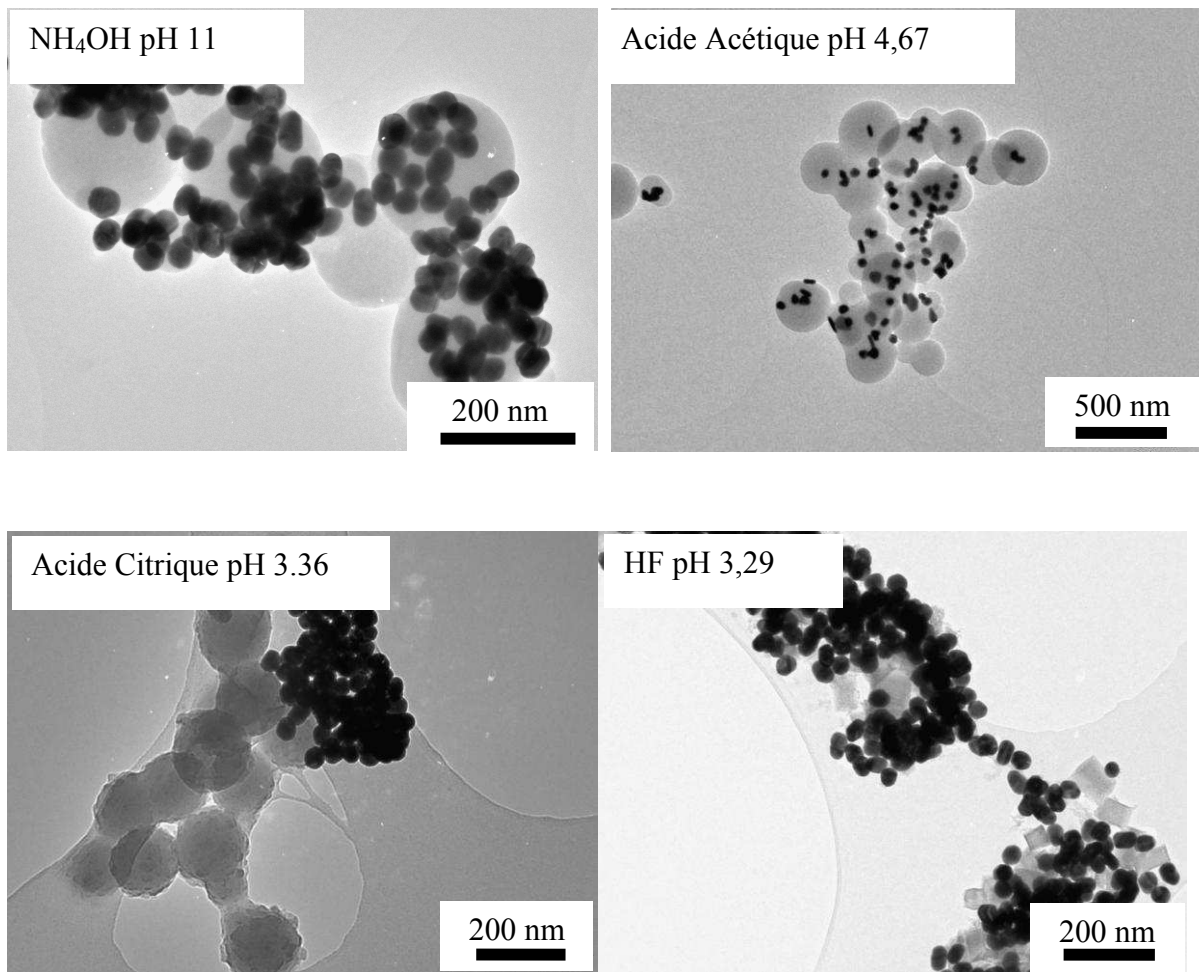


Figure 101: Image MET des particules Au@TiO<sub>2</sub> obtenues avec différents catalyseurs

➤ **La quantité du précurseur utilisé.**

Comme on peut le voir sur la figure 102, la réduction de la quantité de précurseur de TiO<sub>2</sub> utilisée améliore de façon considérable la qualité du spectre UV-Visible des particules Au@TiO<sub>2</sub> obtenues. On constate cette amélioration sur les images MET (figure 103). En diminuant la quantité de précurseur utilisé, on réduit l'épaisseur de la couche de TiO<sub>2</sub> déposée autour des Nps d' Au et on obtient proportionnellement plus de particules cœur-coquilles Au@TiO<sub>2</sub>. On peut donc affirmer que la réduction de la quantité de précurseur utilisée améliore de façon considérable les résultats qui deviennent maintenant exploitable pour des applications futures en photo-catalyse notamment.

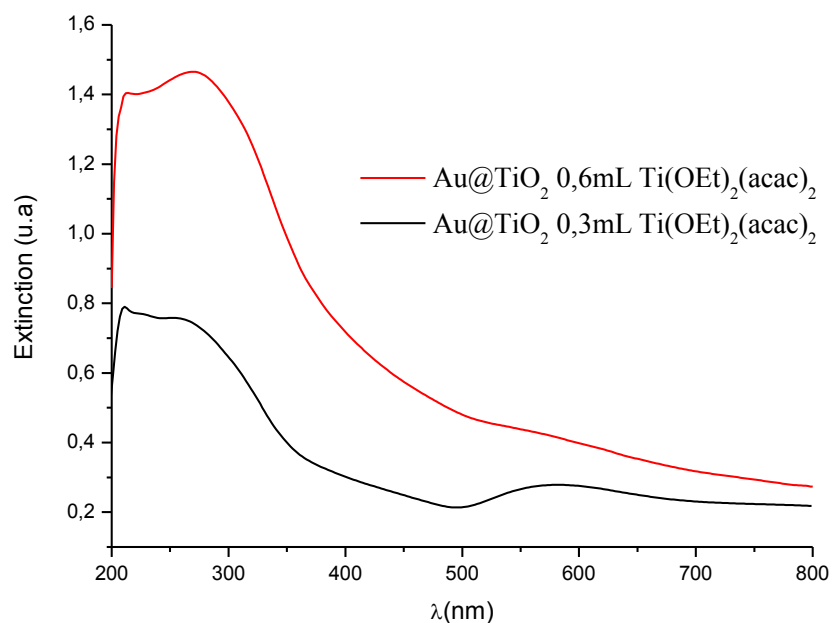


Figure 102: spectres d'extinction des solutions de NPs  $Au@TiO_2$  obtenues avec 0,6ml et 0,3ml de  $Ti(OEt)_2(acac)_2$

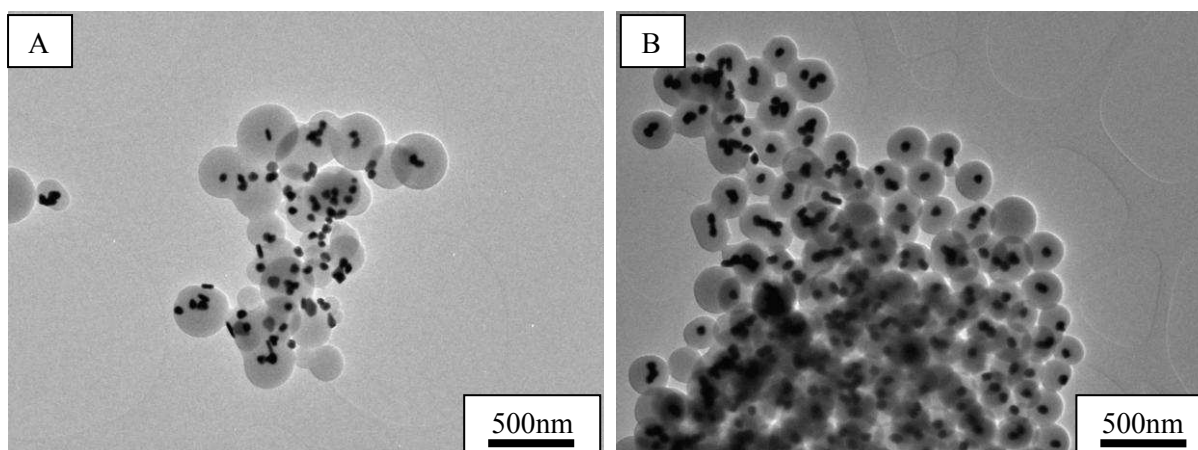


Figure 103: Image MET des particules  $Au@TiO_2$  obtenues en présence A) 0,6mL et B) 0,3mL de  $Ti(OEt)_2(acac)_2$

Grâce aux résultats que nous avons obtenus, nous pouvons affirmer qu'en contrôlant la vitesse d'hydrolyse de l'alcoxyde de titane, il est possible de préparer des systèmes cœur-coquilles  $Au@TiO_2$  par chimie douce. La synthèse en présence d'acide acétique comme catalyseur permet non seulement d'obtenir des cœur-coquilles  $Au@TiO_2$  mais également d'obtenir une épaisseur de  $TiO_2$  assez homogène autour des nanoparticules d'au.

#### 4.4. Systèmes Au@SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>

La possibilité de fabriquer des nanostructures Au@SiO<sub>2</sub> et Au@TiO<sub>2</sub> nous a permis d'envisager d'effectuer à la surface des NPs d'Or un dépôt de mélanges d'oxydes. En effet, les revêtements sol-gel TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> ont des propriétés super-hydrophiles et autonettoyantes [68]. Les systèmes formés à partir d'oxydes mixtes SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> trouvent des applications dans plusieurs domaines. Ils sont par exemple utilisés pour les cellules solaires, les capteurs optiques, les guides d'ondes optiques et la catalyse hétérogène. Parmi les différentes stratégies de synthèse, le procédé sol-gel reste le procédé le plus utilisé pour la préparation de ces matériaux contenant des hétéroatomes à partir d'alcoxydes métalliques [69].

Au cours de la préparation d'oxyde mixte SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, peu ou aucune des liaisons Si-O-Ti sont formées lorsque Si(OR)<sub>4</sub> est hydrolysé en présence de Ti(OR)<sub>4</sub>. Ceci est dû à la différence de vitesse d'hydrolyse et de condensation entre les deux précurseurs et/ou à l'instabilité de la liaison Si-OM à l'hydrolyse. Il a été proposé par Crouzet *et al* [70] que dans le système mixte SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, un degré d'homogénéité limitée a été mis en évidence en présence aux environs de 8.5% de TiO<sub>2</sub>. Au-delà de ce pourcentage il y a progressivement séparation de phase [69-72].

##### 4.4.1 Partie expérimentale: Préparation des systèmes Au@SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>

Les systèmes cœur-coquilles Au@SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> sont obtenus ici par sol-gel suivant le procédé de Stöber. Le dépôt de la coquille d'oxyde mixte autour des NPs d'Or s'effectue en utilisant un mélange de Si(OEt)<sub>4</sub> et Ti(OEt)<sub>4</sub>. Le Ti(OEt)<sub>4</sub> est préalablement stabilisé par l'acac, puis les mélanges d'oxydes sont ensuite effectués dans l'isopropanol de façon à obtenir différentes proportions. Nous allons utiliser ici le même procédé que celui mis en place pour la fonctionnalisation de la silice pure.

- 1) 5mL d'isopropanol,
- 2) 1,5mL de solution de nanoparticules Au 40nm sous agitation
- 3) 0,125mL d'hydroxyde d'ammonium NH<sub>4</sub>OH (28% massique en ammoniac NH<sub>3</sub>)
- 4) 0,15mL de solution d'isopropanol contenant un mélange de Ti [OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> + TEOS  
10mM 4 fois toute les 2 heures.

Les particules ainsi obtenues sont lavées à l'isopropanol après centrifugation (3500rpm pendant 5minutes) trois fois puis récupérées dans l'éthanol.

## Résultats

La figure 104 représente les spectres UV-Visibles des différentes solutions obtenues. Sur cette figure, on observe un déplacement de la bande plasmon des nanoparticules d' Au. On constate que la bande plasmon se déplace vers les faibles longueurs d' onde lorsqu' on est en présence d' une grande quantité de  $\text{TiO}_2$ , par contre ce déplacement se fait dans le sens inverse lorsque la quantité de  $\text{TiO}_2$  est réduit (augmentation de la quantité de  $\text{SiO}_2$ ).

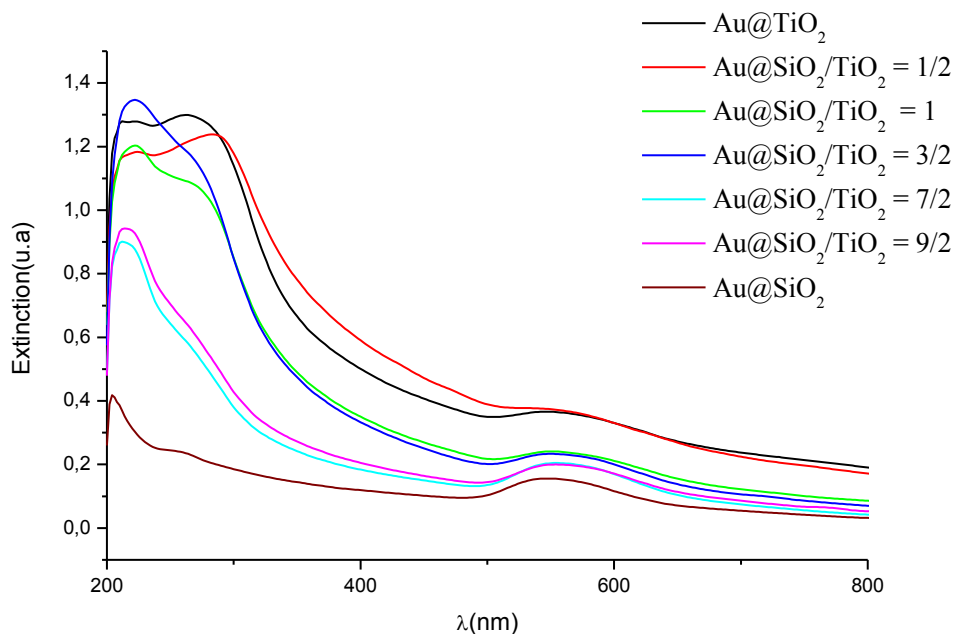


Figure 104: Spectres d'extinction des solutions d' Au@SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> obtenues variant la quantité d'oxydes

Le recouvrement des particules par les polymères inorganiques est assuré par une concurrence entre les ligands hydrophobes et hydrophiles à la surface des nanoparticules [73-74]. Le processus de formation de ces structures peut être expliqué par une compétition se produisant à la surface des nanoparticules d' Au entre les alcoxydes  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  et  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ . Compte tenu de nos conditions expérimentales à savoir à pH 11, les réactions entre les produits d'hydrolyse du  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  ( $\text{Si-OH}$  ou  $\text{Si-O}^-$ ) avec le citrate sont favorisées. En conséquence, le dépôt homogène de  $\text{SiO}_2$  obtenue autour des nanoparticules n' est pas obtenu avec le  $\text{TiO}_2$ . Lorsque le mélange  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  et  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  est utilisé, le dépôt de la monocouche symétrique d' oxyde métallique à la surface des NPs est limitée ce qui explique les résultats obtenus et la dissymétrie (figure 105 et 106).

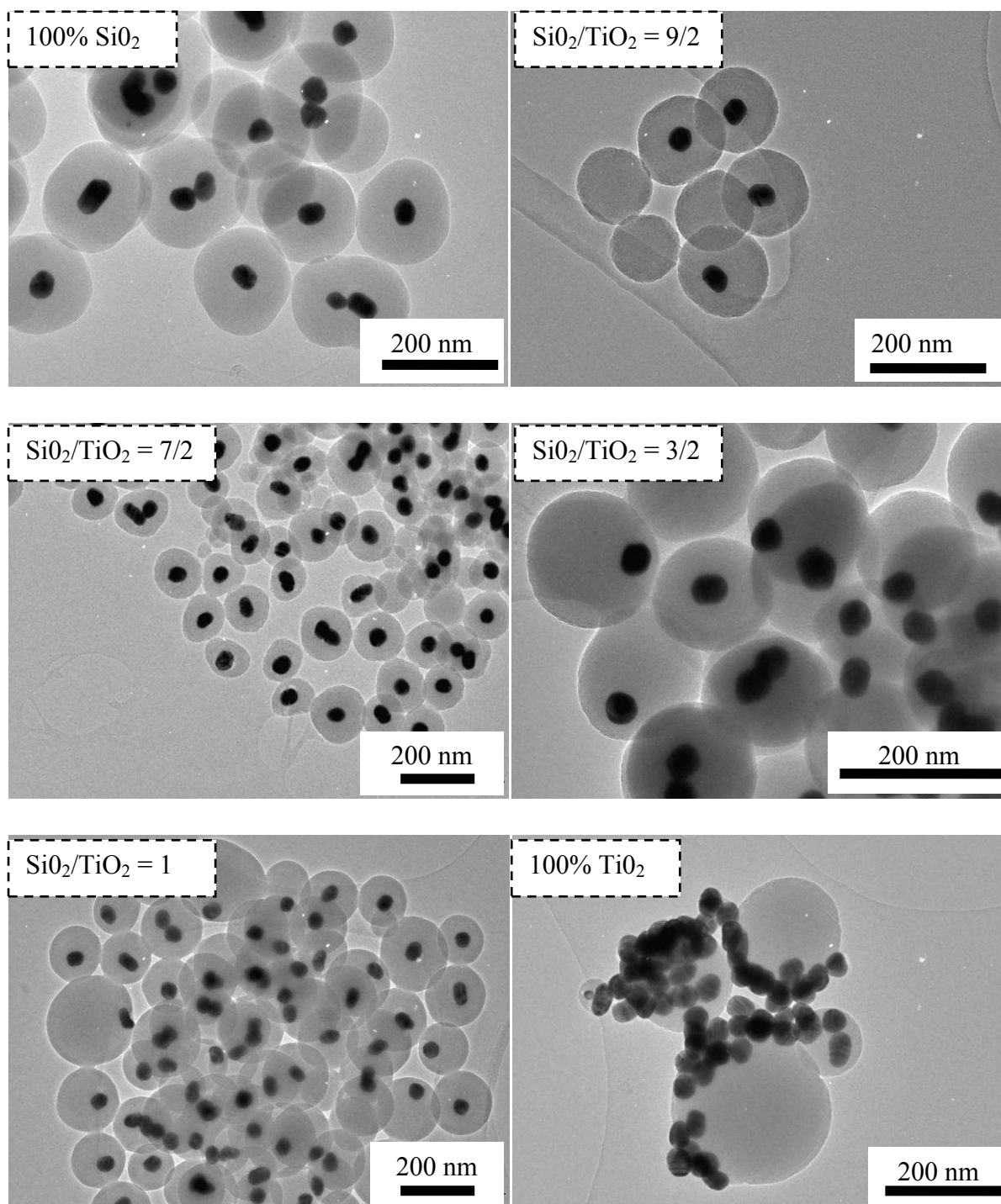


Figure 105: Image MET des nanoparticules  $Au@SiO_2-TiO_2$  à différents rapports molaires d'oxydes

Lorsque les précurseurs de  $SiO_2$  et de  $TiO_2$  sont mélangés, les réactions d'hydrolyse et de polycondensation prennent place entre les deux composantes et on assiste à la formation des liaisons polymériques Ti-O-Si dans le sol mixte résultant. Etant donné que le rayon des ions  $Ti^{4+}$  est de 0,68 Å tandis que celui des ions  $Si^{4+}$  est de 0,41 Å, la substitution des  $Si^{4+}$  par les



$Ti^{4+}$  peut entraîner des distorsions dans le système  $SiO_2-TiO_2$ . Les oxydes mixtes  $SiO_2-TiO_2$  obtenus par sol gel sont amorphes, cependant l'addition d'une grande quantité de  $TiO_2$  dans la matrice de  $SiO_2$  entraîne une ségrégation de phase (figure 105 et 106).



Figure 106: déplacement de la nanoparticule d'Or dans la matrice d'oxyde mixte  $SiO_2-TiO_2$  avec l'augmentation de la quantité de  $TiO_2$ .

Nous avons effectué une étude détaillée par spectroscopie IR des nanostructures obtenues. La figure 107 montre les spectres FTIR des solutions de nanoparticules  $Au@SiO_2-TiO_2$  obtenues dont la proportion de précurseurs utilisés varie.

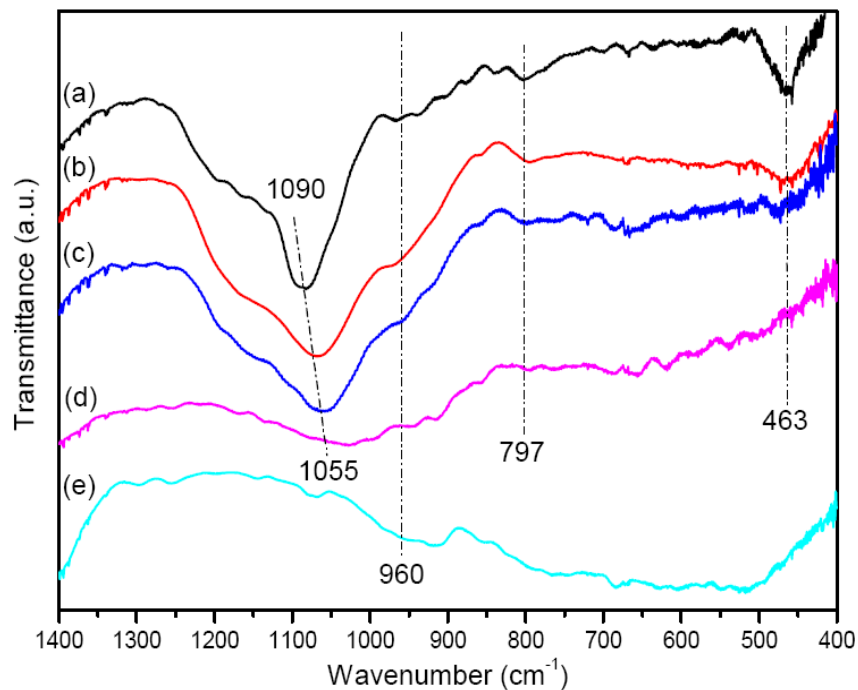


Figure 107: Spectres FTIR des solutions d' $Au@SiO_2-TiO_2$ : a)  $Au@SiO_2$ , b)  $Au@SiO_2/TiO_2$  9/2, c)  $Au@SiO_2/TiO_2$  3/2, d)  $Au@SiO_2/TiO_2$  1/2 et e)  $Au@TiO_2$ .

La bande à  $1097\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration de l'élongation asymétrique du  $\nu_{as}$  (Si-O-Si) tandis que celle située à  $797\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique de son élongation symétrique  $\nu_s$ . L'évolution de la première bande de  $1090$  à  $1055\text{ cm}^{-1}$  avec l'augmentation de la quantité de

TiO<sub>2</sub> est due à l'insertion du Ti<sup>4+</sup> dans la matrice de SiO<sub>2</sub> entraînant la distorsion du réseau Si-O-Si. On observe également que, l'augmentation de la quantité de TiO<sub>2</sub> dans le système entraîne une diminution de l'intensité de la bande de vibration de déformation du Si-O-Si située à 463 cm<sup>-1</sup>. La réduction de l'intensité de cette dernière est principalement attribuée à la destruction locale de la structure Si-O-Si en faveur de la structure Si-O-Ti entraînant la formation de la bande à 960 cm<sup>-1</sup> généralement associée à l'incorporation du Ti dans le réseau amorphe de silice [27].

Afin de localiser précisément les différents constituants de ces nanostructures, une étude MET couplée EELSI (imagerie par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons transmis) a été réalisée sur un échantillon constitué d'un mélange équimolaire de précurseurs (Si(OEt)<sub>4</sub> 50% et Ti(OEt)<sub>4</sub> 50%). Ceci nous permet d'obtenir une cartographie élémentaire des atomes de silicium et de titane situés autour des particules d'au. En couplant les observations EELSI avec celles effectuées par microscopie à transmission en mode haute résolution (figure 108), on constate que le mélange n'est pas parfaitement homogène à l'échelle atomique et compte tenu de la différence des numéros atomiques entre le Ti et le Si, on observe un contraste. On distingue deux domaines contenant principalement du Ti-O-Ti (partie sombre) ou du Si-O-Si (partie clair) (figure 108).

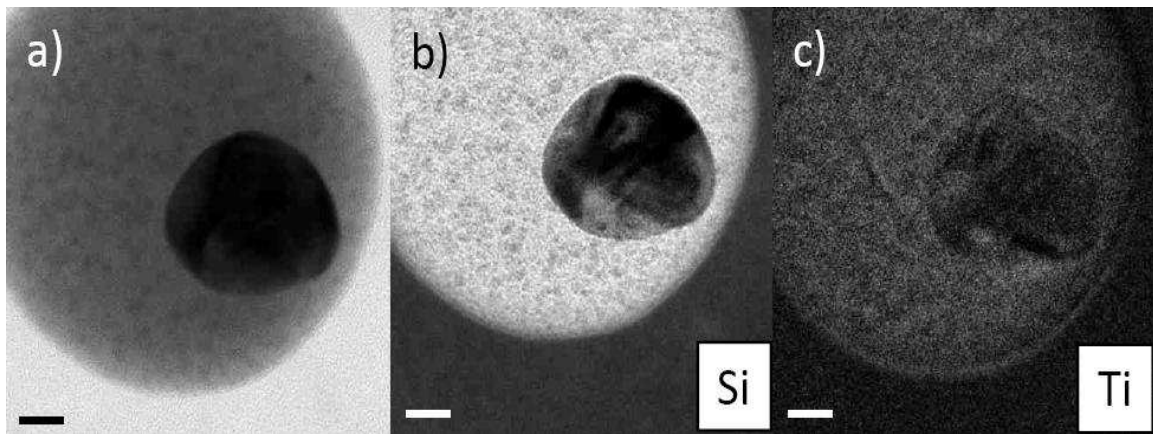


Figure 108: Images MET images et cartographie élémentaire (Ti, Si) obtenues par mesures EELSI. (a) image MET d'une nanoparticule Au@ (SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>) contenant 50 % de chaque oxyde. (b) cartographie élémentaire du Si. (c) cartographie élémentaire du Ti.

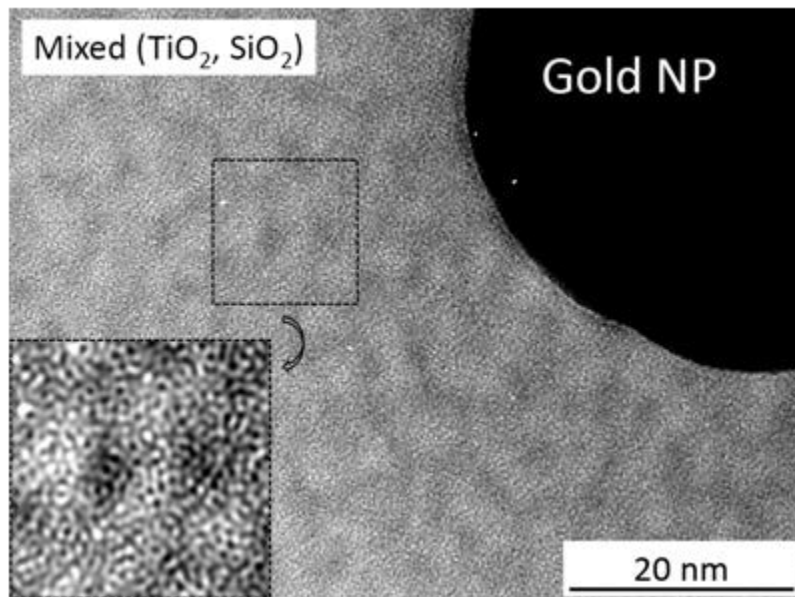


Figure 109: Image MET à haute résolution d'une nanoparticule  $Au@SiO_2-TiO_2$  50/50.

En résumé, nous avons développé une méthode simple et efficace basée sur le procédé de Stöber permettant de fabriquer des nanostructures de mélange d'oxyde à la surface de nanoparticules d'AU. Cette méthode donne également la possibilité de changer la morphologie de ces nanostructures qui habituellement sont plus régulières et parfaitement concentriques autour de l'AU. En ajustant la proportion de quantité de précurseur de  $TiO_2$  et de  $SiO_2$ , des cœur-coquilles de morphologies ajustables ont ainsi été préparés.

#### a) Système $Au@SiO_2-TiO_2$ 50/50 : Influence du pH

Lorsque l'on fait évoluer le pH dans les systèmes  $Au@SiO_2-TiO_2$  (50/50), on note les observations suivantes (figures 110):

- A  $pH < 11$ , le système  $Au@SiO_2-TiO_2$  se comporte comme le système  $Au@TiO_2$ .
- A  $pH > 11$ , les particules d'AU sont agrégées et on obtient des dépôts homogènes d'oxyde mixte  $SiO_2-TiO_2$  de faibles épaisseurs.

Les meilleurs résultats sont obtenus à pH 11, car au delà de cette valeur, on observe une agrégation des particules d'AU sans doute due à la présence d'une quantité importante d'hydroxyde d'ammonium en solution entraînant une déstabilisation de la surface des particules et par conséquent leurs agrégations (figure 110).

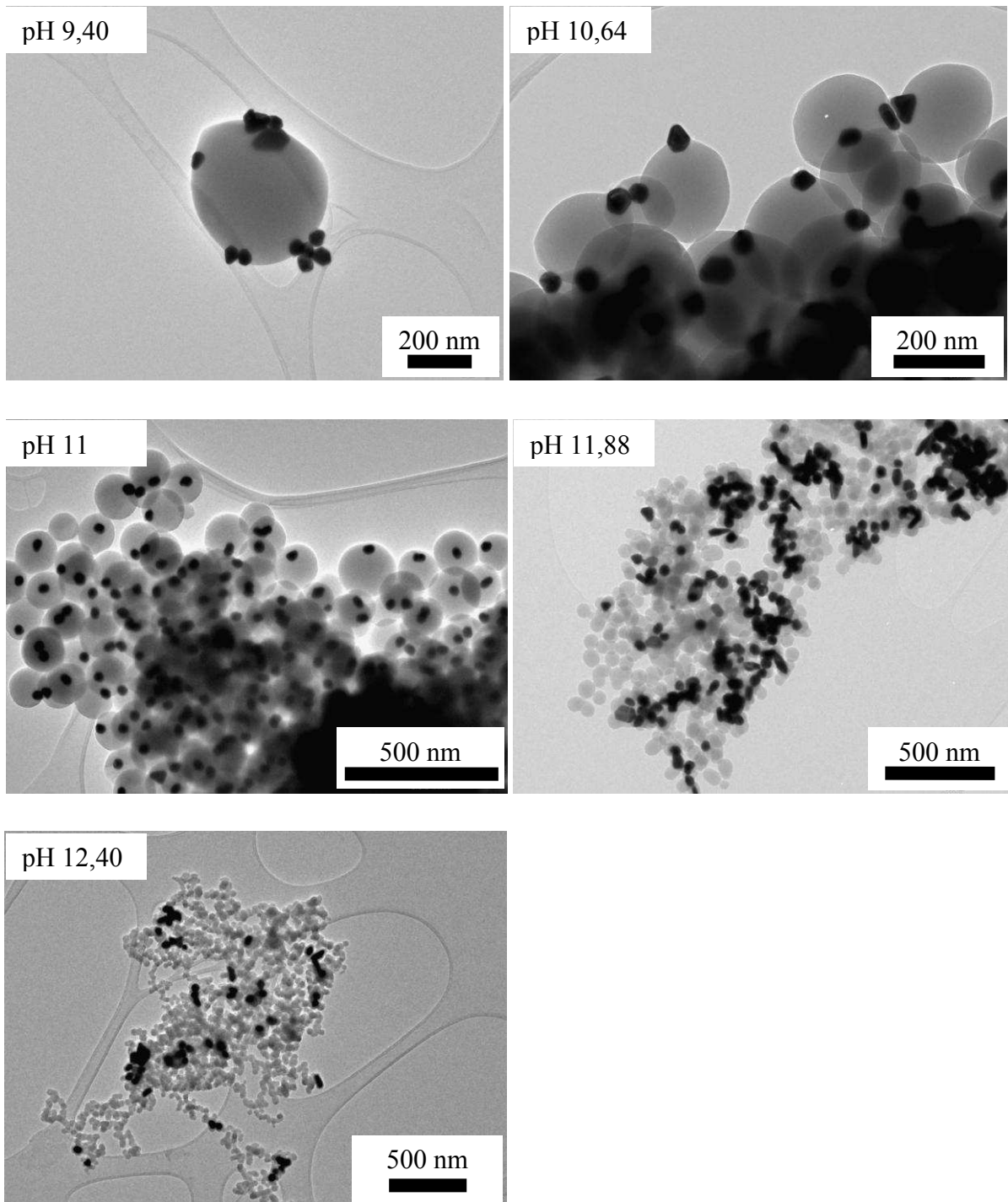


Figure 110: Image MET des NPs Au@SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (50/50) obtenues à différentes valeurs de pH.

#### **4.5. *Fonctionnalisation des nanoparticules d’Au par les oxydes mesoporeux (mSiO<sub>2</sub> et mTiO<sub>2</sub>)***

Créer de la porosité dans des oxydes métalliques est depuis longtemps un sujet de recherche dans le domaine de la physico-chimie des solides. Ainsi, rendre les matériaux poreux permettrait de disposer d’une surface active plus importante dans un volume équivalent. Tous les phénomènes se produisant à l’interface entre les matériaux poreux et le milieu extérieur (liquide ou gaz) seront sensibles à l’augmentation de la surface spécifique. Les oxydes métalliques poreux peuvent être utilisés comme catalyseurs ou supports catalytiques [75-77].

On parle de méso ou macroporosité lorsque les pores sont des cavités ou des canaux formés par un agent structurant organique. La solidification autour de cet agent structurant et son extraction donne lieu à une méso ou macro porosité. Certaines approches permettent de créer de la porosité par solidification autour d’une matrice. L’oxyde métallique se formera autour d’un moule. La structure poreuse provient de la structure initiale du moule. En raison de leur importante surface spécifique, les matériaux mésoporeux sont considérés comme étant d’excellents hôtes pour d’autres entités actives. La présence à leur surface de nombreux groupes hydroxyles (OH), leur donne la capacité de pouvoir réagir avec des molécules. Par exemple, grâce à l’interconnexion des pores et à leurs contacts avec le milieu extérieur, on peut facilement insérer des particules métalliques et obtenir des matériaux aux propriétés optiques particulières.

La découverte en 1992 [78] des matériaux mésoporeux a été le point de départ de nombreuses recherches pour des applications dans les domaines de la catalyse [75-77], de la vectorisation de médicaments [79-80], de l’optoélectronique, des biocapteurs et du transfert d’énergie [81]. Un grand intérêt est maintenant porté sur des systèmes résultant de l’encapsulation de nanoparticules dans des matériaux mésoporeux tels que Au@mSiO<sub>2</sub>, Au@mTiO<sub>2</sub>.

##### **4.5.1 *Système Au@SiO<sub>2</sub> poreuse***

Dans les systèmes de types Au@mSiO<sub>2</sub>, la couche de silice mésoporeuse offre à la fois au système une surface spécifique non négligeable et un volume de pore accessible pour

l'adsorption et l'encapsulation de bio-macromolécules ou de particules fonctionnalisées [82-83]. De plus, la porosité de la silice dans le système Au@mSiO<sub>2</sub> rend également la particule métallique plus accessible [79] [80].

Les surfactants cationiques à base de silicate ont été longtemps utilisés pour la préparation de particules et de films de silice de structure mésoporeuse. Le dépôt de silice mésoporeuse sur des systèmes métalliques a été effectué avec succès au moyen de surfactants cationiques de type CTAB. Dans de précédentes études, les revêtements mésoporeux ont été principalement élaborés en mélangeant dans des proportions stœchiométriques, des composés organiques et les silicates. Dans le cas des systèmes Au@mSiO<sub>2</sub>, les nanoparticules d'au servent de sites de nucléation pour la croissance de la coquille mésoporeuse [84].

Comme nous l'avons déjà vu au chapitre 2, le CTAB est un tensioactif cationique formé d'une tête polaire cationique (ammonium quaternaire à longue chaîne alkyle) et d'une tête hydrophobe ce qui lui confère des propriétés très particulières. La synthèse des matériaux poreux s'effectue grâce aux interactions qui s'établissent entre la tête polaire du tensioactif et la phase inorganique. Cette dernière peut être présente sous diverses formes. Dans le cas de la silice par exemple, la phase organique peut être de charges négatives ou positives selon la valeur du pH ou peut être partiellement hydrolysée. La nature des interactions entre les tensioactifs et la phase organique peuvent donc être:

- Si pH < PZC : les particules sont chargées positivement. Dans ce cas, Le tensioactif et la phase inorganique sont sous formes ioniques de même charges et l'interaction se fait par l'intermédiaire d'un contre ion.



- Si pH > PZC : les particules sont chargées négativement, le tensioactif et la phase organique sont sous formes ioniques de charges opposées (interactions électrostatiques).



PZC est le point isoélectrique, c'est-à-dire la valeur de pH à laquelle les particules sont neutres. Il est de 2,5 pour SiO<sub>2</sub> et de 6,0 pour TiO<sub>2</sub>.

Ainsi dans le cas des nanoparticules d'Or stabilisées par le CTAB (Au@CTAB), les molécules de CTAB présentes autour des nanoparticules d'Or peuvent être utilisées comme moules de polymérisation du précurseur de silice (TEOS) pour un revêtement de silice mésoporeuse. Ainsi, ces molécules peuvent non seulement servir de tensioactifs stabilisants en milieu aqueux pour les nanoparticules d'Or mais aussi de moules pour la formation de silice mésoporeuse via une hydrolyse basique du TEOS et la condensation subséquente de la silice sur elles-même. Une fois effectué, le revêtement mésoporeux peut également agir comme support pour la croissance d'autres couches de silice ou pour la conjugaison d'autres molécules.

### ***Protocole expérimental:***

Le dépôt de la couche mésoporeuse étant conditionné par la présence du CTAB, les particules utilisées ici doivent être du type Au@CTAB. Par conséquent, on peut utiliser des particules sphériques ou des nanobâtonnets. Avant d'effectuer le dépôt de la couche mésoporeuse, les particules doivent être lavées à l'eau par centrifugation afin d'éliminer le CTAB se trouvant en solution.

Selon le protocole de Gorelikov *et al* [84], l'enrobage des nanoparticules d'Or par la silice mésoporeuse s'effectue de la manière suivante :

- 1) 10mL nanoparticules Au@CTAB
- 2) 100 L solution aqueuse de NaOH 0.1M sous agitation
- 3) 3 x 30 L de solution de TEOS 20% dans du méthanol toute les 30minutes.
- 4) Le mélange ainsi obtenu est laissé sous agitation pendant 2 jours.

Les particules ainsi obtenues sont lavées 3 fois au méthanol par centrifugation puis redispersées dans le méthanol afin d'être caractérisées par spectroscopie UV-Visible et microscopie électronique.

### ***Résultats:***

La figure 111 correspondant à l'image MET des particules obtenues nous montre que par cette méthode, on obtient autour des nanoparticules d'Or un dépôt de silice mésoporeuse assez homogène d'une épaisseur d'environ 10nm.

Sur le spectre UV-Visible de la solution des particules Au@mSiO<sub>2</sub> (figure 112), on observe un déplacement de 4nm de la bande plasmon de l' Au vers les grandes longueurs d'ondes. Ce faible déplacement peut être expliqué par l'obtention d'une épaisseur peu importante de silice mesoporeuse déposée autour des nanoparticules. Cependant, il est important de noter que l'épaisseur du dépôt de silice mésoporeuse peut être modifiée en jouant sur la quantité de TEOS ajouté.

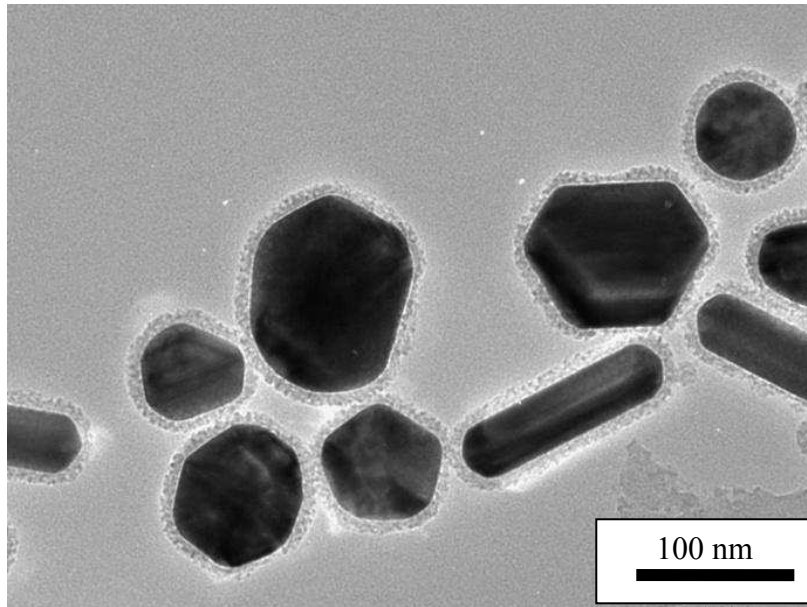


Figure 111: Image MET des nanoparticules Au@mSiO<sub>2</sub> obtenues.

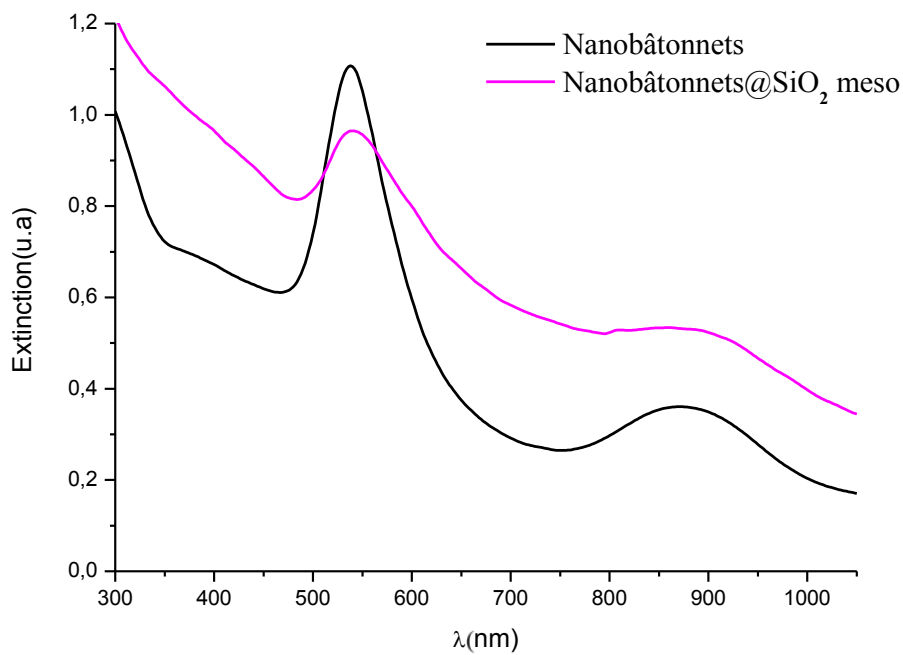


Figure 112: Spectres d'extinction de solutions de NPs@CTAB et NPs Au@mSiO<sub>2</sub>.



#### 4.5.2 Système $Au@TiO_2$ poreux

Depuis une dizaine d'année, dans le domaine de la conversion de l'énergie solaire, l'oxyde de titane est devenu un matériau particulièrement intéressant sous forme poreux en jouant le rôle d'électrodes pour les cellules photovoltaïques. Les oxydes de titane mésoporeux sont utilisés dans de nombreuses applications en tant que supports de catalyseurs basiques. En effet, même si la silice mésoporeuse (matériau référence dans ce domaine) montre un grand intérêt en tant que support de catalyseurs acides ou d'oxydations, elles ne sont pas suffisamment stables pour la catalyse basique.

Le dépôt de  $TiO_2$  mésoporeux autour des NPs d'Au s'effectue suivant le même procédé utilisé pour la silice mésoporeuse et ceci dans les mêmes conditions. Cependant, on observe un dépôt inhomogène de  $TiO_2$  autour des NPs (figure 113). Ce résultat confirme la difficulté à préparer des systèmes cœur-coquilles  $Au@TiO_2$ .

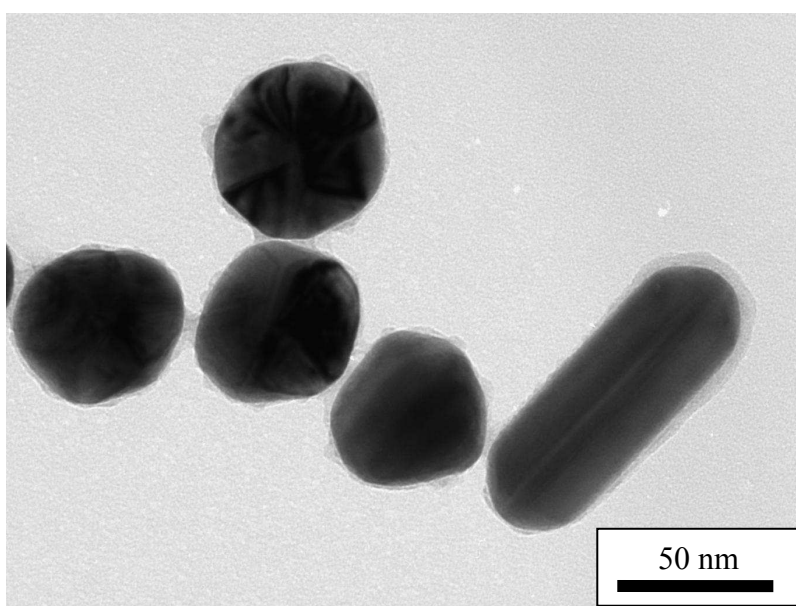


Figure 113: Image MET des NPs  $Au@mTiO_2$

L'utilisation du CTAB permet d'obtenir une méso-structure, mais cette dernière disparaît lorsqu'on retire l'agent surfactant. La faible stabilité de cette méso-structure est attribuée à sa faible épaisseur. Cette faible épaisseur obtenue résulte de la forte interaction entre le tensioactif et le précurseur inorganique de type alcoolate de titane empêchant la condensation de l'oxyde de titane [85].

---

## *Conclusion*

---

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différentes études que nous avons mené concernant la fonctionnalisation des nanoparticules d'Or par les polyélectrolytes (PEI et PSS), le SiO<sub>2</sub> et le TiO<sub>2</sub>.

A travers les déplacements de la bande plasmon de l'or et la modification des différentes bandes associées aux vibrations des liaisons impliquées dans la fonctionnalisation, les études menées par spectroscopies d'absorptions UV-vis et FTIR nous permettent de conclure que la surface des nanoparticules d'Or peut être modifiée par des polyélectrolytes. Cependant, l'adsorption de ces polyélectrolytes est principalement due à la présence d'atomes ayant une forte affinité avec l'or. C'est pourquoi dans un système multicouche, il est essentiel d'évaluer les différentes interactions entre les différentes couches.

Grâce aux résultats (spectroscopie UV-Visible et MET) que nous avons obtenu, il ressort également que la fonctionnalisation des nanoparticules d'Or par la silice (mésoporeuse ou non) demeure relativement facile de mise en oeuvre. Nos études sur ces nanostructures à base de SiO<sub>2</sub> ont permis de montrer l'influence déterminante d'un certain nombre de paramètres tels que le pH, la concentration en précurseur et le mode d'agitation de la solution sur les nanostructures obtenues.

Concernant la fonctionnalisation des nanoparticules d'Or par le mélange d'oxyde SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, nous avons pu développer une nouvelle approche basée sur la méthode de Stöber permettant ainsi de rompre la symétrie originelle des cœur-coquilles en ajustant la proportion du précurseur de TiO<sub>2</sub>. Différentes morphologies ont ainsi été obtenues. La rupture de symétrie observée en présence de précurseur de TiO<sub>2</sub> est en grande partie due à l'absence d'affinité entre la surface des nanoparticules d'Or et le TiO<sub>2</sub>.

Bien que l'obtention de particules symétriques Au@TiO<sub>2</sub> reste difficile à réaliser, nous avons obtenu des résultats encourageants en utilisant l'acide acétique comme catalyseur. Cependant, des études complémentaires concernant ces résultats seront nécessaires à la compréhension du mécanisme de dépôt de la couche de TiO<sub>2</sub> autour des nanoparticules d'Or.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [1]. Grubbs. R. B., *Polymer Reviews*, **2007**,47, 197-215.
- [2]. Yu. C, Varghese. L and Irudayaraj. J., *Langmuir*,**2007**, 23, 9114-9119.
- [3]. Wang. Z, Tan. B, Hussain. I, Schaeffer. N, Wyatt. M. F, Brust. M and Cooper. A. I., *Langmuir*, **2007**, 23, 885-895.
- [4]. Leff. D. V, Brandt. L. and Heath. J. R., *Langmuir*,**1996**,12, 4723.
- [5]. Hiramatsu. H, Osterloh. F. E., *Chem. Mater.*,**2004**,16, 2509-2511.
- [6]. Turkevich. J, Stevenson. P. C and Hillier. J., *Discuss. Faraday. Soc.*,**1951**, 11, 55.
- [7]. Niu. J, Zhu. T and Liu. Z., *Nanotechnology*,**2007**, 18, 325607.
- [8]. Moores. A, Goettman. F, Sanchez. C and Le Floch. P., *Chem. Commun.*,**2004**, 2842-2843.
- [9]. Shem. P. M, Sardar. R. and Shumaker-Parry. J. S., *Langmuir*,**2009**, 25, 13279-13283.
- [10]. Kandimalla. V. B, Neeta. N. S, Karanth. N. G, Thakur. M. S, Roshini. K. R, Rani. B. E. A, Pasha. A. and Karanth. N. G. K., *Biosensors and Bioelectronics*, **2004**, 20, 903-906.
- [11]. Huang. H. and Yang. X., *Biomacromol.*,**2004**, 5, 2340-2346.
- [12]. Shan. J. and Tenhu. H., *Chem. Commun.*,**2007**, 4580-4598.
- [13]. Khanna. P. K., Gokhale. R, Subbarao. V. V. V. S, Vishwanath. A. K, Das. B. K and Satyanarayana. C. V. V., *Materials Chemistry and Physics*,**2005**, 92, 229-233.
- [14]. Onesippe.C., Etude des systèmes polyélectrolyte/Tensioactif en phase aqueuse et à l'interface liquide/gaz., Thèse, *Université de Montpellier II.*, **2005**. 203 pages.
- [15]. Koetz. J. and Kosmella. S., *Polyelectrolytes and Nanoparticles*, Springer, **2005**.
- [16]. Sun. X, Dong. S and Wang. E., *Materials Chemistry and Physics*,**2006**, 96, 29-33.
- [17]. Note. C, Kosmella. S and Koetz. J., *Coll. Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects*,**2006**, 290, 150-156.
- [18]. Ghosh. P, Han. G, De. M, Kim. C. K and Rotello. V. M., *Adv. Drug Deliv. Rev.*,**2008**, 60, 1307-1315.
- [19]. Wang. Z, Lévy. R, Fernig. D. G and Brust. M., *Bioconjugate Chem.*,**2005**, 16, 497-500.
- [20]. Kim. J-H, Jang. H. H, Ryou. S-M, Kim. S, Bae. J, Lee. K and Han. M. S., *Chem. Commun.*,**2010**, 46, 4151-4153.
- [21]. Kou. X, Zhang. S, Yang. Z, Tsung. C-K, Stucky. G. D, Sun. L, Wang. J and Yan. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 6402-6404.

- [22]. Takahashi. H, Niidome. Y, Niidome. T, Kaneko. K, Kawasaki. H. and Yamada. S., *Langmuir*, **2006**, 22, 2-5.
- [23]. Li. Z, Jin. R, Mirkin. C. A and Letsinger. R. L., *Nucleic acids research*,**2002**, 30, 1558-1562.
- [24]. Han. G, Ghosh. P, M. De. and Rotello. V., *Nanobiotechnol.*,**2007**,3, 40-45.
- [25]. Liu. S. and Han. M., *Adv. Funct. Mater.*, **2005**, 15, 961-967.
- [26]. Pastoriza-Santos. I, Pérez-Juste. J and Liz-Marzan. L. M., *Chem. Mater.*,**2006**, 18, 2465-2467.
- [27]. Djoumessi lekeufack. D, Brioude. A, Mouti. A, Alauzun. J. G, Stadelmann. P, Coleman. A. W. and Miele. P., *Chem. Commun.*,**2010**, 46, 4544-4546.
- [28]. Han. Y, Jiang. J, Lee. S. S and Ying. J. Y., *Langmuir*, **2008**, 24, 5842-5848.
- [29]. Yu. K, Wu. Z, Zhao. Q, Li. B. and Xie. Y., *J. Phys. Chem. C.*,**2008**, 112, 2244-2247.
- [30]. Wang. Y, Nishida. N, Yang. P, Toshima. N and Du. Y., *Journal of Dispersion Science and Technology*,**2009**, 30, 1175-1181.
- [31]. Zhu. J, Shen.Y, Xie. A and Zhu. L., *J. Mater. Chem.*,**2009**, 19, 8871-8875.
- [32]. Ding. Y, Fan. F, Tian. Z and Wang. Z. and L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132,12480-12486.
- [33]. Anandan. S, Grieser. F and Ashokkumar. M., *J. Phys. Chem. C.*,**2008**, 112, 15102-15105.
- [34]. Iler. R. K., *J. Colloid Interface Sci.*, **1966**, 21, 569-594.
- [35]. Quin. J. F, Johnston. A. P. R, Such. K. G, Zelikin. A. N. and Caruso. F.,*Chem. Soc. Rev.*,**2007**, 36, 707-718.
- [36]. Lvov.Y., Electrostatic Layer-by-Layer Assemblies of proteins and Polyions.  
Lvov. Y. and Möhwald. H., *Protein Architecture Interfacing Molecular Assemblies and Immobilization Biotechnology*. 6, 125-167.
- [37]. Voegel. J. C, Decher. G. and Schaaf. P., *molécules et matériaux d'intérêt médical*, 30-38.
- [38]. Mitsuhiro. S. and Tsuneo.O., *Colloid Polymer Sci.*,**2004**, 282, 518-523.
- [39]. Mendelshohn. J. D, Barrett. C. J, Chan. V. V, Pal. A. J, Mayes. A. M. and Rubner. M. F., *Langmuir*,**1999**, 16, 5017.
- [40]. Bohren. C. F. and Huffman. D. R., *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley, **1998**.
- [41]. Mock. J. J, Smith. D. R. and Schultz. S., *Nano Lett.*,**2003**, 3,485-491.

- [42]. Miller. M. M. and Lazarides. A. A., *J. Phys. Chem. B.*,**2005**, 109, 21556-21565.
- [43]. Godbey. W. T, Wu. K. K. and Mikos. A. G., *Journal of Controlled Release*, **1999**, 69,149-160.
- [44]. Kichler. A, Chillon. M, Leborgne. C, Danos. O. and Frish. B., *Journal of Controlled Release*,**2002**, 81, 379-388.
- [45]. Kichler. A., *The journal of the Gene Medecine*,**2004**, 6, S3-S6.
- [46]. Gole. A, Murphy. C. J., *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 3633-3640.
- [47]. Brown. L. O. and Hutchison. J. E., *J. Am. Chem. Soc.*,**1999**, 121, 882.
- [48]. Chen. X. Y, Li. J. R.and Jiang. L., *Nanotechnology*,**2000**, 11, 108.
- [49]. Sanofis-aventis Canada Inc. <http://www.sanofi-aventis.ca/products/en/kayexalate.pdf>, **14 mai 2010**.
- [50]. Fan. X-D. and Bazuin. C. G., *Macromolecules*,**1995**, 28, 8209.
- [51]. Lu. X. and Weiss. R. A., *Macromolecules*,**1996**, 29, 1216.
- [52]. Zundel. G., *Hydration and Intermolecular Interaction - IR Investigations of Polyelectrolytes Membranes*. Academic Press, New York.,**1969**.
- [53]. Kolbe. G., Thèse., Jena University. **1956**.
- [54]. Stöber. W, Fink. A. and Bohn. E., *J. Colloid Interface Sci.*,**1968**, 26, 62.
- [55]. Liz-Marzàn. L. M. and Philipse. A. P., *Journal of Colloid Interface Sci*,**1995**,176, 459-466.
- [56]. Liz-Marzan. L. M, Giersig. M. and Mulvaney. P., *Langmuir*,**1996**, 12, 4329-4335.
- [57]. Liz-Marzan. L. M, Giersig. M. and Mulvaney. P., *Chem. Com.*,**1996**, 731-732.
- [58]. Ung. T, Liz-Marzan. L. M. and Mulvaney. P., *Langmuir*,**1998**, 14, 3740-3748.
- [59]. Graf. C, Vossen. D. L. J.and Van Blaaderen. A., *Langmuir*, **2003**, 19, 6693.
- [60]. Li. J. and Zeng. C., *Angew. Chem. Int. Ed.*,**2005**, 44, 4342-4345.
- [61]. Wu. X-F, Song. H-Y, Yoon. J-M, Yu. Y-T and Chen. Y-F., *Langmuir*,**2009**, 25, 6438-6447.
- [62]. Léaustic. A, Babonneau. F. and Livage. J., *Chem. Mater.*,**1989**, 1, 248-252.
- [63]. Wang. P, Chen. D. and Tang. F-Q., *Langmuir*, **2006**, 22, 4832-4835.
- [64]. Rusu. C. N. and Yates. J. T., *J. Phys. Chem. B.*,**2000**, 104, 12292-12298.
- [65]. Raja. P, Nadtochenko. V, Klehm. U, and Kiwi. J., *Applied Catalysis B: Environmental*,**2008**, 81, 258-266.

- [66]. Guerrero. G, Mutin. P. H, Framery. E. and Vioux. A., *New J. Chem.*, **2008**, 32, 1519-1525.
- [67]. Pang, C. L, Watkins. M, Gabailh. G, S. Ferrero, Ngo. L. T, Chen. Q, Humphrey. D. S, Shluger. A. L. and Thornton. G., *J. Phys. Chem. C.*, **2010**, DOI: 10.1021/jp1018923.
- [68]. Houmard. M. *Revêtements sol-gel TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> naturellement super-hydrophiles visant à développer des surfaces à nettoyabilité accrue.*, Thèse. INPG. Grenoble , **2009**.
- [69]. Mori. H, Miyamura. Y. and Endo. T., *Materials chemistry and physics*, **2009**, 115, 287-295.
- [70]. Crouzet. L, Leclerq D, Mutin. P.H. and Vioux. A., *J. Sol-Gel. Sci. Tech.*, **2003**, 26, 335-338.
- [71]. Hoebbel. D, Nacken. M. and Schimdt. H., *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **1998**, 13, 37-43.
- [72]. Hoebbel. D, Nacken. M, Schimdt. H, Huch. V. and Veith. M., *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 171-178.
- [73]. Ge. J, Hu. Y, Zhang. T. and Yin. Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 8974-8975.
- [74]. Mock. E. B, De Bruyn. H, Hawkett. B. S, Gilbert. R. G. and Zukoski. C. F., *Langmuir*, **2006**, 22, 4037-4043.
- [75]. Peng. T, Zhao. D, Dai. K, Shi. W. and Hirao., *J. Phys. Chem. B.*, **2005**, 109, 4947-4952.
- [76]. Shiraishi. Y, Saito. N. and Hirai. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 12820-12822.
- [77]. Yu. J. C, Zhang. L, Zheng. Z. and Zhao. J., *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 2280-2286.
- [78]. Dresge. C. T, Leonowicz. M. E, Roth. W. J, Vartuli. J. C. and Beck. J. S., *Nature*, **1992**, 359, 710-712.
- [79]. Kim. J, Lee. J. E, Lee. J, Yu. J. H, Kim. B. C, An. K, Hwang. Y, Shin. C-H, Park. J-G, Kim. J. and Hyeon. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 688.
- [80]. Sivakumar. S, Diamente. P. R. and Van Veggel. F. C. J. M., *Chemical -A European Journal*, **2006**, 12, 5878-5884.
- [81]. Sen. T, Jana. S, Koner. S. and Patra. A., *J. Phys. Chem. C.*, **2010**, 114, 707-714.
- [82]. Wu. C. and Xu. Q. H., *Langmuir*, **2009**, 25, 9441-9446.
- [83]. Zhan. Q, Qian. J, Li. X. and He. S., *Nanotechnology*, **2010**, 21, 55704.
- [84]. Gorelikov. I. and Matsuura. N., *Nano Lett.*, **2008**, 8, 369-373.
- [85]. Lafont. U., *Oxyde de titane mésoporeux: Synthèse, caractérisation et modification de surface*. Thèse. Université de Montpellier II, Ecole Nationale Supérieure de Chimie. Montpellier ., **2003**.



# Chapitre IV : Applications en optique et Perspectives

## SOMMAIRE

---

---

Chapitre IV : Application et Perspectives .....	207
<b>1. Applications en optique: Couplage fort</b> .....	<b>208</b>
<b>1.1. Introduction</b> .....	<b>208</b>
<b>1.2. Partie expérimentale</b> .....	<b>211</b>
1.2.1 Préparation des nanoparticules d'Au sphérique de différentes tailles .....	211
1.2.2 Préparation de la solution de TDBC $5 \cdot 10^{-5} M$ .....	212
1.2.3 Préparation des coeur-coquille Au@TDBC .....	213
1.2.4 Résultats: spectres d'extinction .....	214
<b>2. Perspectives</b> .....	<b>219</b>
<b>2.1. La photocatalyse</b> .....	<b>219</b>
2.1.1 Principe de la photocatalyse .....	219
2.1.2 Photocatalyse appliquée aux systèmes hybrides .....	222
a) Systèmes Au@MS .....	222
b) Application au TiO <sub>2</sub> : Système Au@TiO <sub>2</sub> .....	223
Bibliographie .....	225



# **1. Applications en optique : Le couplage fort**

## ***1.1. Introduction***

Dans ce chapitre, nous allons aborder différentes applications et perspectives qui découlent de l'effort de synthèses que nous avons fait en amont et présenté dans les chapitres précédents. Nous avons volontairement cherché des applications en optique originales mettant en avant l'intérêt des nanostructures synthétisés et le rapport direct entre la chimie de ces nanomatériaux et l'application ciblée. Nous souhaitons dans cette partie faire comprendre toute la difficulté de la conception et la réalisation de ces nanostructures qui doivent non seulement répondre aux objectifs fixés par l'application visée mais aussi à ses limitations expérimentales.

L'application optique que nous allons présenter réside dans le couplage optique de molécules organiques et des nanostructures métalliques synthétisées. En effet, ce couplage offre de nouvelles possibilités de développer des dispositifs photoniques hautement efficaces qui combinent les caractéristiques de ces deux matériaux spécifiques. En effet, les interactions entre les transitions électroniques des composants organiques et les modes plasmons des nanostructures métalliques sont responsables de nouveaux états mixtes créant ainsi de nouvelles propriétés optiques et électroniques [1-4].

Les fluorophores ou fluorochromes sont des molécules capables d'absorber de l'énergie lumineuse et de la restituer rapidement ( $< 1\text{ns}$ ) sous forme de lumière fluorescente. Du fait de l'absorption d'une partie de l'énergie par d'autres molécules du milieu et d'une perte sous forme de chaleur, l'énergie de la lumière réémise est plus faible que celle qui a été absorbée. Il existe un grand nombre de fluorophores, chacun pouvant être caractérisé par son spectre d'excitation et d'émission. Mais d'autres propriétés peuvent être prises en compte dans le choix d'un fluorophore, c'est le cas du coefficient d'extinction, le rendement quantique et la durée de vie à l'état excité (temps moyen où la molécule reste à l'état excité avant de retrouver son état fondamental).

Grâce à leurs propriétés spécifiques liées au fort couplage électronique, les colorants cyanines trouvent des applications dans plusieurs domaines technologiques. Ainsi, les matériaux optiques obtenus à partir de ce type de matériaux sont principalement utilisés

comme sensibilisateurs spectraux en photographie et comme sondes de mesure optique de la membrane mitochondriale pour détecter l'apoptose (mort des cellules) dans les cellules vivantes [5-6]. Les colorants cyanines exhibent également une autre caractéristique très importante. Il s'agit de leur capacité à s'auto-assembler par le biais de liaisons non covalentes pour former des agrégats. Il existe deux sortes d'agrégats :

- Les H-agrégats caractérisés par une large bande d'absorption située dans le bleu, c'est-à-dire vers les faibles longueurs d'ondes.
- et les J-agrégats qui sont quant à eux caractérisés par une bande d'absorption très fine située vers les grandes longueurs d'ondes (rouge).

Etant donné que les H-agrégats possèdent une large bande d'absorption, ils ne possèdent pas d'intérêts pour le couplage fort qui requiert des états localisés. Les J-agrégats possèdent une charge leur permettant de s'auto-assembler en chaîne. La formation de J-agrégats est influencée par la présence de polyélectrolytes (PEI, PDAC), de l'augmentation de la concentration de colorants, du pH ou de l'utilisation de NaCl ou de KCl [7].

Dans cette partie de notre travail, nous nous intéresserons beaucoup plus aux J-agrégats. Découverts en 1936 par Jelley [8] et G. Scheibe [9], les J-agrégats sont électriquement neutres et possèdent des paires électrons/trous créés par l'adsorption de photons. En ce qui concerne leurs caractéristiques, ils possèdent une bande d'adsorption appelée J-bande décalée vers le rouge par rapport à la bande du monomère, un temps de vie radiatif ultra court et une susceptibilité optique non linéaire. Ces propriétés sont donc intéressantes pour des applications dans l'imagerie des matériaux, des dispositifs optoélectroniques et les cellules solaires.

Comme nous l'avons déjà dit, les nanoparticules d'Or apportent des propriétés optiques uniques découlant de la résonance plasmon de surface localisé. La résonance de plasmon de surface est aussi responsable du renforcement spatial du champ électromagnétique autour de ces nanoparticules une fois excitées par une lumière extérieure. De nombreuses interactions entre les nanoparticules métalliques et les molécules adsorbées sont basées sur les phénomènes d'oscillations collectives électroniques et les plasmons de surface localisés supportés par les nanoparticules métalliques en réponse à une excitation optique proche de leur énergie de résonance. Comme la résonance plasmon des NPs d'Or est influencée par les paramètres tels que la forme, la taille et l'indice de réfraction du milieu environnant, ils

peuvent également affectés par conséquence les interactions entre les nanoparticules métalliques et les molécules adsorbées à leur surface.

A cause du couplage fort existant entre les dipôles de transition de la molécule de colorant, la photo excitation des J-agrégats produit un exciton. La délocalisation cohérente de cet exciton apporte plusieurs propriétés optiques remarquables comme la présence d'une bande d'absorption étroite (J-band) se situant dans le rouge par rapport à la bande du monomère. Aux vues de toutes ces propriétés, il apparaît que les J-agrégats sont des matériaux prometteurs pour la construction de systèmes hybrides contenant des nanoparticules de métaux nobles puisque que l'on peut s'attendre à une forte interaction entre les excitons moléculaires et les plasmons de surface.

Compte tenu des propriétés fascinantes des J-agrégats et des nanoparticules des métaux nobles, il est raisonnable de s'attendre à ce que les systèmes hybrides constitués de ces deux matériaux présentes certaines propriétés utiles pour l'optique et l'optoélectronique. Ces systèmes pourraient aussi offrir la possibilité d'étudier les interactions entre les excitons et les plasmons. Le renfort des interactions entre les nanoparticules d'Or et les molécules adsorbées devraient conduire à l'obtention de systèmes complexes dans lesquels les propriétés des nanoparticules et des molécules adsorbées seraient mutuellement modifiées entraînant la formation de nanoparticules hybrides complexes avec pour caractéristiques de nouvelles propriétés.

Pour illustrer ces propriétés, nous avons choisi d'utiliser le TDBC encore plus connu sous le nom de 5,5',6,6'-tetrachloro-1,1'-diethyl-3,3'-di(4-sulfobutyl)- benzimidazolocarbocyanine qui est un J-agrégat caractérisé par une étroite bande (J-bande) à 586nm située dans le rouge par rapport à la bande du monomère qui se trouve à 514nm (figure 114). Etant donné que les bandes d'absorptions du TDBC sont assez proches de celles des nanoparticules d'Or, nous pouvons espérer coupler fortement des donneurs d'électrons (NPs d'Or) à un accepteur d'électrons (TDBC). Pour cela, nous allons fonctionnaliser les particules d'Or avec le TDBC de façon à former des coeur-coquilles Au@TDBC.

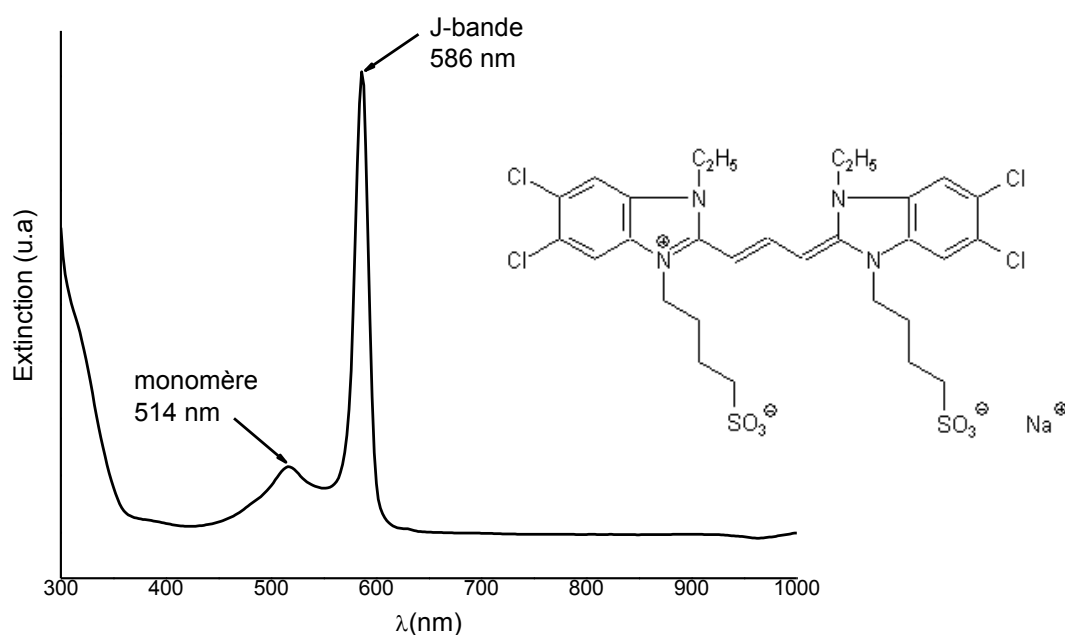


Figure 114: Spectre d'extinction d'une solution de TDBC  $5 \times 10^{-5} M$

## 1.2. Partie expérimentale

### 1.2.1 Préparation des nanoparticules d'Or sphérique de différentes tailles

La réponse optique des Nps d'Or peut être décalée vers le rouge en augmentant la taille de ces dernières. Les NPs d'Or utilisées ici sont obtenues par la méthode de Frens [10] décrite au chapitre 2. On utilisera ici des particules de différentes tailles afin d'étudier l'influence de la taille des particules sur l'intensité du couplage entre la résonance plasmon et l'excitation moléculaire.

Comme nous le montre la figure 115, Les bandes plasmons des particules obtenues par cette méthode sont comprises entre 518 nm et 548 nm et sont par conséquent situées entre la J-bande (586nm) des J-agrégats du TDBC et la bande du monomère (514nm).

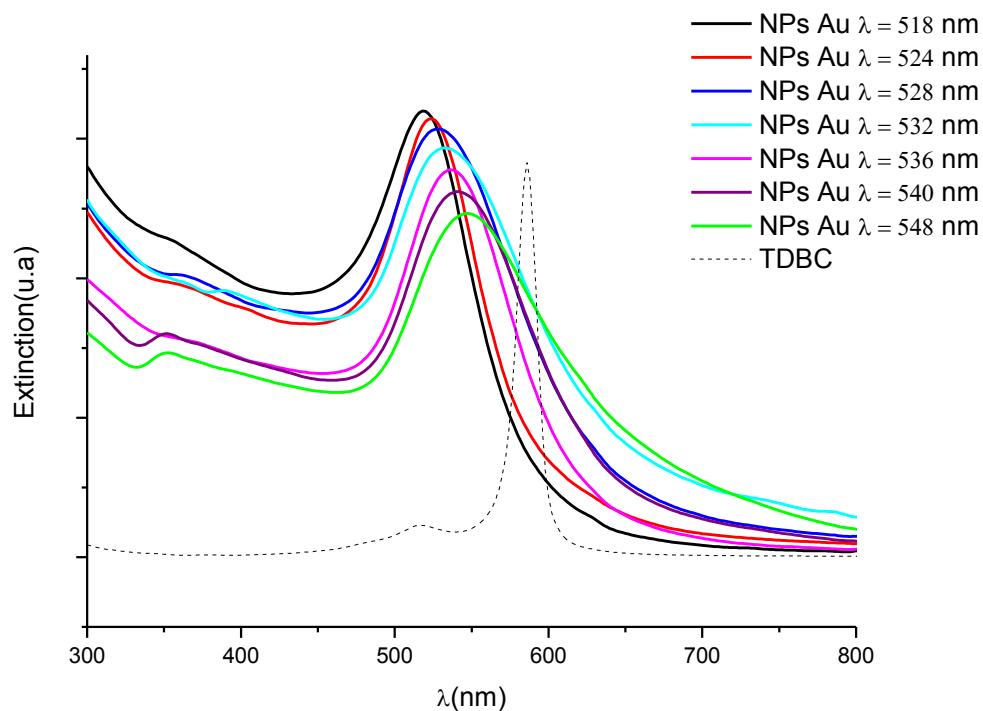


Figure 115: Spectres d'extinction des nanoparticules d'Or de différentes tailles obtenues par la méthode de Frens.

### 1.2.2 Préparation de la solution de TDBC $5.10^{-5}M$

La solution aqueuse de TDBC de concentration  $5.10^{-5}M$  est préparée à l'avance avec une faible quantité de NaOH de façon à ajuster le pH à une valeur supérieure à 7 suivant le schéma de la figure 116.

La solution ainsi obtenue est maintenue à température ambiante à l'abri de la lumière et peut être conservée et utilisée pendant quelques semaines.

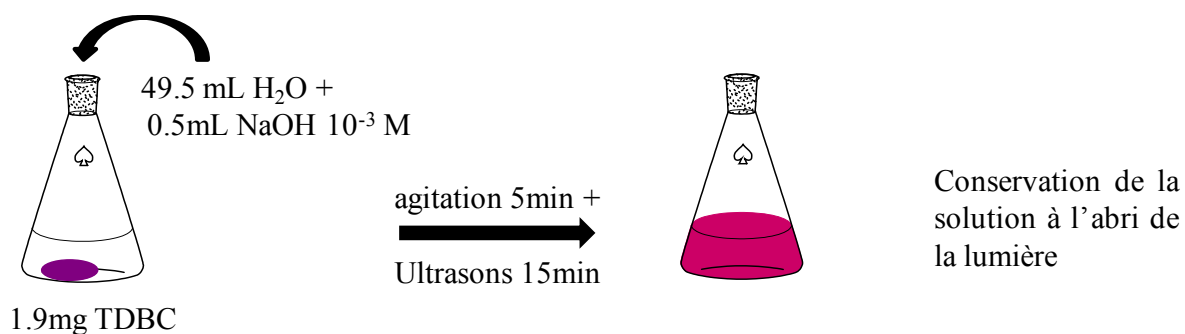


Figure 116: Schéma expérimental de la préparation de la solution de TDBC.

### 1.2.3 Préparation des coeur-coquilles Au@TDBC

Le revêtement de ces particules par le TDBC s'effectue par une réaction d'échange de ligands entre le citrate et le TDBC lors du mélange (figure 118). Étant donné que le citrate est lié à la surface de l'au par l'oxygène, il peut facilement être remplacé par les molécules de TDBC dont l'adsorption à la surface des NPs d'au se feront via l'atome d'azote. La préparation du coeur-coquille s'effectue suivant le schéma suivant :

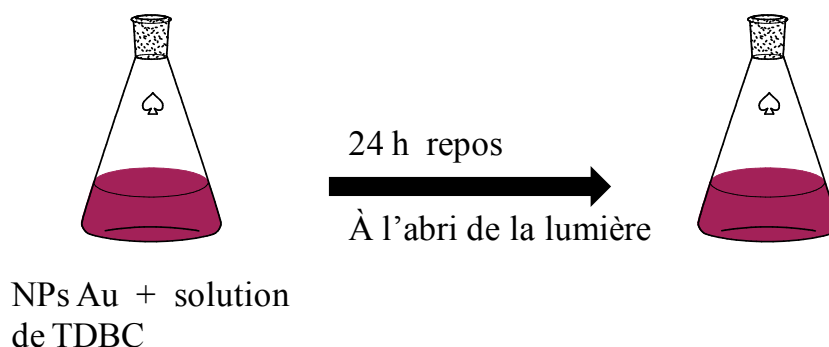


Figure 117: Schéma expérimental de la préparation du système coeur-coquille Au@TDBC.

Concrètement, on mélange à volume égale une solution de NPs d'au et de TDBC. Le mélange ainsi obtenu est laissé au repos à l'abri de la lumière pendant environ 24h (figure 117). Afin d'éliminer l'excès de TDBC n'ayant pas réagi, le mélange est lavé à l'eau par trois étapes de centrifugation. La vitesse de centrifugation étant ici déterminée par la taille des NPs d'au. Une fois lavées, les particules sont récupérées dans de l'eau distillée puis caractérisées par spectroscopie d'extinction.

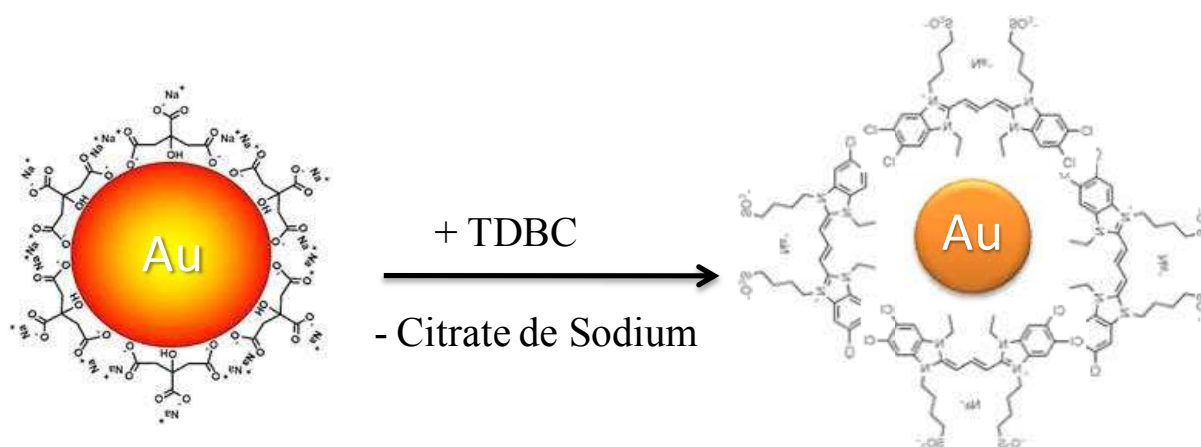


Figure 118: Schéma de fonctionnalisation des NPs d'au par TDBC par réaction d'échange de ligands.

Afin de vérifier la fonctionnalisation effective des NPs d' Au par le TDBC, nous avons effectué une caractérisation par cartographie EELSI (Electron Energy Loss Spectroscopy and Imaging). Cette étude a été réalisée sur des NPs déposées sur une grille de carbone. La résolution atomique permet d'obtenir la cartographie élémentaire des atomes de soufre contenues dans les molécules de TDBC situées autour des NPs d' Au et de carbone.

La présence d'atomes de soufre représentés par les points brillants (figure 119B) autour des particules résulte d'un dépôt homogène du TDBC autour de ces particules.

La présence d'atome de carbone est également représentée ici sur la figure 119C entre les particules ce qui est tout à fait normal puisqu'il s'agit du carbone de la grille TEM.

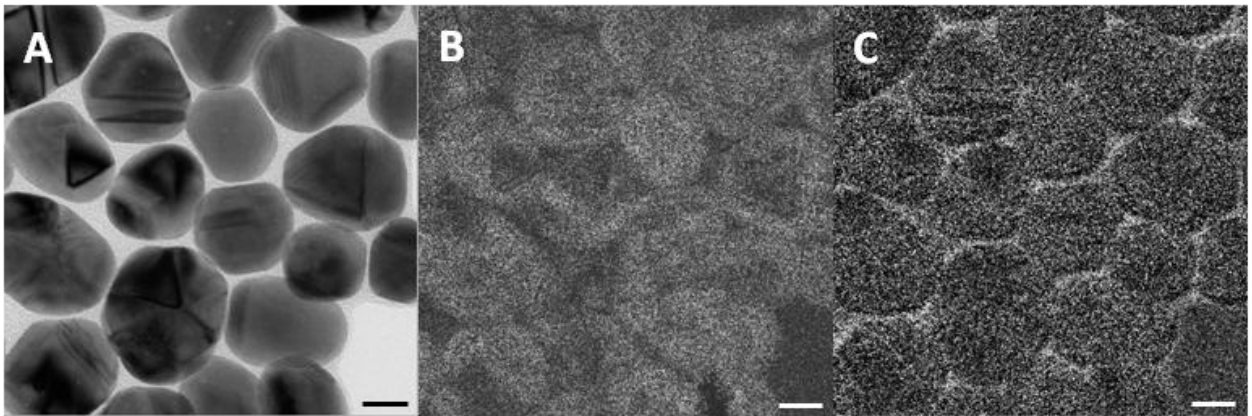


Figure 119: Images MET et cartographie élémentaire (S, C) obtenue par mesures EELSI. (A) image MET des nanoparticules Au. (B) cartographie élémentaire du S. (C) cartographie élémentaire du C.

#### 1.2.4 Résultats: spectres d'extinction

Le couplage fort plasmon-molécule se produit lorsque la résonance plasmon est dégénérée avec la résonance moléculaire. Le spectre résultant ne correspond pas à une pure superposition des spectres de TDBC et de NPs d' Au. La figure 120 représente les spectres d'extinction des NPs d' Au de différentes tailles recouvertes de molécules de TDBC.

Sur ces spectres, trois parties peuvent être distinguées :

- **La partie notée I** correspond à l'absorption des nanoparticules d' Au sans TDBC telle que représentée sur la figure 115. Cette partie montre clairement que toutes les particules n'ont pas été recouvertes de TDBC.
- **Sur la partie notée II**, on observe sur les spectres une décroissance centrée à 586nm correspondant à la bande d'extinction de la solution de TDBC pure. De part et d'autre

de cette position, on observe deux pics d'extinctions (représentés ici par les lignes noires). Ces deux pics de résonances représentent les énergies caractéristiques de l'hybridation entre les plasmons et les excitons (couplage plasmon- exciton).

- **La partie III** caractérisée par un large épaulement situé à une longueur d'onde d'environ 750nm correspond sans doute à l'agrégation des nanoparticules. La présence de cet épaulement devient de plus en plus prononcée avec l'augmentation de la taille des particules, ce qui confirme d'une part la fonctionnalisation incomplète des NPs et d'autre part que les solutions de nanoparticules de grandes tailles sont moins stables. Ces observations sont donc en adéquation avec les observations faites par microscopie électronique (figure 121).

Etant donné qu'il reste encore des particules isolées et des agrégats, on peut dire que la fonctionnalisation des particules par le TDBC n'est pas si efficace que ce que nous avons pu observer par EELSI.

Lorsque la bande de résonance plasmon se situe près de la bande du monomère, le couplage est faible, cependant, au fur et à mesure que la bande de résonance plasmon se déplace vers le rouge par rapport à la bande du monomère, le couplage produit un déplacement des pics vers les grandes longueurs d'ondes qui s'accompagne d'une légère réduction de l'intensité des pics. De même, quand l'énergie de résonance plasmon est comprise entre l'énergie de la bande du monomère et l'énergie de la J-bande, on assiste à un déplacement de la bande plasmon vers le rouge.



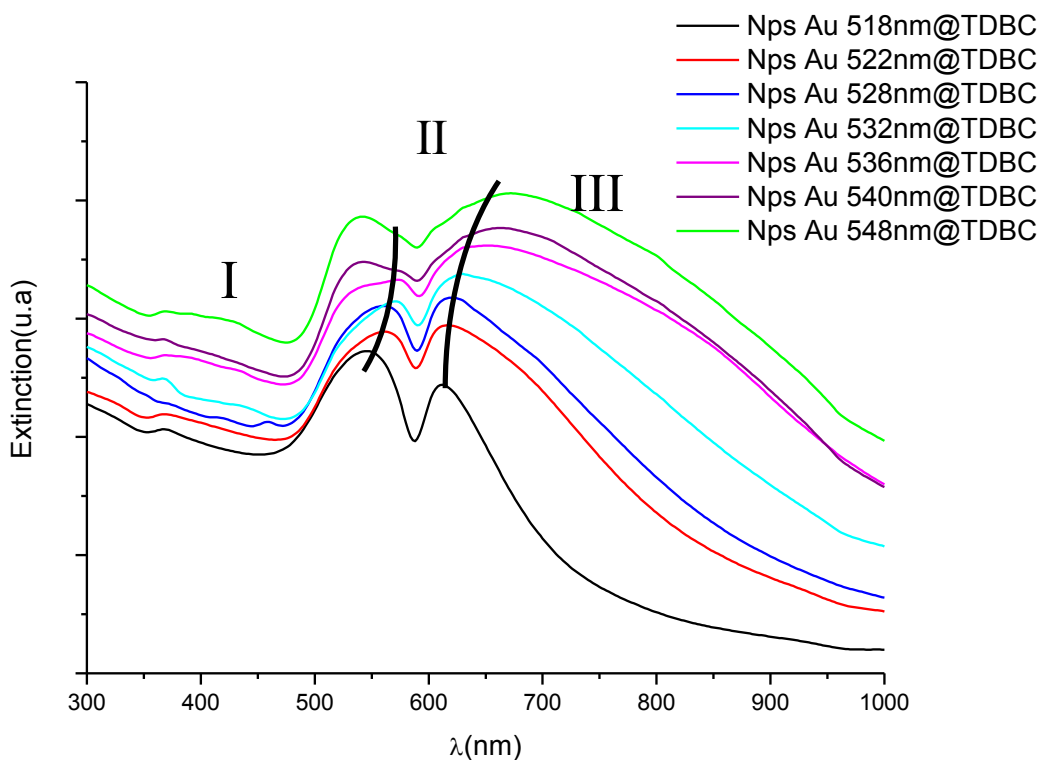


Figure 120: Spectres d'extinctions des solutions d'Au@TDBC obtenues pour différentes tailles de nanoparticules d'Au.

Il est à noter que les valeurs des longueurs d'ondes d'extinctions des pics des NPs d'Au @TDBC sont plus grandes que celles des particules non fonctionnalisées de tailles correspondantes à l'exception des nanoparticules dont la résonance plasmon sont situées à 540 et 548nm montrant ainsi un revêtement efficace des NPs d'Au par le TDBC. Une différence de 61nm a été obtenue pour le spectre bleu (Au = 528nm). Cette valeur correspond à une énergie de Rabi de 220 meV caractéristique de ce couplage fort. Cette valeur est plus élevée que celles mesurées pour des nanostructures équivalentes dans de précédents travaux [3, 11]. L'intensité du couplage de la résonance résultant de la formation d'états hybrides se produit uniquement lorsque la bande plasmon des nanoparticules d'Au se situe entre la bande du monomère et la J-bande. La position des pics des états hybrides ainsi que leurs intensités varient donc en fonction de la résonance plasmon de la nanoparticule et de l'exciton de la molécule ce qui justifie l'utilisation du TDBC.

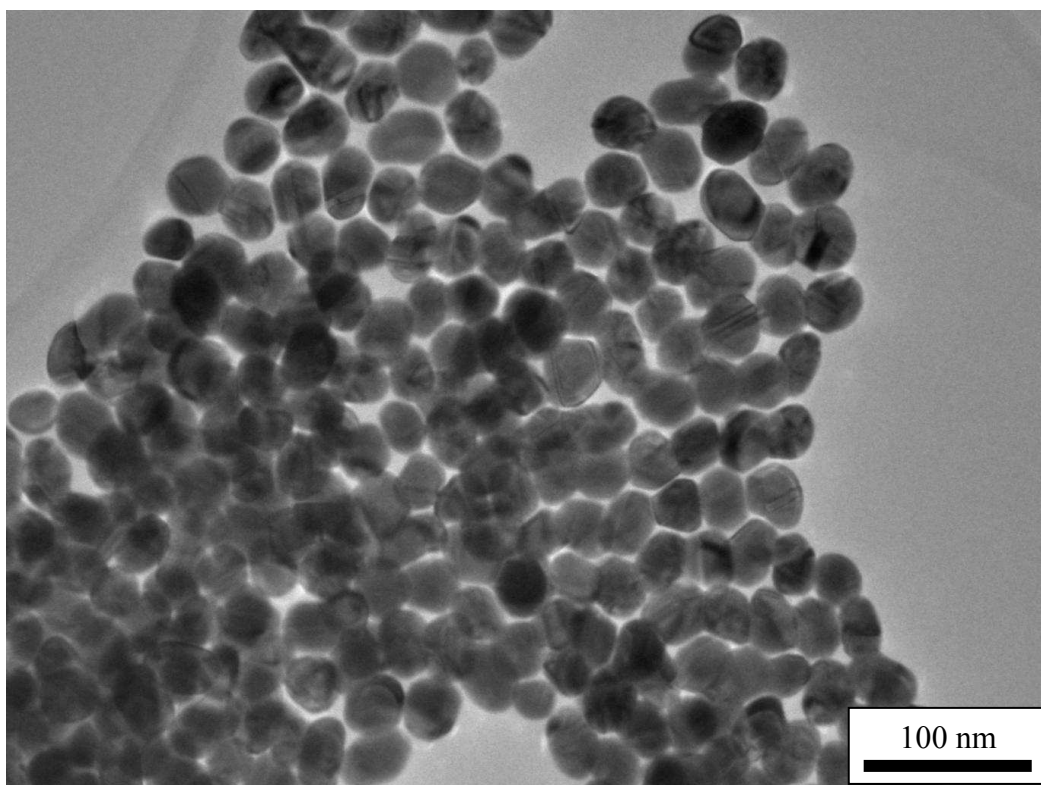


Figure 121: Image MET des nanoparticules d'Au@TDBC montrant la formation d'agrégats.

La figure 121 montre une image MET des NPs d'Au@TDBC. On observe des particules agrégées qui indique clairement que bien que le revêtement ne soit pas parfait, il n'empêche pas pour autant le couplage fort de se produire. Contrairement aux études précédentes, nous n'avons pas essayé d'améliorer la qualité du revêtement en ajoutant des sels tels NaCl et KCl qui favoriseraient l'adsorption des colorants à la surface des particules métalliques. Ceci est du au fait que leurs présences dans la solution pourrait modifier la stabilité des NPs conduisant à une agrégation plus importante des nanoparticules avant l'adsorption du TDBC.

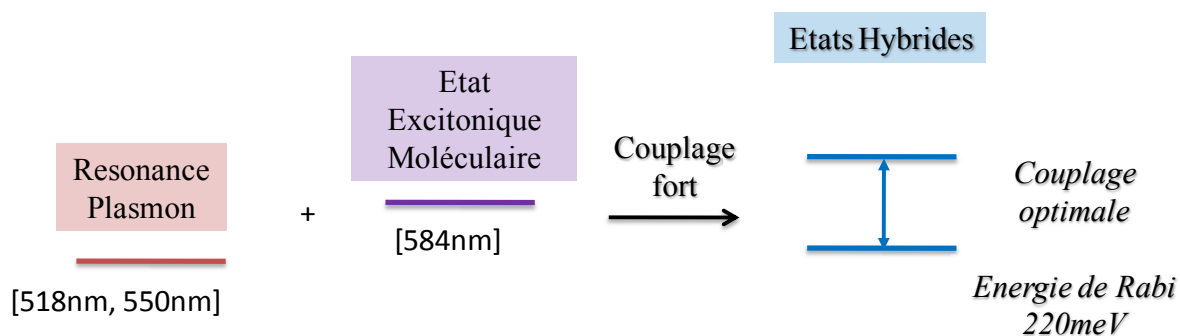


Figure 122: Diagramme d'énergie représentant le couplage fort induisant la formation des états hybrides.

En conclusion, nous avons développé une voie de synthèse simple permettant de préparer des nanostructures cœur-coquilles Au@TDBC par un revêtement direct et efficace des NPs d'Au@Citrate par le TDBC sans ajouts supplémentaires de sels ou de bases et à température ambiante. Etant donné qu'il est possible de moduler la taille des particules, l'optimisation du couplage fort entre les transitions électroniques du TDBC et les modes de résonances plasmons des NPs d'Au a été obtenu correspondant à une énergie de Rabi de 220 meV, valeur qui n'a pas encore été obtenue avec de tels systèmes.

## **2. Perspectives**

### ***2.1. La photocatalyse***

La photocatalyse est un phénomène naturel dans lequel sous l'action de la lumière, une substance appelée photocatalyseur accélère la vitesse d'une réaction chimique sans être altérée. En utilisant l'énergie lumineuse, les photocatalyseurs engendrent la formation d'espèces chimiques capables de décomposer par oxydoréduction des substances organiques ou inorganiques. Un système photocatalytique hétérogène est constitué de particules d'un semi-conducteur (photocatalyseur) en contact direct avec un liquide, un dépôt ou un gaz. La photocatalyse présente l'avantage de pouvoir oxyder plusieurs polluants jusqu'à leur destruction totale et de ne pas transférer ces polluants sur un adsorbant. Elle associe l'utilisation d'un semi-conducteur et un rayonnement lumineux (UV ou Visible). L'absorption d'énergie provoque le passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction et crée ainsi un déficit électronique ou « trou » dans la bande de valence qui confère au solide des propriétés oxydo-réductrices vis-à-vis des polluants adsorbés.

L'intérêt de la photocatalyse repose sur le fait que la réaction exploite des sources de rayonnement UV peu onéreuse en utilisant l'oxygène de l'air comme agent d'oxydation principal. La photocatalyse est particulièrement bien adaptée pour la dépollution de l'air et de l'eau. Les matériaux employés pour la photocatalyse sont des semi-conducteurs à large bande interdite (gap) tels que les oxydes ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ) et les sulfures ( $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ ) métalliques.

#### ***2.1.1 Principe de la photocatalyse***

La photocatalyse consiste à la dégradation activée par la lumière (solaire ou artificielle) des molécules organiques. Cette dégradation se fait habituellement grâce à l'absorption des rayons UV par des particules semi-conductrices. En effet, ces particules absorbent un photon d'énergie équivalente au minimum égale à la largeur de son gap afin de promouvoir un électron de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC). Le déplacement des électrons d'une bande à une autre a pour conséquence la formation d'une paire électron-trou au sein du photocatalyseur lui conférant ainsi des propriétés oxydo-réductrices.

La détermination de la largeur de la bande interdite d'un semi-conducteur peut se faire par des mesures spectroscopiques telles que l'absorption optique dans l'UV-Visible. L'énergie minimale des photons capable de provoquer le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction peut être déduite du spectre d'absorption par la relation :

$$E_g = \frac{hc}{\lambda_{absorption}}$$

$h = 6,0626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$  est la constante de Planck,  $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$  est la vitesse de la lumière.

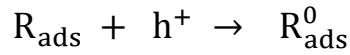
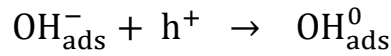
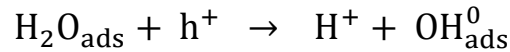
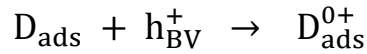
De même, la taille  $r$  des nanoparticules peut être déduite de l'énergie de la bande interdite par la formule suivante :

$$E_g = E_g^0 + \frac{2\pi^2}{2Mr^2}$$

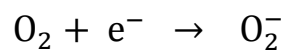
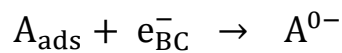
$M = m_e + m_h$  ou  $m_e$  et  $m_h = 0.23m_0$  sont les masses effectives d'un électron et d'un trou et  $m_0 = 9.109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$  la masse d'un électron,  $\hbar = h/2\pi = 1.054 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$  est la constante de Dirac [12-13].

Sous irradiation UV, on assiste à la formation des paires électrons-trous. Dans des matériaux conducteurs, ces porteurs de charges se recombinent immédiatement tandis que dans des semi-conducteurs, ils diffusent partiellement vers la surface de la particule photocatalytique et réagissent avec les molécules. La photocatalyse résulte de la catalyse hétérogène puisque la réaction se produit uniquement à la surface du catalyseur. Lorsqu'on expose le catalyseur à la lumière UV, l'excitation des électrons permet d'amorcer des processus chimiques tels que des réactions redox et des transformations moléculaires. La photocatalyse hétérogène est une technique d'oxydation très efficace permettant de produire des radicaux hydroxyles OH. Ces radicaux possèdent un pouvoir oxydant plus importants que des oxydants traditionnels. Ils sont par conséquent capables de minéraliser partiellement ou totalement la plupart des composés organiques. Au cours de la réaction de photocatalyse

- Les trous  $h$  réagissent avec les donneurs d'électrons (D) tels que l'eau, les anions  $\text{OH}^-$  adsorbés ( $\text{OH}_{ads}^-$ ) et les produits organiques ayant des potentiels d'oxydations compatibles adsorbés ( $\text{R}_{ads}$ ) à la surface du semi-conducteur en formant des radicaux hydroxyles  $^{\circ}\text{OH}$ , puissants oxydants et des  $\text{R}^{\circ}$ .



- Les électrons réagissent avec les capteurs d'électrons (A) tels que le dioxygène pour former *des radicaux anions superoxydes*  $O_2^{0-}$



Ces réactions limitent la recombinaison des charges. La recombinaison trou/électron étant un des facteurs qui limite l'efficacité de la photocatalyse car la probabilité de recombinaison est d'environ 99.9%. De plus, seule une fraction du spectre solaire (5% environ) est effectivement utilisable pour générer ce phénomène.

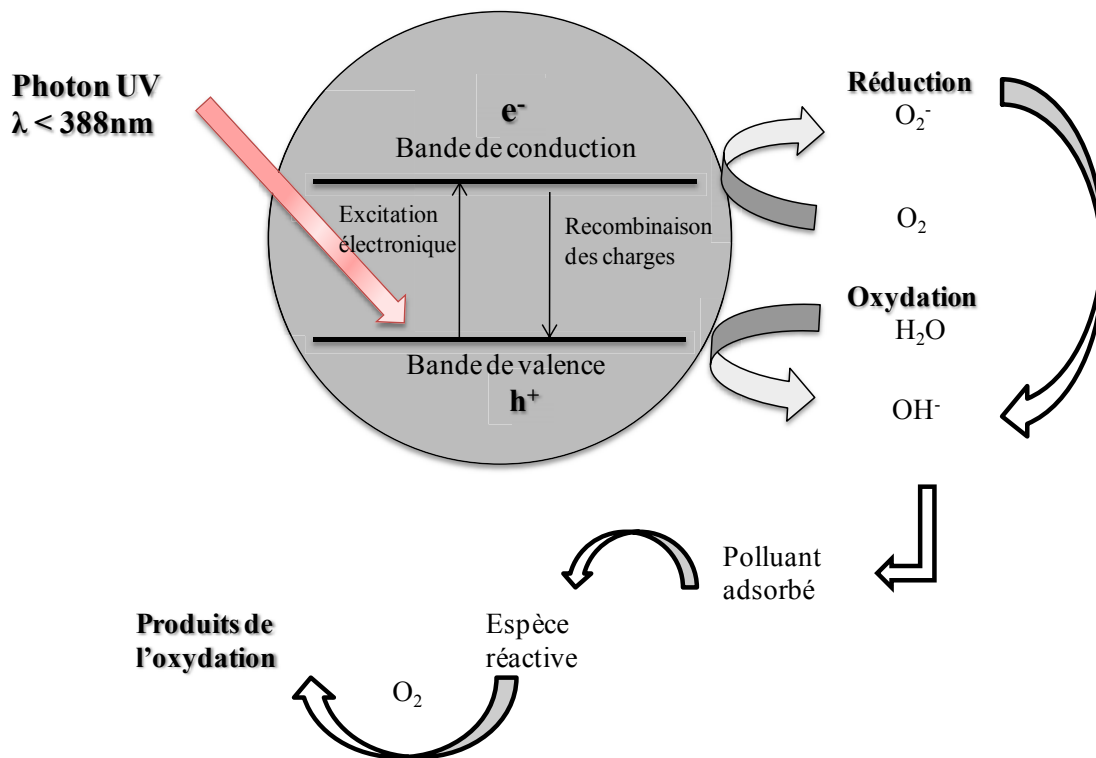


Figure 123: Représentation du phénomène de photocatalyse se produisant à la surface d'une particule de  $TiO_2$

La figure 123 montre que le matériau photo-activé est le support de réactions d'oxydoréduction qui induisent la formation « d'oxygène actif » à partir de l'oxygène et de l'eau présente dans le milieu. Cet oxygène actif décompose les molécules organiques et les microorganismes environnants. De telles réactions peuvent alors être utilisées dans des procédés de dépollution de l'air (dégradation des gaz d'échappement ou NOX et des composés organiques volatils ou COV), de purification de l'eau, d'auto nettoyage des façades vitrées extérieures et de production d'énergie renouvelable.

### 2.1.2 Photocatalyse appliquée aux systèmes hybrides

Bien que décrits comme des photocatalyseurs, les semi-conducteurs ne fonctionnent que sous des irradiations ultra-violettes et sont par conséquent inefficaces sous irradiation visible. Les semi-conducteurs possèdent par conséquent un faible rendement photocatalytique puisque l'activation du catalyseur n'est possible que pour des photons possédant une énergie supérieure au gap du semi conducteur. Par conséquent, de nombreuses recherches sont effectuées afin d'augmenter l'efficacité des catalyseurs en utilisant par exemple un dopage de ces semi-conducteurs par des métaux de transition.

Le contact entre le métal et le semi-conducteur entraîne une amélioration de l'efficacité redox photocatalytique. Ceci peut s'expliquer par le fait que le métal agissant comme un réservoir de photoélectrons va améliorer le transfert de charges interfacial tout en retardant la recombinaison des paires électrons-trous photoexcités du semi-conducteur.

#### a) Systèmes Au@MS

En raison de leurs propriétés chimiques contrôlables, de leur stabilité colloïdale en tant que coquille et le transfert de charge entre les noyaux métalliques et la coquille semi-conductrice, les semi-conducteurs de structures hétérogènes et de compositions chimiques et morphologiques bien définies ont été étudiés au cours de ces dernières années. De nos jours, et en raison de son utilisation croissante pour les applications photocatalytiques, les matériaux de type coeur-coquilles métal noble/semi-conducteur reste l'une des structures hétérogènes les plus utilisées. C'est dans cette optique que Sun *et al* ont étudié les propriétés photocatalytiques du système coeur-coquille Au@MS (M= métal, S=sulfure). Ces systèmes cumulent à la fois les propriétés optiques de la particule d'or et celle de la coquille de sulfure métallique faisant d'eux de bons candidats potentiels pour la photocatalyse. Ainsi, la

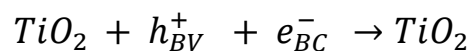
résonance de plasmon de surface des nanoparticules de métaux nobles peut permettre d'utiliser la partie visible du spectre solaire et retarder la recombinaison des paires électrons trous des semi-conducteurs. Ces deux effets peuvent augmenter de façon considérable l'efficacité photocatalytique des semi-conducteurs.

Il a également été démontré que les catalyseurs constitués de nanoparticules d'Or supportées sur du TiO<sub>2</sub> (Au/TiO<sub>2</sub>) possèdent une activité photocatalytique. C'est ainsi qu'ils ont pu être utilisés pour la production d'hydrogène à partir d'éthanol [14] et pour la dégradation du bleu de méthylène [15].

### **b) Application au TiO<sub>2</sub> : Système Au@TiO<sub>2</sub>**

Le principal problème rencontré lors de l'utilisation du TiO<sub>2</sub> dans les procédés photocatalytique réside au niveau du fait qu'il possède un gap électronique assez important (3,2 eV pour l'anatase et de 3,0 eV pour le rutile). En effet, son activation nécessite une très haute énergie et seule une très faible fraction de la lumière solaire dans la région des UV peut être exploitée. La recherche de matériaux actifs dans le visible c'est-à-dire avec un gap < 3eV est un sujet en plein essor.

En l'absence d'accepteurs et de donneurs d'électrons, on assiste à la recombinaison rapide (quelques picosecondes) de la paire électron/trou suivant l'équation :



De nombreux articles scientifiques ont récemment été publiés sur différentes méthodes permettant de réduire le gap électronique du TiO<sub>2</sub>. Cependant aucune d'elle n'a pu clarifier la situation, ceci étant probablement dû à la nature de la propriété photocatalytique qui réside à la fois dans une excitation du cœur et dans une activité catalytique des états de surface du matériau.

L'élargissement du spectre d'absorption du TiO<sub>2</sub> au domaine du visible peut aussi s'envisager par dopage avec des nanoparticules d'or. Grâce à son importante activité photocatalytique, sa stabilité, son faible coût et sa faible toxicité de nombreux processus ont été mis au point pour la synthèse des particules coeur-coquilles du type Métal@TiO<sub>2</sub> [17-23]. Ces recherches portent essentiellement sur la synthèse et les applications optiques de ce type de système. Quelques avancées ont permis de montrer que le haut niveau d'énergie de Fermi



du noyau métallique permet de séparer efficacement les paires électrons-trous du semi-conducteur augmentant ainsi la capacité redox du  $\text{TiO}_2$  [24-26]. Toutefois des efforts d'utilisation des nanoparticules coeur-coquilles de type de métaux@ $\text{TiO}_2$  comme photocatalyseur sont encore limitées. Cette limitation est principalement attribuée à la difficulté d'adapter les structures et la morphologie de la coquille ( $\text{TiO}_2$ ) en raison du processus d'hydrolyse incontrôlable du précurseur de  $\text{TiO}_2$  et des contraintes physiques imposés par la structure. Il est bien évident que nos travaux prometteurs sur ces systèmes devraient nous permettre dans les prochains mois d'apporter une contribution significative dans l'utilisation de nanostructures de type  $\text{Au@TiO}_2$  pour la photocatalyse.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [1]. Lidzey. D. J, Brandley. D. D. C, Skolnick . M. S. and Virgilli. T.,1998, Vol. 395, p. 53.
- [2]. Thomas. K. G. and Kamat. P. V., *Acc. Chem. Res.*,**2003**, 36,. 888.
- [3]. Fofang. N. T, Park. T, Neumann. O, Mirin. N. A., Nordlander. P. and Halas. J., *Nano Letters*, **2008**, 8, 3481-3487.
- [4]. Hranisavljevic. N, Dimitrijevic. N. M, Wurtz. G. A. and Wiederrecht. G. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**,124, 4536.
- [5]. Smiley. S, Reers. M, Mottola-Hartshom. C, Lin. M, Chen. A, Smith. T. W, Steele. G. D. and Chen. L. B., *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **1991**, [ed.] 3671, Vol. 88, U. S. A.,
- [6]. Salvioli. S, Ardizzoni. A, Franchesci. C. andCossarizza. A., *FEBS Lett.*, **1997**, 411, 77-82.
- [7]. Struganova. I. A, Lim. H. and Morgan. S. A., *J. Phys. Chem. B.*,**2002**, 106, 11047-11050.
- [8]. Jelley.E. E., *Nature*, **1936**, 138, 1009-1010.
- [9]. Scheibe.G., *Angewandte Chemie*,**1936**, 49, 567.
- [10]. Frens. G., *Nature Phys. Sci.*,**1973**, 20, 241.
- [11]. Wiederrecht. G. P, Wurtz. G. A. and Hranisavljevic. J., *Nano Letters*, **2004**, 4, 21221-2125.
- [12]. Pighini.C., *Synthèse de nanocristaux de TiO2 anatase à distribution contrôlée*. Thèse Université de Bourgogne. Dijon, **2006**.
- [13]. Brus. L. E., *J. Chem. Phys.*, **1984**, 80, 4403.
- [14]. Bamwenda. G. R, Tsubota. S, Nakamura. T. and Haruta. M., *J. Photochemistry and Phytobiology A: Chemistry*,**1995**, 89, 177-189.
- [15]. Li. F. B. and Li. X. Z., *Appl. Catal. A: General*,**2002**, 228, 15-27.
- [16]. Carey. J. H, Lawrence. J.and Tosine. H. M., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* ,**1976**, 16, 697-701.
- [17]. Tom. R. T, Nair. A. S, Singh. N, Aslam. M, Nagendra. C. L, Philips. R, Vijayamohanan. K. and Pradeep. T., *Langmuir*, **2003**, 19, 3439.
- [18]. Pastoriza-Santos. I, Koktysh. D. S, Mamedov. A. A, Giersig. M, Kotov. N. A. and Liz-Marzan. L. M., *Langmuir*,**2000**, 16, 2731.
- [19]. Li. J. and Zeng. H. C., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 4342.
- [20]. Sakai. H, Kanda. T, Shibata. H, Ohkubo. T. and Abe. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 128, 4944.
- [21]. Zhang. L, Xia. D and Shen. Q., *J. Nanoparticles Res.*, **2006**, 8, 23.

- [22]. Mayya. K. S, Giffins. D. I. and Caruso. F., *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 3833.
- [23]. Liz-Marzan. L. M. and Mulvaney. P., *J. Phys. Chem. B.*, **2003**, 107, 7312.
- [24]. Hirakawa. T. and Kamat. P. V., *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 3928.
- [25]. Wang. W. J, Zhang. J. L, Chen. F, He. D. N. and Anpo. M., *J. Colloid Interface Sci.*, **2008**, 323, 182.
- [26]. Subramanian. V, Wolf. E. E. and Kamat. P. V., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 4943.

## Conclusion générale

---

Dans ce manuscrit, un premier chapitre consacré à l'étude bibliographique nous montre que les nanoparticules d'Au trouvent des applications dans un large domaine d'applications. En fonction des applications visées, les nanoparticules peuvent être obtenues par diverses méthodes. Il ressort également de cette étude que l'élaboration des nanoparticules d'Au par voie chimique en solution permet d'obtenir par des conditions réactionnelles et des stratégies très variables, des particules ayant la même morphologie. De même, des particules possédant une grande variété de morphologie peuvent également être obtenues sous certaines conditions de synthèse. Cependant, il est important de noter que les méthodes de chimie en solution sont très spécifiques quant au choix des agents de stabilisation.

Dans le chapitre II, nous avons présenté diverses synthèses des nanoparticules d'Au de différentes formes et tailles basées sur la réduction chimique d' $\text{HAuCl}_4$  par des agents réducteurs tels que le citrate de sodium, l'acide ascorbique, l'oleylamine, l'acide mercaptosuccinique et le polyvinylalcool.

Dans le cas de la préparation des nanoparticules sphériques, à l'exception de l'acide ascorbique, tous les agents réducteurs que nous avons utilisés jouent également le rôle d'agents de stabilisation. En faisant varier certains paramètres de synthèses tels que la concentration en sels et/ou la concentration en réducteurs, on peut facilement ajuster la taille des NPs sphériques. Ainsi, l'augmentation de la concentration en Au conduit à une augmentation considérable de la taille des particules résultant de la déstabilisation des particules de petites tailles. Nous avons ainsi pu préparer des nanoparticules dont le diamètre est compris entre 10 et 100nm. Néanmoins, il est important de noter qu'à partir de 30nm de diamètre, on observe une déformation des nanoparticules conduisant à une polydispersité en formes plus importante.

Les nanoparticules de formes cylindriques ou encore nanobâtonnets sont obtenus par croissance séquentielle. Dans cette méthode, des nanoparticules de très faibles tailles (3-5nm) appelées germes ont été synthétisés dans un premier temps par réduction d' $\text{HAuCl}_4$  par le  $\text{NaBH}_4$  en présence de citrate ou de CTAB. Ces germes sont utilisés par la suite comme sites de nucléation pour la croissance de particules de tailles beaucoup plus importante en présence du CTAB. Le CTAB limite la direction de croissance des nanoparticules d'Au en s'adsorbant

préférentiellement sur des faces (110) et (100) de la particule favorisant ainsi la croissance suivant la direction [111] pour former *in-fine* des nanobâtonnets.

Par cette méthode, il est possible préparer des solutions colloïdales de nanobâtonnets de différents rapports d'aspect. En faisant varier différents paramètres de synthèse tels que la quantité d'acide ascorbique et de germes utilisés, la concentration en surfactant, on arrive à ajuster ce rapport d'aspect. La variation de la quantité de germes utilisés nous a permis de préparer des nanobâtonnets de rapports d'aspects supérieurs à 20. De plus, l'utilisation d'additifs tels que l'AgNO<sub>3</sub> conduit à la formation de nanobâtonnets de rapports d'aspect plus petits compris entre 2 et 7. Toutefois, il est important de noter la formation d'une quantité importante de produits secondaires (nanosphères, nanodisques, nanoprismes ...).

Au cours de la préparation des nanobâtonnets, il subsiste un problème de reproductibilité basée sur la pureté des produits de synthèse. Les différentes analyses de CTAB nous ont permis de proposer des solutions à ce problème. Ainsi, pour la préparation de nanobâtonnets d'Or, il serait préférable de ne pas utiliser du CTAB contenant une quantité importante d'ions I<sup>-</sup>. Il est également important de souligner que les facteurs tels que, la température, et la nature des germes peuvent avoir une influence très importante sur la synthèse reproductible des nanobâtonnets.

Le troisième chapitre est consacré à la fonctionnalisation de la surface des nanoparticules d'Or. Nous avons réalisé différentes études de fonctionnalisation par des polyélectrolytes (PEI et PSS), des couches oxydes de SiO<sub>2</sub>, et de TiO<sub>2</sub> et par le TDBC. La réponse optique des NPs d'or étant sensible à l'indice de réfraction du milieu environnant, la modification des nanoparticules a été suivie par spectroscopie d'absorption.

Dans le cas de la fonctionnalisation des nanoparticules par les polyélectrolytes, elle a été réalisée par auto-assemblage. L'adsorption de polyélectrolytes à la surface des nanoparticules d'Or est principalement due à la présence d'atomes ayant une forte affinité avec l'or. Ainsi, lors du dépôt de la multicouche PEI/PSS, la première couche de PEI agit comme précurseur pour le film multicouche. Nous avons montré qu'en raison de la présence d'atomes d'amines, la liaison entre les nanoparticules d'Or et le PEI est plus forte que celle impliquant l'anion sulfonate du PSS avec le PEI. Ceci conduisant à l'élimination du PSS à la surface des nanoparticules après le dépôt de la dernière couche de PEI.

Pour l'encapsulation des nanoparticules par l'oxyde mixte  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ , nous avons développé une méthode simple et efficace basée sur le procédé de Stöber réalisé en milieu basique. L'utilisation d'oxydes mixte  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  pour la fonctionnalisation des nanoparticules d'Or par cette méthode conduit à la destruction de symétrie obtenue habituellement avec ces systèmes cœur-coquilles. En ajustant la proportion de quantité de précurseurs de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{SiO}_2$ , des nanostructures cœur-coquilles de morphologies différentes et ajustables ont été préparés.

En utilisant l'acide acétique comme catalyseur, nous avons également pu préparer des systèmes cœur-coquilles  $\text{Au@TiO}_2$ . Ces systèmes se présentent comme étant une perspective intéressante en photocatalyse. En effet, le métal agit comme un réservoir d'électrons améliorant ainsi le transfert de charges tout en retardant la recombinaison des paires électrons-trous photoexcités du  $\text{TiO}_2$ .

Dans la dernière partie de ce manuscrit, nous avons également voulu montré l'intérêt de la fonctionnalisation des nanoparticules d'Or pour des applications en optique. La fonctionnalisation des nanoparticules d'Or par le TDBC a ainsi permis d'obtenir un couplage fort entre les transitions électroniques du TDBC et les modes de résonances plasmons des nanoparticules d'Or. Les particules cœur-coquilles  $\text{Au@TDBC}$  ont été obtenues par un revêtement direct et efficace des NPs d' $\text{Au@Citrate}$  par le TDBC sans ajouts supplémentaires de sels ou de bases et à température ambiante. En modulant la taille des particules, nous avons pu optimiser le couplage fort entre le TDBC et les modes plasmon de résonances des nanoparticules d'Or. Nous avons ainsi obtenu un couplage optimum correspondant à une énergie de Rabi de 220 meV valeur qui n'a pas encore été obtenue avec de tels systèmes.



---

# ANNEXES

---

## **Annexe A : la Spectroscopie UV**

La spectroscopie ou spectrométrie ultra-violet est une technique mettant en jeu les photons dont la longueur d'onde sont le domaine des UV (200-400nm), du visible et jusqu'au proche infrarouge (750-1400nm). Un spectromètre mesure la lumière absorbée par une solution (échantillon) à une longueur d'onde donnée. Les organes communs aux spectrophotomètres sont:

- ❖ **La source (lampe polychromatique)** qui émet un faisceau de lumière en direction du monochromateur. Dans la région de l'UV (190 à 400nm), la source est une lampe à deutérium. Une lampe à filament de tungstène est utilisée pour la région allant de 300 à 800nm.
- ❖ **Le monochromateur (réseau + fente)** permet de disperser le rayonnement polychromatique provenant de la source et d'obtenir des radiations monochromatiques. Le réseau (système dispersif) décompose la lumière et dévie les rayons suivant leur longueur d'onde. La fente (système sélectif) permet d'isoler une radiation lumineuse de longueur d'onde donnée. Cette radiation est dirigée vers le détecteur.

Dans le cas d'un spectromètre à double faisceau, la source passe par le monochromateur puis est partagée en deux faisceaux : l'un dirigé vers le compartiment contenant la référence et l'autre dirigé vers le compartiment de l'échantillon.

- ❖ **Le détecteur ou photocapteur** constitué d'un tube photomultiplicateur est un élément photosensible (en général une diode) qui convertit la lumière reçue en courant. En effet, le flux lumineux transmis par la solution (d'intensité inférieur au faisceau incident car les molécules de la solution en ont absorbé une partie) est dirigé vers le photocapteur qui fournit au détecteur électronique un courant électrique proportionnel à la quantité de photons du flux lumineux. conducteurs) plus sensibles. Le détecteur est relié à un enregistreur qui permet de tracer un spectre d'absorption de l'échantillon à analyser

Pour nos travaux, nous nous sommes servis du spectromètre UV-mc2 SAFAS.



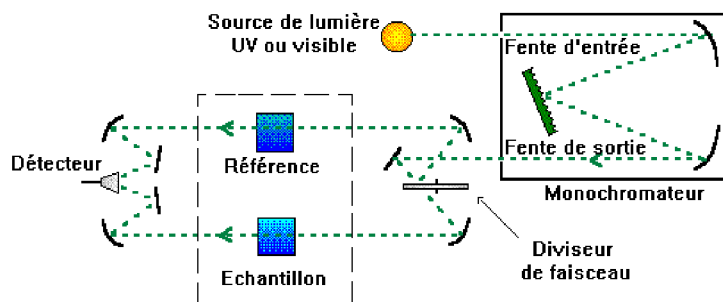


Schéma de fonctionnement du spectromètre UV-Visible

## Annexe B : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est basée sur l'adsorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimique, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. L'analyse s'effectue à l'aide à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier (FTIR) qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'ondes auxquelles le matériel absorbe et les intensités de l'absorption. Un spectromètre IR est constitué de :

- ❖ **Une source** qui est un filament incandescent émettant sur l'ensemble du spectre infrarouge.
- ❖ **Un séparateur** qui permet de diviser la radiation de la source en deux faisceaux. Un des faisceaux parcourt un chemin optique fixe (faisceau de référence) et l'autre un chemin optique de longueur d'onde variable (faisceau de l'échantillon). Les faisceaux sont dirigés dans le compartiment à échantillon ou ils passent respectivement à travers les cellules de référence et échantillon avant d'être recombinaés, de traverser l'échantillon et de frapper le détecteur.
- ❖ **Le détecteur** compare l'intensité des segments de référence et échantillon pour chaque fréquence et produit un spectre de transmission (%) ou d'absorbance (A) en fonction de la fréquence. Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme (somme de toutes les fréquences du faisceau), c'est-à-dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. C'est l'interférogramme une fois converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelé transformée de Fourier

Dans un spectromètre IR conventionnelle, les faisceaux sont réfléchis jusqu'au détecteur après être passés par un séparateur qui alterne rapidement les faisceaux entrant dans le détecteur. Les deux signaux sont comparés et le spectre ainsi obtenu est tracé.

Dans la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), au lieu d'enregistrer la quantité d'énergie absorbée lorsque la fréquence de la lumière IR varie (monochromateur), la lumière IR passe au travers d'un interféromètre. Après avoir traversé l'échantillon, le signal mesuré est un interférogramme. Après que le signal a subi une transformée de Fourier, on obtient un spectre identique à celui obtenu par spectroscopie IR conventionnelle. La mesure d'un spectre est plus rapide en FTIR car l'information à toutes les fréquences est collectée simultanément

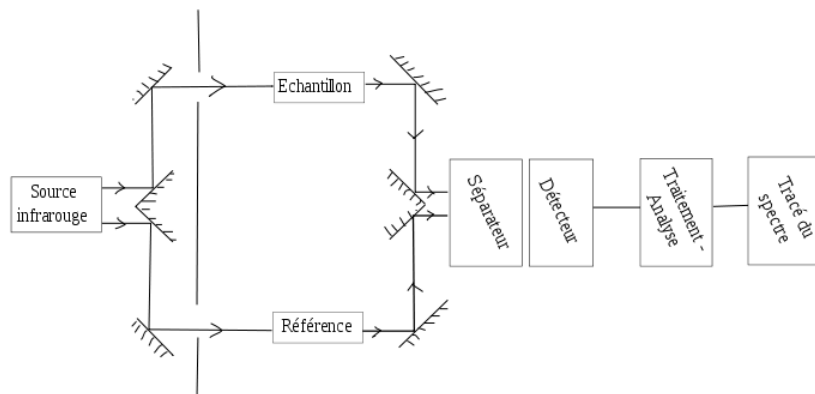


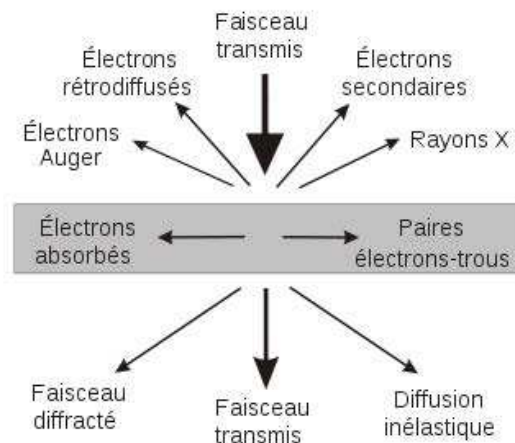
Schéma de fonctionnement du spectromètre infrarouge

Au cours de nos travaux, nous avons utilisé deux spectromètres infrarouges. Le premier est un spectromètre infrarouge conventionnelle Thermo Nicolet, le second spectromètre que nous avons utilisé durant nos travaux est un spectromètre à transformée de Fourier Nicolet MAGNA IR 560.

## **Annexe C : La Microscopie électronique en transmission (MET)**

La microscopie électronique en transmission est une technique de microscopie où un faisceau d'électrons est transmis à travers un échantillon très mince.

Lorsque le faisceau incident illumine l'échantillon, plusieurs interactions se produisent entre les électrons et les atomes de l'échantillon suivant le schéma :



Les rayons X sont utilisés en microanalyse, les électrons secondaires et rétrodiffusés en microscopie électronique à balayage (MEB). Dans le cas de la microscopie électronique à transmission, seuls les électrons traversant l'échantillon sont analysés. A la sortie de l'échantillon, on distingue trois types d'électrons :

- i. Les électrons transmis n'ayant pas interagi avec l'échantillon
- ii. Les électrons diffusés élastiquement (sans perte d'énergie) résultant de l'interaction des électrons incidents avec les atomes de l'échantillon. Dans le cas où ce dernier est cristallin, les électrons sont diffractés par les plans réticulaires selon la loi de Bragg.
- iii. Les électrons diffusés inélastiquement (avec perte d'énergie) provenant de l'interaction des électrons avec les cortèges électroniques des atomes de l'échantillon permettent l'analyse EELS.

Principe: un faisceau d'électrons est focalisé sur la préparation à observer par l'intermédiaire de lentilles électromagnétiques.

Un microscope électronique à transmission est composé de plusieurs parties :

- ❖ **Un canon à électrons** qui permet la production et l'accélération des électrons. La production d'électrons se fait à 2000°C par chauffage sous vide d'une pointe monocristalline de LaB6 ou d'un filament de tungstène. Une différence de potentiel comprise entre 100 kV et 3000kV accélère ensuite les électrons permettant de réduire leur longueur d'onde et d'obtenir une meilleure résolution.
- ❖ **Le système illuminateur** qui sert à condenser le faisceau électronique de manière à éclairer une zone très petite de l'échantillon

- ❖ **La lentille objectif** : le faisceau transmis rentre dans le système optique. L'image de l'échantillon est obtenue dans le plan image de la lentille objectif. En sélectionnant l'ensemble des faisceaux transmis et diffractés (au sens de Bragg), on peut former une image d'interférence qui fait apparaître les plans réticulaires: c'est l'imagerie de haute résolution. Elle permet de visualiser les colonnes atomiques au sein des cristaux.
- ❖ **Le système projecteur**: assure les grossissements jusqu'à une valeur de l'ordre du million et permet de transférer l'image issue de la lentille objectif sur l'écran d'observation.
- ❖ **L'acquisition du signal**: observation de l'échantillon sur un écran d'ordinateur. Si le microscope est équipé d'une caméra numérique, des images numériques peuvent être sauvegardées sinon des clichés argentiques seront réalisés.

Le mode de diffraction : un diagramme de sélection de surface peut être introduit en principe au niveau du plan image de la lentille objectif afin d'obtenir une information sur la diffraction des électrons de l'aire sélectionnée. On obtient alors un cliché de diffraction des électrons en aire sélectionnée qui permet d'identifier la structure cristalline.

Pour nos travaux, nous avons utilisé le microscope électronique à transmission TOPCON du laboratoire de physique de la matière condensée et nanostructures de l'UCBL.

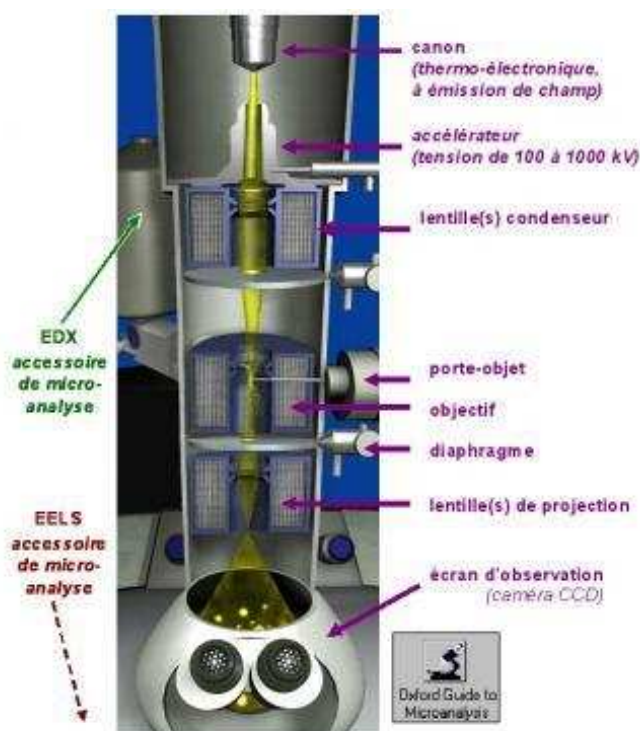


Schéma de fonctionnement d'un microscope électronique à transmission



**Synthèse et fonctionnalisation des nanoparticules pour des applications en optique. Perspective en photocatalyse**

RESUME

---

Cette thèse comporte trois parties principales : la première concerne la synthèse et la fonctionnalisation des nanoparticules (NPs) d'or de forme sphérique et cylindrique. Les NPs d'or sont obtenues par réduction d'un sel métallique. En faisant varier certains paramètres de synthèse tels que la concentration en sels et/ou la concentration en réducteur, on peut facilement ajuster la taille de NPs sphériques. Bien qu'il existe diverses méthodes permettant de préparer des NPs cylindriques, il subsiste un problème de reproductibilité basée sur la pureté des produits de synthèse. Les différentes analyses de CTAB nous ont permis de proposer des solutions à ce problème. La fonctionnalisation de la surface des NPs d'or permet d'apporter à ces dernières de nouvelles propriétés tout en conservant leurs propriétés intrinsèques. Le but de cette fonctionnalisation est de modifier la surface des NPs en fonction des applications visées. Nous présentons ainsi différentes études de fonctionnalisation par des polyélectrolytes (PEI et PSS), des couches oxydes de SiO<sub>2</sub>, et de TiO<sub>2</sub> et par le TDBC. La réponse optique des NPs d'or étant sensible à l'indice de réfraction du milieu environnant, il est possible de suivre et de quantifier cette fonctionnalisation par spectroscopie d'absorption.

Dans une seconde partie, nous avons développé une voie de synthèse simple permettant de préparer le cœur coquille Au@TDBC sans ajout supplémentaire de sels ou de bases et à température ambiante. Etant donné qu'il est possible de moduler la taille des particules, l'optimisation du couplage fort entre les transitions électroniques du TDBC et les modes plasmon de résonances des Nps d'Or a été obtenu correspondant à une énergie de Rabi de 220 meV valeur qui n'a pas encore été obtenue avec un tel système.

Dans une troisième partie, nous avons développé une nouvelle approche basée sur la méthode de Stöber pour fonctionnaliser les NPs avec des couches d'oxyde de SiO<sub>2</sub> et de TiO<sub>2</sub>. L'utilisation des systèmes Au@TiO<sub>2</sub> est une perspective intéressante en photocatalyse car le contact entre le métal et le semi-conducteur devrait entraîner une nette augmentation de l'efficacité photocatalytique. En effet, le métal agit comme un réservoir de photoélectrons améliorant le transfert de charges interfaciales tout en retardant la recombinaison des paires électrons-trous photo excités du semi-conducteur.

MOTS CLES

---

Nanoparticules d'Or, Nanobâtonnets d'Or, Fonctionnalisation, propriétés optique

INTITULE ET ADRESSE DU LABORATOIRE DE RECHERCHE

---

Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces-UMR CNRS 5615

Université Lyon 1- Bâtiment Berthollet

22, Avenue Gaston Berger- 69622 Villeurbanne Cedex- France

**Synthesis and functionalization of gold nanoparticles for optical applications. Perspective in photocatalysis**

RÉSUMÉ EN ANGLAIS

---

This thesis has three main parts: the first part relates to the synthesis and the functionalization of spherical gold nanoparticles (NPs) and nanorods. Gold NPs are obtained by chemical reduction of gold salt. By varying some synthesis parameters such as gold salt concentration and or reducing agent concentration, we can easily adjust the size of gold NPs. Different methods can be used to prepare gold nanorods, but there is a problem of reproducibility. This problem is based on the purity of products used to prepare gold nanorods. Different analysis of CTAB allowed us to propose solutions to this problem. Functionalization brings to gold NPs new properties. The aim of the functionalization is to modify the surface of gold NPs based on the intended applications. We present various functionalization of Au NPs by polyelectrolytes (PEI and PSS), oxides (SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>) and TDBC. The optical response of Au NPs is sensitive to the refractive index of the surrounding medium, it is then possible to monitor and quantify this functionalization by absorption spectroscopy.

In the second part of this work, we have developed a simple synthetic route for preparing Au@TDBC core shell without additional salts or bases at room temperature. Since it is possible to vary the particle size, optimization of the strong coupling between the electronic transitions of TDBC and the resonance plasmon of Au NPs obtained correspond to Rabi energy of 220 meV value which has not yet been achieved with such a system.

In the third part, we have developed a new approach based on the Stöber method to functionalize the NPs with an oxide layer of SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>. The use of Au@TiO<sub>2</sub> core shell system is an interesting perspective in photocatalysis because the contact between metal and semiconductor should cause a marked increase in the photocatalytic efficiency. Indeed, the metal acts as a reservoir of photoelectrons improving the interfacial charge transfer while retarding the recombination of electron-hole pair of the semiconductor.

MOTS CLES EN ANGLAIS

---

Gold nanoparticles, Gold nanorods, Functionalization, Optical properties.

INTITULE ET ADRESSE DU LABORATOIRE DE RECHERCHE

---

Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces-UMR CNRS 5615

Université Lyon 1- Bâtiment Berthollet

22, Avenue Gaston Berger- 69622 Villeurbanne Cedex- France