



**HAL**  
open science

# Elaboration et caractérisation des nanomatériaux à base de métaux nobles

Mina Ider

► **To cite this version:**

Mina Ider. Elaboration et caractérisation des nanomatériaux à base de métaux nobles. Physique [physics]. Le Mans Université; Université Hassan II (Casablanca, Maroc), 2017. Français. NNT : 2017LEMA1022 . tel-01794539

**HAL Id: tel-01794539**

**<https://theses.hal.science/tel-01794539>**

Submitted on 17 May 2018

**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.

# Thèse de Doctorat

## Mina IDER

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du  
grade de Docteur de Le Mans Université  
sous le sceau de l'Université Bretagne Loire*

**Cotutelle Université Hassan II de Casablanca. Faculté des Sciences Ben  
M'sik, Casablanca-Maroc**

École doctorale : **3MPL**

Discipline : **Matière, Molécules, Matériaux**

Spécialité : **PHYSIQUE**

Unité de recherche : **IMMM-UMR 6283**

Soutenu le **22/07/2017**

Thèse N° : **2017LEMA1022**

## ELABORATION ET CARACTERISATION DES NANOMATERIAUX A BASE DE METAUX NOBLES

### JURY

**Rapporteurs:** **Souad AMMAR-Merah**, Professeur des universités, Université Paris 7 Denis Diderot, France

**Bouchaib MANOUN**, Maître de conférences, Université Hassan 1er, Khouribga-Maroc

**Rahma ADHIRI**, Professeur des universités, Université Hassan II de Casablanca, Maroc

**Examineur:** **Jens DITTMER**, Professeur des universités, Université du Maine, Le Mans- Laval, France

**Invité:** **Mohamed MOUSSETAD**, Professeur des universités, Université Hassan II de Casablanca, Maroc

**Directeurs de Thèse:** **Saïd OUASKIT**, Professeur des universités, Université Hassan II de Casablanca, Maroc

**Abdelhadi KASSIBA**, Professeur des universités, Université du Maine, Le Mans- Laval, France

# Thèse de Doctorat

Mina IDER

## ELABORATION ET CARACTERISATION DES NANOMATERIAUX A BASE DE METAUX NOBLES

## ELABORATION AND CHARACTERIZATION OF NANOMATERIALS OF THE NOBLE METALS

### Résumé

Les nanoparticules de métaux nobles dispersées en matrice de copolymère latex ont de nouvelles propriétés physico-chimiques uniques très intéressantes (électroniques, optiques, thermiques et catalytiques...etc). Ces propriétés dépendent fortement de la taille et de la forme des nanoparticules. Donc, il serait très utile de contrôler à la fois ces deux paramètres dans la procédure de synthèse selon les applications envisagées notamment en photonique, photocatalyse, activités antibactériennes en relation avec les effets plasmoniques de surface.

Dans notre travail de thèse, la synthèse de nanoparticules métalliques d'argent (Ag) est réalisée par une méthode simple, efficace et rapide basée en principe sur la réduction du précurseur métallique d'argent; sel de nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ) dans un milieu organique (éthanol) sous chauffage par irradiation micro-ondes (MW) en une seule étape pendant quelques secondes avec la présence d'une émulsion aqueuse de copolymère latex. Nous avons fait varier les paramètres expérimentaux de synthèse selon deux approches. Or, les expériences ont été effectuées soit de manière séquentielle en faisant varier les paramètres les uns après les autres (approche classique) ou bien évidemment en moyennant la méthodologie des plans d'expérience qui sert à varier simultanément ces conditions expérimentales dans le but à la fois d'optimiser et d'évaluer leur impact sur les propriétés physico-chimiques des particules produites. L'objectif visé étant d'arriver à préparer un maximum de concentration de nanoparticules sphériques d'argent, mais avec un minimum de concentration en copolymère latex et  $\text{AgNO}_3$ . Nous avons examiné la dépendance des propriétés optiques et morphologiques de nanoparticules d'argent avec les paramètres expérimentaux contrôlés via l'utilisation de diverses méthodes instrumentales telles que le spectrophotomètre Ultraviolette Visible (UV-Vis), microscopies électroniques à transmission et à balayage (MET, MEB), la technique de diffusion dynamique de la lumière (DLS), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la spectroscopie Raman. Les nanoparticules d'argent préparées sont trouvées extrêmement stables en solution colloïdale avec des distributions de taille très étroites, ce qui confirme la qualité élevée et le diamètre uniforme des nanoparticules obtenues par l'approche de synthèse par micro-ondes. Ceci pourrait être probablement dû à l'effet de stabilisation produit par les molécules du latex, qui est un bon environnement pour contrôler efficacement la croissance de nanoparticules métalliques d'argent.

En tant que principal objectif d'une telle réalisation de la synthèse de nanoparticules d'argent par la méthode MW ouvre la voie à l'exploitation d'effets plasmoniques de surface dans les réactions photocatalytiques en utilisant des structures semi-conductrices bien définies ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  ...).

**Mots clés :** Métaux nobles ; Nanoparticules métalliques d'argent; Irradiation Micro-ondes ; Emulsion aqueuse de copolymère latex; Résonance de plasmons de surface localisés ; Photocatalyse ; Plan d'expérience.

### Abstract

The noble metal nanoparticles dispersed in latex copolymer matrix have a novel interesting and unique physicochemical properties (Electronic, optical, thermal, catalytic...etc). These properties depend strongly on the size and shape of the nanoparticles. It would therefore be very advantageous to control both of these parameters in the synthesis procedure according to the desired applications, particularly in photonics, photocatalysis, and antibacterial activities related to the surface plasmonic effects.

In our research thesis work, the synthesis of silver metal nanoparticles (Ag) is carried out by a simple, efficient and rapid method essentially based on the reduction of the metallic silver precursor; Silver nitrate salt ( $\text{AgNO}_3$ ) in an organic medium (ethanol) under microwave irradiation (MW) heating in a single step for only a few seconds with the presence of an aqueous emulsion of latex copolymer. We have varied the experimental parameters according to two approaches. However, the experiments were carried out sequentially by varying the parameters one after the other (classical approach) and by using the experimental design methodology which consists in simultaneously varying these experimental conditions with the aim of both optimize and evaluate their impact on the physicochemical properties of the prepared particles. The main goal is to prepare a maximum concentration of spherical silver nanoparticles, but with a minimum content of latex copolymer and  $\text{AgNO}_3$ . We examined the dependence of the optical and morphological properties of silver nanoparticles with the controlled experimental parameters by using various instrumental methods such as the UV-Vis spectrophotometer, Transmission Electron Microscopy (TEM), Scanning Electron Microscopy (SEM), Dynamic Light Scattering (DLS), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Raman spectroscopy. The prepared silver nanoparticles are found to be extremely stable in colloidal solution with very narrow size distributions confirming the high quality and the uniform diameter of the nanoparticles obtained by the microwave synthesis approach. This could possibly be due to the stabilizing effect produced by latex molecules, which is a good environment for effectively controlling the growth of silver metallic nanoparticles.

As the main objective of such realization of the synthesis of silver nanoparticles by the MW method opens the way to the exploitation of surface plasmonic effects in photocatalytic reactions using well-defined semiconductor structures ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  ...).

**Key Words:** Noble metals; Silver metallic nanoparticles; Microwave irradiation; Aqueous emulsion of latex copolymer; Localized surface plasmon resonance (LSPR); Photocatalysis; Experimental design.

## **Remerciements**

Je souhaite tout d'abord, et comme il se doit, remercier chaleureusement les membres du jury qui ont accepté de rapporter ou examiner ce travail de thèse ; Mme. AMMAR-MERAH Souad, Mme. ADHIRI Rahma, Mr. DITTMER Jens et Mr. MANOUN Bouchaib. Je suis très reconnaissante de tout le travail qu'ils ont pu faire, les analyses et les critiques qu'ils ont exprimés et qui sont constructives et importantes pour que ce travail soit le plus valorisé et le plus achevé que possible.

J'aimerais bien exprimer toute ma gratitude à mes directeurs de thèse, Mr. OUASKIT Saïd et Mr. KASSIBA Abdelhadi. Durant ces années de thèse, ils m'ont constamment supporté et guidé dans mes recherches. Cela a été un grand plaisir de discuter avec eux de physique, mais également de bien d'autres choses.

Je tiens à exprimer encore une fois toute ma reconnaissance à Mr. KASSIBA qui m'a très bien accueilli dans son laboratoire LPEC au Mans (IMMM) ; pour tous ses conseils et son soutien tout au long de mes études au Mans (France) durant l'année 2014-2015 ; pour notre collaboration fructueuse entre les deux universités dans le cadre du programme de cotutelle internationale avec le soutien financier du Campus France (bourse d'excellence Eiffel-BGF).

Merci encore une fois à Mr. OUASKIT pour son soutien tout au long de cette thèse, ainsi que pour son écoute et ses conseils et réflexions toujours très avisés. Il m'a beaucoup encouragé avec patience pour élaborer ce travail de recherche qui pouvait paraître, au départ, périlleux. Merci à Mr. ABDERRAFI kamal pour ses multiples aides et efforts via les caractérisations structurales MET. Mention spéciale à mes collègues du laboratoire LPMC et de l'Institut IMMM.

Je remercie le soutien financier du Centre National pour la Recherche Scientifique et Technique (CNRST-Rabat), du soutien financier du Campus France via la bourse d'excellence Eiffel et de l'aide à la mobilité internationale attribuée par le collège doctoral 3MPL. Je ne saurais assez dire ma gratitude aux membres de ma famille qui m'ont soutenue matériellement, moralement dans cette aventure extraordinaire, ainsi à tous mes amis que je ne vais pas énumérer ici (la liste est trop longue, mais ils se reconnaîtront d'eux-mêmes) et bien évidemment tout ceux qui ont contribué du proche ou du loin à la réussite de ce travail de thèse.

Enfin, tout mon amour à mon Dieu ; sans lui, cette thèse aurait été bien plus difficile à achever.

*Cette thèse est dédiée spécialement à ma chère mère et mon père. Qu'Allah vous bénisse dans toute la vie avec plein de bonheur et de bonne santé. Je vous aime trop !!!*



**L'amour, c'est de la physique, le mariage c'est de la chimie.  
(Alexander Dumas Fils - Artiste, écrivain, Romancier (1824 - 1895))**

## ***Résumé***

Dans ce travail de thèse, la synthèse de nanoparticules d'argent (Ag) est réalisée par une méthode simple, efficace et rapide basée sur la réduction du nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ) dans un milieu organique (éthanol) sous chauffage par irradiation micro-ondes (MW) pendant quelques secondes en présence d'une émulsion aqueuse de copolymère latex. Les expériences ont été effectuées soit de manière séquentielle en faisant varier les paramètres expérimentaux les uns après les autres (approche classique) ou bien en moyennant la méthodologie des plans d'expérience qui sert à varier simultanément ces conditions expérimentales dans le but à la fois d'optimiser et d'évaluer l'impact de ces facteurs sur les propriétés physico-chimiques des particules produites. L'objectif est d'arriver à préparer un maximum de concentration en nanoparticules d'argent avec un minimum de concentration en copolymère latex et en  $\text{AgNO}_3$ . Les nanoparticules préparées sont trouvées extrêmement stables en solution colloïdale avec des distributions de taille très étroites, ce qui confirme la qualité élevée et le diamètre uniforme des nanoparticules obtenues par l'approche de synthèse micro-ondes. Ceci pourrait être probablement dû à l'effet de stabilisation produit par les molécules du latex, qui est un bon environnement pour contrôler efficacement la croissance de nanoparticules métalliques d'argent. En tant que principal objectif d'une telle réalisation de la synthèse de nanoparticules d'argent par la méthode MW ouvre la voie à l'exploitation d'effets plasmoniques de surface dans des réactions photocatalytiques en utilisant des structures semi-conductrices bien définies ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ...).

**Mots clés :** Métaux nobles ; Nanoparticules métalliques d'argent ; Irradiation Micro-ondes ; Emulsion aqueuse de copolymère latex ; Solution colloïdale stable ; Résonance de plasmons de surface localisés ; Photocatalyse ; Plan d'expérience

## ***Abstract***

In this thesis work, the synthesis of silver nanoparticles (Ag) is carried out by a simple, efficient and fast method based on the reduction of silver nitrate ( $\text{AgNO}_3$ ) in an organic medium (ethanol) under heating by micro irradiation (MW) for a few seconds in the presence of an aqueous emulsion of latex copolymer. The experiments were performed either by varying the experimental parameters one after the other (classical approach) or by means of the experimental design methodology which serves to vary simultaneously these experimental conditions in order to both optimize and evaluate the impact of these factors on the physicochemical properties of the nanoparticles. The main goal is to prepare a maximum concentration of silver nanoparticles with a minimum concentration of latex copolymer and  $\text{AgNO}_3$ . The prepared nanoparticles were found to be extremely stable in colloidal solution with very narrow size distributions, which confirms the high quality and the uniform diameter of the nanoparticles obtained by the microwave synthesis approach. This could possibly be due to the stabilizing effect produced by the latex molecules, which is a good environment for effectively controlling the growth of metallic silver nanoparticles. As the main objective of such realization of the silver nanoparticle synthesis by the MW method opens the way to the exploration of surface plasmonic effects in photocatalytic reactions using well-defined semiconducting structures ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  ...).

**Keywords:** Noble metals; Silver metallic nanoparticles; Microwave irradiation; Aqueous emulsion of latex copolymer; Stable colloidal solution; Localized surface plasmon resonance (LSPR); Photocatalysis; Experimental design

# Sommaire

<b>Liste des figures .....</b>	<b>8</b>
Introduction générale.....	11
Chapitre I.....	15
Analyse bibliographique et Etat de l'art des Métaux Nobles Nanostructurés : Propriétés et Applications .....	15
I. Applications des nanoparticules de métaux nobles.....	16
<b>I.1. Activité antibactérienne .....</b>	<b>16</b>
<b>I.2. L'effet plasmonique pour renforcer l'efficacité des cellules photovoltaïques .....</b>	<b>18</b>
<b>I.3. Photocatalyse.....</b>	<b>19</b>
<b>I.4. Nanophotonique.....</b>	<b>21</b>
I.4.1. Antennes optiques.....	22
I.4.2. Guides d'ondes plasmoniques.....	23
I.4.3. Diffusion Raman exaltée de surface (Surface Enhanced Raman Spectroscopy-SERS) ..	23
II. Propriétés physiques des Métaux nobles.....	24
<b>II.1. Propriétés électroniques .....</b>	<b>24</b>
<b>II.2. Propriétés optiques des métaux nobles massifs et confinés et leur relation avec les propriétés électroniques.....</b>	<b>26</b>
II.2.1. Réponse optique des métaux nobles massifs : fonction diélectrique.....	26
II.2.2. Propriétés optiques des métaux nobles confinés.....	29
Bibliographies .....	43
Chapitre II .....	45
Techniques Expérimentales de Synthèse et de Caractérisation de Nanoparticules Métalliques .....	45
I. Synthèse des nanoparticules métalliques assistée par les Micro-ondes .....	47
<b>I.1. Générateur Micro-ondes .....</b>	<b>48</b>
<b>I.2. Four à Micro-ondes .....</b>	<b>50</b>
I.2.1. Interaction des Matériaux avec les Micro-ondes.....	51
I.2.2. Les avantages de la technique Micro-ondes.....	57
II. Techniques de caractérisation des nanoparticules métalliques .....	58



<b>II.1. Spectrophotométrie UV-Visible .....</b>	<b>58</b>
<b>II.2. Caractérisation structurale des nanoparticules métalliques par Microscopie Electronique à Transmission (MET) .....</b>	<b>60</b>
<b>II.3. Diffusion dynamique de la lumière (DLS) .....</b>	<b>62</b>
Chapitre III .....	66
Synthèse rapide de nanoparticules d'argent (Ag) par la méthode polyol assistée par micro-ondes (MW) en présence d'un copolymère latex : rôle du latex et temps d'irradiation MW...	66
I. Partie expérimentale .....	70
II. Résultats et discussions .....	74
<b>II.1. Spectres d'absorption UV-Visible .....</b>	<b>74</b>
<b>II.2. Analyses MET et MEB .....</b>	<b>80</b>
II.2.1. Effets du temps d'irradiation MW sur les nanoparticules d'argent encapsulées dans du copolymère latex .....	80
II.2.2. Rôle du copolymère latex dans la morphologie et la distribution de taille de nanoparticules d'argent .....	82
II.2.3. Effet du temps de chauffage micro-ondes sur la distribution de taille de nanoparticules d'argent.....	85
Bibliographies .....	88
Chapitre IV .....	90
Nanoparticules métalliques d'argent avec résonance plasmonique de surface: synthèse et caractérisations .....	90
I. Partie expérimentale .....	92
<b>I.1. Synthèse par micro-ondes de nanoparticules d'argent dans une matrice de copolymère latex.....</b>	<b>93</b>
<b>I.2. Techniques de caractérisation .....</b>	<b>94</b>
II. Résultats et discussions .....	95
<b>II.1. Analyse des spectres UV-Visible .....</b>	<b>95</b>
<b>II.2. Analyses MET.....</b>	<b>100</b>
II.2.1. Effet de la concentration d'AgNO <sub>3</sub> sur la croissance de nanoparticules d'argent.....	103
II.2.2. Effet de la puissance micro-ondes .....	106
II.2.3. Analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) .....	110
Bibliographies .....	112
Chapitre V .....	113

Méthodologie des plans d'expériences appliquée à la synthèse de nanoparticules d'argent .	113
I. Mesures optiques : spectres d'absorption UV-Visible .....	115
II. Mesure du diamètre moyen des nanoparticules d'argent par la technique de diffusion dynamique de la lumière (Dynamic Light Scattering- DLS) .....	116
III. Analyse structurale par Microscopie Electronique en Transmission (MET) .....	118
Bibliographies .....	121
Conclusion générale et perspectives.....	123

## Liste des figures

<b>Fig. I.1.</b> Schéma récapitulatif illustrant l'interaction de l'argent à l'échelle nanométrique avec des cellules bactériennes [17].	17
<b>Fig. I.2.</b> Images MET montrant l'interaction de nanoparticules d'argent avec les bactéries de <i>Staphylococcus aureus</i> , après (a) 0 min, (b) 15 min, (c) 30 min, et (d) 60 min [19].	18
<b>Fig. I.3.</b> Processus photocatalytique dans le cas d'une particule de semi-conducteur dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) [25,26].	19
<b>Fig. I.4.</b> Schéma illustrant le processus photocatalytique de la décomposition de l'eau par $\text{Ag/TiO}_2$ , basé sur l'effet de la résonance plasmon de surface (SPR) de nanoparticules d'argent [34].	21
<b>Fig. I.5.</b> (a) Image MEB d'une antenne optique fabriquée par lithographie par faisceau d'électrons et le décollage sur un substrat de silice fondue. Le réseau est composé de dix nanoparticules d'argent de 110 nm de diamètre sur un substrat de silice fondue. (b) Images confocales illustrant la distribution du champ le long du réseau schématisé en (a) [38].	22
<b>Fig. I.6.</b> Image en microscope de champ proche optique d'un guide ruban métallique [39].	23
<b>Fig. I.7.</b> Schéma illustrant l'effet SERS d'un film métallique nano poreux [40].	24
<b>Fig. I.8.</b> Schéma représentatif de la structure électronique caractéristique des métaux nobles, les parties colorées représentent les niveaux remplis par les électrons [41].	25
<b>Fig. I.9.</b> Illustration du comportement d'une nanoparticule métallique d'or sous l'action d'un champ électromagnétique incident, qui se manifeste par la diffusion et l'absorption [41].	30
<b>Fig. I.10.</b> Schéma représentatif de l'interaction entre une nanoparticule métallique de rayon $R \ll \lambda$ et un champ électrique extérieur dans le cadre de l'approximation quasi-statique [49].	30
<b>Fig. I.11.</b> Effet de la non uniformité instantanée du champ électrique sur la distribution de charges à la surface d'une particule sphérique de taille comparable à la longueur d'onde de la lumière incidente [55].	33
<b>Fig. I.12.</b> (a) Oscillation des électrons libres de conduction à la surface d'une nanoparticule métallique, due au couplage fort avec la lumière incidente [56]. (b) Schéma représentatif de champs électriques de la lumière excitatrice et ceux créés par les oscillations d'électrons libres à la surface de la nanoparticule [55].	36
<b>Fig. I.13.</b> Section efficace d'absorption $\sigma_{\text{abs}}$ de nanoparticules de cuivre, d'or et d'argent de même volume dans une matrice de silice, calculée selon l'équation (I.13) [58].	37
<b>Fig. I.14.</b> Section efficace d'absorption $\sigma_{\text{abs}}$ de nanoparticules d'or pour différentes matrices hôtes. $nd$ est l'indice de la matrice considérée (la dispersion de $nd$ est négligeable et la matrice est transparente).	39
<b>Fig. I.15.</b> Spectres d'absorption lumineuse de nanoparticules d'or sphériques de différents diamètres [57].	40
<b>Fig. I.16.</b> Clichés MET et spectres UV-visible de nanoparticules d'or de formes et de tailles différentes : nano-sphères (A, A-a), nano-cubes (B, A-b), nano-étoiles (C, B-e), nano-bâtonnets avec des rapports d'aspect de $2.4 \pm 0.3$ ; $3.4 \pm 0.5$ ; $4.6 \pm 0.8$ (D, A-c; E, A-d; F, A-e respectivement) et nano-bipyramides avec des rapports d'aspect de $1.5 \pm 0.3$ ; $2.7 \pm 0.2$ ; $3.9 \pm 0.2$ ; $4.7 \pm 0.2$ (G, B-a; H, B-b; I, B-c; J, B-d respectivement) [59].	41
<b>Fig. I.17.</b> (a) Sphère métallique à deux couches concentriques, de rayons $R_c$ et $R_s$ , de fonctions diélectriques $\epsilon_1$ et $\epsilon_2$ , enrobée par une matrice non-absorbante de fonction diélectrique réelle. (b) Spectres d'extinction pour une nanoparticule d'argent de diamètre $D=2R$ enrobée par une couche de silice d'épaisseur $e$ et placée dans le vide $\epsilon_m=1$ . Les spectres varient en fonction du rapport $e/R$ . Le coefficient $g$ du terme de surface est pris égal à 1 [60].	42
<b>Fig. II.1.</b> Spectre électromagnétique.	47
<b>Fig. II.2.</b> Illustration d'une onde Micro-onde. $\epsilon$ = champ électrique; $H$ = champ magnétique;	48

<b>Fig. II.3.</b> Schéma d'un magnétron. ....	49
<b>Fig. II.4.</b> Principe de fonctionnement d'un magnétron. ....	50
<b>Fig. II.5.</b> Four à Micro-ondes.....	50
<b>Fig. II.6.</b> Comportements de la matière vis à vis d'une onde électromagnétique d'après [4].....	52
<b>Fig. II.7.</b> Influence d'un champ électrique alternatif micro-ondes sur les molécules polaires d'eau [5]. .....	53
<b>Fig. II.8.</b> Illustration de la distribution de la température dans un réacteur durant la préparation de nanoparticules d'argent en milieu aqueux par réduction du complexe diamine d'argent (I) $[Ag(NH_3)_2]^+$ de concentration de 60 mM avec du carboxy méthyl cellulose (CMC) 0.05% w/v : après 4 min de chauffage par micro-ondes ( <b>côté gauche</b> ); et après 4 min de chauffage par bain d'huile ( <b>côté droite</b> ) [10]. ....	57
<b>Fig. II.9.</b> Schéma de principe du spectrophotomètre UV Visible. ....	59
<b>Fig. II.10.</b> Schéma de l'appareil Spectrophotomètre Selecta UV 3100 (4120021). ....	60
<b>Fig. II.11.</b> Schéma d'un Microscope Electronique en Transmission. ....	61
<b>Fig. II.12.</b> Représentation schématique du montage optique d'un système DLS. L'angle de diffusion $\theta$ est l'angle entre le faisceau incident laser sortant de l'échantillon et le détecteur [14].....	62
<b>Fig. II.13.</b> Fluctuations d'intensité pour des grandes et petites particules [18]. ....	64
<b>Fig. II.14.</b> Schéma de l'appareil «Malvern Instrument Ltd ZETA SIZER Nano series ». ....	64
<b>Fig. III.1.</b> Schéma représentatif du dispositif expérimental utilisé pour la préparation de nanocomposites argent-copolymère latex. ....	72
<b>Fig. III.2.</b> Spectres d'absorption UV-Vis de nanoparticules d'argent préparées à une puissance MW de 300 W et une concentration en nitrate d'argent ( $AgNO_3$ ) de 0.048 g/l pour différentes concentrations du latex ( <b>a</b> ) et temps de chauffage MW (la concentration du copolymère latex était fixé à 2.6 g/l) ( <b>b</b> ). .....	75
<b>Fig. III.3.</b> L'absorbance à $\lambda_{SPR}$ de nanoparticules d'argent dans l'éthanol en fonction du temps d'irradiation MW ( <b>b</b> ) et de la concentration du latex ( <b>a</b> ).....	77
<b>Fig. III.4.</b> Position du pic d'absorption SPR de nanoparticules d'argent encapsulées dans du copolymère latex en fonction de la concentration en latex ( <b>a</b> ) et du temps d'irradiation MW ( <b>b</b> ). ....	78
<b>Fig. III.5.</b> Largeur à mi-hauteur (FWHM) de bandes SPR de nanoparticules d'argent en fonction de la concentration du latex ( <b>a</b> ) et du temps d'irradiation MW ( <b>b</b> ). ....	79
<b>Fig. III.6.</b> Images MEB de composites argent-latex préparés à différents temps d'irradiation MW ( <b>a</b> ) 40 s, ( <b>b</b> ) 90 s et ( <b>c</b> ) 120 s. ....	80
<b>Fig. III.7.</b> Spectre d'analyse de rayons X à dispersion d'énergie (EDAX) de nanoparticules d'argent synthétisées à l'aide d'une concentration en latex de 0.52 g/l pendant 50 s du temps d'irradiation MW. .....	81
<b>Fig. III.8.</b> Images MET de nanoparticules d'argent synthétisées à un temps de réaction MW de 50s et leurs histogrammes de distribution de taille pour deux concentrations du latex ( <b>en haut</b> ) 0.52 g/l et ( <b>en bas</b> ) 0.65 g/l (des images MET à haute résolution et des motifs SAED sont également présentés). ....	84
<b>Fig. III.9.</b> Images MET ( <b>a, b, c</b> ) de nanocomposites argent-latex avec les histogrammes de distribution de taille ( <b>d, e, f</b> ) à différents temps d'irradiation MW, respectivement de $t = 40$ s, 90 s et 120 s. ....	86
<b>Fig. IV.1.</b> Spectres expérimentaux d'absorption UV-Visibles de nanoparticules d'argent préparées à différentes concentrations en $AgNO_3$ ( <b>a</b> ) et des puissances micro-ondes ( <b>b</b> ). Le temps de chauffage MW était fixé à 50 s. ....	96
<b>Fig. IV.2. (en haut)</b> Spectres normalisés d'absorption UV-visible de nanoparticules d'argent préparées à différentes concentrations d' $AgNO_3$ (à gauche). La position du pic SPR et la largeur à mi-hauteur (FWHM) en fonction de la concentration d' $AgNO_3$ (à droite). ( <b>en bas</b> ) Spectres normalisés	

d'absorption UV-visibles de nanoparticules d'argent préparées à différentes puissances micro-ondes (à gauche). La position du pic SPR et FWHM en fonction de la puissance micro-ondes (à droite). .....	98
<b>Fig. IV.3.</b> Spectres d'absorption UV-visible de nanoparticules d'argent en solution avec une concentration de 0.02 g/l en AgNO <sub>3</sub> (juste après la synthèse et après stockage pendant 12 mois dans des conditions ambiantes) ; Photo de la solution préparée prise après stockage pendant environ 12 mois. ....	100
<b>Fig. IV.4.</b> Images MET de nanoparticules d'argent synthétisées à différentes concentrations de AgNO <sub>3</sub> ((a) 0.01, (b) 0.03, (c) 0.05 et (d) 0.1 g/l) et les histogrammes de distribution de taille associés. Le diamètre moyen et la déviation standard de nanoparticules d'argent préparées à une concentration en AgNO <sub>3</sub> de 0.03 g/l sont ( $5.76 \pm 0.02$ ) nm.....	102
<b>Fig. IV.5.</b> Images MET de nanoparticules d'argent et les motifs SAED correspondants, synthétisées à des concentrations en AgNO <sub>3</sub> de 0.1 g/l (a) et 0.03 g/l (b). ....	103
<b>Fig. IV.6.</b> Images MET de nanoparticules d'argent préparées à différentes puissances micro-ondes (a) 400 W, (b) 600 W et (c) 800 W, et leurs histogrammes de distribution de taille. La taille moyenne et l'écart-type de nanoparticules d'argent à des puissances MW de 400, 600 et 800 W sont respectivement ( $10.46 \pm 0.46$ ) nm, ( $9.52 \pm 0.1$ ) nm et ( $9.42 \pm 0.04$ ) nm. ....	103
<b>Fig. IV.7.</b> Spectres EDAX de nanoparticules d'argent synthétisées à temps d'irradiation MW de 50s de. ( <b>En haut</b> ) Les concentrations en AgNO <sub>3</sub> et en copolymère latex étaient respectivement de 0.01 et 2.6 g/l et la puissance micro-onde utilisée était de 300 W. ( <b>En bas</b> ) Les concentrations du latex et de AgNO <sub>3</sub> étaient respectivement de 2.6 et 0.048 g/l, la puissance micro-ondes utilisée était de 800 W. ....	108
<b>Fig. IV.8.</b> Image MEB d'un composite Ag-copolymère latex formé à une puissance micro-onde de 600 W pendant une durée de réaction de 50 s (les concentrations du copolymère latex et du nitrate d'argent (AgNO <sub>3</sub> ) étaient respectivement de l'ordre de 2.6 et 0.048 g/l). ....	109
<b>Fig. IV.9.</b> Spectres FTIR du copolymère latex pur et de nanocomposite Ag-copolymère latex avec les paramètres de synthèse MW de 300 W et 50 s, les concentrations en copolymère latex et en AgNO <sub>3</sub> sont respectivement de 2.6 et 0.1 g/l. ....	110
<b>Fig. V.1.</b> Spectres d'absorption UV-Visible de nanoparticules d'argent préparées à partir de différents essais du plan d'expérience (1-15). ....	116
<b>Fig. V.2.</b> Distribution de taille en nombre de nanoparticules d'argent (à droite) et spectres d'absorption UV-Visible (à gauche) pour les deux échantillons S4 et S6.....	118
<b>Fig. V.3.</b> Images MET et les histogrammes de distribution de taille de nanoparticules d'argent préparées selon les conditions expérimentales des deux échantillons 4 et 6. ....	119

# **Introduction générale**

Les nouvelles propriétés des matériaux à l'échelle nanométrique diffèrent significativement de celles à l'échelle macroscopique et sont à l'origine du développement de ce qu'il est convenu d'appeler les « nanosciences », au croisement de la physique, de la chimie, et même de la biologie. Les « nanotechnologies » en constituent la branche la plus appliquée, elles s'intéressent à la conception, la caractérisation, la production et l'application de structures et de dispositifs obtenus par un contrôle de la forme et de la taille à l'échelle nanométrique.

Les particules dont la taille est comprise entre 1 et 100 nm possèdent des propriétés physico-chimiques particulières. Elles sont dans un état intermédiaire entre celui du solide et celui de la molécule. Dans un solide cristallin, les électrons occupent des bandes d'énergie continues. Au contraire, pour des systèmes de dimension atomique, la densité d'états électroniques devient discrète.

Les agrégats métalliques de taille nanométrique, bien inférieure à la longueur d'onde optique, sont connus et exploités depuis des siècles pour leurs propriétés optiques spectaculaires. Ces caractéristiques sont une conséquence du confinement diélectrique dans ces objets dont la taille est bien inférieure à la longueur d'onde de la lumière excitatrice et qui est à l'origine de l'apparition du phénomène très souvent connu de la résonance de plasmon de surface (RPS) qui domine le spectre d'extinction dans le domaine du visible (métaux nobles). Cette oscillation est analogue à celle d'un gaz d'électrons dans un système massif (mode plasmon) mais modifiée par la présence des interfaces. Les métaux nobles ou précieux y compris l'argent (Ag), l'or (Au) et le cuivre (Cu) (moins noble) sont des éléments chimiques métalliques rares possédant une grande résistance face à la corrosion et l'oxydation, d'où l'origine du nom « noble ».

L'intérêt d'étudier ce type de métaux réside principalement dans leurs propriétés physico-chimiques exceptionnelles (électriques, optiques, thermiques, électroniques...etc). Or, ils sont de très bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité et ils ont une température de fusion plus élevée. D'autre part, les matériaux composites à base de polymère et de particules métalliques nanométriques suscitent une attention considérable en raison des propriétés uniques qu'ils présentent lorsque les nanoparticules atteignent des tailles donnant lieu au phénomène du confinement quantique. Il en résulte des modifications notables de toutes les propriétés physico-chimiques de ces matériaux (optiques, thermiques, catalytiques...etc). Ces propriétés dépendent fortement de la taille et la forme des nanoparticules préparées. Donc, il serait très utile de contrôler ces deux paramètres dans le procédé de synthèse selon les applications envisagées, tel que la photocatalyse (effets plasmoniques dans des réactions photocatalytiques) et en biologie pour des activités antibactériennes.

Dans un premier temps, notre travail s'est focalisé essentiellement sur la synthèse par chauffage micro-ondes de nanoparticules d'argent (Ag) encapsulées dans une matrice polymère à base de latex. La caractérisation de leurs propriétés physiques (optiques, morphologiques, vibrationnelles...) était réalisée par diverses méthodes instrumentales telles que l'absorption UV-Vis, le microscope électronique à transmission à haute résolution (HRTEM), et la technique de diffusion dynamique de la lumière (DLS).

La synthèse des nanoparticules d'argent (Ag) est réalisée par chauffage micro-ondes (MW), qui est un procédé rapide et simple à mettre en œuvre, largement utilisé dans divers domaines de la chimie. Si les paramètres de synthèse sont optimisés, la méthode permet d'obtenir le matériau dans un temps limité et avec les bonnes caractéristiques. C'est donc cette méthodologie qu'on a utilisé pour la synthèse des nanoparticules métalliques d'argent (Ag) par réduction assistée par un four à micro-ondes (**Mars 5 « Système de la société CEM »**).

Le sel de nitrate d'argent (**AgNO<sub>3</sub>**) est le précurseur métallique utilisé, largement exploité dans de nombreux travaux de recherches similaires et qui donne des résultats satisfaisants. Il est relativement peu coûteux et sa stabilité à l'air permet de faire des synthèses en atmosphère non contrôlé (pression atmosphérique) et à une température proche de l'ambiante. Comme solvant, nous avons adopté l'**éthanol (EtOH)** alors que la matrice polymère hôte est à base de **LATEX**, issue d'une émulsion aqueuse d'un copolymère à base d'acétate de vinyle et de versatate de vinyle, qui agit en tant que réducteur des ions d'argent Ag<sup>+</sup> en atomes d'argent Ag<sup>0</sup>, ainsi qu'un stabilisateur via le recouvrement de la surface des nanoparticules formées pour empêcher leurs agglomérations (stabilisation stérique).

Les objectifs de ce projet de thèse visent à maîtriser la synthèse de nanoparticules de métaux nobles (Ag, Au, Cu) en matrice de copolymère latex en vue d'obtenir des particules de tailles et de formes bien contrôlées et avec une bonne cristallinité pour des applications photoniques, photocatalytiques et même antibactériennes en relation avec les excitations plasmoniques de surface (résonance de plasmon de surface localisés-LSPR).

Ce manuscrit de thèse est organisé en cinq chapitres dont les teneurs sont résumées ci-dessous.

**Chapitre I :** une étude bibliographique est menée sur les propriétés électroniques et optiques des nanoparticules de métaux nobles, ainsi que les différentes applications potentielles de ces nanostructures métalliques, liées essentiellement à leurs effets plasmoniques de surface.



**Chapitre II :** présentation détaillée du procédé de synthèse par chauffage à l'aide de rayonnement MW, ainsi que les diverses techniques instrumentales utilisées pour la caractérisation de suspensions de nanoparticules métalliques.

**Chapitres III et IV :** les travaux de recherche réalisés et les résultats marquants sont bien discutés en fonction de différents paramètres expérimentaux intervenants dans la synthèse et les conclusions marquantes mises en relief afin de résumer l'originalité et l'intérêt du travail effectué.

**Chapitre V :** application de la méthode des plans d'expériences à la synthèse de nanoparticules métalliques d'argent par chauffage par irradiation micro ondes.

# **Chapitre I**

---

## **Analyse bibliographique et Etat de l'art des Métaux Nobles Nanostructurés : Propriétés et Applications**

## **Introduction**

Les métaux nobles tels que l'argent (Ag), l'or (Au) et le cuivre (Cu) (moins noble) sont des éléments chimiques métalliques ayant une forte résistance à la corrosion et à l'oxydation, d'où l'origine du nom « noble ». Ils sont de très bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité et ils ont une température de fusion plus élevée que des métaux usuels justifiant l'intérêt à s'intéresser à ce type de matériaux pour réaliser des nanostructures.

Les nanoparticules de métaux nobles présentent de nouvelles propriétés physicochimiques uniques et exceptionnelles (électroniques, optiques, thermiques, électriques, catalytiques...etc) qui diffèrent considérablement de celles des métaux massifs en raison du confinement quantique et la grande énergie de surface. Ces propriétés dépendent fortement de la taille et de la forme des nanoparticules. Donc, il s'avère crucial de contrôler ces deux paramètres dans le procédé de synthèse.

Ainsi, dans les deux dernières décennies, les nanoparticules de métaux nobles ont suscité un grand intérêt en raison de leurs applications technologiques potentielles notamment dans le domaine des nanosciences. En effet, elles peuvent être utilisées en tant que matériaux pour la catalyse [1], filtres optiques [2], dispositifs plasmoniques [3], capteurs [4], imagerie biologique [5], coloration des verres induit par le phénomène de résonance de plasmons de surface localisées (LSPR) [6,7], revêtement antibactérien [8], photocatalyse [9], diffusion Raman exaltée de surface (SERS) [10]...etc.

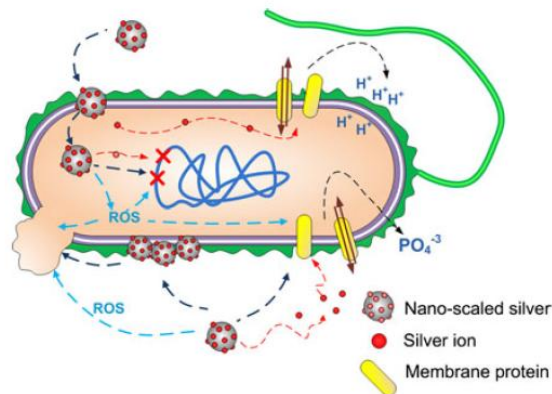
Ce premier chapitre fait une synthèse bibliographique généralisée sur les métaux nobles. Les propriétés physiques spécifiques résultantes de la réduction de la taille de ces métaux à l'échelle nanométrique sont décrites et notamment les propriétés optiques et électroniques. Les applications technologiques potentielles sont soulignées et notamment celles basées essentiellement sur l'effet plasmonique de surface de ces nanostructures métalliques ; à savoir, la photocatalyse, effet antibactérien, nanophotonique...etc.

## **I. Applications des nanoparticules de métaux nobles**

### **I.1. Activité antibactérienne**

Les nanoparticules de métaux nobles, en particulier celles de l'argent sont largement utilisées en tant qu'agents antibactériens [11]. Le et al. [12,13], Shrivastava et al. [14] ont étudié l'activité antibactérienne de nanoparticules d'argent contre les bactéries d'*Escherichia coli* et de *Staphylococcus aureus*.

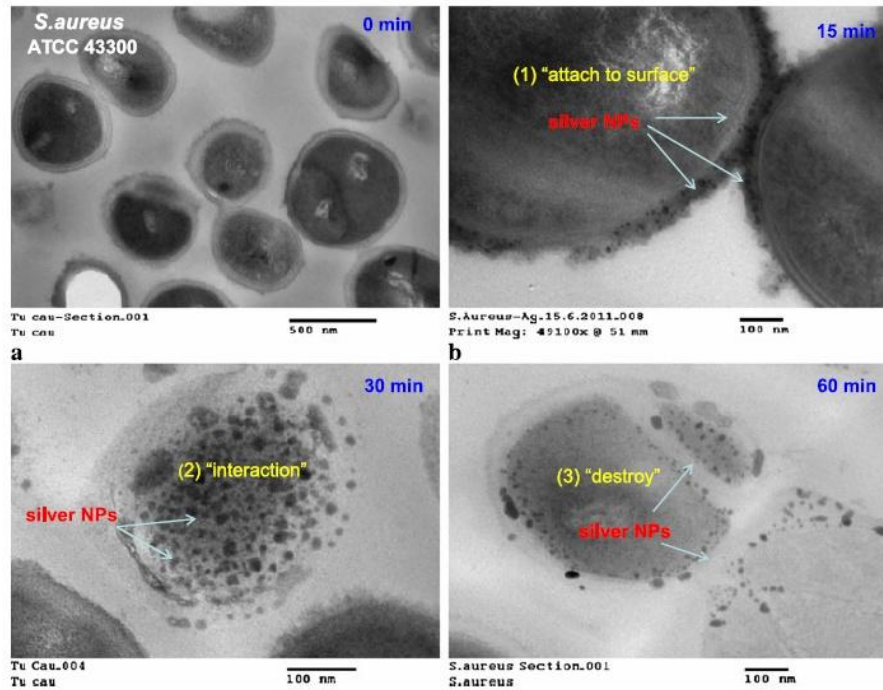
L'argent en solution aqueuse libère des ions d'argent, qui sont biologiquement très actifs. Or, ces cations d'argent interagissent fortement avec la membrane des cellules bactériennes, ce qui entraîne évidemment l'augmentation de la perméabilité de la membrane des bactéries. Par conséquent, la désintégration de la membrane a eu lieu, provoquant ainsi la mort de la cellule. Cet effet bactéricide des nanoparticules d'argent dépend principalement de la taille des particules. Or, les nanoparticules d'argent de petite taille donneraient un effet plus bactéricide que celles de plus grande taille [15]. Autrement dit, avec la diminution de la taille de nanoparticules, il existe un grand nombre d'atomes sur la surface, disponibles pour interagir fortement avec les bactéries ou de libérer une quantité élevée d'ions d'argent. En effet, les nanoparticules de taille inférieure à 10 nm ont une interaction directe avec les bactéries produisant ainsi des effets électroniques, qui améliorent davantage la réactivité des nanoparticules [16].



**Fig. I.1.** Schéma récapitulatif illustrant l'interaction de l'argent à l'échelle nanométrique avec des cellules bactériennes [17].

Les différentes interactions entre les nanoparticules d'argent et les cellules bactériennes sont illustrées sur la Fig. I.1.

L'accumulation et l'adhésion des nanoparticules d'argent à la surface de la membrane de la cellule bactérienne permettent davantage de perturber la perméabilité et la respiration de la cellule [18]. Cet effet anti-bactéricide des nanoparticules d'argent peut être généralement présenté comme suit : les nanoparticules pénètrent à l'intérieur de la cellule et libèrent des ions d'argent, produisant ainsi des ROS (Reactive Oxygen Species) par des réactions redox avec de l'oxygène. Les ROS générés peuvent affecter l'ADN, la membrane cellulaire et également les protéines de la membrane, tandis que les ions d'argent libérés interagissent avec les protéines de la membrane et également l'ADN affectant leur bon fonctionnement. Or, ils s'accumulent dans la membrane cellulaire, affectant davantage sa perméabilité.



**Fig. I.2.** Images MET montrant l'interaction de nanoparticules d'argent avec les bactéries de *Staphylococcus aureus*, après (a) 0 min, (b) 15 min, (c) 30 min, et (d) 60 min [19].

La Fig. I.2 montre des images MET contenant des cellules de *Staphylococcus aureus* avec la présence de nanoparticules d'argent dans le milieu.

Comme on peut clairement voir à partir de ces images, les nanoparticules d'argent sont trouvées à la fois autour de la membrane ainsi qu'à l'intérieur des cellules *S. aureus*. En premier temps, les nanoparticules d'argent de diamètres suffisamment petits s'attachent à la surface de la membrane cellulaire, perturbant son bon fonctionnement, y compris la perméabilité et la respiration. Ensuite, elles pénètrent de plus en plus la membrane pour être distribuées à l'intérieur des bactéries et peuvent alors interagir avec l'ADN. Ce dernier va perdre donc sa capacité à se reproduire. Le cytoplasme est détruit, ce qui peut induire d'avantage la mort de la cellule.

## **I.2. L'effet plasmonique pour renforcer l'efficacité des cellules photovoltaïques**

Le problème majeur qui s'oppose essentiellement dans l'amélioration de l'efficacité des dispositifs photovoltaïques est que des grandes épaisseurs sont nécessaires pour absorber fortement la lumière incidente. Cependant, ces grandes épaisseurs augmentent la probabilité de recombinaison électron-trou, entraînant ainsi des pertes d'énergie, ce qui nécessite par

conséquence une grande quantité du matériau, et donc des coûts de production plus importants.

L'inclusion de nanoparticules métalliques dans des couches diélectriques semi-conductrices ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,...) améliore l'efficacité d'absorption des cellules photovoltaïques.

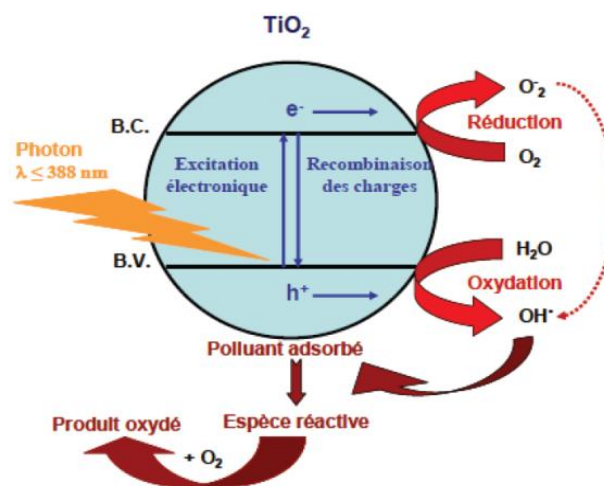
La lumière solaire excite des plasmons et augmente le champ électromagnétique qui est alors confiné au sein de la cellule, en raison de la concentration et l'amplification locale du champ électrique de la lumière au voisinage de la nanoparticule, ce qui permet davantage d'augmenter son taux de conversion.

L'augmentation de l'absorption des cellules photovoltaïques dans la partie infrarouge du spectre solaire grâce aux effets plasmoniques permet de réduire l'épaisseur des couches diélectriques utilisées et donc une réduction de leurs coûts de production.

### I.3. Photocatalyse

Le terme photocatalyse est généralement défini comme étant une modification de la vitesse d'une réaction chimique sous l'action de la lumière en présence d'une substance photoactive (photocatalyseur) [20-22].

La photocatalyse s'applique principalement dans divers domaines de l'environnement, y compris la purification et le traitement de l'air et de l'eau, l'élimination des odeurs, la stérilisation, le traitement antibactérien et les surfaces auto-nettoyantes [23,24].



**Fig. I.3.** Processus photocatalytique dans le cas d'une particule de semi-conducteur dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) [25,26].

Le principe de la photocatalyse dans le cas d'une particule de dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) est illustré par la Fig. I.3 [25,26]. Lors de l'excitation du photocatalyseur ( $\text{TiO}_2$ ) par la lumière ultraviolette, un électron va se déplacer de la bande de valence (B.V.) vers la bande de

conduction (B.C.), si l'énergie  $h\nu$  du photon absorbé au moins égale ou supérieure à l'énergie de la bande interdite  $E_g$  (appelée aussi énergie de gap) entre ces deux bandes, ce qui contribue évidemment à la création d'un site d'oxydation (un trou positif  $h^+$ ) dans la bande de valence et un site de réduction (un électron  $e^-$ ) dans la bande de conduction. Des paires électrons-trous sont alors créés sur la surface du photocatalyseur. Tant que la durée de vie de paires électron-trou est très courte, les électrons et les trous photogénérés peuvent se recombiner surtout dans le cas de l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, dissipant ainsi l'énergie dans le matériau sous forme de chaleur. Cette réaction est très rapide, elle est de l'ordre de la picoseconde [27]. En effet, il a été montré que la probabilité de recombinaison est d'environ 99.9% [28], ce qui explique l'importance de l'eau et de l'oxygène dans le processus photocatalytique [29].

Durant la réaction de photo-oxydation, les trous photogénérés  $h^+$  dans la bande de valence peuvent également réagir avec des donneurs d'électrons adsorbés à la surface catalytique du semi-conducteur, tels que l'eau ( $H_2O$ ), les ions hydroxyles (anions  $OH^-$ ) et les produits organiques R, conduisant à la formation de radicaux hydroxyles  $OH^\bullet$  et  $R^\bullet$  [30] qui sont des entités oxydantes très puissantes pouvant dégrader les molécules organiques.

Dans la réaction de photo-réduction, les électrons photo-excités réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que les molécules de dioxygène ( $O_2$ ) adsorbées à la surface pour former alors des radicaux anions superoxydes d'oxygène électroniquement actifs ( $O_2^{\bullet-}$ ) [31].

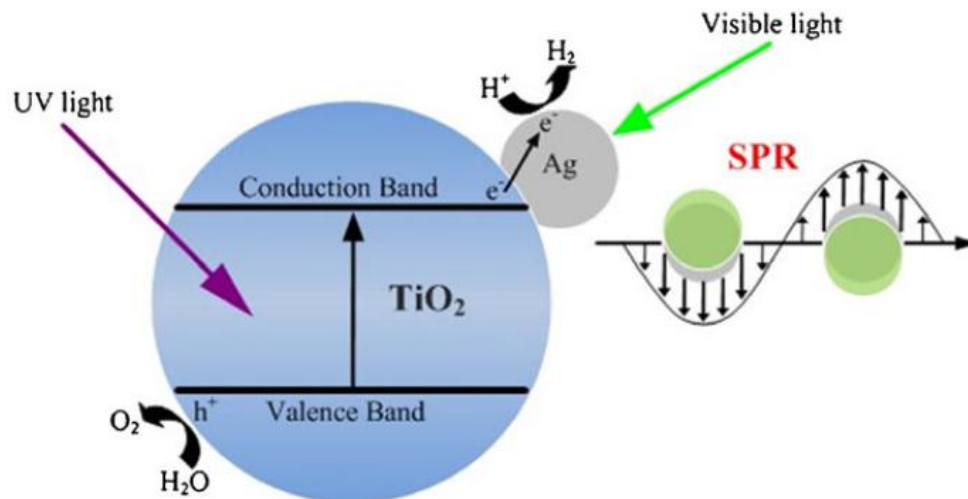
Cette réaction est très importante car c'est elle qui limite la recombinaison des charges.

Les deux produits résultants à partir de ces deux réactions précédentes sont des espèces très réactives, responsables de la dégradation, de l'oxydation et de la minéralisation des polluants organiques adsorbés qui vont décomposer ensuite en  $CO_2$  et  $H_2O$  sur la surface du photocatalyseur.

Deux facteurs majeurs qui réduisent l'activité photocatalytique de dioxyde de titane ( $TiO_2$ ) :

(i) la lumière solaire contient moins de 5% de la lumière UV, tandis que la lumière visible (400-800 nm) représente la majorité (environ 43%) et à cause de la bande interdite du dioxyde de titane ( $TiO_2$ ) forme anatase qui est relativement large, de l'ordre de 3.23 eV (384 nm), elle limite son absorption seulement à la lumière ultraviolette et ne peut pas absorber efficacement la lumière solaire [32,33].

(ii) la faible mobilité des porteurs de charge vers la surface du photocatalyseur, résulte d'une forte recombinaison de la plupart de paires électron/trou photogénérés.



**Fig. I.4.** Schéma illustrant le processus photocatalytique de la décomposition de l'eau par Ag/TiO<sub>2</sub>, basé sur l'effet de la résonance plasmon de surface (SPR) de nanoparticules d'argent [34].

L'incorporation de nanoparticules de métaux nobles à la surface d'un matériau semi conducteur (dioxyde de titane TiO<sub>2</sub>) peut renforcer efficacement son activité photocatalytique sous la lumière UV via l'augmentation du champ électromagnétique autour de la particule semiconductrice due à l'effet SPR de ces nanostructures métalliques. Or, les électrons excités peuvent être transférés de la bande de conduction du TiO<sub>2</sub> vers la nanoparticule d'argent, ce qui conduit évidemment à une diminution de la densité des électrons dans le semiconducteur. (Fig. I.4). Ceci peut être probablement expliqué par le fait que ces nanoparticules ont une absorption forte dans le domaine du visible traduit par la résonance plasmonique de surface (SPR) [35-37]. De plus, leur effet sur l'activité photocatalytique du TiO<sub>2</sub> résulte dans son capacité à piéger rapidement les électrons photogénérés de la bande de conduction, libérant ainsi les trous pour les processus de photo-oxydation. Ce processus réduit davantage la recombinaison de paires électron-trou à la surface du semi-conducteur pendant l'irradiation. De plus, l'effet de la résonance de plasmon de surface (SPR) induit par la lumière visible dans les nanoparticules peut amplifier l'énergie de ces électrons piégés absorbée par TiO<sub>2</sub> résultant ainsi de l'amélioration de son activité photocatalytique.

#### **I.4. Nanophotonique**

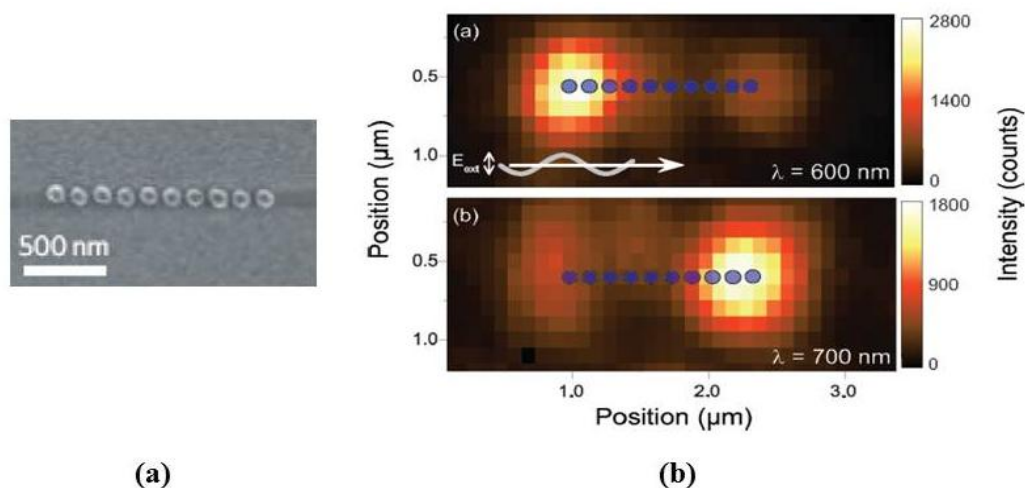
Grâce aux effets plasmoniques au sein de nanoparticules de métaux nobles, dus à une forte interaction de la lumière avec les électrons libres situés à la surface de ces nanostructures métalliques (résonance de plasmons de surface localisés), le champ électromagnétique est très fortement exalté au voisinage de ces particules. Donc, il est possible de confiner très



efficacement de l'énergie électromagnétique à l'intérieur des nano-objets métalliques sous la limite de diffraction de la lumière  $(\lambda_0/2n)^3$ , avec  $n = \sqrt{\epsilon}$  l'indice de réfraction du milieu environnant. Les propriétés optiques du milieu composite dans lequel sont dispersées ces nanoparticules sont donc modifiées. Ces propriétés spécifiques ont des applications potentielles dans le domaine de la nanophotonique (SERS, optique non linéaire...etc).

#### I.4.1. Antennes optiques

Les antennes optiques sont des dispositifs plasmoniques, de taille plus petite que la longueur d'onde de la lumière excitatrice. Elles sont formées souvent par l'assemblage d'une ou plusieurs nanoparticules métalliques et elles permettent une forte localisation, confinement, et même exaltation de l'énergie électromagnétique qui se couple avec les plasmons de surface existant sur la surface de ces structures métalliques nanométriques.

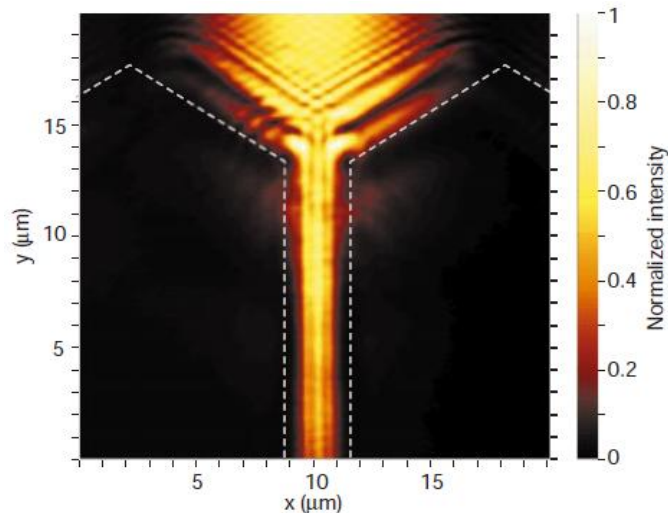


**Fig. I.5.** (a) Image MEB d'une antenne optique fabriquée par lithographie par faisceau d'électrons et le décollage sur un substrat de silice fondue. Le réseau est composé de dix nanoparticules d'argent de 110 nm de diamètre sur un substrat de silice fondue. (b) Images confocales illustrant la distribution du champ le long du réseau schématisé en (a) [38].

La Fig. I.5 représente une antenne optique constituée d'un assemblage de nanoparticules d'argent et sa réponse optique, sous excitation à une longueur d'onde de 600 et 700 nm. La localisation et l'amélioration du champ propagé le long de la chaîne de nanoparticules d'argent dépend fortement de la longueur d'onde de la lumière incidente. En effet, à une longueur d'onde  $\lambda=600$  nm, la localisation se produit à gauche du réseau. Pour  $\lambda=700$  nm, la localisation passe au côté droit du réseau.

### **I.4.2. Guides d'ondes plasmoniques**

Les guides plasmoniques sont définis comme étant des guides d'onde métalliques, capables à la fois de guider et de confiner les plasmons de surface. La Fig. I.6 montre clairement la propagation d'un plasmon de surface sur un guide ruban métallique avec une section rectangulaire.



**Fig. I.6.** Image en microscope de champ proche optique d'un guide ruban métallique [39].

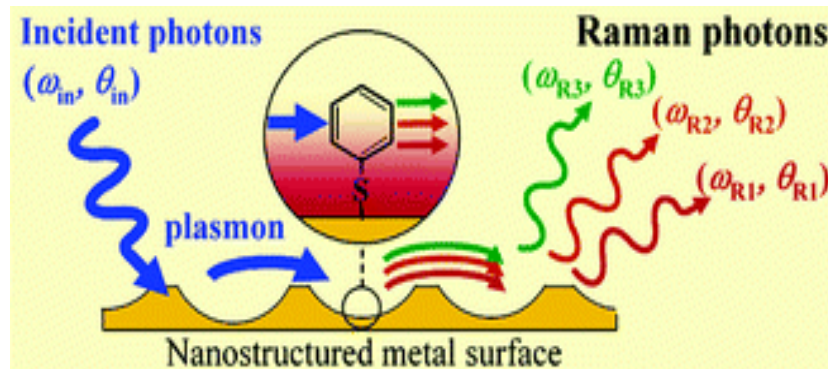
### **I.4.3. Diffusion Raman exaltée de surface (Surface Enhanced Raman Spectroscopy-SERS)**

L'une des applications les plus importantes de la plasmonique est la diffusion Raman exaltée de surface (SERS). La spectroscopie Raman est couramment utilisée pour analyser une large gamme de matériaux (gaz, liquides et solides), y compris des matériaux très complexes tels que des systèmes biologiques. Cependant, les intensités de diffusion inélastiques de la lumière extrêmement faibles limitent les applications de cette technique. Et donc l'effet SERS a été utilisé pour exalter la diffusion inélastique de la lumière en présence de nanostructures métalliques.

Le mécanisme de l'exaltation électromagnétique SERS peut être décrit de la manière suivante:

La lumière incidente excite des plasmons de surface existants sur la surface d'une structure métallique. Ces plasmons de surface génèrent à leur tour des ondes électromagnétiques de la même fréquence que celle de la lumière incidente et elles sont confinées et exaltées à la surface de la structure. Le champ électromagnétique amplifié excite des modes de vibration Raman sur des molécules adsorbées à la surface. Le champ Raman diffusé peut générer à nouveau des plasmons de surface dans la structure. Ces plasmons de surface ont la fréquence

du champ Raman qui est différente de celle des plasmons de surface initiaux et ils sont transformés en ondes radiatives représentant ainsi le signal Raman exalté.



**Fig. I.7.** Schéma illustrant l'effet SERS d'un film métallique nano poreux [40].

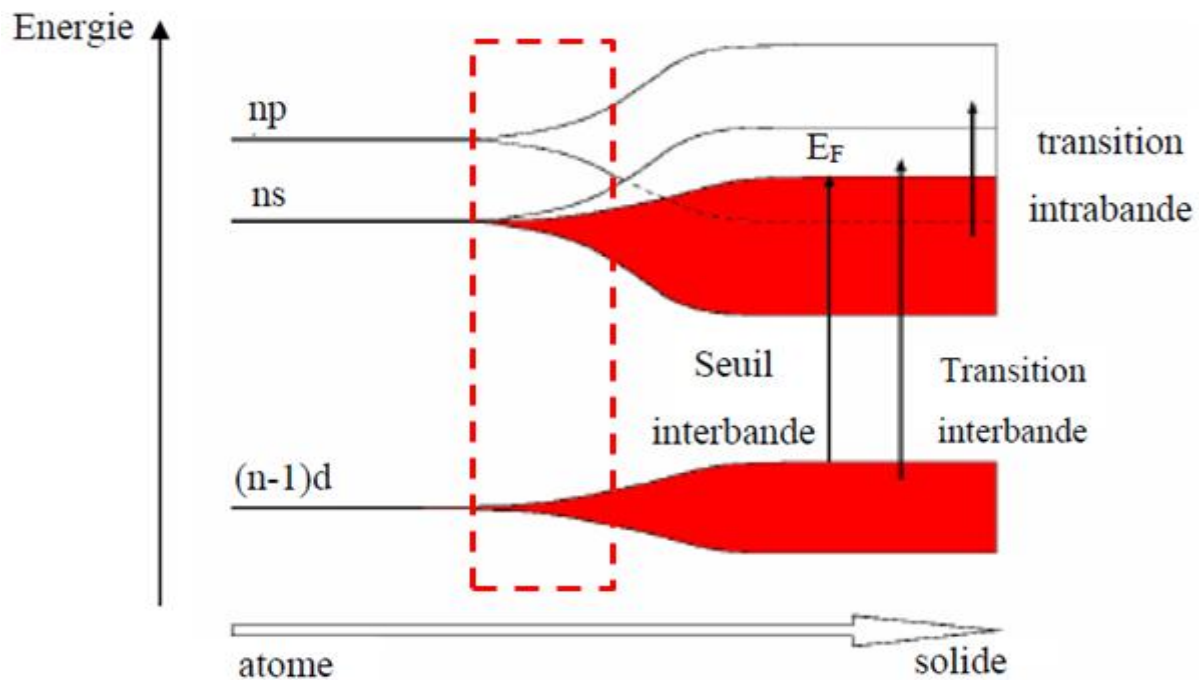
Un exemple d'un film métallique plat nanostructuré par un réseau de nano-pores est représenté dans la Fig. I.7. Les pores supportent des résonances de plasmons de surface localisés. Sous excitation lumineuse, le plasmon est diffusé par la molécule dans un plasmon de plus faible fréquence, qui est ensuite diffusé dans un photon.

L'effet SERS permet de détecter la trace de molécules, de micro-organismes ou de cellules vivantes adsorbées à la surface d'une nanoparticule métallique irradiée à une longueur d'onde correspondante à celle de plasmons. La détection de molécules individuelles adjacentes aux nanoparticules plasmoniques est bien évidemment possible grâce à la localisation intense du champ électromagnétique à proximité de ces nanostructures métalliques.

## II. Propriétés physiques des Métaux nobles

### II.1. Propriétés électroniques

Les métaux nobles massifs (or-Au, argent-Ag, cuivre-Cu) sont constitués d'atomes organisés de telle sorte qu'ils forment un réseau cristallin de type cubique à face centrée (cfc). Ils possèdent la même structure électronique et en particulier, leurs orbitales (n-1)d sont complètement remplies et ils possèdent un seul électron dans l'orbitale ns. Ces électrons sont bien délocalisés dans le réseau cristallin occupant les bandes de conduction dans le matériau massif.



**Fig. I.8.** Schéma représentatif de la structure électronique caractéristique des métaux nobles, les parties coloriées représentent les niveaux remplis par les électrons [41].

Lorsqu'on passe de l'atome au métal massif (solide), les niveaux discrets d'énergie évoluent en bandes continues d'énergie. La dernière bande remplie  $(n-1)d^{10}$  de l'atome devient la bande de valence et les bandes  $ns^1$  et  $np^0$  s'hybrident pour devenir la bande de conduction  $ns-p^1$  du solide moitié pleine par les électrons délocalisés. La bande de valence est assez proche de la bande « sp » de conduction. En raison du principe d'exclusion de Pauli, un électron de la bande de valence ne peut être promu que vers la bande de conduction. Par conséquent, il existe un seuil d'énergie pour les transitions interbandes  $\hbar\omega_{ib}$  qui est défini comme étant l'énergie minimale nécessaire pour exciter un électron du haut de la bande d (électrons de cœur peu profonds) vers le premier niveau au-dessus du niveau de Fermi dans la bande de conduction d'énergie  $E_F$  (c'est l'énergie maximale des états occupés par les électrons à température nulle). En effet, si l'énergie du photon incident est supérieure au seuil interbande  $\hbar\omega_{ib}$ , un électron dans un état occupé de la bande de valence d va aller occuper un état vide de la bande de conduction sp. Ces transitions sont appelées transitions interbandes, contrairement aux transitions intrabandes, qui ont lieu lorsque l'énergie du photon incident est inférieure au seuil interbande  $\hbar\omega_{ib}$ . Alors, un électron libre dans un état occupé de la bande de conduction sp va passer à un état vide d'énergie plus élevée de cette même bande. Ces deux types de transitions peuvent correspondre à des énergies de photons appartenant aux domaines de l'infrarouge, du visible ou du proche UV.

Les nanoparticules sont des systèmes intermédiaires entre l'atome et le solide massif (partie encadrée en rouge dans la Fig. I.8) et donc la largeur des bandes de valence et de conduction varie en fonction de la taille des particules. Cela a une répercussion directe sur le spectre d'émission dans le domaine d'UV-Visible qui peut être due soit à des transitions interbandes ou bien à des transitions intrabandes. Et donc les propriétés physiques des particules à cette échelle nanométrique deviennent très importantes et elles dépendent fortement de la taille et la forme, d'où l'intérêt de réaliser des nanostructures à propriétés contrôlées par la taille et la forme.

## **II.2. Propriétés optiques des métaux nobles massifs et confinés et leur relation avec les propriétés électroniques**

### **II.2.1. Réponse optique des métaux nobles massifs : fonction diélectrique**

Les métaux nobles peuvent être décrits assez convenablement par le modèle des électrons libres quant à leur structure électronique. Cette approche consiste à traiter les électrons de valence du métal comme un gaz d'électrons libres, ignorant le réseau métallique en première approximation. Un gaz dense de particules chargées (ions et électrons) est appelé un plasma et on parle alors d'un plasma d'électrons libres à l'intérieur d'un métal. C'est le modèle de Drude qui va nous permettre simplement de calculer la contribution des électrons libres.

Dans les métaux, nous distinguons deux types d'interactions entre la lumière et la matière, associées à deux types de transitions électroniques qui contribuent aux propriétés optiques et sont généralement à l'origine de deux termes distincts dans la fonction diélectrique (Fig. I.8) : l'un d'eux, dit interbande, concerne les transitions électroniques des électrons liés induites par l'absorption d'un photon entre deux bandes distinctes, généralement la bande de valence et de conduction. L'autre, dit intrabande, concerne les transitions électroniques des électrons libres de conduction qui ont lieu au sein de la bande de conduction et leur comportement était bien décrit par le modèle de Drude.

### **Contribution intrabande à la fonction diélectrique : modèle de Drude**

Le modèle de Drude des électrons libres [42-47] proposé par Paul Drude en 1908, est une description du gaz d'électrons libres à partir de la théorie cinétique des gaz. Ce modèle marche remarquablement bien pour les métaux massifs dont les électrons de conduction peuvent être décrits par un modèle d'électrons quasi-libres.

Le modèle de Drude suppose que les électrons du métal subissent des collisions aléatoires avec d'autres particules (telles que les ions du réseau, autres électrons, phonons, défauts,

impuretés... etc). [48], avec une fréquence de collision caractéristique  $\gamma = 1/\tau$ , où  $\tau$  est le temps de relaxation du gaz d'électrons libres (le temps moyen entre deux collisions successives pour un électron). Ces collisions sont instantanées et accompagnées d'un changement brutal des vitesses. A température ambiante, le temps de relaxation  $\tau$  est typiquement de l'ordre de  $10^{-14}$  s, correspondant à  $\gamma = 100$  THz.

Un électron libre (de charge électrique  $-e$ ) dans un cristal, de masse effective  $m_{eff}$ , subissant un champ électrique extérieur  $E(t) = E_0 e^{-i\omega t}$  est alors soumis à l'équation du mouvement suivante : (principe fondamental de la dynamique)

$$m_{eff} \frac{\partial^2 r}{\partial t^2} + m_{eff} \gamma \frac{\partial r}{\partial t} = -eE(t) \quad (\text{I.1})$$

$\gamma$  caractérise l'amortissement du mouvement collectif des électrons de conduction, exprimé par  $\gamma = \frac{1}{\tau}$  tel que  $\tau = \frac{l}{v_F}$

$l$  est le libre parcours moyen de l'électron dans le métal et  $v_F$  est la vitesse de Fermi.

$\vec{r}$  est le déplacement de l'électron autour d'une position moyenne. Une solution oscillante de cette équation est:

$$\vec{r} = \frac{e\vec{E}(t)}{m_{eff} \omega(\omega + i\gamma)} \quad (\text{I.2})$$

Le déplacement des électrons de Drude induit un moment dipolaire  $\vec{p} = -e \vec{r}$  et la polarisation du gaz d'électrons est définie comme le moment dipolaire par unité de volume, s'écrit donc :

$$P(\omega) = \epsilon_0 \chi(\omega) E = -N e r = \frac{-\epsilon_0 \omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} E \quad (\text{I.3})$$

Où  $\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{m_{eff} \epsilon_0}}$  est la fréquence d'oscillation des électrons libres dans un plasma (fréquence de plasmon de volume ou pulsation de Drude du solide massif) avec  $N$  est le nombre d'électrons libres de conduction par unité de volume, de charge élémentaire  $e$ , de masse effective  $m_{eff}$  et  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide.

L'énergie associée à la fréquence plasma est le produit  $\hbar\omega_p$  qui est égale à 9.01 eV dans le cas de l'or et 8.98 eV pour l'argent.

Cette polarisation nous permet de définir la constante diélectrique relative  $\varepsilon^{Drude}(\omega)$ , appelée aussi fonction diélectrique du gaz d'électrons libres :

$$\varepsilon^{Drude}(\omega) = 1 + \chi(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} = \varepsilon_1^{Drude(\omega)} + i \varepsilon_2^{Drude(\omega)} \quad (\text{I.4})$$

Les parties réelle et imaginaire de cette fonction diélectrique complexe  $\varepsilon^{Drude}(\omega)$  sont données par :

$$\begin{cases} \varepsilon_1^D(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \\ \varepsilon_2^D(\omega) = \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \end{cases} \quad (\text{I.5})$$

Le terme  $\gamma$  représente la fréquence des collisions inélastiques des électrons libres à l'intérieur du métal massif avec d'autres électrons, phonons, défauts, impuretés.

Pour une fréquence optique sous le seuil des transitions interbandes, mais grande devant le taux de collision (aussi appelé coefficient d'amortissement)  $\gamma$  ( $\omega \gg \gamma$ ), ces expressions se simplifient alors sous la forme suivante :

$$\begin{cases} \varepsilon_1^D(\omega) \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \\ \varepsilon_2^D(\omega) \approx \frac{\omega_p^2}{\omega^3} \gamma \end{cases} \quad \varepsilon^D(\omega) \approx \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}\right) + i \gamma \frac{\omega_p^2}{\omega^3} \quad (\text{I.6})$$

### **Absorption interbande: contribution des électrons d à la fonction diélectrique**

Les propriétés optiques des métaux nobles massifs ne peut être complètement décrites que par le modèle de Drude qui s'intéresse uniquement à l'étude des électrons libres de la bande de conduction, il ne prend pas en compte les électrons de cœur, c'est-à-dire ceux des bandes électroniques pleines, d'énergie inférieure à celle de la bande de conduction.

Pour bien prendre en considération la contribution des électrons de la bande de valence d dans la réponse optique des métaux nobles (Fig. I.8), on doit ajouter un terme à la fonction diélectrique telle qu'elle avait été calculée à partir du modèle de Drude (équation I.6). La fonction diélectrique pourra désormais s'écrire de la façon suivante:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \chi^D(\omega) + \chi^{IB}(\omega)$$

$$\varepsilon^D(\omega) = 1 + \chi^D(\omega) \text{ et } \varepsilon^{IB}(\omega) = 1 + \chi^{IB}(\omega)$$

Où  $\chi$  est la susceptibilité diélectrique du métal.

Alors  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon^D(\omega) + \varepsilon^{IB}(\omega) - 1$  tel que  $\varepsilon^D$  et  $\varepsilon^{IB}$  sont complexes

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon^{IB}(\omega) - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega+i\gamma)} \quad (\text{I.7})$$

Le premier terme  $\varepsilon^D$  représente la composante intrabande de la constante diélectrique. Il est relié aux transitions optiques d'un électron libre de la bande de conduction vers un niveau d'énergie plus élevée de cette même bande. Ce terme est bien décrit précédemment par le modèle de Drude, d'où l'indice « D ».

Le second terme  $\varepsilon^{IB}$  correspond à la composante interbande de la constante diélectrique, liée essentiellement aux transitions optiques entre la bande de valence (bande d) et la bande sp de conduction (créée à partir de l'hybridation des bandes s et p).

Généralement, la couleur des métaux nobles massifs provient essentiellement des absorptions interbandes qui augmentent pour des longueurs d'ondes inférieures au seuil de ce type de transitions électroniques. En effet, dans le cas de l'or massif, l'énergie de seuil interbande se situant dans le domaine du visible à environ 517 nm ( $\hbar\omega_{ib} = 2.4$  eV) et elle est située dans l'ultraviolet pour l'argent à une longueur d'onde de 318 nm ( $\hbar\omega_{ib} = 3.9$  eV). Donc, les longueurs d'ondes inférieures à ce seuil pour ces deux métaux vont être plus fortement absorbées ce qui explique bien évidemment la couleur dorée de l'or et la couleur grise de l'argent massif.

### **II.2.2. Propriétés optiques des métaux nobles confinés**

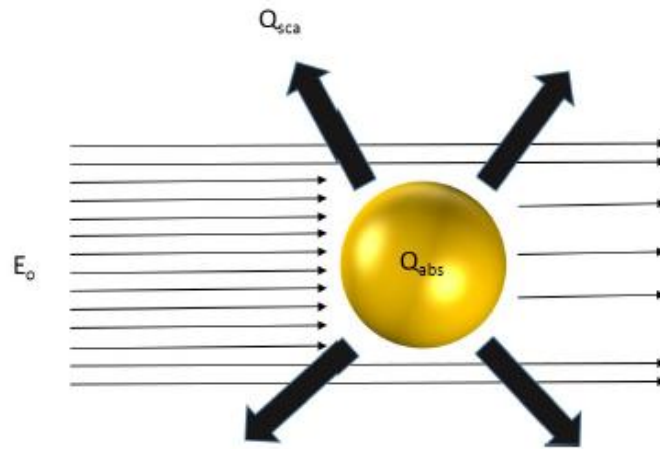
La réduction de la taille d'un métal à l'échelle nanométrique conduit à de fortes modifications de sa réponse optique par rapport à celle du milieu massif à cause du confinement diélectrique. Cependant, le confinement électronique tridimensionnel dans les nanostructures métalliques conduit à des états électroniques discrets et donc à des propriétés optiques spécifiques.

#### **Diffusion de la lumière par des petites particules**

Lorsqu'une particule est irradiée par une onde électromagnétique, deux principaux phénomènes physiques se produisent (Fig. I.9). Le premier est la diffusion et dans ce cas, les charges électriques présentes dans l'obstacle, oscillent sous l'action du champ électrique incident. Chaque charge déplacée réémet à son tour un champ électromagnétique dans toutes les directions. Le champ diffusé par la particule correspond à la superposition du champ incident et des champs réémis par toutes les charges de l'obstacle.



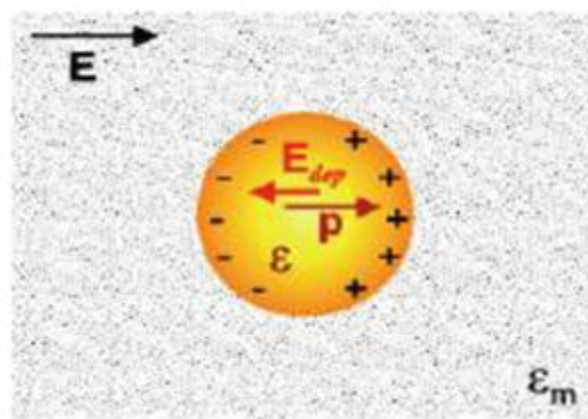
Le deuxième phénomène, appelé absorption, provient du fait qu'une partie de l'énergie électromagnétique incidente sera convertie sous une autre forme (principalement sous forme d'énergie thermique) par les différentes charges en mouvement.



**Fig. I.9.** Illustration du comportement d'une nanoparticule métallique d'or sous l'action d'un champ électromagnétique incident, qui se manifeste par la diffusion et l'absorption [41].

#### **Approximation quasi-statique dipolaire (approximation de Rayleigh)**

La description des propriétés optiques des nanoparticules métalliques consiste à considérer l'interaction entre une onde plane électromagnétique de pulsation  $\omega$  et de longueur d'onde  $\lambda$ , décrite par un champ  $\vec{E}$  polarisé linéairement, et une nanosphère métallique de rayon  $R$  et de constante diélectrique complexe  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$  insérée dans une matrice diélectrique transparente caractérisée par une fonction diélectrique réelle  $\epsilon_m$  (Fig. I.10).



**Fig. I.10.** Schéma représentatif de l'interaction entre une nanoparticule métallique de rayon  $R \ll \lambda$  et un champ électrique extérieur dans le cadre de l'approximation quasi-statique [49].

Dans le cadre de l'approximation quasi-statique dipolaire où la taille de la nanoparticule métallique est très petite devant la longueur d'onde de la lumière incidente ( $\lambda \gg 2R=D$ ) et aussi plus petite que le libre parcours moyen (de l'ordre de 30-50 nm) de ses électrons oscillants, le champ électrique est uniforme dans tout le volume  $V$  de la nanoparticule métallique qui se comporte comme un dipôle oscillant.

Le champ électrique appliqué  $E$  du rayonnement incident induit la polarisation de la surface de la nanosphère, traduite par une distribution de charges accumulées à l'interface nanoparticule / matrice. Cette distribution est assimilée à un dipôle unique  $p$  [50]

$$p = \varepsilon_0 \varepsilon_m \alpha E_l \quad (\text{I.8})$$

Avec  $\alpha$  est la polarisabilité statique de la sphère qui s'exprime par :

$$\alpha = 4\pi R^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \quad (\text{I.9})$$

$$\text{Alors } p = 4\pi R^3 \varepsilon_0 \varepsilon_m \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} E_l \quad (\text{I.10})$$

Où  $\varepsilon_0$  est la permittivité du vide.

$E_l$  est le champ local auquel est soumise la sphère, qui correspond à la somme du champ électrique appliqué  $E$  et du champ de dépolarisation  $E_{dep}$  opposé à celui de la lumière incidente, produit par l'accumulation de charges à l'interface nanosphère / matrice.

Le champ électrique à l'intérieur de la sphère ( $E_{int}$ ) s'exprime également en fonction du champ local par la relation suivante [51]

$$E_{int} = \frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} E_l \quad (\text{I.11})$$

La section efficace d'extinction  $\sigma_{ext}$  permet de caractériser la capacité de la nanoparticule à diffuser et à absorber de la lumière incidente. Elle a la dimension d'une surface et s'exprime alors en  $m^2$ . Elle représente la surface fictive efficace de la nanoparticule pour absorber ou diffuser la lumière incidente. La section efficace d'extinction est donc la somme de la section efficace d'absorption  $\sigma_{abs}$  et la section efficace de diffusion  $\sigma_{diff}$  :

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{diff} \quad (\text{I.12})$$

Or la section efficace d'extinction et de diffusion s'expriment alors [46]

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_{\text{ext}} = 9V \varepsilon_m^{3/2} \frac{\omega}{c} \frac{\varepsilon_2(\omega)}{[\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m]^2 + [\varepsilon_2(\omega)]^2} \\ \sigma_{\text{diff}} = (3V)^2 \varepsilon_m^2 \left(\frac{\omega}{c}\right)^4 \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_m)^2 + (\varepsilon_2)^2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + (\varepsilon_2)^2} \end{array} \right. \quad \text{(I.13)}$$

Où  $V = \left(\frac{4\pi}{3}\right) R^3$  est le volume de la nanoparticule sphérique,  $\omega$  est la fréquence angulaire de la lumière excitatrice et  $C$  est la vitesse de la lumière.

Il en résulte que le rapport entre les deux sections efficaces ( $\sigma_{\text{diff}}$  et  $\sigma_{\text{ext}}$ ) est proportionnel à  $V$  et à l'inverse de  $\lambda$ .

$$\frac{\sigma_{\text{diff}}}{\sigma_{\text{ext}}} \propto \frac{V}{\lambda^3}$$

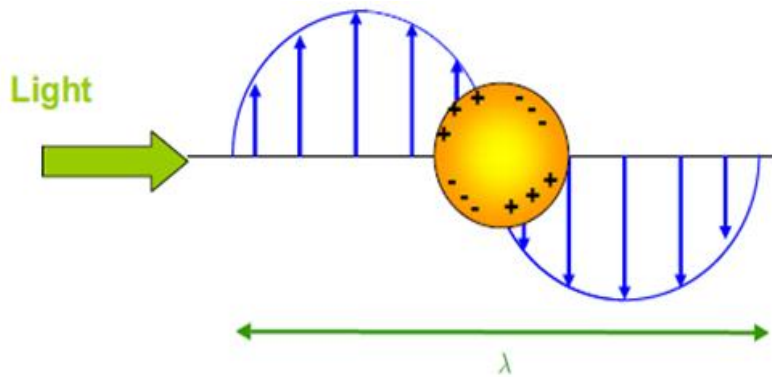
Pour des petites nanoparticules ( $V \ll \lambda^3$ ), le rapport  $\frac{\sigma_{\text{diff}}}{\sigma_{\text{ext}}}$  tend vers 0. D'où d'après la définition de la section efficace d'extinction ( $\sigma_{\text{ext}} = \sigma_{\text{abs}} + \sigma_{\text{diff}}$ ), la section efficace d'absorption domine amplement celle de diffusion et bien l'extinction de petites nanoparticules est principalement due à leur absorption. Nous pouvons donc écrire dans le cas de cette approximation:

$$\sigma_{\text{ext}} \approx \sigma_{\text{abs}} \quad \text{(I.15)}$$

### **Théorie de Mie**

Lorsque la taille de la nanoparticule est comparable à la longueur d'onde de la lumière incidente ( $\lambda \sim 2R$ ), à chaque instant, le champ électrique à l'intérieur de la nanoparticule n'est pas uniforme et dans ce cas, il est fortement recommandé de bien prendre en compte les effets de retard : l'approximation quasi-statique n'est donc plus valable. Dans ce cas, l'effet de l'accumulation des charges à la surface de la nanoparticule ne peut plus être décrit, modélisant ainsi la sphère par un seul dipôle (Fig. I.11). Dans ces conditions, on utilise la théorie reportée par Gustav Mie en 1908, qui permet de calculer la réponse optique exacte de nanoparticules sphériques, homogènes et isotropes [52]. La théorie suppose que les particules sont isolées (sans interaction) dont la distance entre les nanoparticules est suffisamment grande de sorte que le champ électrique crée autour d'une particule par l'excitation de la résonance de plasmon de surface ne puisse affecter les particules voisines.

Pour des petites nanoparticules, l'absorption domine la diffusion (le cas de l'approximation quasi-statique), contrairement au cas de nanoparticules plus grosses où l'effet optique de la diffusion de la lumière n'est plus négligeable. Si la nanoparticule est considérée comme étant la somme d'un grand nombre de petits dipôles discrets [53], la non uniformité instantanée du champ va créer un déphasage entre ces dipôles (i.e. certains dipôles sont « en retard » par rapport aux autres). Par conséquent, des modes multipolaires de résonance de plasmons de surface localisés vont apparaître. L'ordre de ces modes sera d'autant plus élevé que les dimensions de la particule augmenteront, ce qui contribue évidemment à un décalage de la résonance vers le rouge, accompagné d'un élargissement de la bande de résonance de plasmon de surface (RPS) du fait de l'augmentation de l'amortissement radiatif traduit par la réémission de lumière ou bien l'émission d'un photon par la nanoparticule à la fréquence de la RPS [54].



**Fig. I.11.** Effet de la non uniformité instantanée du champ électrique sur la distribution de charges à la surface d'une particule sphérique de taille comparable à la longueur d'onde de la lumière incidente [55].

La théorie de Mie décrit l'onde diffusée par la particule métallique comme une superposition linéaire d'ondes sphériques chacune rayonnées par un multipôle d'ordre  $l$  électrique d'amplitude  $a_l$  ou magnétique d'amplitude  $b_l$ . Sur la base de la résolution des équations de Maxwell en coordonnées sphériques pour une particule entourée d'un milieu linéaire, homogène et isotrope dans lequel se propage une onde plane électrique, les sections efficaces d'extinction et de diffusion sont données par :

$$\sigma_{\text{ext}} = \frac{2}{x^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) [\text{Re}(a_l + b_l)] \quad (\text{I.16})$$

$$\sigma_{\text{diff}} = \frac{2}{x^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) (|a_l|^2 + |b_l|^2) \quad (\text{I.17})$$

$$\sigma_{\text{abs}} = \sigma_{\text{ext}} - \sigma_{\text{diff}} \quad (\text{I.18})$$

Le paramètre de taille  $x$  est donné par  $x = \frac{2\pi R n_m}{\omega}$

$R$  est le rayon de la nanoparticule,  $n_m$  est l'indice de réfraction du milieu,  $\omega$  est la longueur d'onde de la lumière incidente dans le vide.

L'amplitude des multipôles  $a_l$  et  $b_l$  (sont appelés aussi coefficients de diffusion) peuvent être exprimés en termes de fonctions de Riccati-Bessel:

$$a_l = \frac{m\psi_l(mx)\psi_l'(x) - \psi_l(x)\psi_l'(mx)}{m\psi_l(mx)\xi_l'(x) - \xi_l(x)\psi_l'(mx)} \quad (\text{I.19})$$

$$b_l = \frac{\psi_l(mx)\psi_l'(x) - m\psi_l(x)\psi_l'(mx)}{\psi_l(mx)\xi_l'(x) - m\xi_l(x)\psi_l'(mx)} \quad (\text{I.20})$$

Où la notation prime désigne la dérivée de la fonction par rapport à l'argument.

Les variables  $x$  et  $m$  sont définies par :

$m = \sqrt{\varepsilon_1 + i\varepsilon_2} / \sqrt{\varepsilon_m} = \frac{n}{n_m}$  est le rapport de l'indice de réfraction complexe  $n$  de la particule avec l'indice de réfraction réel du milieu diélectrique environnant  $n_m$ .

$x = k \cdot R = \frac{2\pi R \sqrt{\varepsilon_m}}{\lambda}$ , où  $k$  est le vecteur d'onde de la lumière (de longueur d'onde  $\lambda$ ) dans le milieu environnant de constante diélectrique  $\varepsilon_m$  avec  $R$  est le rayon de la nanoparticule.

$\psi_l$  et  $\xi_l$  sont les fonctions cylindriques de Riccati-Bessel définies par :

$$\psi_l(x) = x \cdot J_l(x)$$

$$\xi_l(x) = x \cdot (J_l(x) + i \cdot Y_l(x))$$

L'ordre du multipôle est donnée par  $l$ , où le mode d'ordre inférieur ( $l = 1$ ) correspond à l'oscillation du dipôle,  $l = 2$  est associé à l'oscillation quadripolaire et octupolaire pour  $l = 3 \dots$  etc.

$J_l(x)$  et  $Y_l(x)$  sont respectivement les fonctions de Bessel de première et deuxième espèce, d'ordre  $l$ . Ces équations sont difficile à manipuler analytiquement mais sont solvables numériquement.

### **Résonance plasmon de surface**

Une propriété remarquable des métaux est la présence de résonance de plasmons de surface ; ce sont des ondes qui se propagent le long de la surface d'un métal. Généralement, dans un métal sous excitation lumineuse, les électrons libres subissent un déplacement par rapport à leur position d'équilibre. Ceci entraîne une polarisation du milieu et par conséquent une force de rappel se produit et provoque l'oscillation collective du gaz d'électrons libres pour certaines fréquences d'excitation.

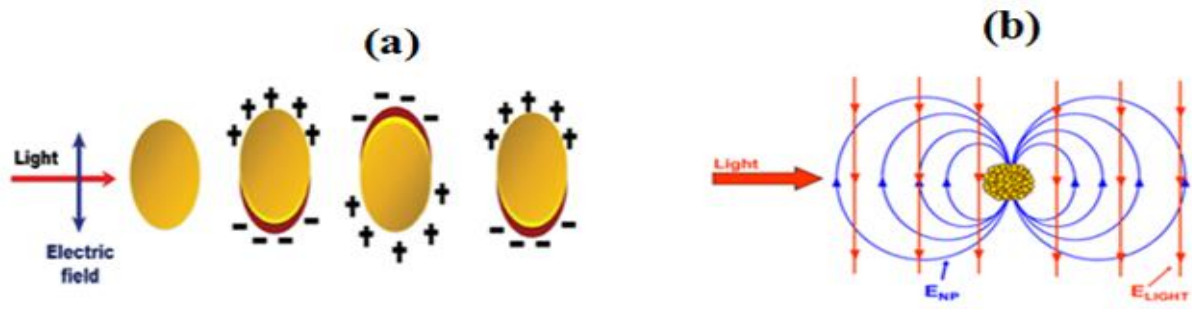
Une nanoparticule métallique peut être décrite comme étant composée d'un réseau ionique fixe chargé positivement (noyaux + électrons de cœur) et des électrons de conduction qui se déplacent librement à l'intérieur de la nanoparticule.

Lorsque la nanoparticule métallique est irradiée, le champ électrique du rayonnement électromagnétique de la lumière exerce une force sur ces électrons de conduction, ce qui les amène à se déplacer collectivement à la surface de cette nanoparticule (Fig. I.12 (a)). En même temps, l'attraction coulombienne entre ces électrons déplacés et le réseau métallique ionique positif conduit à une force de rappel. Ces deux forces entraînent une oscillation collective des électrons libres de conduction.

Une bande d'absorption intense qui dépend de la taille et de la forme des nanoparticules est créée dans le domaine du visible ou du proche ultraviolet lorsque la fréquence des photons incidents est en résonance avec l'oscillation cohérente collective des électrons de la bande de conduction par rapport au réseau ionique immobile chargé positivement de la nanoparticule. On parle alors de la résonance de plasmons de surface localisés (LSPR-Localized Surface Plasmon Résonance) ; Ce sont des ondes lumineuses piégées à la surface de la nanoparticule métallique en raison de leur interaction avec les électrons libres de celle-ci. Pour que ce phénomène se produit, la particule doit être beaucoup plus petite que la longueur d'onde de la lumière incidente ( $2R \ll \lambda$ ) dans le milieu environnant.

Le champ électrique de la lumière incidente peut induire un dipôle électrique dans la nanoparticule métallique par déplacement des électrons délocalisés dans une direction loin du reste de la particule métallique et par conséquent une charge négative est produite sur un côté. Le côté opposé à la charge négative a une charge positive (noyaux + électrons de cœur).

Ce dipôle génère un champ électrique à l'intérieur de la nanoparticule, opposée à celui de la lumière incidente qui va forcer les électrons à revenir à la position d'équilibre (Fig. I.12 (b)).



**Fig. I.12.** (a) Oscillation des électrons libres de conduction à la surface d'une nanoparticule métallique, due au couplage fort avec la lumière incidente [56]. (b) Schéma représentatif de champs électriques de la lumière excitatrice et ceux créés par les oscillations d'électrons libres à la surface de la nanoparticule [55].

Les plasmons de surface localisés, qu'on trouve dans des agrégats de nanoparticules [57], permettent d'amplifier les champs électromagnétiques locaux près de la surface de nanoparticules. Ce phénomène qui apparaît sous l'effet de la lumière électromagnétique excitatrice est l'origine des couleurs intenses présentées par ces nanoparticules de métaux nobles en solutions colloïdales. La différence de coloration peut être probablement expliquée par le fait que, lorsque les particules métalliques ont des dimensions inférieures à la longueur d'onde de la lumière visible (de 400 à 800 nanomètres environ du rouge au bleu), leur couleur dépend principalement de leur taille et de leur forme.

### Condition de la résonance des plasmons de surface

Lors de l'excitation des électrons de conduction engendrée par l'interaction avec un champ électromagnétique extérieur, il existe parfois une condition de résonance pour localiser et exalter les plasmons de surface. En effet, le champ électrique intérieur (équation (I.11)), la polarisation  $\mathbf{p}$  de la nanosphère (équation (I.10)) ainsi que la section efficace d'absorption (équation (I.13)) calculées dans le cadre de l'approximation dipolaire deviennent alors très importantes (présentent un caractère résonant), quand le terme commun à leur dénominateur est pratiquement nul ou prend des valeurs très faibles.

$$|\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m| = [\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m]^2 + [\varepsilon_2(\omega)]^2 = \text{Minimum} \quad (\text{I.21})$$

En considérant la partie imaginaire de la constante diélectrique peu dispersée (négligeable), c'est-à-dire  $\frac{\partial \varepsilon_2}{\partial \omega} \approx 0$  (très faible) alors la résonance est atteinte lorsque :

$$\varepsilon_1(\omega_{RPS}) + 2\varepsilon_m \approx 0 \quad (\text{I.22})$$

Or, pour des fréquences optiques allant du proche UV au proche IR, la partie réelle de la constante diélectrique total du métal s'écrit dans l'approximation de Drude pour la partie intrabande :

$$\varepsilon_1(\omega) = \varepsilon_1^{intra}(\omega) + \varepsilon_1^{inter}(\omega) = 1 + \varepsilon_1^{inter}(\omega) - \left(\frac{\omega_{PV}}{\omega}\right)^2 \quad (\text{I.23})$$

Par suite, la condition de résonance s'écrit pour  $\omega = \omega_{RPS}$

$$1 + \varepsilon_1^{inter}(\omega_{RPS}) - \left(\frac{\omega_{PV}}{\omega_{RPS}}\right)^2 + 2\varepsilon_m = 0 \quad (\text{I.24})$$

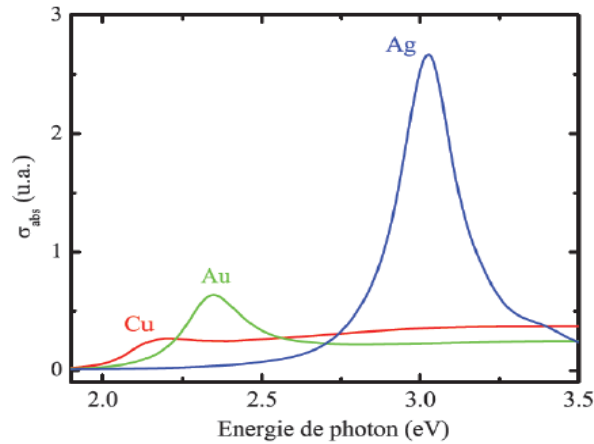
$$\omega_{RPS} = \frac{\omega_{PV}}{\sqrt{1 + \varepsilon_1^{inter}(\omega_{RPS}) + 2\varepsilon_m}} \quad (\text{I.25})$$

Où  $\omega_{RPS}$  est la fréquence de la résonance de plasmons de surface.

### Dépendance de la résonance plasmon de surface (RPS) de paramètres intrinsèques au métal

#### Nature du métal

La position spectrale et l'amplitude de la RPS d'une nanoparticule métallique, pour une même matrice environnante, est très fortement dépendante de la nature du métal, comme le montre la Fig. I.13.



**Fig. I.13.** Section efficace d'absorption  $\sigma_{abs}$  de nanoparticules de cuivre, d'or et d'argent de même volume dans une matrice de silice, calculée selon l'équation (I.13) [58].



**Tableau** présentant le seuil des transitions interbandes (eV) et énergie de la RPS de nanoparticules d'or, d'argent et de cuivre au sein d'une matrice de silice. Cette énergie est obtenue grâce à la condition de résonance (I.22).

Métal	Au	Ag	Cu
$\hbar\omega_{ib}(eV)$	2.4	3.9	2.1
$\hbar\omega_{RPS}(eV)$	2.4	3.02	2.77

En comparant les valeurs données dans le tableau ci-dessus à celles observées sur la Fig. I.13, on constate que la prédiction de  $\omega_{RPS}$  à l'aide de l'équation (I.22) est correcte dans le cas de l'argent. Il y a en revanche un léger écart dans le cas de l'or (un peu moins de 0.1 eV) et un écart considérable dans le cas du cuivre (environ 0.6 eV). Cela est dû probablement à l'invalidité de la condition de résonance (I.22) pour ces deux métaux. En effet, contrairement à l'argent, l'énergie du seuil des transitions interbandes pour le cuivre et l'or est 1.94 eV et 2.10 eV, respectivement inférieure à 2.77 eV et 2.40 eV. Ce qui n'est pas négligeable ni de dispersion faible dans la région spectrale de la RPS où  $\omega_{RPS}$  est maintenant obtenue en minimisant  $(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2$  (équation (I.13)).

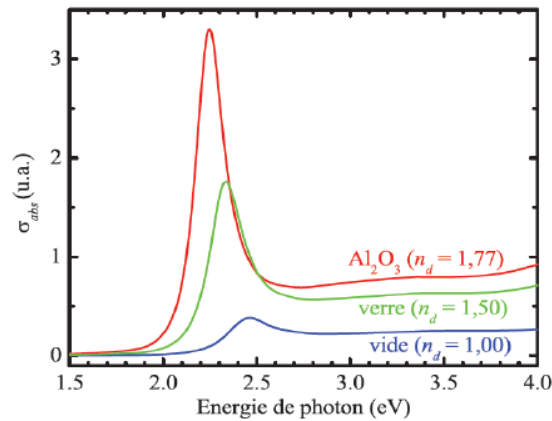
La position spectrale de la RPS dépend donc très fortement de la valeur de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du métal.

De plus, la Fig. I.13 montre que l'amplitude de la RPS varie énormément selon le métal noble considéré : la résonance est très fortement marquée dans l'argent, moins dans l'or et très faiblement dans le cuivre. C'est encore une fois la position du seuil des transitions interbandes  $\hbar\omega_{IB}$  qui est responsable de cette différence. En effet, dans l'argent, on a  $\hbar\omega_{RPS} < \hbar\omega_{IB}$ . La situation est bien différente pour l'or et le cuivre, où  $\hbar\omega_{RPS} > \hbar\omega_{IB}$ .

Le plasmon est alors fortement couplé au continuum des transitions interbandes, d'où cet amortissement radical dans l'or et le cuivre comparativement à l'argent. Cet amortissement est synonyme d'un temps de vie plus faible du plasmon de surface et s'accompagne donc d'un élargissement de la résonance.

### Nature de la matrice hôte

La Fig. I.14 présente la section efficace d'absorption de nanoparticules d'or (Au) incorporées dans des milieux de différentes fonctions diélectriques.



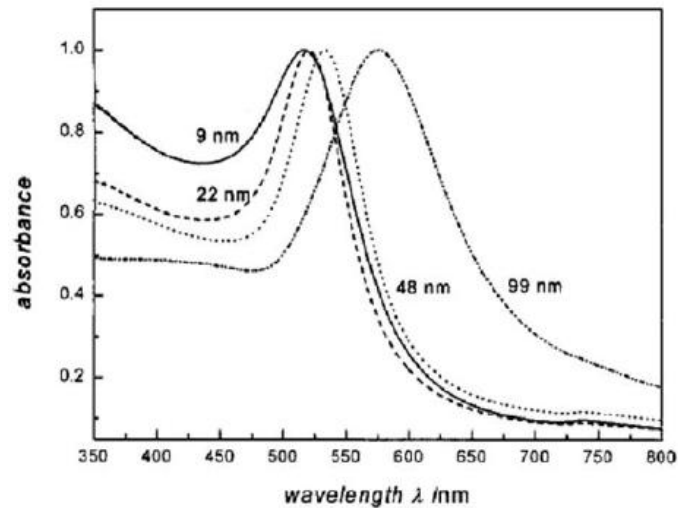
**Fig. I.14.** Section efficace d'absorption  $\sigma_{abs}$  de nanoparticules d'or pour différentes matrices hôtes.  $n_d$  est l'indice de la matrice considérée (la dispersion de  $n_d$  est négligeable et la matrice est transparente).

Lorsque l'indice de la matrice augmente, la résonance plasmon de surface se décale vers le rouge ( $\hbar\omega_{RPS}$  diminue) avec une augmentation considérable dans l'intensité d'absorption. Cela peut être compris qualitativement grâce à la condition de résonance (I.22) (c'est-à-dire en négligeant l'influence des transitions interbandes) : quand  $n_d$  augmente,  $-2\varepsilon_d$  diminue et l'égalité (I.22) est réalisée pour une pulsation plus faible.

Dans le cas de l'or, ce décalage vers le rouge de  $\omega_{RPS}$  entraîne un couplage de plus en plus faible de la RPS avec le continuum des transitions interbandes et donc un amortissement de moins en moins efficace. C'est pourquoi l'amplitude de la RPS augmente et sa largeur diminue lorsque l'indice de la matrice hôte augmente, comme l'indique la Fig. I.14.

### **Bande plasmon et taille des nanoparticules: Effet de taille**

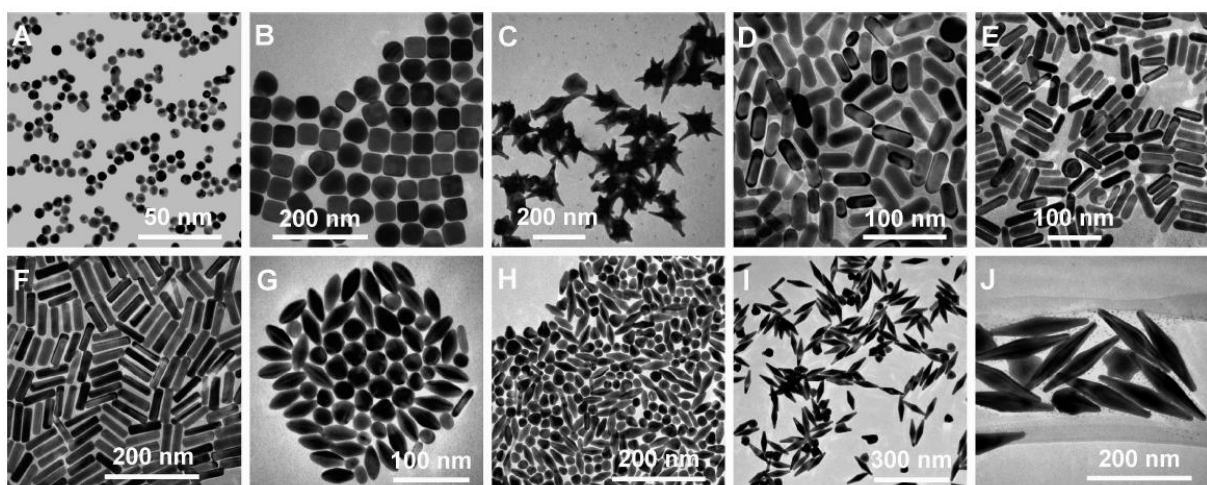
La position du maximum de la bande plasmon et sa largeur dépendent respectivement des dimensions des nanoparticules et de leur distribution en taille (Fig. I.15).

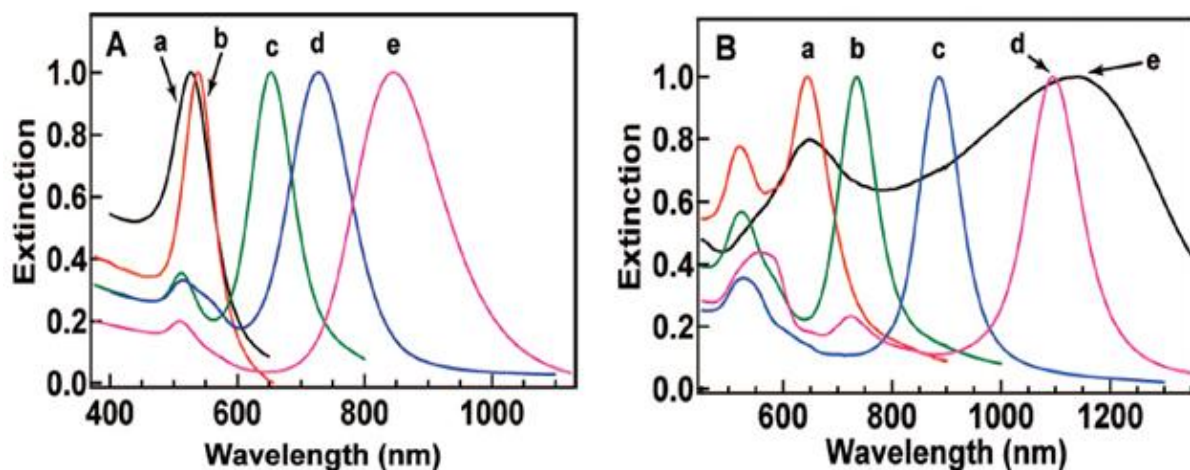


**Fig. I.15.** Spectres d'absorption lumineuse de nanoparticules d'or sphériques de différents diamètres [57].

Quand la taille des nanoparticules diminue (avec une limite inférieure de 2 nm), il y a un déplacement conséquent du maximum de la bande plasmon vers le bleu (vers les courtes longueurs d'onde ou les hautes énergies). Au contraire, plus les nanoparticules sont grandes plus le maximum de la bande plasmon se décale vers la partie rouge du spectre. Cela est attribué principalement à l'influence cruciale des électrons de cœur sur l'oscillation collective des électrons libres de conduction. En dessous de 2 nm on n'observe plus de bande plasmon car la surface est trop faible pour qu'un plasmon puisse apparaître. En outre, plus la dispersion de nanoparticules sera grande au sein de l'échantillon, plus la bande plasmon sera large puisqu'à chaque résonance correspond une longueur d'onde dans la bande plasmon.

### Géométrie des nanoparticules et bande plasmon : effet de la forme





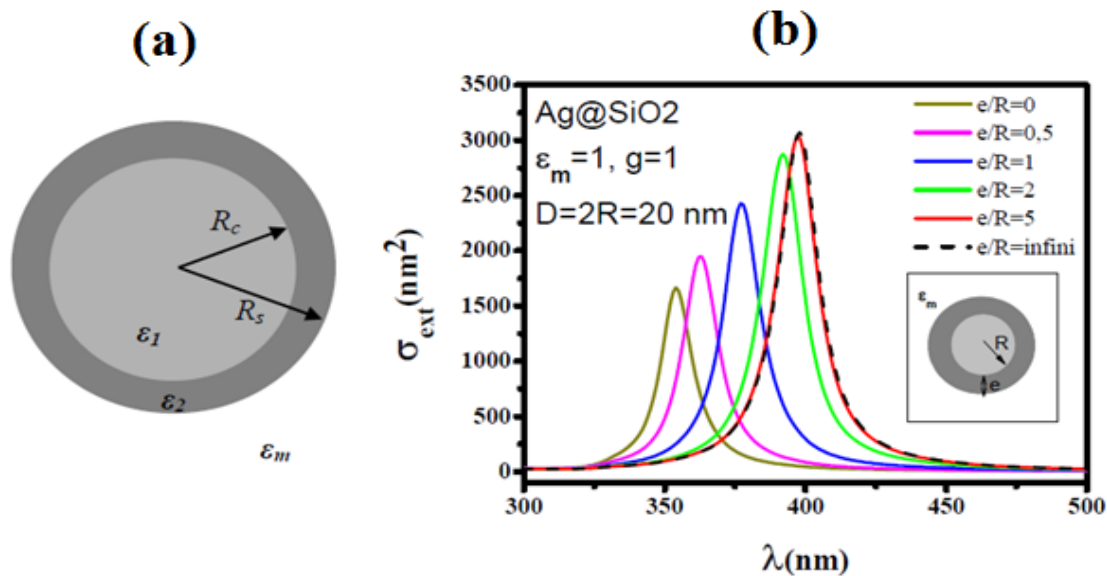
**Fig. I.16.** Clichés MET et spectres UV-visible de nanoparticules d'or de formes et de tailles différentes : nano-sphères (A, A-a), nano-cubes (B, A-b), nano-étoiles (C, B-e), nano-bâtonnets avec des rapports d'aspect de  $2.4 \pm 0.3$ ;  $3.4 \pm 0.5$ ;  $4.6 \pm 0.8$  (D, A-c; E, A-d; F, A-e respectivement) et nano-bipyramides avec des rapports d'aspect de  $1.5 \pm 0.3$ ;  $2.7 \pm 0.2$ ;  $3.9 \pm 0.2$ ;  $4.7 \pm 0.2$  (G, B-a; H, B-b; I, B-c; J, B-d respectivement) [59].

Suivant la géométrie de la particule, à chaque mode d'oscillation des électrons de surface va correspondre une fréquence de résonance qui va être propre à la géométrie de la particule. Par conséquent, plus la géométrie des particules sera complexe, plus il y aura de fréquences de résonance qui composeront la bande plasmon. Par exemple, pour une géométrie sphérique, il existe un seul mode propre de résonance. Il n'y aura donc qu'une fréquence de résonance associée. Chen et al. [59] ont réalisés de nombreuses géométries à l'échelle nanométrique comme des cubes, des étoiles, des bâtonnets, et des bipyramides présentant différents types de spectres UV-visible (Fig. I.16) en fonction de la géométrie des nanoparticules.

A partir de la Fig. I.16, on observe que certaines géométries entraînent l'apparition de nouveaux pics d'absorption. Cet effet s'explique par la présence de différentes grandeurs caractéristiques dans l'objet qui entraîne deux modes plasmons différents dus à l'existence de deux axes de symétrie. Le phénomène se comprend très bien dans le cas de nanobâtonnets. Or, en fonction de la position de l'objet par rapport au champ électrique, la résonance plasmon a lieu soit selon la longueur du nanobâtonnet qui est l'axe long de l'objet (mode longitudinal), soit selon l'épaisseur du nano-bâtonnet qui est l'axe court (mode transverse). La bande de résonance plasmon est alors composée de deux bandes d'absorption dont sa position se décale vers le bleu pour le mode transverse (se produit à plus basse longueur d'onde), et vers le rouge pour le mode longitudinal (pic caractéristique à plus grande longueur d'onde).

### Effet de la composition chimique des particules

Un dernier aspect important concernant la structure de la résonance de plasmon est celui de particules qui présentent une ségrégation chimique entre deux éléments : elles sont constituées d'un cœur métallique (fonction diélectrique  $\epsilon_1$ ) et sont enrobées par une coquille d'un autre élément (oxyde ou métal de fonction diélectrique  $\epsilon_2$ ) (Fig. I.17 (a)).



**Fig. I.17.** (a) Sphère métallique à deux couches concentriques, de rayons  $R_c$  et  $R_s$ , de fonctions diélectriques  $\epsilon_1$  et  $\epsilon_2$ , enrobée par une matrice non-absorbante de fonction diélectrique réelle. (b) Spectres d'extinction pour une nanoparticule d'argent de diamètre  $D=2R$  enrobée par une couche de silice d'épaisseur  $e$  et placée dans le vide  $\epsilon_m=1$ . Les spectres varient en fonction du rapport  $e/R$ . Le coefficient  $g$  du terme de surface est pris égal à 1 [60].

La Fig. I.17 (b) présente les spectres d'extinction pour une nanoparticule d'argent enrobée par une couche de silice et placée dans le vide ( $\epsilon_m=1$ ). En augmentant l'épaisseur de la couche de silice, on observe que l'amplitude de la résonance plasmon de surface augmente avec un déplacement vers le rouge. Le point le plus important est qu'à partir d'une certaine épaisseur de la coquille par rapport au cœur métallique, tout se passe comme si la réponse de la nanoparticule était celle d'une nanoparticule d'argent de rayon  $R$  placée dans un milieu homogène infini de constante diélectrique  $\epsilon_m = \epsilon_2$  (courbe en pointillées dans la Fig. I.17 (b)).

**Bibliographies**

- [1] P. L. Freund, M. Spiro, *J. Phys. Chem.*, 89 (1985) 1074-1077.
- [2] C. L. Haynes, R.P. Van Duyne, *Nano Lett.*, 3 (2003) 939-943.
- [3] P. C. Andersen, K.L. Rowlen, *Applied Spectroscopy*, 56 (2002) 124A-135A.
- [4] A. J. Haes, S. Zou, G.C. Schatz, R.P. Van Duyne, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 109-116.
- [5] V. P. Zharov, K.E. Mercer, E.N. Galitovskaya, M.S. Smeltzer, *Biophys. J.*, 90 (2006) 619-627.
- [6] J. C. Maxwell Garnett, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 203 (1904) 385-420.
- [7] G. Mie, *Annalen der Physik*, 330 (1908) 377-445.
- [8] M. Raffi, F. Hussain, T.M. Bhatti, J.I. Akhter, A. Hameed, M.M. Hasan, *J. Mater. Sci. Technol.*, 24 (2008) 192-196.
- [9] E. Grabowska, A. Zaleska, S. Sorgues, M. Kunst, A. Etcheberry, C. Colbeau-Justin, H. Remita, *J. Phys. Chem. C*, 117 (2013) 1955-1962.
- [10] K. Kneipp, H. Kneipp, J. Kneipp. *Acc. Chem. Res.*, 39 (2006) 443-450.
- [11] T. Textor, M.M.G. Fouda, B. Mahltig, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 2337-2342.
- [12] A. T. Le, P. T. Huy, P. D. Tam, T. Q. Huy, P. D. Cam, A. A. Kudrinskiy, Y. A. Krutyakov, *Curr. Appl. Phys.* 10 (2010) 910.
- [13] S. Shrivastava, T. Bera, S. K. Singh, G. Singh, P. Ramachandrarao, D. Dash. *ACS Nano*. 3 (2009) 1357.
- [14] A. T. Le, L. T. Tam, P. D. Tam, P. T. Huy, T. Q. Huy, N. V. Hieu, A. A. Kudrinskiy, Y. A. Krutyakov. *Mater. Sci. Eng. C*. 30 (2010) 910.
- [15] L. Kvitek, A. Panacek, J. Soukupova, M. Kolar, R. Vecerova, R. Prucek et al., *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008) 5825-5834.
- [16] M. Zhang, K. Zhang, B. De Gusseme, W. Verstraete, *Water Res.*, 46 (2012) 2077-2087.
- [17] Catalina Marambio-Jones, Eric M. V. Hoek. *J Nanopart Res* 12 (2010) 1531-1551.
- [18] M. G. Guzmán, J. Dille, S. Godet, *International Journal of Chemical and Biological Engineering*, 2 (2009) 104-111.
- [19] L. T. Tam, V.N. Phan, H. Lan et al., *Appl. Phys. A*, 113 (2013) 613-621.
- [20] S. E. Braslavsky, K.N. Houk, *Pure & Appl. Chem.*, 60 (1988) 1055-1106.
- [21] J. W. Verhoeven, *Pure & Appl. Chem.*, 68 (1996) 2223-2286.
- [22] N. Serpone, A. Salinaro, *Pure & Appl. Chem.*, 71 (1999) 303-320.
- [23] A. Mills, S.-K. Lee, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 152 (2002) 233-247.
- [24] J.-M. Herrmann, *Top. Catal.*, 34 (2005) 49-65.
- [25] M. A. Malati, *Environmental Technology*, 15 (1995) 1093-1099.
- [26] A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, (1999) *TiO<sub>2</sub> Photocatalysis. Fundamentals and Applications*, BKC, Inc., Tokyo, pp 14-176.
- [27] Antoine Piscopo. Contribution à l'étude de la photocatalyse hétérogène pour le traitement de l'eau. Université de Metz (France), (2002).
- [28] G. Rothenberger, J. Moser, M. Gratzel, N. Serpone, D.K. Sharma, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 8054-8059.
- [29] Y. Inel, A.N. Okte, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 96 (1996) 175-180.
- [30] P.S.M. Dunlop, J.A. Byrne, N. Manga, B.R. Eggins, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 148 (2002) 355-363.

- [31] K. Tanaka, M.F.V. Capule, T. Hisanaga, *Chemical Physics Letters*, 187 (1991) 73-76.
- [32] A. Hiskia, A. Mylonas, E. Papaconstantinou, *Chem. Soc. Rev.*, 30 (2001) 62-69.
- [33] A.J. Nozik, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 29 (1978) 189-222.
- [34] F. Wu, X. Hu, J. Fan et al., *Plasmonics*, 8 (2013) 501-508.
- [35] K. Awazu, M. Fujimaki, C. Rockstuhl et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2008) 1676-1680.
- [36] M. Logar, B. Jancar, S. Sturm, D. Suvorov, *Langmuir*, 26 (2010) 12215-12224.
- [37] P. Christopher, D.B. Ingram, S. Linic, *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 9173-9177.
- [38] René de Waele, A. Femius Koenderink, Albert Polman. *Nano Lett.*, 7 (2007) 2004-2008.
- [39] William L. Barnes, Alain Dereux, Thomas W. Ebbesen. *NATURE*, 424 (2003) 824-830.
- [40] Jeremy J. Baumberg, Timothy A. Kelf, Yoshihiro Sugawara, Suzanne Cintra, Mamdouh E. Abdelsalam, Phillip N. Bartlett, Andrea E. Russell. *Nano Lett.*, 5 (2005) 2262-2267.
- [41] Laurent Lermusiaux. Nanostructures plasmoniques dynamiques assemblées sur ADN. UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE, Institut Langevin - Ondes et Images, Paris VI (France), (08 janvier 2015).
- [42] D. Bohm, D. Pines, *Phys. Rev.*, 82 (1951) 625-634.
- [43] D. Pines, D. Bohm, *Phys. Rev.*, 85 (1952) 338-353.
- [44] D. Bohm, D. Pines, *Phys. Rev.*, 92 (1953) 609-625.
- [45] D. Pines, *Phys. Rev.*, 92 (1953) 626-636.
- [46] C.F. Bohren, D.R. Huffman, Wiley-Interscience, New York, (1983) 530 pp.
- [47] N. Ashcroft, N.D. Mermin, *Physique des Solides*, EDP Sciences, Les Ulis, 2002.
- [48] M. M. Alvarez, J. T. Khoury, T.G. Schaaff, M.N. Shafigullin, I. Vezmar, R.L. Whetten, *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 3706-3712.
- [49] David Lasne. Microscopie de nano-objets individuels pour la neurobiologie. Université Sciences et Technologies, Bordeaux 1 (France), (2007).
- [50] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, Seconde edn, John Wiley & Sons, Inc., New York (1975) 1.1.2.1.
- [51] S. Berthier, *Optique des Milieux Composites* (1993) Polytechnica, Paris, France.
- [52] G. Mie, *Annalen der Physik*, 330 (1908) 377-445.
- [53] K.L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, G.C. Schatz, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 668-677.
- [54] C. Sönnichsen, T. Franzl, T. Wilk, G. von Plessen, J. Feldmann, *New J. Phys.*, 4 (2002) 93.1-93.8.
- [55] M. A. Garcia, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 44 (2011) 283001 (20pp).
- [56] Mohamed A. Shenashen , Sherif A. El-Safty, Emad A. Elshehy, *Part. Part. Syst. Charact.*, (2013).
- [57] S. Link, M.A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 8410-8426.
- [58] Mahdi HAMIDI. Modélisation par la méthode FDTD des plasmons de surface localisés. Université MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU, Algérie (2012).
- [59] Huanjun Chen, Xiaoshan Kou, Zhi Yang, Weihai Ni, and Jianfang Wang. *Langmuir*. 24 (2008) 5233-5237
- [60] Salem MARHABA. INFLUENCE DE LA MORPHOLOGIE SUR LES PROPRIETES OPTIQUES DE NANO-OBJETS METALLIQUES UNIQUES. L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1. France (Lyon) 2008.

## **Chapitre II**

---

### **Techniques Expérimentales de Synthèse et de Caractérisation de Nanoparticules Métalliques**



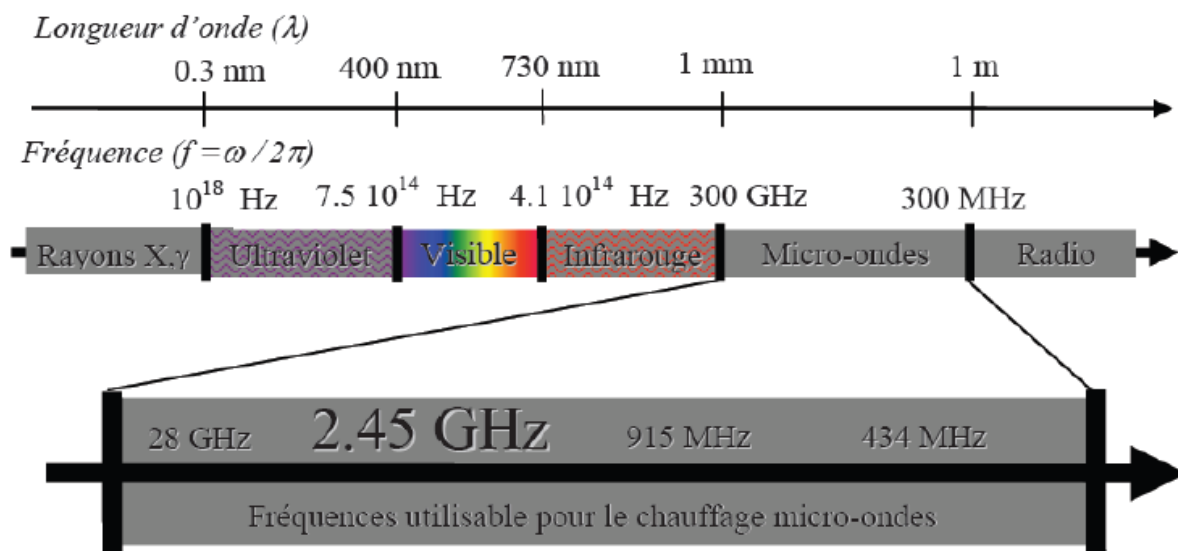
### Introduction

L'obtention de matériaux de taille et de forme bien contrôlées à l'échelle nanométrique, est un pré-requis nécessaire à de nombreuses applications dans des domaines aussi variés que l'électronique (stockage de l'information...), l'optique (effet laser...), la catalyse ou bien encore la médecine (marquage cellulaire, ...). Récemment, les matériaux composites à base de polymère et de particules métalliques nanométriques ont suscité une attention considérable en raison de leur multifonctionnalité, basée principalement sur les structures et les compositions chimiques différentes de leurs constituants. Il en résulte donc des modifications notables de toutes les propriétés physico-chimiques de ces matériaux (optiques, thermiques, catalytiques...etc), surtout lorsque les nanoparticules atteignent des tailles donnant lieu au phénomène du confinement quantique. Ces propriétés dépendent fortement de la taille (distribution de taille, dispersité) et la forme des nanoparticules préparées. Donc, il serait très important de bien contrôler ces deux paramètres dans le procédé de synthèse selon les applications envisagées, tel que la photocatalyse via l'exploitation des effets plasmoniques de surface dans des réactions photocatalytiques et en biologie pour des activités antibactériennes. Les nanoparticules métalliques ont été synthétisées par des techniques diverses, principalement basées sur la réduction chimique des ions métalliques dans des solvants aqueux ou organiques. Traditionnellement, la réduction chimique de sels d'argent et d'or a été effectuée par chauffage du réactif en solution. Le chauffage conventionnel à bain d'huile par conduction et convection conduit à la non-homogénéité de la température dans le solvant. Le chauffage diélectrique à micro-ondes (MW) est un procédé simple, efficace et facile à mettre en œuvre qui a également été appliqué à la synthèse des nanoparticules métalliques homogènes et bien distribuées. Il fournit un chauffage extrêmement rapide (temps de réaction peut être aussi court que 30 s) et uniforme qui accélère la réduction des précurseurs métalliques et la nucléation du cluster métallique, et donc des petites nanostructures monodispersées sont simplement obtenues avec un faible coût de production et bien évidemment l'économie de l'énergie utilisée pour la synthèse grâce à la cinétique rapide de la réaction. D'autre part, le procédé polyol assisté par micro-ondes est l'une des méthodes les plus efficaces pour la production de nanoparticules métalliques uniformes et bien dispersées. Le polyol liquide participant dans la réaction peut agir en tant que solvant, stabilisant, et l'agent réducteur qui limite la croissance des particules et de prévenir leur agglomération.

**I. Synthèse des nanoparticules métalliques assistée par les Micro-ondes**

Même s'il y a une technique bien établie pour la préparation des nanoparticules métalliques, il est nécessaire de développer des méthodes de synthèse plus efficaces comportant des procédures de préparation simplifiées avec des temps de réaction courts. L'utilisation de la synthèse assistée par Micro-ondes est particulièrement importante à cet égard.

Les micro-ondes sont des ondes électromagnétiques hyperfréquences comprises entre 300 MHz et 300 GHz, ce qui correspond à des longueurs d'onde allant de 1 mm à 1 m. Dans le spectre électromagnétique, elles se situent entre les ondes radios ( $10^8$  Hz) et l'infrarouge ( $10^{12}$  Hz). Les principales bandes utilisables pour le chauffage micro-ondes sont centrées sur: 28 GHz, 2.45 GHz, 915 MHz et 434 MHz. La fréquence couramment utilisée dans les laboratoires pour le chauffage micro-ondes est  $2.45 \pm 0.5$  GHz, avec une longueur d'onde  $\lambda$  d'environ 12,24 cm. L'énergie d'un photon micro-onde associée à cette fréquence est seulement de l'ordre de  $1.0 \times 10^{-5}$  eV [1], ce qui correspond aux énergies de rotation des molécules [2]. Par conséquent, les procédés de chauffage MW sont basés sur le chauffage diélectrique efficace des matériaux à faible énergie, ce qui est bien évidemment différent de l'excitation électronique et vibrationnelle, à une énergie plus élevée, des molécules par les ondes électromagnétiques dans la partie infrarouge (IR), visible (Vis) et l'ultraviolet (UV) du spectre électromagnétique.

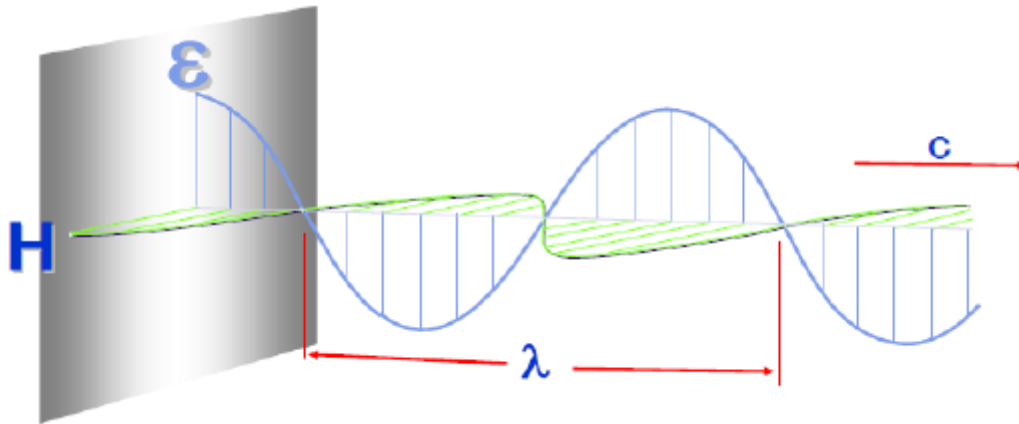


**Fig. II.1.** Spectre électromagnétique.

Les radiations micro-ondes sont des ondes électromagnétiques transversales qui se propagent dans le vide à la vitesse de la lumière ( $3 \cdot 10^8$  m/s) et transportent de l'énergie (sans pertes dans le vide, avec pertes dans le diélectrique), elles sont caractérisées par l'association d'un champ

électrique  $E$  et d'un champ magnétique  $B$  qui sont perpendiculaires entre eux et perpendiculaires aussi à la direction de propagation, possédants des amplitudes et des directions variant de manière périodique.

Elles ont de nombreuses applications, par exemple la détection radar, téléphonie mobile, le four à Micro-ondes, télévision par câble et la transmission par satellite.



**Fig. II.2.** Illustration d'une onde Micro-onde.  $E$  = champ électrique;  $H$  = champ magnétique;  $\lambda$  = longueur d'onde (12.2 cm pour 2450 MHz);  $c$  = vitesse de la lumière ( $3.10^8$  m/s).

Un four à Micro-ondes est constitué de trois éléments principaux : Le magnétron, le guide d'ondes et l'applicateur.

### **I.1. Générateur Micro-ondes**

Il existe de nombreux moyens de production des micro-ondes (Magnétron, Klystron, Gyrotron) mais le magnétron est le plus utilisé dans le domaine des fours micro-ondes. En effet, l'utilisation de magnétron est plus "aisée" et de plus, le coût d'achat et d'utilisation d'un magnétron est bien plus faible que celui des autres dispositifs.

#### **Le Magnétron**

Le magnétron peut se voir comme le véritable « cœur » du four à micro-ondes. Il s'agit en effet du moyen de production par excellence de ces ondes, il offre un rendement de l'ordre de 60 à 70% [3].

#### **✚ Structure**

Le magnétron est un générateur transformant l'énergie électrique en énergie micro-ondes. C'est un tube à vide qui est constitué d'une anode cylindrique creuse, composé de plusieurs cavités résonnantes et fermé par deux aimants permanents ou électro-aimants.



**Fig. II.3.** Schéma d'un magnétron.

A l'intérieur du cylindre, on distingue la cathode, chauffée par un filament hélicoïdal en tungstène. L'espace (quelques millimètres) entre la cathode et l'anode servant d'espace d'interaction, il y règne un vide très poussé.

Le bloc de l'anode est muni d'un système de refroidissement par des radiateurs à ailettes ou bien d'un circuit de refroidissement à circulation d'eau.

#### **Fonctionnement**

Le magnétron fait intervenir deux types « d'influences » : celle du champ magnétique, produit par les aimants, et celle du champ électrique, entre l'anode et la cathode. C'est pour cela que l'on appelle parfois le magnétron tube à champs croisés.

On applique entre l'anode et la cathode une tension très élevée (2-3 kV), pour un espace très restreint (quelques millimètres). Les électrons libérés par la cathode sont accélérés par le champ électrique continu.

Le rayonnement électromagnétique (micro-ondes) est généré par la vibration des électrons dans les cavités résonnantes de l'anode, elles sont extraites du magnétron au moyen d'une boucle de couplage et envoyées sur une sortie coaxiale qui les transmettra alors dans la cavité du four.

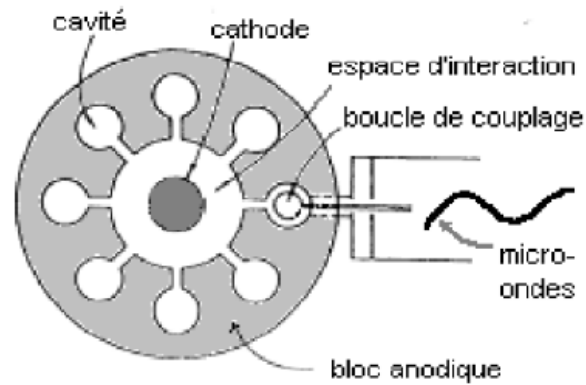


Fig. II.4. Principe de fonctionnement d'un magnétron.

En effet, la force totale  $\vec{F}$  subie par un électron de charge  $e$  est donnée par

$$\vec{F} = e\vec{E} + e\vec{v} \times \vec{B}$$

Avec  $\vec{E}$  est le champ électrique,  $\vec{B}$  le champ magnétique et  $\vec{v}$  la vitesse de l'électron.

## I.2. Four à Micro-ondes

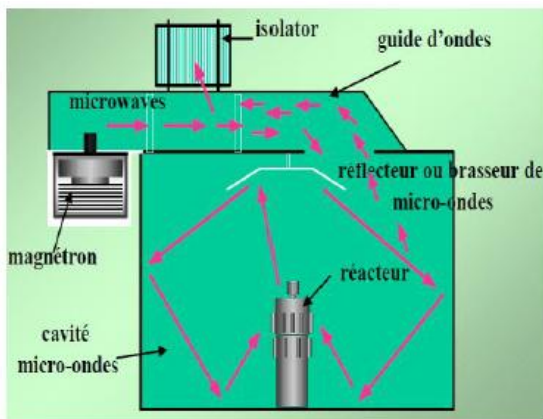


Fig. II.5. Four à Micro-ondes.

### Guide d'ondes

Un canal métallique qui conduit les ondes depuis le générateur (Magnétron) jusqu'à l'applicateur.

### L'applicateur

Un applicateur (ou cavité) électromagnétique est un volume limité par une surface conductrice fermée qui permet le transfert de l'énergie électromagnétique véhiculée par un guide d'onde vers le produit à traiter.

## Chapitre II : Techniques Expérimentales de Synthèse et de Caractérisation de Nanoparticules Métalliques

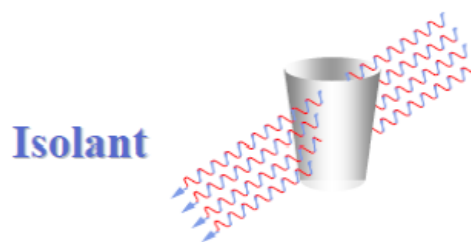
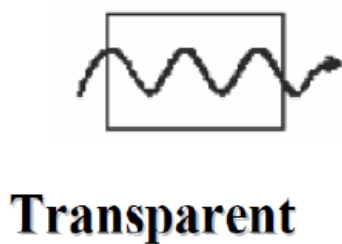
Dans un four à micro-ondes, un magnétron émet des hyperfréquences, ondes électromagnétiques de fréquence 2.45 GHz ce qui correspond à une longueur d'onde de 12.2 cm. Ces ondes sont canalisées dans un guide d'ondes pour arriver au-dessus du plateau tournant et sont ensuite dispersées (on parle alors de four micro-ondes multi modes) par réflexions multiples sur les parois créant dans le four un chauffage hétérogène : des zones froides et des zones chaudes. C'est essentiellement ce problème d'hétérogénéité de champ qui cause la non-reproductibilité des résultats. Les industriels ont donc développé des fours monomodes où le champ d'ondes stationnaires est focalisé grâce à l'utilisation d'un guide d'ondes où les microondes sont concentrées et acheminées vers la cavité où est placé le réacteur contenant l'échantillon traité. Pour que les micro-ondes soit efficace du point de vue chauffage, il faut absolument que le milieu soit diélectrique.

Le rôle de l'isolateur est de protéger le magnétron contre les ondes réfléchies, pour ne pas abîmer la reproductibilité et le fonctionnement normal du magnétron.

### I.2.1. Interaction des Matériaux avec les Micro-ondes

Lorsque la matière est irradiée par une onde électromagnétique, plusieurs comportements sont possibles (Fig. II.6).

- Le matériau est transparent, l'onde électromagnétique est transmise sans perte d'énergie.



De nombreux matériaux sont transparents à l'énergie micro-onde et ne chauffent pas mais sont de bons isolants.

- Le matériau est absorbant, une fraction plus ou moins importante de l'énergie de l'onde est absorbée.

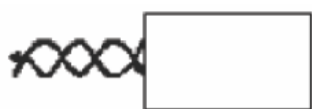
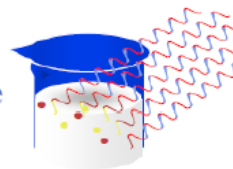


## Absorbant

Ces matériaux absorbent l'énergie Micro-onde et chauffent.

- Le matériau est opaque, l'onde est réfléchi.

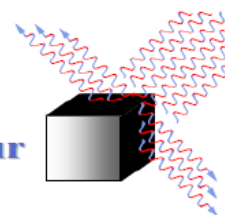
Diélectrique



## Réfléchissant

Ces métaux réfléchissent l'énergie Micro-onde et ne chauffent pas.

Conducteur

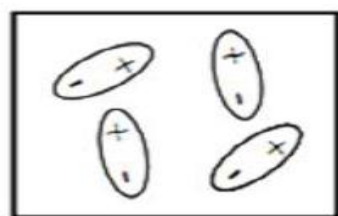


**Fig. II.6.** Comportements de la matière vis à vis d'une onde électromagnétique d'après [4].

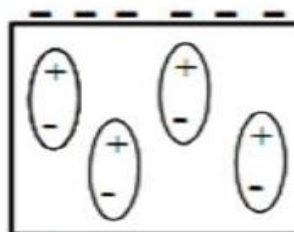
Durant la synthèse par micro-ondes, le chauffage est essentiellement créé par l'interaction du moment dipolaire de la molécule avec le rayonnement électromagnétique hyperfréquence (2,45 GHz). Cependant, les micro-ondes est généralement permet de chauffer tout matériau contenant des charges électriques mobiles, tel que les molécules polaires ou les ions conducteurs dans un solvant ou bien dans un solide.

### Principe et mécanisme du chauffage par Micro-ondes

L'eau est un solvant polaire et un bon absorbeur de l'énergie micro-ondes.



Absence de champ électrique

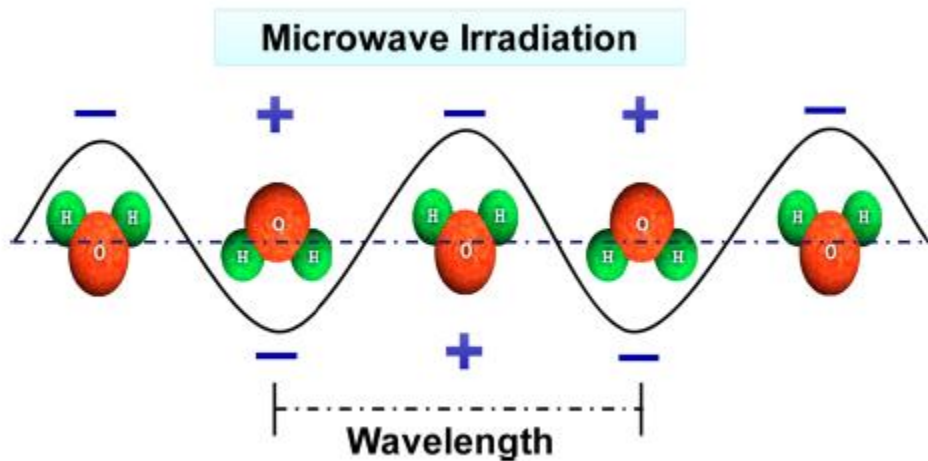


Application d'un champ électrique continu

A l'état normal, en l'absence du champ électrique  $E$ , les dipôles d'un milieu diélectrique sont dans le désordre, ils se trouvent orientés au hasard sous l'effet de l'agitation thermique du

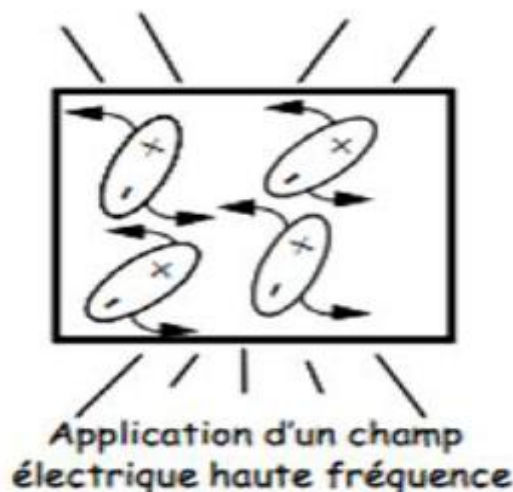
milieu. Mais lorsqu'elles sont soumises à un champ électrique continu, les dipôles électriques ont tendance à s'orienter dans la direction du  $E$ .

Une illustration schématique simplifiée du mécanisme de chauffage par micro-ondes des molécules d'eau est représentée sur la Fig. II.7.



**Fig. II.7.** Influence d'un champ électrique alternatif micro-ondes sur les molécules polaires d'eau [5].

Sous l'effet d'un champ électrique alternatif, les dipôles s'orientent dans la direction du champ sur une demi alternance, se désorientent lorsque  $E$  s'annule, puis se réorientent dans l'autre sens pendant la seconde demi alternance : c'est la **rotation dipolaire** qui se produit tous les  $4.9 \cdot 10^9$  fois par seconde. Par la rotation des dipôles, l'énergie électrique est convertie en énergie cinétique.



Durant le chauffage par micro-ondes, lorsque la molécule polarisée d'eau essaie de s'aligner avec le changement rapide du champ électrique alternatif, les forces qui assurent la cohésion



de la matière s'opposent à l'action de ce champ électrique et ainsi à la libre rotation des molécules. Ce sont des forces d'interaction entre molécules (par exemple forces de liaison hydrogène, forces de liaison de van der Waals). Ces forces peuvent être assimilées à des forces de frottement internes qui existent dans les contacts solide-solide. Le champ électrique change donc à une vitesse rapide que la molécule ne se réaligne pas et commence à vibrer, ce qui produit des frictions et collisions avec des molécules de solvant voisines entraînant ainsi un échauffement par hystérésis diélectrique. Une chaleur thermique est alors dégagée. Donc, on peut dire que le chauffage par MW résulte généralement de la dégradation de l'énergie électromagnétique en chaleur au sein du matériau traité par le mécanisme de rotation dipolaire.

La capacité d'un milieu réactionnel polaire (eau H<sub>2</sub>O, alcools...) de fonction diélectrique  $\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega)$  à absorber l'énergie MW et le convertir en chaleur est déterminée par la tangente de perte diélectrique, défini par  $\tan\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$ , où  $\epsilon'$  est la constante diélectrique, décrivant la polarisabilité des molécules dans le champ électrique, c'est-à-dire la capacité d'un matériau à être polarisé par un champ électrique externe.  $\epsilon''$  est le terme d'absorption du matériau qui correspond aux pertes diélectriques dans le matériau, c'est-à-dire à son efficacité de conversion du rayonnement électromagnétique en chaleur. La tangente de perte diélectrique dépend du temps de relaxation  $\tau$  des molécules du solvant, de la température et de la fréquence  $\omega$  des microondes. Le temps de relaxation est une mesure du temps nécessaire pour que les molécules polaires du solvant ne puissent s'aligner dans la direction du champ électrique hyperfréquence appliqué et prennent, par conséquent, des orientations aléatoires. Le temps de relaxation diminue au fur à mesure que la température du solvant augmente.

La tangente de perte diélectrique pour l'eau pure et pour la plupart des solvants organiques diminue avec l'augmentation de la température, due principalement à la diminution de la viscosité volumique et la friction moléculaire réduite; l'absorption des micro-ondes diminue avec la température, ce qui signifie que le chauffage micro-ondes à des températures élevées peut devenir assez difficile.

Un milieu réactionnel avec une haute  $\tan \delta$  à la fréquence standard de fonctionnement d'un réacteur micro-ondes (2.45 GHz) est nécessaire pour une absorption efficace de l'énergie micro-ondes, et donc pour un chauffage rapide.

## Chapitre II : Techniques Expérimentales de Synthèse et de Caractérisation de Nanoparticules Métalliques

L'une des propriétés les plus importantes d'un solvant est sa polarité. Plus le solvant est polaire, plus sa capacité à se coupler avec l'énergie micro-onde est élevée, conduisant évidemment à une augmentation rapide dans la température, ce qui accélère fortement la cinétique de la réaction. Donc, faire le choix du solvant pour une réaction chimique souhaitée est très important en synthèse par chauffage MW.

Les solvants utilisés dans le chauffage par micro-ondes peuvent être classés sur la base de  $\tan \delta$ : élevée ( $\tan \delta > 0.5$ ), moyen ( $\tan \delta \approx 0.1-0.5$ ) et faible ( $\tan \delta < 0.1$ ) [6].

Le **Tableau** ci-dessous montre les valeurs de  $\tan \delta$  mesurées à une fréquence micro-ondes de 2.45 GHz et 20 °C [7,6], accompagnées avec les points d'ébullition de certains solvants. Parmi les solvants les plus couramment utilisés pour la synthèse assistée par micro-ondes de nanostructures inorganiques, on distingue l'eau ( $\tan \delta = 0.123$ ) et les alcools qui ont une  $\tan \delta$  élevée et une capacité de réduction élevée ; ce sont des solvants fortement absorbants de l'énergie micro-ondes. En effet, l'éthanol est un excellent absorbant de l'énergie MW avec un  $\tan \delta$  élevée de l'ordre de 0.941 à 20 °C et 2.45 GHz. Cependant,  $\tan \delta$  diminue jusqu'à 0.270 à 100 °C, et elle est diminuée encore de plus jusqu'à 0.080 à 200 °C [7]. Dans le cas de l'eau,  $\tan \delta$  à température ambiante pour une fréquence de 2.45 GHz est 0.123, ce qui est beaucoup plus élevé que dans le cas des basses fréquences (0.045 à 900 MHz; 0.001 à 27.12 MHz).

**Tableau** récapitulatif de valeurs de  $\tan \delta$  à 2.45 GHz et 20 °C [7,6] et les points d'ébullition de différents solvants.

solvent	boiling point (°C)	$\tan \delta$
ethylene glycol	~198	1.350
ethanol	78	0.941
2-propanol	82	0.799
methanol	65	0.659
1,2-dichlorobenzene	180.5	0.280
N-methyl-2-pyrrolidone	202	0.275
1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate		0.185
acetic acid	118–119	0.174
N,N-dimethylformamide	153	0.161
1,2-dichloroethane	84	0.127
water	100	0.123
chlorobenzene	131	0.101
acetone	56–57	0.054
tetrahydrofuran	66	0.047
dichloromethane	39.8	0.042
toluene	111	0.040
hexane	68–69	0.020

Les composés polyols ont des viscosités relativement élevées dues à une liaison hydrogène forte [8]. Ils ont des valeurs élevées de  $\tan \delta$  et sont d'excellents solvants pour le chauffage micro-ondes. Leurs capacités à absorber l'irradiation micro-ondes sont généralement beaucoup plus importantes que celui de l'eau. En effet, le polyalcool éthylène glycol a  $\tan \delta = 1.350$  à un point d'ébullition élevé ( $\sim 198$  °C), ce qui permet des températures relativement élevées pour la préparation de nanostructures inorganiques dans un système réactionnel ouvert.

Le liquide ionique 1-butyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate ([bmim] [PF6]) est chauffé par le mécanisme de conduction ionique, et sa capacité à absorber les micro-ondes augmente avec l'augmentation de la température [9]. En effet,  $\tan \delta$  du [bmim] [PF6] augmente considérablement de 0.185 à 20 °C à 1.804 à 100 °C et 3.592 à 200 °C [7].

### Préparation assistée par micro-ondes dans un système réactionnel ouvert et fermé

La préparation assistée par les micro-ondes de nanostructures inorganiques en phase liquide peut être effectuée dans un système réactionnel ouvert sous la pression atmosphérique, dans lequel les solvants à point d'ébullition élevé tels que les polyols, y compris l'éthylène glycol (point d'ébullition  $\sim 198$  °C) et le glycérol (point d'ébullition  $\sim 290$  °C), sont généralement favorisés pour des réactions chimiques qui nécessitent des températures relativement élevées.

Dans un système de réaction ouvert, les réactions ne peuvent être réalisées qu'à des températures comprises entre la température ambiante et le point d'ébullition du solvant.

Par exemple, dans le cas d'utilisation de l'eau comme solvant, la température du système réactionnel ne doit pas excéder  $\sim 100$  °C. Pour l'éthylène glycol et glycérol, les températures de réaction peuvent être considérablement étendues de la température ambiante à  $\sim 198$  °C et  $\sim 290$  °C, respectivement.

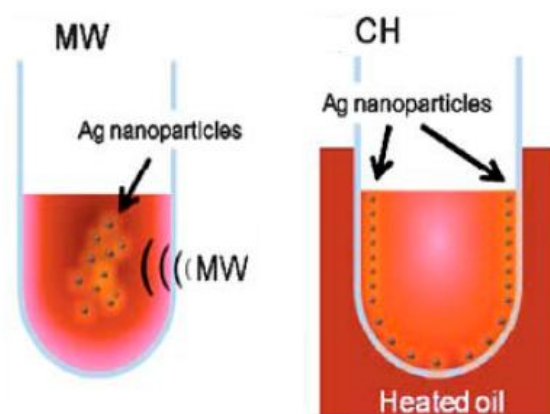
Par rapport au procédé de synthèse assistée par les micro-ondes dans un récipient ouvert, le chauffage par micro-ondes dans un récipient fermé pourrait atteindre des vitesses de chauffage très élevées, qui permet davantage d'obtenir des nanoparticules très dispersées.

Dans un système réactionnel sous pression, on distingue deux méthodes de préparation assistée par chauffage micro-ondes : traitement solvothermale, dans le cas de l'utilisation d'un solvant organique ou un mélange de solvants et le traitement hydrothermale où l'eau est le seul solvant utilisé dans la réaction chimique. La température de réaction peut généralement dépasser le point d'ébullition du solvant. À titre d'exemple, l'éthanol a un point d'ébullition de  $\sim 78$  °C, et le chauffage par micro-ondes du mélange réactionnel dans un réacteur fermé peut

augmenter rapidement la température et la pression à 164 °C et 12 atm, respectivement, ce qui conduit à une accélération de mille fois la vitesse de la réaction [8].

### I.2.2. Les avantages de la technique Micro-ondes

Le chauffage classique implique généralement l'utilisation d'un four électrique ou un bain d'huile comme une source de chaleur, ce qui chauffe les parois du réacteur, et puis la solution contenant les réactifs, par convection ou par conduction (Fig. II.8). Donc, le réacteur agit en tant qu'intermédiaire pour transférer l'énergie thermique depuis la source externe de chaleur au solvant, et, finalement, aux réactifs. Le matériau est donc chauffé de l'extérieur vers l'intérieur et prend beaucoup plus de temps pour atteindre la température désirée, conduisant ainsi à des gradients thermiques (non uniformité de la température dans l'ensemble du mélange réactionnel), ce qui peut causer des problèmes sérieux en ce qui concerne le rendement et le taux de production du matériau synthétisé.



**Fig. II.8.** Illustration de la distribution de la température dans un réacteur durant la préparation de nanoparticules d'argent en milieu aqueux par réduction du complexe diamine d'argent (I)  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  de concentration de 60 mM avec du carboxy méthyl cellulose (CMC) 0.05% w/v : après 4 min de chauffage par micro-ondes (côté gauche); et après 4 min de chauffage par bain d'huile (côté droite) [10].

En revanche, la technique de chauffage par micro-ondes est très appliquée en sciences des matériaux. Les micro-ondes peuvent être considérées comme une source de chaleur qui permet un chauffage volumétrique interne uniforme et très rapide conduisant davantage à un coût de production des matériaux relativement faible.

Sous le chauffage par micro-ondes, la température est très efficacement augmentée d'une manière uniforme et homogène dans tout le volume du liquide par couplage direct de l'énergie micro-ondes aux molécules présentes dans le mélange réactionnel résultant ainsi à une augmentation drastique dans la vitesse de réaction [11]. En effet, les micro-ondes accélèrent la

réduction des précurseurs métalliques en solution, entraînant un temps de réaction très court pour la préparation des matériaux (de l'ordre de quelques dizaines de secondes jusqu'à quelques minutes, au lieu d'heures ou même des jours habituellement requis par les méthodes de chauffage conventionnelles) limitant ainsi les besoins énergétiques de la synthèse (Fig. II.8). Par conséquent, les propriétés des matériaux souvent améliorées ; production de petites nanoparticules homogènes en composition, de haute pureté et de rendement élevé, avec une distribution plus étroite des tailles et avec une bonne phase cristalline. Les matériaux, qui peuvent être traités par l'énergie micro-ondes sont des diélectriques (électriquement isolant). Ils sont transparents aux micro-ondes à température ambiante [12].

## II. Techniques de caractérisation des nanoparticules métalliques

### II.1. Spectrophotométrie UV-Visible

#### Principe de fonctionnement

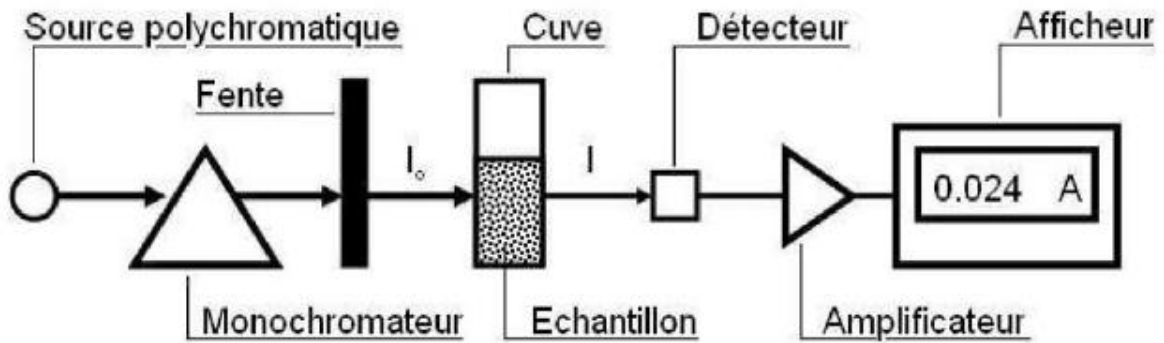
Le principe de la spectroscopie UV-Visible repose sur la transition d'un électron d'un état fondamental vers un état excité par excitation grâce à une interaction avec une onde électromagnétique. Le passage d'un état électronique à un autre état électronique d'énergie plus élevée nécessite l'absorption d'énergie sous forme de photons. Ce qui entraîne évidemment la diminution de l'intensité du rayonnement transmis par le milieu, diminution qui dépend du nombre de molécules traversées par le rayonnement. Ceci se traduit par une loi, dite de Beer-Lambert.

Le principe du spectromètre UV/Visible consiste en une source munie de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Visible :

Lampe au deutérium qui émet des longueurs d'ondes  $\lambda$  de 180 à 400 nm (UV).

Lampe au tungstène qui émet des longueurs d'ondes  $\lambda$  de 400 à 800 nm (Visible).

Un monochromateur (prisme, ou réseau ou les deux à la fois) permet de n'envoyer à travers la cuve qu'un faisceau monochromatique, il sert à sélectionner les longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur. Le faisceau de photons à la longueur d'onde  $\lambda$  sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur, puis le faisceau traverse l'échantillon ou la référence, puis un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à l'intensité d'émission (Fig. II.9).



**Fig. II.9.** Schéma de principe du spectrophotomètre UV Visible.

Le spectre d'absorption ainsi obtenu est caractérisé par un coefficient d'extinction molaire  $\epsilon$  pour chaque longueur d'onde  $\lambda$ . La loi de Beer-Lambert dit que l'absorption est proportionnelle à la concentration  $C$  des espèces absorbantes en solution et à la longueur  $l$  du chemin optique. Elle est décrite dans l'équation :

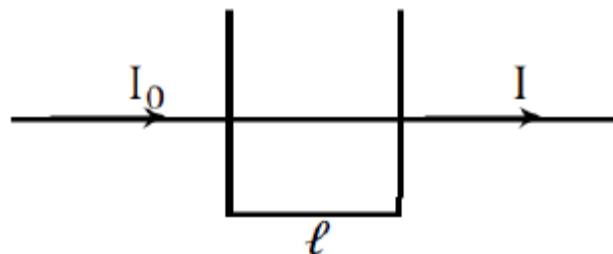
$$A(\lambda) = \log_{10} \left( \frac{I_0}{I} \right)$$

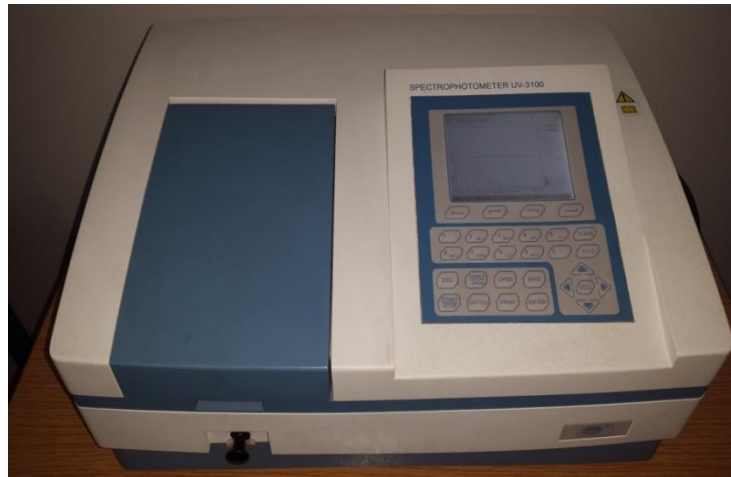
Où  $A$  est l'absorbance du milieu à la longueur d'onde  $\lambda$ ;  $I_0$  l'intensité de la lumière incidente;  $I$  est l'intensité de la lumière transmise (sortante) définie par  $I = I_0 e^{-\alpha l c} = I_0 10^{-\epsilon_\lambda l c}$  et  $\alpha = \ln(10) \epsilon_\lambda$  avec  $\alpha$  est le coefficient d'absorption en  $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

On peut donc en déduire l'expression de l'absorbance en fonction de l'épaisseur  $l$  de la cuve (en cm) et la concentration  $c$  ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) de la solution étudiée :

$$A(\lambda) = \epsilon_\lambda l c$$

Où  $\epsilon_\lambda$  est le coefficient d'extinction molaire en ( $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).





**Fig. II.10.** Schéma de l'appareil Spectrophotomètre Selecta UV 3100 (4120021).

## **II.2. Caractérisation structurale des nanoparticules métalliques par Microscopie Electronique à Transmission (MET)**

La microscopie électronique à transmission (MET) est une technique très utile pour la caractérisation des nanoparticules métalliques. Le contraste observé en MET provient de la différente capacité de l'échantillon à laisser passer ou à diffuser les électrons. Comme les nanoparticules métalliques ont une densité électronique très élevée, cela permet d'obtenir des images de très bonne qualité. Cette technique permet une observation directe de la morphologie de l'échantillon à l'échelle nanométrique.

### **Principe de la technique**

Le microscope est composé d'un canon à électrons formé d'un filament de tungstène ou d'un cristal d'hexaborure de lanthane ( $\text{LaB}_6$ ) qui, lorsqu'il se chauffe à très haute température ( $2500^\circ\text{C}$  pour le filament de tungstène et  $1500^\circ\text{C}$  pour celui de  $\text{LaB}_6$ ) émet un faisceau d'électrons. Un vide poussé est effectué dans le tube du microscope. Les électrons émis sont accélérés par une différence de potentiel de l'ordre de 80 à 120 kV. Le microscope comprend également deux condenseurs qui servent à collecter les électrons et à contrôler la luminescence du faisceau. Le faisceau d'électrons est focalisé dans le microscope par un système de lentilles magnétiques sur un échantillon suffisamment mince (moins de 200 nm). Ce faisceau d'électrons traverse ensuite l'échantillon et donne une image des électrons transmis sur un écran relié à une caméra CCD. On obtient donc une photo de l'échantillon.

Les échantillons des solutions colloïdales ont été préparés en déposant une petite goutte de la solution ( $\sim 50\mu\text{L}$ ) (par trempage) sur une grille de cuivre sous forme de disque de diamètre 3 mm environ, recouverte d'un film de carbone. Les films de carbone présentent des

## Chapitre II : Techniques Expérimentales de Synthèse et de Caractérisation de Nanoparticules Métalliques

---

caractéristiques adaptées à la MET; grande solidité mécanique, conductivités thermique et électrique relativement importantes limitant les phénomènes de charge et d'échauffement de l'échantillon. Une fois le solvant évaporé (séché à l'air), la grille est introduite dans le microscope par l'intermédiaire d'un porte échantillon adapté.

Le MET a deux principaux modes de fonctionnement suivant que l'on obtient une image ou un cliché de diffraction.

En mode image, le faisceau d'électrons traverse l'échantillon. Suivant l'épaisseur, la densité ou la nature chimique de celui-ci, les électrons sont plus ou moins absorbés par les éléments riches en électrons (principalement les métaux). Plus l'objet est dense en électron plus il apparaît sombre. En plaçant le détecteur dans le plan image, on peut, par transparence, observer une image de la zone irradiée.

En mode diffraction, au lieu de s'intéresser à l'image formée, on peut s'intéresser à la diffraction des électrons. En se plaçant dans le plan focal du faisceau et non plus dans le plan image (simplement en changeant la tension dans les lentilles magnétiques), on obtient un cliché de diffraction, semblable aux clichés de Laue obtenus en diffraction de rayons X.

La figure de diffraction classique d'un cristal est un réseau de points représentant le réseau réciproque tandis que pour un agrégat, il n'y a pas de directions privilégiées, on dit qu'il n'y a pas d'ordre à grande distance, on obtient cependant un cliché fait d'anneaux concentriques qu'on peut relier aux distances inter-réticulaires des plans atomiques.

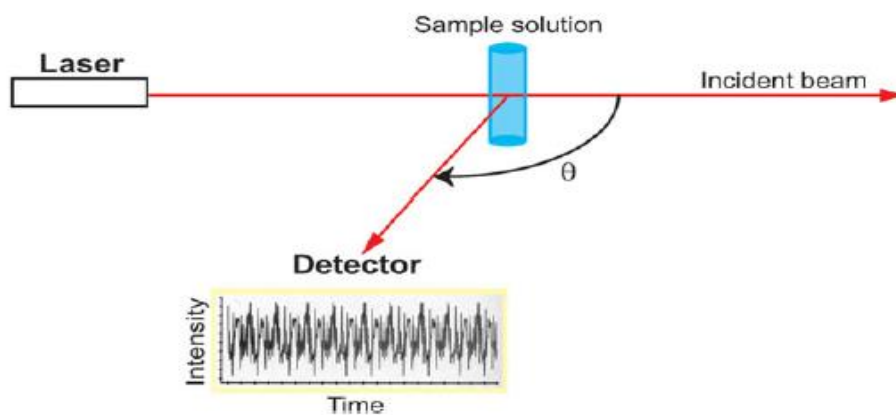


**Fig. II.11.** Schéma d'un Microscope Electronique en Transmission.



### II.3. Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

La diffusion dynamique de la lumière (Dynamic Light Scattering-DLS), également connue sous le nom de spectroscopie par corrélation de photons (PCS) et diffusion de lumière quasi-élastique (QELS), est l'une des méthodes les plus utilisées pour déterminer rapidement (en quelques minutes) la taille et la distribution de taille des molécules et des particules en suspension dans un milieu liquide, avec des diamètres allant de quelques nanomètres à quelques microns [13]. Le volume nécessaire de l'échantillon pour effectuer la mesure est relativement faible, 1 ou 2  $\mu\text{L}$ . C'est une technique non destructive de l'échantillon, qui peut facilement être récupéré pour d'autres analyses.



**Fig. II.12.** Représentation schématique du montage optique d'un système DLS. L'angle de diffusion  $\theta$  est l'angle entre le faisceau incident laser sortant de l'échantillon et le détecteur [14].

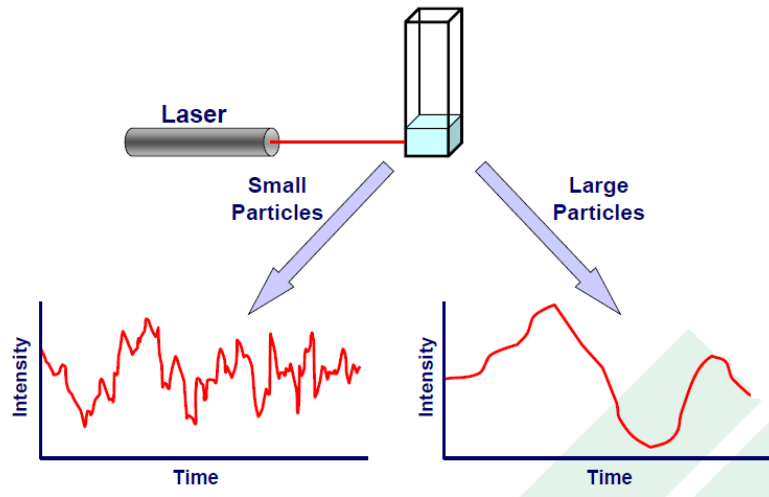
La cellule de mesure contenant une solution colloïdale de nanoparticules est irradiée par un faisceau de lumière monochromatique. Par exemple, le laser rouge à hélium-néon (He-Ne) fonctionne à une longueur d'onde  $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ , avec une puissance de 1 à 50 mW. Il est utilisé dans le Zetasizer, qui est équivalent à des particules inférieures à environ 60 nm.

Lorsque la lumière incidente traverse la suspension, la direction et l'intensité  $I(\theta, t)$  du faisceau lumineux sont toutes les deux changées en raison d'un processus connu souvent sous le nom de diffusion [15]. DLS mesure les fluctuations en fonction du temps de l'intensité de la lumière diffusée causées par le mouvement brownien des particules, ce qui implique que la distance entre les substances qui diffusent dans la solution change constamment avec le temps. La variation de l'intensité avec le temps contient toute l'information sur ce mouvement aléatoire et peut être utilisé pour déterminer le coefficient de diffusion des particules [16].

D'après la théorie de Rayleigh et dans la limite des tailles de particules petites devant la longueur d'onde de la lumière, l'intensité de la lumière diffusée est proportionnelle au diamètre de la particule élevé à la puissance 6 (i.e.  $I \propto d^6$ , une particule de 100 nm diffuse un million de fois plus qu'une particule de 10 nm). Il est donc très utile de travailler dans des suspensions très propres et éventuellement de filtrer les échantillons à analyser dans le cas de présence de polluants dans le milieu (poussières, agglomérats, impuretés ...etc).

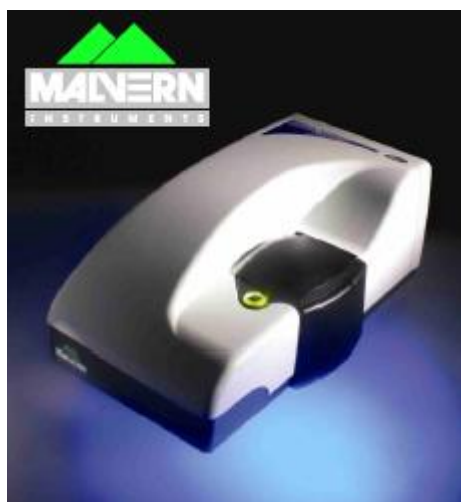
Dans le cas de petites particules sphériques ( $d < \lambda/10$ ) isotropiques, où l'intensité de la lumière diffusée est la même dans toutes les directions (propriétés identiques dans toutes les directions), le rayon hydrodynamique est le rayon d'une sphère dure qui diffuse à la même vitesse que la particule ou la molécule mesurée. Le rayon hydrodynamique  $R_H$  peut être calculé à partir du coefficient de diffusion, donné par l'équation de Stokes-Einstein  $D_f = K_B T / 6\pi\eta R_H$ , où  $K_B$  est la constante de Boltzmann ( $1.38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ) et  $\eta$  est la viscosité absolue (ou dynamique) du solvant [17].  $T$  est la température de la suspension en degrés Kelvin. Le rayon hydrodynamique dépendra non seulement de la taille de la particule "cœur", mais également de toute structure de surface et ainsi du type et de la concentration de tous les ions présents dans le milieu environnant.

Le mouvement brownien est le mouvement thermique aléatoire des particules, dû aux collisions causées par le bombardement par des molécules de solvant qui les entourent et qui se déplacent eux-mêmes en raison de leur énergie thermique. Les fluctuations d'intensité de la lumière diffusée sont liées à la vitesse de diffusion des nanoparticules en solution, qui dépendra à son tour de la taille des nanoparticules. Plus la particule est grande, plus le mouvement brownien sera lent. Les particules plus petites sont poussées davantage par les molécules de solvant et se diffusent, par conséquent plus rapidement que les grosses. En DLS, Il existe trois types de distributions de taille: les distributions de taille en intensité, en volume et en nombre. L'intensité de la lumière diffusée est liée à la fois à la taille et à la concentration de nanoparticules. La Fig. II.13 illustre des fluctuations d'intensité résultant d'une dispersion de grosses particules et d'une dispersion de petites particules. L'intensité fluctue plus rapidement dans le cas de petites particules par rapport aux grosses particules.



**Fig. II.13.** Fluctuations d'intensité pour des grandes et petites particules [18].

L'analyse d'une suspension de particules par microscope électronique à transmission (MET) donne le «rayon réel» des particules (via une statistique sur l'ensemble des particules en image MET), tandis que DLS fournit le rayon hydrodynamique sur une moyenne d'ensemble [19]. La taille mesurée par la technique DLS est le diamètre hydrodynamique de la sphère théorique qui diffuse à la même vitesse que la nanoparticule mesurée. Cette taille est non seulement liée au cœur métallique des nanoparticules (comme il est dans le cas de la mesure de taille des nanoparticules par des techniques microscopiques), mais elle est également influencée par toutes les substances présentes dans la solution colloïdale et celles adsorbées sur la surface des nanoparticules (i.e. stabilisants, polymères). Par conséquent, la taille mesurée par la technique DLS est plus grande par rapport à celle déterminée par des techniques microscopiques (MET, MEB, AFM...etc).



**Fig. II.14.** Schéma de l'appareil «Malvern Instrument Ltd ZETA SIZER Nano series ».

## Chapitre II : Techniques Expérimentales de Synthèse et de Caractérisation de Nanoparticules Métalliques

---

Cette technique est très sensible pour la détection d'agrégats de nanoparticules en solution. Cette caractéristique unique rend la DLS l'une des techniques très puissantes dans le suivi de la stabilité colloïdale de suspension de nanoparticules métalliques.

Les instruments conventionnels de diffusion dynamique de la lumière utilisent un angle de détection  $\theta = 90^\circ$ . Cette configuration optique peut ne pas être suffisamment sensible pour la mesure de petites particules ou molécules même avec l'incorporation d'un laser puissant à faible longueur d'onde. Une configuration optique qui permet de mesurer des échantillons à des concentrations plus faibles de tailles plus petites est la détection de rétrodiffusion (avec un angle de diffusion  $\theta = 173^\circ$ ).

### Bibliographies

- [1] M. Nuchter, B. Ondruschka, W. Bonrath, A. Gum, *Green Chem.* 6 (2004) 128–141.
- [2] O. Kappe, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 6250–6284.
- [3] Committee on microwave processing of materials: an emerging industrial technology: 'Microwave Processing of Materials' National Academy Press, Washington D.C. (1994).
- [4] W. H. Sutton, *Ceram. Bull.* 68 (1989) 376.
- [5] Ying-Jie Zhu and Feng Chen. *Chem. Rev.* 114 (2014) 6462.
- [6] C. O. Kappe. *Angew. Chem., Int. Ed.* 43 (2004) 6250.
- [7] M. Baghbanzadeh, L. Carbone, P. D. Cozzoli, C. O. Kappe. *Angew. Chem., Int. Ed.* 50 (2011) 11312.
- [8] C. Gabriel, S. Gabriel, E. H. Grant, B. S. J. Halstead, D. M. P. Mingos, *Chem. Soc. Rev.* 27 (1998) 213.
- [9] J. Robinson, S. Kingman, D. Irvine, P. Licence, A. Smith, G. Dimitrakis, D. Obermayer, C. O. Kappe. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 4750.
- [10] S. Horikoshi, H. Abe, K. Torigoe, M. Abe, N. Serpone. *Nanoscale.* 2 (2010) 1441.
- [11] W.H. Sutton. *Ceramic Bulletin* 68 (1989) 376.
- [12] H. G. Barth. John Wiley & Sons: New York; 1984.
- [13] B. Lorber, F. Fischer, M. Bailly, H. Roy, and D. Kern. *Biochem Mol Biol Educ.* 40 (2012) 372.
- [14] H.C. Van de Hulst. New York: Dover Publications; 1981.
- [15] P.C. Hiemenz, R. Rajagopalan. 3rd edition. New York: Marcel Dekker; 1997.
- [16] R. Pecora. Plenum Press, New York. Ed. (1985).
- [17] Mallorie TOURBIN. Caractérisation et comportement de suspensions concentrées de nanoparticules sous écoulement : Application aux processus d'agrégation et de rupture. Institut national polytechnique de Toulouse, France. 14 Décembre 2006.
- [18] B.J. Berne, R. Pecora. New York: Dover Publications; 2000.
- [19] S. Horikoshi, H. Abe, K. Torigoe, M. Abe, N. Serpone. *Nanoscale.* 2 (2010) 1441.

## **Chapitre III**

---

**Synthèse rapide de nanoparticules d'argent (Ag) par la méthode polyol assistée par micro-ondes (MW) en présence d'un copolymère latex : rôle du latex et temps d'irradiation MW**

## **Introduction**

Les nanocomposites ont attiré une grande attention en raison des propriétés améliorées lorsque les nanoparticules métalliques sont encapsulées dans des polymères. Cela conduit à des modifications notables de toutes les propriétés physiques et chimiques (électroniques, optiques, thermiques, catalytiques... etc) de ces matériaux.

Les nanoparticules de métaux nobles (l'argent à titre d'exemple) ont des applications potentielles dans divers domaines technologiques, tels que la photonique [1], la microélectronique [2], la photocatalyse [3-5], la lithographie [6], en tant que matériau biocapteur [7] et l'optoélectronique [8].

Une caractéristique marquante de nanoparticules de métaux nobles est que la fréquence de résonance de plasmons de surface localisés (RPSL) se situe dans la partie proche UV, visible ou infrarouge du spectre électromagnétique. La fréquence RPSL dépend fortement de la morphologie des particules (taille et forme), cristallinité, assemblage et bien, sur le milieu environnant de ces nanostructures métalliques [9-11]. Ces excitations plasmoniques de surface ouvrent la possibilité d'amplifier, de concentrer, de manipuler la lumière à l'échelle nanométrique, de surmonter la limite de diffraction de l'optique classique et d'augmenter la résolution des sondes optiques.

Au cours des deux dernières décennies, les nanoparticules d'argent ont été synthétisées à l'aide de diverses méthodes physiques et chimiques, telles que le procédé polyol assisté par les micro-ondes, la méthode électrochimique [12], ablation laser [13], les processus photochimique [14] et sonochimique [15] et la réduction chimique de sels métalliques [16]. Parmi ces différentes procédures, la méthode polyol assistée par micro-ondes est prometteuse pour une préparation rapide et efficace de nanoparticules métalliques d'argent; elle permet davantage un bon contrôle de la taille moyenne et la forme des particules.

Pour la préparation de nanoparticules d'argent, le chauffage micro-ondes est généralement rapide, simple à mettre en œuvre et efficace en terme d'énergie. Il est largement utilisé dans divers domaines de la chimie [17]. Komarneni et al. [18] ont préparé des nanopoudres métalliques de platine (Pt) et d'argent (Ag) par le procédé polyol-microondes en utilisant l'éthylène glycol comme agent réducteur d'ions d'argent avec le polymère poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP) en tant qu'agent protecteur en présence d'hydroxyde de sodium (NaOH). Nghia et al. [19] ont synthétisé des nanofils d'argent par le procédé polyol-microondes, en utilisant l'éthylène glycol comme un réducteur et le polyvinyl pyrrolidone (PVP) comme un

stabilisant. Abargues et al. [20] ont rapporté la préparation de nanoparticules sphériques colloïdales d'argent et d'or avec des diamètres moyens respectivement de 10,4 et 11 nm à partir de la réduction assistée par irradiation micro-ondes des sels métalliques d'AgNO<sub>3</sub> et de HAuCl<sub>4</sub> dans le méthanol en présence d'alcool polyvinylique (PVA) en tant qu'agent de réduction et de protection. Patel et al. [21] ont étudié la préparation de nanoparticules métalliques d'argent (15-30 nm) à partir de nitrate d'argent (AgNO<sub>3</sub>) et à la fois en présence et en absence de stabilisant poly (vinylpyrrolidone) (PVP), en utilisant la technique MW. Tsuji et al. [22] ont étudié la synthèse d'un mélange de nanostructures d'argent anisotropes (avec des diamètres moyens entre 20 et 188 nm) ayant des formes variées en tant que nano-bâtonnets, nanofils, nanofeuillets, de nano-plates triangulaires et hexagonales, de sphères et de cubes en quelques minutes en présence de graines de platine (Pt) utilisant la méthode polyol-microondes (MW).

Jiang et al. [23] ont préparé des nanoparticules d'argent de 14 à 25 nm dans l'éthylène glycol par le procédé polyol-microondes à fréquence variable (VFM) et ils ont fait une étude comparative avec la méthode de chauffage conventionnel. Karimipour et al. [24] ont synthétisé des nanoparticules d'argent avec des diamètres moyens allant de 10 à 20 nm par irradiation micro-ondes, en utilisant l'oleylamine (OA) comme stabilisant et du diméthylformamide (DMF) comme agent réducteur pour les ions argent. Dzido et al. [25] ont réalisé la synthèse de nanoparticules sphériques d'argent avec une taille moyenne de 10-20 nm, en quelques secondes (3-24 s), en utilisant la méthode polyol assistée par micro-ondes à flux continu. Pal et al. [26] ont synthétisé des nanoparticules sphériques d'argent avec un diamètre moyen de 10 nm durant 5 s du temps de chauffage à une puissance micro-ondes de 800 W en dissolvant le polyvinylpyrrolidone (PVP) et le nitrate d'argent (AgNO<sub>3</sub>) dans une solution éthanolique sous chauffage MW, en utilisant l'éthanol comme agent réducteur et le PVP en tant que stabilisant. Baghbanzadeh et ses collaborateurs [27] ont examiné la préparation de nanoparticules d'Ag par réduction du précurseur complexe diamine d'argent (I) ([Ag (NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>) dans des solutions aqueuses de carboxy méthyl cellulose (CMC) à la fois sous chauffage MW et chauffage conventionnel à bain d'huile. Joseph et Mathew [28] ont étudié l'activité catalytique des nanoparticules sphériques d'argent de diamètre moyen de 18.84 nm préparées par irradiation micro-ondes à partir d'une solution aqueuse de nitrate d'argent (AgNO<sub>3</sub>) en présence de l'hexamine comme agent réducteur et biopolymère pectine en tant qu'agent protecteur. Helmlinger et al. [29] ont rapporté la fabrication de nanoparticules

sphériques d'argent à partir de la réduction du nitrate d'argent dans le diéthylène glycol et l'éthylène glycol avec la présence de poly (N-vinyl pyrrolidone) (PVP) comme agent protecteur en utilisant la procédure de synthèse polyol assistée par micro-ondes durant un temps de chauffage de 20 min. Pour la comparaison, ils ont utilisé le glucose pour réduire le nitrate d'argent en solution aqueuse pendant 60 minutes à 90 °C. Pal et Deb [30] ont utilisé le processus d'irradiation par micro-ondes à une puissance de 300 W et 4 min pour produire des nanoparticules sphériques d'argent avec une taille moyenne de 11 nm, à partir de la réduction du nitrate d'argent par le glucose en présence de PVP comme stabilisant. Aswathy et al. [31] ont utilisé la méthode de chauffage par micro-ondes pour former des nanoparticules d'argent avec des morphologies sphériques et hexagonales pendant 2 min d'irradiation micro-ondes à une puissance micro-ondes de 180 W, à partir de la réduction du nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ) avec de la vanilline ( $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$ ) en milieux aqueux contenant des surfactants, soit le sodium bis (2-ethyl hexyl) sulfosuccinate (AOT) et le sulfate dodécyl de sodium (SDS). Sreeram et al. [32] ont produit des nanoparticules d'argent à partir de nitrate d'argent en utilisant de l'amidon à la fois comme réducteur et agent stabilisant. Ils ont utilisé trois méthodes de préparation de nanoparticules d'argent telles que le chauffage direct à 80 ° C pendant 30 min, le chauffage contrôlé à 45-75 °C et l'irradiation par micro-ondes (30-120 s), dans le but d'étudier l'influence de la stratégie de synthèse sur la taille et la forme des produits obtenus. Shao-Peng et al. [33] ont étudié la préparation de nanoparticules sphériques d'argent d'une taille moyenne de 20 nm à partir de la solution ammoniacale de nitrate d'argent  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$  par irradiation micro-onde avec une puissance de 700 W pendant 7 min. Ils ont effectué une étude comparative avec le chauffage conventionnel en utilisant le polymère PVP pour réduire le précurseur  $\text{Ag}(\text{NH}_3)^{+2}$  dans la solution ammoniacale de nitrate d'argent  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$  à 80 °C pendant 1 h. Noroozi et al. [34] ont étudié la formation de nanostructures d'argent sphériques et dendritiques par réduction du nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ) en présence de PVP qui agit à la fois en tant qu'agent réducteur et stabilisant sous irradiation micro-ondes et ont été comparées avec celles synthétisées par la méthode de chauffage classique.

Dans le cadre de notre travail, en utilisant différentes concentrations en copolymère latex et en quelques secondes seulement du temps de chauffage micro-ondes (de 30 à 120 s), nous avons réussi à préparer à l'aide de chauffage par irradiation micro-ondes des nanoparticules d'argent sphériques stables mono-dispersées de morphologie uniforme ayant une taille moyenne allant de 4 à 10 nm avec une distribution de taille très étroite et une dispersion homogène dans le



milieu environnant. Cela pourrait être probablement dû à l'effet stabilisant produit par les molécules de latex, qui est un bon environnement pour contrôler efficacement la croissance des nanoparticules métalliques d'argent.

Le temps de chauffage micro-ondes utilisé dans la plupart de travaux mentionnés ci-dessus pour la préparation de nanoparticules d'argent est trop long malgré la tangente de perte diélectrique élevée ( $\tan \delta = 1.350$ ) et le point d'ébullition élevé (198 °C) du solvant éthylène glycol, en comparaison avec le temps d'irradiation maximum (2 min) utilisé dans notre travail lorsque nous étudions l'effet du temps de chauffage sur les propriétés des nanoparticules d'argent préparées en utilisant seulement un mélange du précurseur d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ) et du copolymère latex dans l'éthanol sans réactifs additionnels et également sans agitation ou sonification du mélange réactionnel. L'émulsion aqueuse de copolymère latex agit à la fois en tant qu'agent réducteur et stabilisant.

Les échantillons préparés n'ont pas été filtrés et se sont trouvés extrêmement stables pendant environ 12 mois dans l'obscurité sous les conditions ambiantes sans aucun changement visible, ce qui confirme la qualité élevée et le diamètre uniforme des nanoparticules obtenues par l'approche de synthèse micro-ondes. La formation de nanoparticules d'argent a été confirmée par spectrophotomètre ultraviolet-visible (UV-Vis) et microscope électronique à transmission à haute résolution (HRTEM). Les spectres UV-Vis nous permet d'observer une bande d'absorption caractéristique de résonance plasmon de surface dans la gamme de longueur d'onde de 410-420 nm. Les clichés de diffraction électronique obtenus à partir d'une zone sélectionnée des échantillons analysés ont clairement indiqués que les nanoparticules d'argent formées sont cristallines avec une structure cubique à face centrée (cfc).

L'originalité de notre procédé de synthèse est essentiellement basée sur l'utilisation d'un nouveau type de polymère ; il s'agit d'une émulsion aqueuse de copolymère latex à base d'acétate de vinyle et de versatate de vinyle (largement appliqué dans l'industrie). Donc, notre défi est de fonctionnaliser ce produit industriel, en lui conférant de nouvelles propriétés optiques et thermiques. En outre, l'utilisation de l'émulsion aqueuse évite l'utilisation de solvants qui peuvent avoir un impact négatif sur l'environnement.

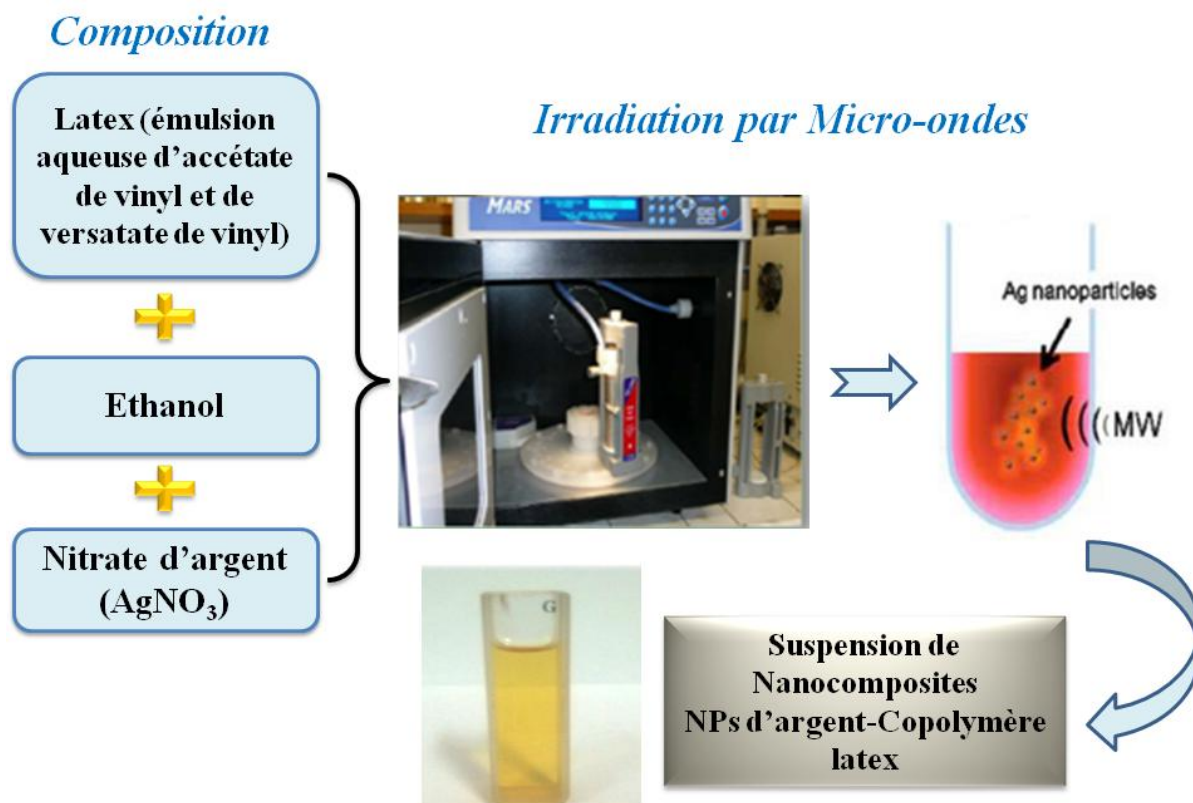
### **I. Partie expérimentale**

La synthèse des nanoparticules d'argent (Ag) est réalisée par chauffage micro-ondes (MW), qui est un procédé rapide et simple à mettre en œuvre, largement utilisé dans divers domaines de la chimie. Si les paramètres de synthèse sont optimisés, la méthode permet d'obtenir le

matériau dans un temps limité et avec les bonnes caractéristiques. C'est donc la méthodologie utilisée pour la préparation des nanoparticules métalliques d'argent (Ag) par procédé polyol assistée par MW en utilisant un four à micro-ondes (**Mars 5 « Système de la société CEM »**) fonctionnant à une fréquence de 2.45 GHz et une puissance maximale de 1200 W.

Le sel de nitrate d'argent (**AgNO<sub>3</sub>**, 99% de pureté) est le précurseur métallique utilisé, largement exploité dans de nombreux travaux de recherches similaires et qui donne des résultats satisfaisants. Il est relativement peu coûteux et sa stabilité à l'air permet de faire des synthèses en atmosphère non contrôlée (pression atmosphérique) et à une température proche de l'ambiante. Comme solvant, nous avons adopté l'**éthanol (EtOH)** alors que la matrice polymère hôte est à base de **LATEX** issue d'une dispersion aqueuse à environ 50% d'un copolymère à base d'acétate de vinyle et de versatate de vinyle (Veo Va 10), qui agit à la fois en tant que réducteur des ions métalliques d'argent Ag<sup>+</sup> en atomes d'argent Ag<sup>0</sup> conduisant à la formation de nanoparticules via les processus de nucléation et de croissance. Il joue également le rôle d'un stabilisant via le recouvrement de la surface des nanoparticules formées pour empêcher leurs agglomérations et leurs coalescences (stabilisation stérique).

En four à micro ondes, la réaction a eu lieu dans un réacteur fermé (système étanche) (**Fig. III.1**). Par conséquent, la pression augmente considérablement lors de l'exposition à l'irradiation Micro-ondes (MW), ce qui contribue évidemment à accélérer la cinétique de la réaction. En effet, la solution transparente incolore de AgNO<sub>3</sub>-copolymère latex devient de couleur jaunâtre doré juste après un temps de réaction très court d'irradiation micro-ondes (t=40s). Ce résultat clairement confirme que les nanoparticules d'argent ont été synthétisées très rapidement en solution, contrairement au chauffage classique qui peut durer plusieurs heures.



**Fig. III.1.** Schéma représentatif du dispositif expérimental utilisé pour la préparation de nanocomposites argent-copolymère latex.

Les nanoparticules d'argent ont été synthétisées par réduction du nitrate d'argent en présence d'un copolymère latex sous irradiation MW. La concentration du latex et le temps de chauffage micro-ondes ont été variés afin de déterminer les conditions expérimentales optimales pour obtenir des nanoparticules d'argent monodispersées de taille et de forme contrôlées.

Dans une procédure typique de synthèse, une solution transparente et incolore du latex est obtenue en dissolvant 26 mg de latex dans 20 ml de l'éthanol. Différentes quantités de cette solution (2, 3, 4 et 5 ml) ont été prélevées et diluées respectivement avec 8, 7, 6 et 5 ml de l'éthanol. 2 ml de chaque échantillon dilué a été pris comme référence pour des mesures optiques avant d'ajouter 2 mg d'AgNO<sub>3</sub> conduisant à des nanocomposites de Ag-latex. Les mélanges ont ensuite été placés dans un four à micro-ondes et irradiés pendant 50 s sous une puissance micro-onde de 300 W.

Dans un autre ensemble d'expériences effectuées, on a dissous du nitrate d'argent (1.2 mg) dans de l'éthanol (25 ml). La solution mère obtenue a été divisée en cinq échantillons identiques de 5 ml chacun. Ensuite, on a ajouté 13 mg de copolymère latex à chaque

échantillon. Les échantillons préparés ont été chauffés sous irradiation MW à une puissance de 300 W avec différents temps d'irradiation MW allant de 30 à 120 s.

Durant le processus du chauffage, la solution incolore du mélange réactionnel devient progressivement de jaune pâle à une couleur jaune doré, caractéristique de la formation de nanoparticules d'argent en solution. Tous les échantillons ont été refroidis à la température de 20-25 °C juste après la réaction dans le but de stabiliser la structure colloïdale argent-latex.

### **Techniques de caractérisation**

Le microscope électronique en transmission (MET) de type FEI TECNAI G<sup>2</sup> fonctionnant à une tension d'accélération de 120 kV a été utilisé pour caractériser la forme, la taille et la distribution de taille de nanoparticules préparées à différents temps d'irradiation MW.

Les images MET en mode normal et à haute résolution (HRTEM) et les motifs SAED ont été pris pour une analyse morphologique de nanoparticules d'argent synthétisées à différentes concentrations du latex à l'aide d'un microscope JEM 2100 HT fonctionnant à une tension d'accélération de 200 kV.

Les échantillons synthétisés à différents temps d'irradiation MW sont caractérisés par MET via le dépôt de quelques gouttes de suspensions colloïdales d'argent sur une grille de cuivre recouverte d'une couche de carbone qui contient des pores en utilisant une pipette fine, tandis que les échantillons synthétisés à différentes concentrations du latex ont été préparés en déposant une goutte de chaque solution sur une grille de cuivre revêtue de carbone. Tous les échantillons préparés ont été séchés à l'air pendant 10 min dans des conditions ambiantes avant d'être transférés dans la chambre MET.

La composition chimique des échantillons préparés a été examinée par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDXS) en utilisant un instrument EDAX attaché au microscope MET JEM 2100.

La structure cristalline des nanoparticules a été obtenue à partir des expériences HRTEM. L'analyse de la distribution de taille des particules a été effectuée sur les images MET, en utilisant le logiciel Image-Pro Plus 6.0.

Le microscope électronique à balayage environnemental (MEBE) (FEI Quanta 200 Brand) fonctionnant à vide poussé (avec une résolution de 20 kV) a été utilisé pour caractériser les microstructures argent-latex synthétisées à différents temps d'irradiation MW. Pour des analyses MEB, on a déposé quelques gouttes de la solution colloïdale sur un support d'échantillon en forme de disque qui a été revêtu d'un film adhésif de carbone.

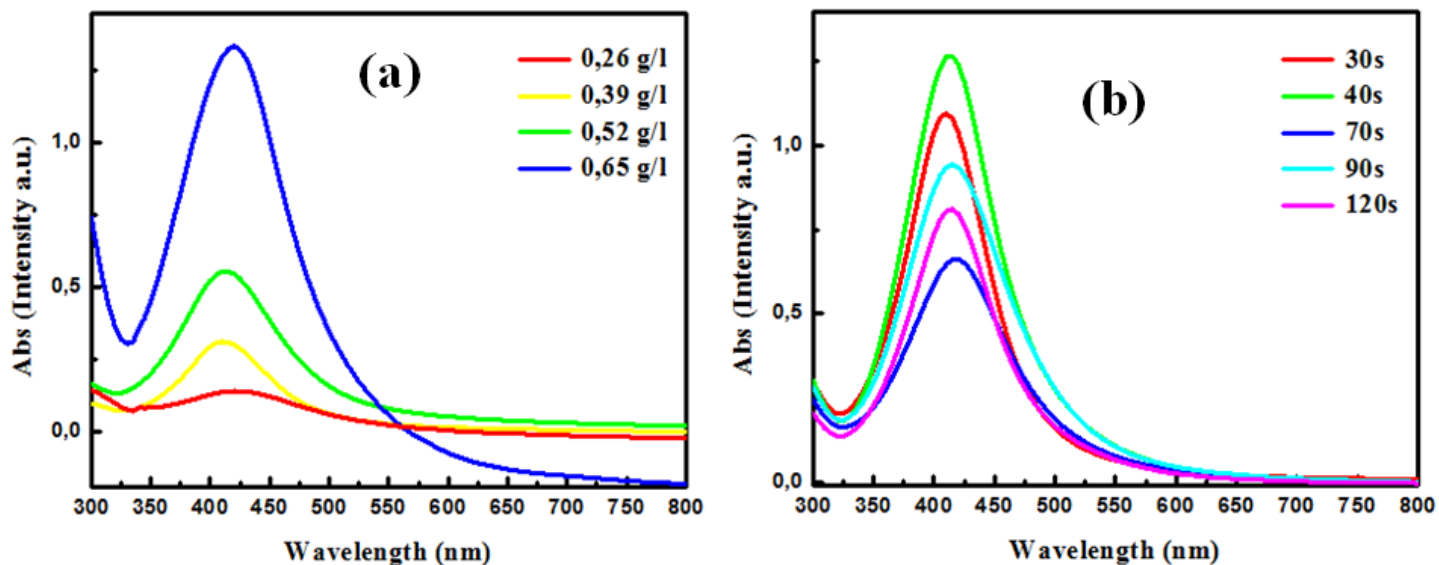
La spectroscopie UV-Vis a été utilisée pour caractériser les propriétés optiques des dispersions préparées de l'argent colloïdal et pour suivre le processus de réaction. Les spectres d'absorption ont été enregistrés dans la gamme de longueur d'onde allant de 300 à 800 nm en utilisant une cuvette de quartz placée dans un spectrophotomètre selecta UV-3100. Les solutions préparées à différents temps d'irradiation MW ont été diluées (1 : 3 ml ; solution colloïdale : éthanol) avant d'effectuer les mesures. La solution référence a été préparée en dissolvant 13 mg du latex dans 5 ml de l'éthanol.

Pour les échantillons préparés à différentes concentrations du latex, nous avons pris 2 ml de chaque échantillon dilué avant d'ajouter du nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ). Ces solutions ont été utilisées comme échantillons de référence pour éliminer à la fois l'absorption du solvant (éthanol) et du latex pour toutes les mesures.

## **II. Résultats et discussions**

### **II.1. Spectres d'absorption UV-Visible**

La formation de nanoparticules d'argent peut être contrôlée à la fois par un changement visible de couleur et quantitativement par mesure des spectres UV-Vis. La position, la forme de la bande plasmonique ainsi que sa largeur à mi-hauteur (FWHM) dépendent fortement de la taille et de la forme des nanoparticules. La position de la bande plasmon est en corrélation avec le diamètre moyen des nanoparticules métalliques tandis que la FWHM traduit la distribution de taille des particules. On a trouvé que la solution incolore devenait de couleur jaune juste après 30s d'irradiation par micro-ondes. Ceci suggère que les nanoparticules d'argent ont été synthétisées avec succès via un mélange de copolymère latex- $\text{AgNO}_3$  sous chauffage par micro-ondes. Typiquement, des petites nanoparticules sphériques d'argent donnent une bande de résonance de plasmon de surface (SPR) à 350-500 nm avec un pic positionné à environ 410 nm [35-37]. La Fig. III.2 montre des spectres d'absorption UV-Vis de nanoparticules d'argent produites sous différentes concentrations du latex et temps de chauffage micro-ondes. Des bandes symétriques d'absorption de résonance plasmons de surface localisés (LSPR) ont été observé.



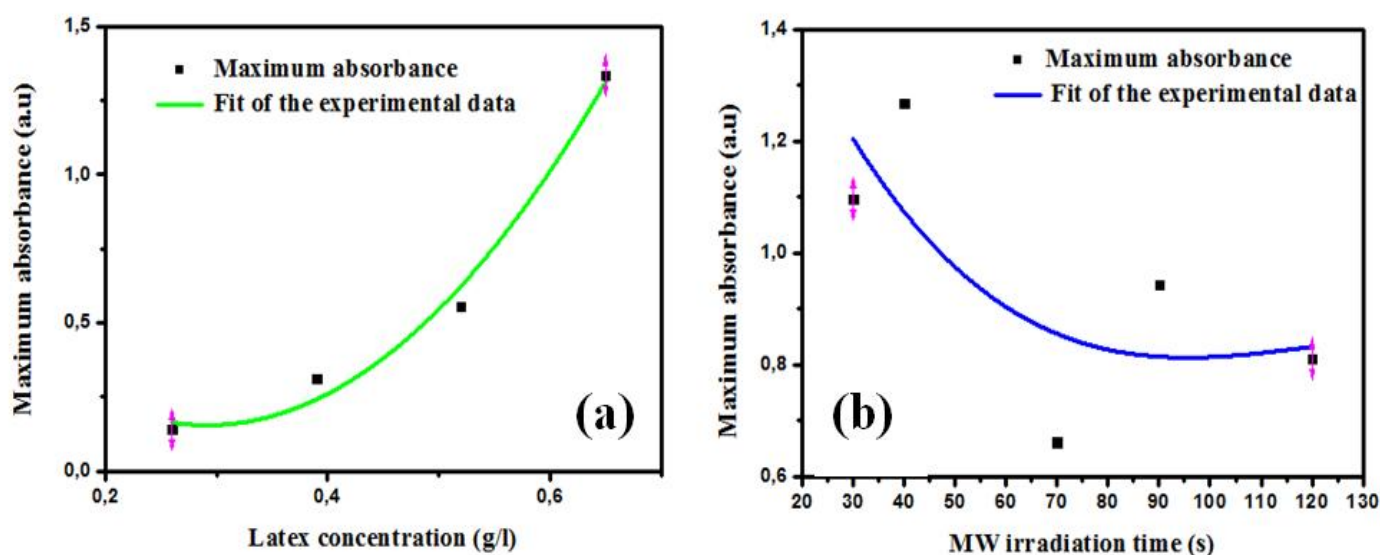
**Fig. III.2.** Spectres d'absorption UV-Vis de nanoparticules d'argent préparées à une puissance MW de 300 W et une concentration en nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ) de 0.048 g/l pour différentes concentrations du latex (a) et temps de chauffage MW (la concentration du copolymère latex était fixé à 2.6 g/l) (b).

Nous avons fait varier la concentration du copolymère latex dont le but d'avoir son effet sur les caractéristiques morphologiques (la taille et la forme) de nanoparticules d'argent préparées. Les spectres d'absorption montrent une forte dépendance avec la concentration du latex utilisée (Fig. III.2 (a)). En effet, l'augmentation dans la concentration du polymère entraîne davantage une forte exaltation des bandes plasmoniques. De plus, avec l'augmentation de la concentration du latex de 0.26 à 0.65 g/l, l'absorption plasmonique de la bande LSPR augmente significativement en raison d'une augmentation dans le rendement en nanoparticules formées. Le pic LSPR est faible et large à une faible concentration en latex (0.26 g/l), due probablement à la coalescence de nanoparticules pendant l'irradiation MW et l'élargissement du pic diminue significativement avec l'augmentation de la concentration du copolymère latex. L'intensité la plus élevée de la bande LSPR a été obtenue en utilisant une concentration du latex de 0.65 g/l, où des quantités significatives de nanoparticules d'argent sont formées. Les bandes SPR deviennent plus étroites avec l'augmentation de la concentration du latex. Ceci est probablement corrélé avec de petites tailles et distribution étroite de nanoparticules. Le transfert rapide de l'énergie par irradiation micro-ondes induit évidemment une croissance plus localisée des nanoparticules en présence de molécules du latex que dans le cas du processus du chauffage conventionnel.

La Fig. III.2 (b) montre des spectres d'absorption UV-Vis de nanoparticules d'argent préparées à partir d'une concentration du copolymère latex de 2.6 g/l et celle du nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ) de l'ordre de 0.048 g/l, dans un four à micro-ondes opéré à la fréquence standard de 2,45 GHz avec une puissance ordinaire de 300 W, pour différents temps micro-ondes (30, 40, 70, 90 et 120 s). Dans le four à micro-ondes, la réaction a lieu dans des réacteurs fermés (CEM-HP 500). Par conséquent, la pression augmente drastiquement à l'intérieur du réacteur lors de l'exposition aux micro-ondes, ce qui contribue évidemment à accélérer la cinétique de la réaction. La formation de particules d'argent a seulement commencé juste après 30s d'irradiation micro-ondes, cela est bien indiqué par le changement de couleur de la solution et l'apparition de la bande de résonance de plasmons de surface (SPR) dans la gamme spectrale du visible. L'intensité de la bande SPR a augmenté avec l'augmentation dans le temps d'irradiation MW jusqu'à  $t=40\text{s}$  où l'absorption atteint un maximum indiquant que la réaction de réduction des ions d'argent a été significativement favorisée. Cette augmentation dans l'intensité d'absorption avec le temps de réaction pourrait être associée à une augmentation dans la taille et la concentration de nanoparticules d'argent formées [38]. De plus, la bande SPR diminue en intensité avec des temps d'exposition aux irradiations MW plus longs ( $> 40\text{ s}$ ) due aux effets inverses de la température. Cela peut être s'expliquer par le fait que le solvant éthanol est chauffé principalement par le mécanisme de polarisation dipolaire. Par conséquent, sa capacité à absorber l'irradiation MW à une fréquence de 2.45 GHz diminue avec l'augmentation de la température, et bien la viscosité réduite en masse conduit à une friction moléculaire réduite [39]. Autrement dit, d'une manière générale, si on veut augmenter le nombre de nanoparticules, on doit forcément augmenter la réduction. Et donc, il y aura l'effet en même temps du latex et des MW. Cependant, le copolymère latex est constitué de capsules comportant des groupements hydroxyle ( $-\text{OH}$ ) et ce sont donc considérées comme des micro voire des nanoréacteurs qui vont structuré les atomes d'argent qui sont réduits. L'effet de la température est communiqué directement à travers le solvant, c'est-à-dire il y a une température optimale de formation des nanoparticules qui est de l'ordre de 100 °C voire 120 °C, et donc malheureusement le four à micro-ondes utilisé dans la synthèse a un capteur de régulation de température qui ne fonctionne pas. En conclusion, si on augmente trop la puissance MW ou bien le temps d'irradiation MW, cela entraîne évidemment l'augmentation de la température et si on arrive par exemple à une température de 180-200 °C, on forme plus de nanoparticules à cause des effets inverses

induits par cette augmentation dans la température de chauffage MW lié directement à la tangente de perte diélectrique  $\tan \delta$ .

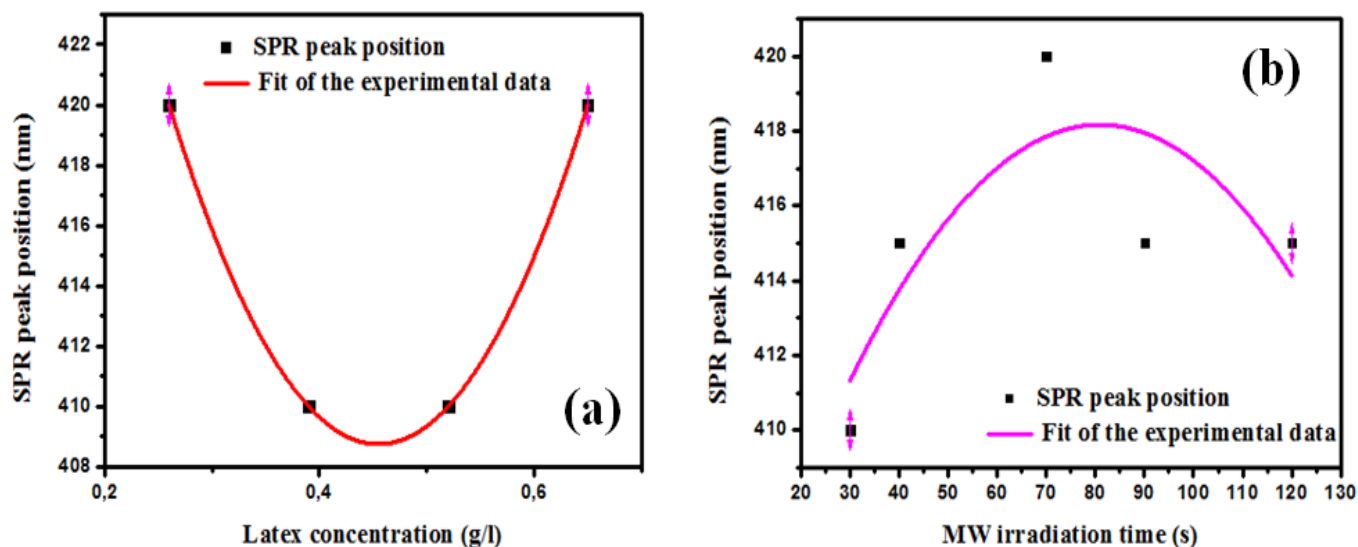
La Fig. III.3 (b) décrit les changements du maximum d'absorbance avec le temps d'irradiation micro-ondes. On a bien observé une diminution dans l'absorbance avec l'augmentation du temps de réaction. L'absorbance maximale de nanoparticules d'argent peut être expliquée par la quantité d'ions d'argent réduite et incorporée dans les particules [40]. La Fig. III.3 (a) montre la variation du maximum d'absorbance de nanoparticules d'argent avec la concentration du latex. D'après la Figure, l'absorbance est fortement augmentée au fur à mesure que la concentration du latex augmente jusqu'à 0.65 g/l, ce qui indique que la teneur en latex dans le réseau favorise une absorption plus élevée probablement en raison d'une plus grande densité de particules synthétisées.



**Fig. III.3.** L'absorbance à  $\lambda_{SPR}$  de nanoparticules d'argent dans l'éthanol en fonction du temps d'irradiation MW (b) et de la concentration du latex (a).

Il a été rapporté que l'intensité de l'absorption est corrélée à la quantité et la taille de nanoparticules d'argent présentes dans la solution [41-43]. Le temps de réaction plus long favorise l'agrégation des particules, conduisant à un déplacement du pic d'absorption vers le rouge [44]. Dans la Fig. III.4 (b), la position du pic SPR est légèrement décalée vers le rouge de 410 à 420 nm avec une augmentation du temps de réaction de 30 à 70 s. Ceci peut être attribué à une augmentation dans la taille des particules.



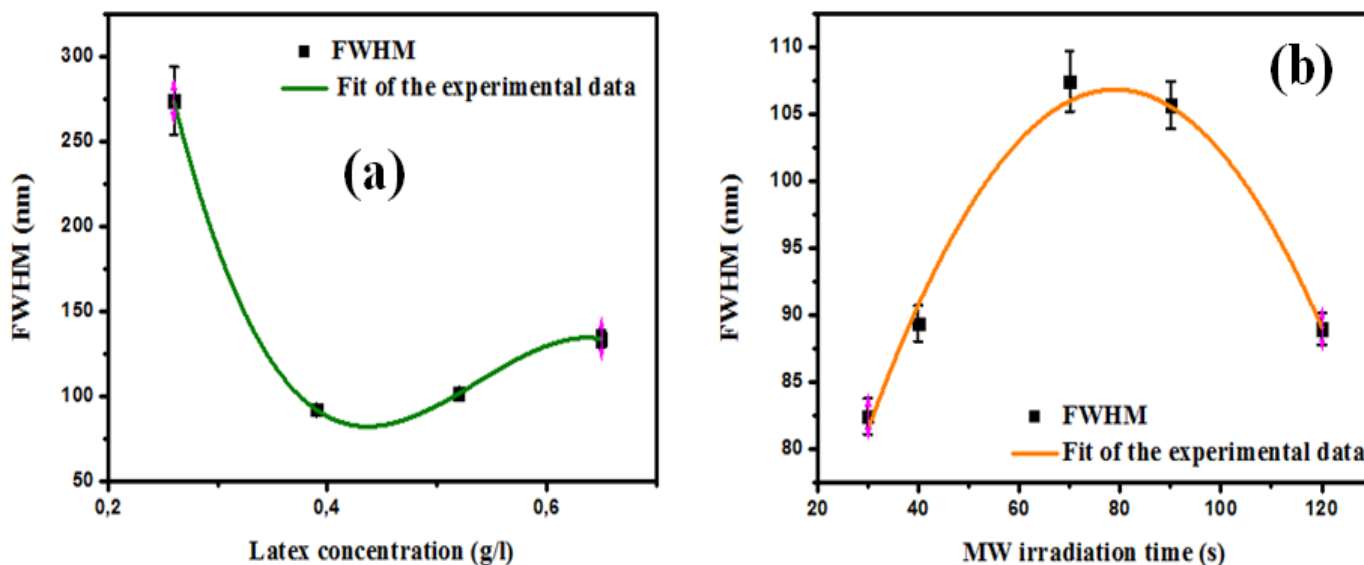


**Fig. III.4.** Position du pic d'absorption SPR de nanoparticules d'argent encapsulées dans du copolymère latex en fonction de la concentration en latex (a) et du temps d'irradiation MW (b).

En effet, un tel léger décalage vers le rouge, environ de  $\Delta\lambda = 10$  nm peut également se produire à partir de l'adsorption des ions argent aux interfaces nanoparticule-solution [45,46]. Les valeurs de longueurs d'onde  $\lambda_{SPR}$  des bandes d'absorption de résonance de plasmons de surface de nanoparticules d'argent irradiées pendant 70 et 90 s étaient respectivement de 420 et 415 nm. En conséquence, la taille des nanoparticules d'Ag encapsulées dans le latex a légèrement diminué, probablement en raison de mûrissement d'Ostwald digestif de nanoparticules d'argent pour former de plus petites particules lors de l'augmentation du temps d'irradiation MW. Aucun changement dans la position de la bande SPR n'a été observé pour des durées de chauffage plus élevée jusqu'à 120 s, ce qui indique que la réduction des ions d'argent n'a pas significativement affectée la taille des particules au moins dans cette gamme du temps d'irradiation.

La position du pic SPR de nanoparticules d'argent en fonction de la concentration du copolymère latex est représentée sur la Fig. III.4 (a). Le pic de résonance était légèrement décalé vers le bleu à une plus faible longueur d'onde de 420 à 410 nm avec l'augmentation dans la concentration en latex de 0.26 à 0.39 g/l, indiquant la réduction dans la taille des nanoparticules d'argent. Ce déplacement vers le bleu dans la bande SPR peut être dû à une augmentation de la densité d'électrons libres dans les particules d'argent [47,48]. Cependant, lorsque la concentration du copolymère latex est augmentée de 0.39 à 0.52 g/l, le pic SPR

reste à une longueur d'onde de 410 nm et revient à nouveau à sa position initiale (420 nm) à une concentration du latex de 0.65 g/l. Dans la région entre 335 et 350 nm, la bande SPR est plus large avec un effet d'absorption important pour une concentration plus faible du latex (0.26 g/l), ce qui indique que la formation de nanoparticules nécessite un minimum de concentration en copolymère latex.



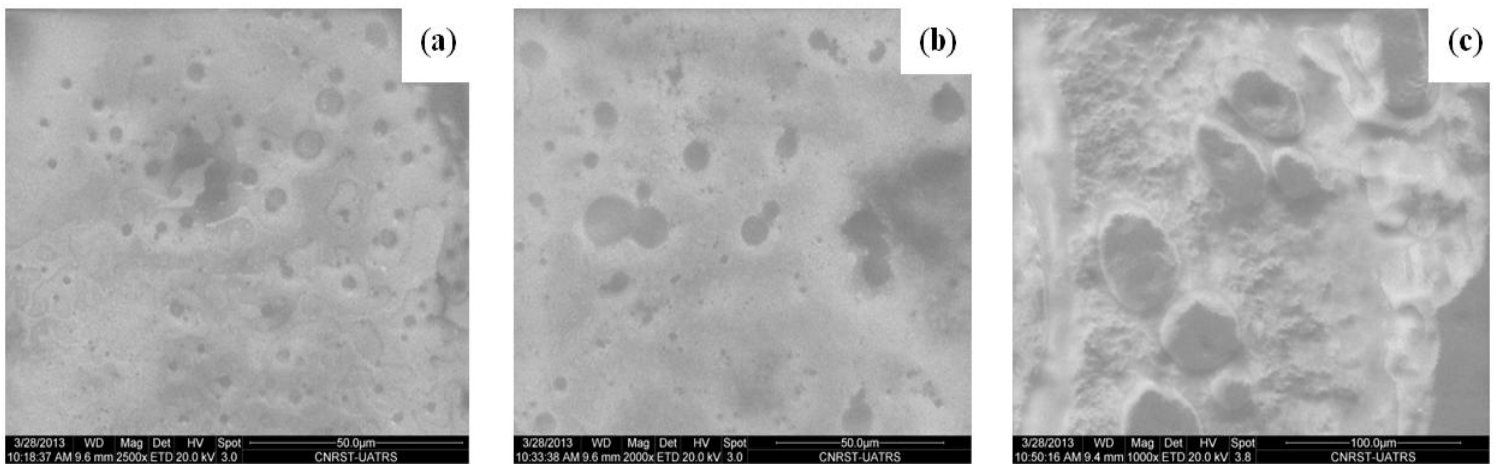
**Fig. III.5.** Largeur à mi-hauteur (FWHM) de bandes SPR de nanoparticules d'argent en fonction de la concentration du latex (a) et du temps d'irradiation MW (b).

La courbe donnant la largeur à mi-hauteur (FWHM) en fonction de la concentration du latex présente deux régions différentes (Fig. III.5 (a)). Le FWHM diminue de façon spectaculaire avec l'augmentation de la concentration du latex jusqu'à 0.39 g/l, indication de la diminution dans la taille des particules. Ensuite, le FWHM commence à augmenter au fur à mesure que la concentration du latex continue à augmenter jusqu'à 0.65 g/l. Selon la Fig. III.5 (b), on constate que le FWHM augmente avec l'augmentation du temps de chauffage MW jusqu'à 90 s à partir duquel le FWHM diminue au fur à mesure que le temps d'irradiation MW continue à augmenter jusqu'à 120 s. Ces résultats sont en bon accord avec ceux trouvés par des analyses MET.

## II.2. Analyses MET et MEB

### II.2.1. Effets du temps d'irradiation MW sur les nanoparticules d'argent encapsulées dans du copolymère latex

**Analyse MEB :** Les micrographes du microscope électronique à balayage (MEB) des microstructures argent-latex synthétisées à différents temps d'irradiation MW sont représentées sur la Fig. III.6 (a), (b), (c). Ces images montrent clairement des particules de forme sphérique et sont à l'état dispersé et la phase eau-éthanol occupe des espaces interstitiels entre les particules du latex. Ces images ont été prises à l'échelle micrométrique (20-100  $\mu\text{m}$ ), donc nous n'observons que les particules du latex, mais les nanoparticules d'argent n'apparaissent plus, dû au fait que la résolution du microscope est faible et la concentration utilisée du précurseur de nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ) est assez faible (0.048 g/l). La taille moyenne de microparticules du latex augmente rapidement avec l'augmentation du temps de chauffage MW, conduisant à une distribution de taille inhomogène des particules.



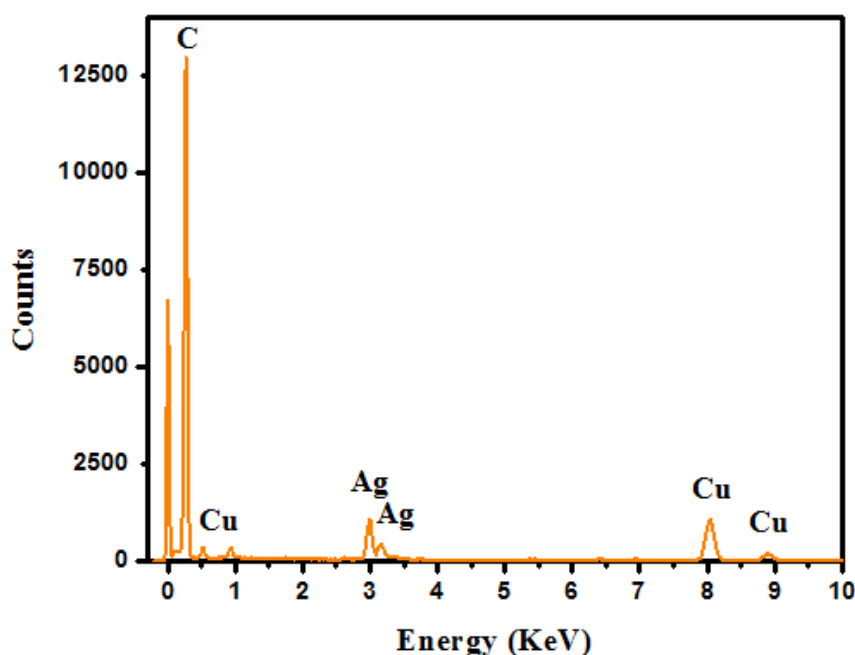
**Fig. III.6.** Images MEB de composites argent-latex préparés à différents temps d'irradiation MW (a) 40 s, (b) 90 s et (c) 120 s.

A un temps d'irradiation MW de  $t = 40$  s (Fig. III.6 (a)), on observe des microparticules individuelles de latex distribuées d'une manière homogène avec une taille d'environ  $2.5 \mu\text{m}$ , ce qui confirme que les forces électrostatiques répulsives sont dominantes. En effet, en augmentant le temps de chauffage MW de 40 à 90 s (Figs. III.6 (a), (b)), les microparticules du latex sont devenues plus grandes en taille ( $6 \mu\text{m}$ ). De plus, lorsque les chaînes du polymère se diffusent entre les particules du latex voisines, l'adhésion entre les contacts latex-latex est fortement améliorée [49]. Par conséquent, les interstices entre les particules voisines du latex

rétrécissent et se coalescent par la suite pour former des chaînes adhésives de particules du latex. Après 120 s d'irradiation MW (Fig. III.6 (c)), ces microparticules qui se combinent en chaînes sont finalement fusionnées pour former des microparticules beaucoup plus grandes (50  $\mu\text{m}$ ) avec une petite déformation en forme (les particules changent de géométrie; du sphérique à une forme ovale).

### Analyse par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

Les résultats EDAX (Fig. III.7) confirment la formation de nanoparticules d'argent.



**Fig. III.7.** Spectre d'analyse de rayons X à dispersion d'énergie (EDAX) de nanoparticules d'argent synthétisées à l'aide d'une concentration en latex de 0.52 g/l pendant 50 s du temps d'irradiation MW.

Le spectre montre que les pics de l'argent métallique sont situés à 2.984 et 2.806 keV. Un pic à 3.151 keV est attribué à un processus multi-électrons dans l'atome d'Ag, tel que la répulsion électronique. Un autre pic d'atomes d'argent à une position d'énergie plus faible de 2.634 keV a également été détecté. Le signal de Cu provient de la grille MET du cuivre, tandis que le signal des atomes de carbone C résulte du copolymère latex et aussi du film qui recouvre la grille de cuivre utilisée pour les observations MET.

### **II.2.2. Rôle du copolymère latex dans la morphologie et la distribution de taille de nanoparticules d'argent**

Dans le but d'examiner le rôle de la concentration en latex sur les caractéristiques morphologiques des nanoparticules, les micro-ondes sont utilisées pour irradier une solution de copolymère latex/AgNO<sub>3</sub>/éthanol pendant 50 secondes à quatre concentrations différentes de latex. Des mesures MET ont été effectuées pour étudier la morphologie des nanoparticules d'argent.

Les images MET obtenues en utilisant les deux concentrations du latex 0.52 et 0.65 g/l, et leurs distributions de tailles sont représentées à la Fig. III.8 (a), (b). Une caractéristique primordiale de la préparation de nanoparticules d'argent par la méthode polyol-MW est que des nanoparticules sphériques isotropiques d'argent avec une distribution de taille très étroite peuvent être synthétisées en quelques secondes, ce qui démontre bien l'efficacité de la réaction de réduction.

Durant la synthèse micro-ondes, la réduction des ions de Ag<sup>+</sup> en Ag<sup>0</sup> conduit à la formation de petits nucléis sphériques, ces derniers commencent à croître pour former des atomes d'argent et ensuite s'agréger pour former de petites nanoparticules cristallines d'Ag. En effet, comme on peut le constater à partir de la Fig. III.8 (a), avec une concentration en copolymère latex de 0.52 g/l, des nanoparticules d'argent sphériques uniformes et bien isolées ayant un diamètre moyen d'environ 4.36 nm avec une déviation standard de 0.02 nm sont dispersées de façon homogène dans le milieu. La distribution de taille des nanoparticules d'argent préparées est très étroite, ce qui prouve que le copolymère latex contrôle efficacement l'environnement pour la croissance des nanoparticules métalliques d'argent.

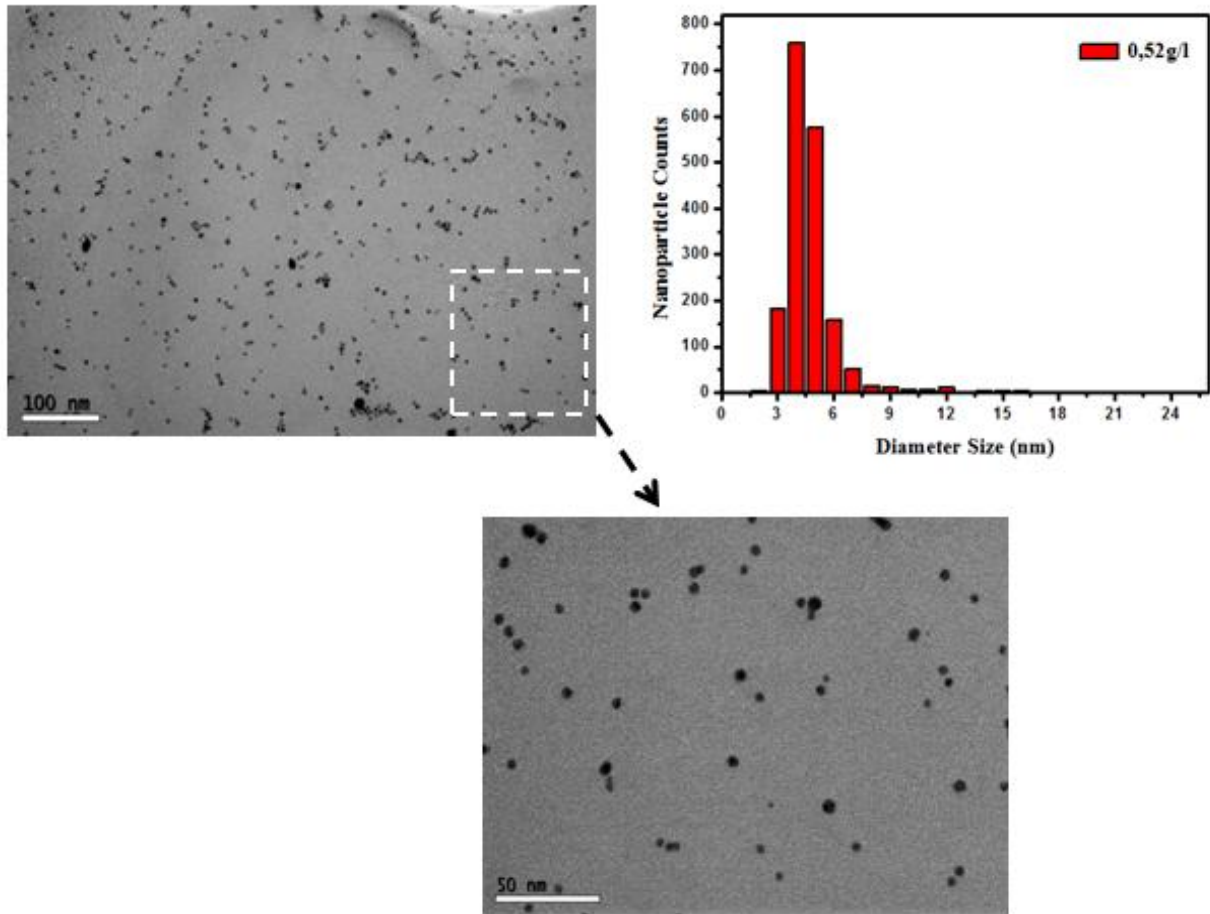
Le copolymère latex agit non seulement comme stabilisant de nanoparticules d'argent formées, mais également fonctionne en tant que ligand pour former des complexes avec les ions métalliques d'argent. Cet effet de co-ordination peut contrôler sensiblement la taille des particules. L'encapsulation de nanoparticules d'argent par le latex peut fournir un effet protecteur conduisant à une couche stable sur la surface de nanoparticules d'argent pour les empêcher de l'agrégation et de l'agglomération.

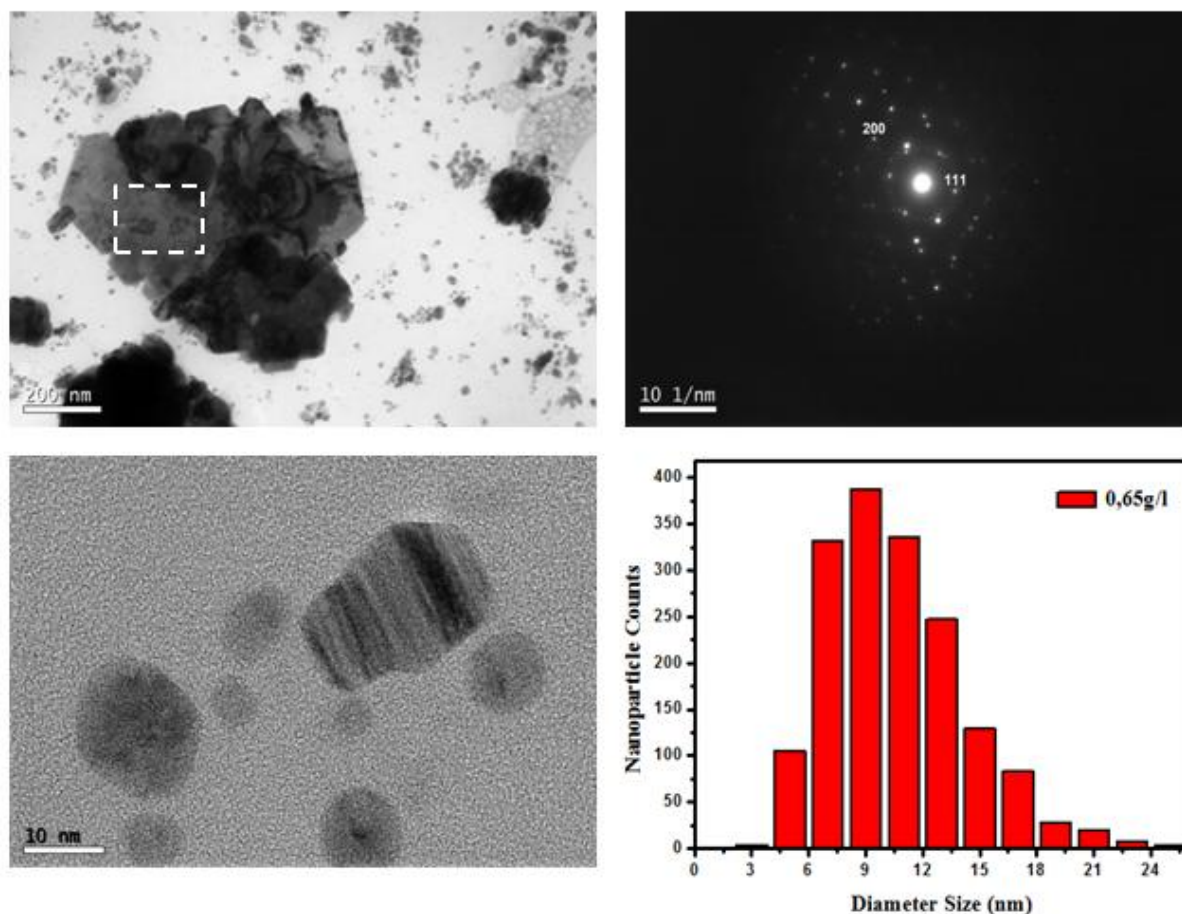
La petite taille de nanoparticules est principalement due à la stabilisation efficace des nanoparticules par les molécules du latex en solution. La taille des produits dépende fortement de la concentration en latex. Lorsque la concentration du copolymère latex a augmentée à 0.65 g/l, les nanoparticules d'argent ont une distribution de taille plus large avec un diamètre

**Chapitre III : Synthèse rapide de nanoparticules d'argent (Ag) par la méthode polyol assistée par micro-ondes (MW) en présence d'un copolymère latex : rôle du latex et temps d'irradiation MW**

---

moyen de 9.81 nm et un écart type d'environ 0.11 nm (Fig. III.8 (b)). La plupart des particules obtenues étaient sphériques, mais il existait encore quelques-unes de type nano feuillets.





**Fig. III.8.** Images MET de nanoparticules d'argent synthétisées à un temps de réaction MW de 50s et leurs histogrammes de distribution de taille pour deux concentrations du latex (**en haut**) 0.52 g/l et (**en bas**) 0.65 g/l (des images MET à haute résolution et des motifs SAED sont également présentés).

À titre de comparaison, la taille et la distribution de taille de nanoparticules d'argent préparées avec une faible concentration du latex (0.52 g/l) étaient remarquablement petite et plus étroite par rapport à l'échantillon préparé avec une concentration de 0.65 g/l. Selon la Fig. III.8 (b), on peut observer l'existence à la fois de particules petites et grandes en taille. Cette situation peut probablement s'expliquer par le fait que pendant le processus micro-ondes, des particules plus petites ont été transformées via la cristallisation en particules de taille plus grande, ce qui impliquait que les processus de nucléation et de croissance de particules plus grandes proviennent de celles ayant des tailles plus petites [50]. Les molécules du latex ont tendance à s'accumuler dans la solution lorsque sa concentration augmente de plus de 0.52 g/l. Elles ne pouvaient pas donc complètement couvrir les surfaces de nanoparticules d'argent, ce qui entraîne la formation de nanoparticules de taille plus grande. En plus de nanoparticules d'argent de géométrie sphérique, des nano feuillets d'argent sont également formés de taille

variant de 101 à 680 nm. Les nano feuillets d'argent sont composés de quelques nanostructures triangulaires. Elles sont extrêmement minces et transparentes, ce qui nous permet clairement d'observer des nanoparticules d'argent de géométrie sphérique à l'intérieur de ces triangles.

L'image MET à haute résolution de nanoparticules d'argent préparées avec une concentration en copolymère latex de 0.65 g/l (Fig. III.8 (b)) révèle le caractère cristallin et les orientations des franges du réseau sont bien ordonnées.

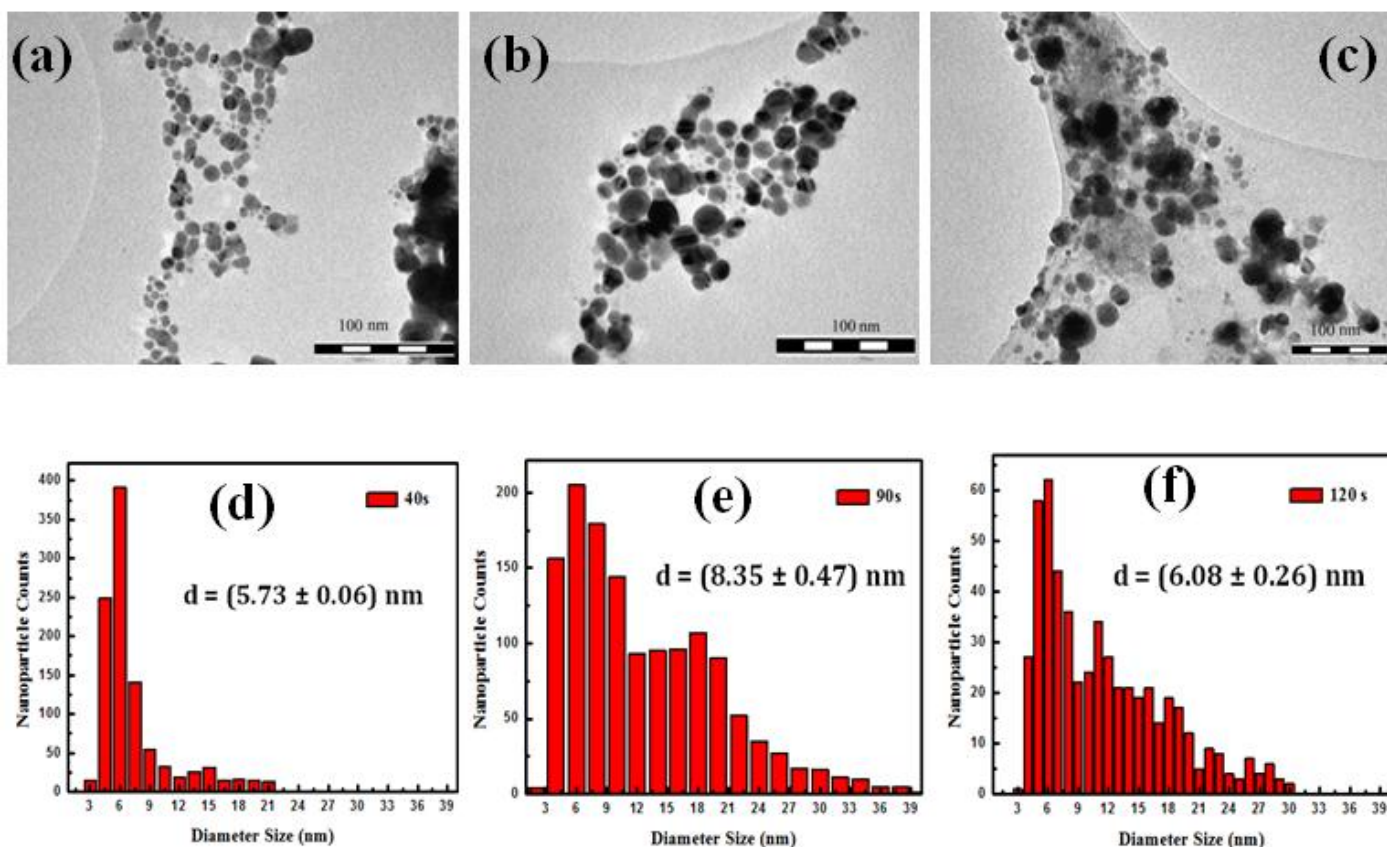
Dans le but d'obtenir des informations sur la structure et la nature cristalline de nanoparticules, des motifs SAED ont été mesurés à partir de l'échantillon contenant 0.65 g/l du copolymère latex. Comme on peut remarquer à travers ce motif de diffraction (Fig. III.8 (b)), Il présente une nature monocristalline et a été indexé sur la base de la structure cubique à face centrée (cfc) de l'argent. Les spots de diffraction sont indexés selon les réflexions (111) et (200).

Tous les résultats mentionnés ci-dessus suggèrent que les nanoparticules d'argent produites par l'approche MW présentent une pureté élevée et une bonne cristallinité.

### **II.2.3. Effet du temps de chauffage micro-ondes sur la distribution de taille de nanoparticules d'argent**

Le microscope électronique en transmission (MET) a été utilisé pour obtenir une vue plus précise de la distribution de taille et de la forme de nanoparticules d'argent dans différents échantillons préparés. La Fig. III.9 montre les images MET (a, b, c) et les histogrammes de distribution de taille (d, e, f) de nanoparticules d'argent obtenues après irradiation MW, respectivement de  $t = 40$  s, 90 s et 120 s. Ces images révèlent que les nanoparticules d'argent ne sont pas bien dispersées et ont essentiellement une forme sphérique avec des diamètres variables.





**Fig. III.9.** Images MET (a, b, c) de nanocomposites argent-latex avec les histogrammes de distribution de taille (d, e, f) à différents temps d'irradiation MW, respectivement de  $t = 40 \text{ s}$ ,  $90 \text{ s}$  et  $120 \text{ s}$ .

Avec un temps d'irradiation MW de  $t = 40 \text{ s}$  (Fig. III.9 (a)), les nanoparticules d'argent ont un diamètre moyen de  $5.73 \text{ nm}$  avec un écart type de  $0.06 \text{ nm}$ . Au fur et à mesure que le temps de chauffage MW augmente, des grandes particules sphériques sont les principaux produits. Ce résultat peut être attribué au fait que les nanoparticules d'argent ont tendance à s'agglomérer afin de réduire leur énergie de surface [51]. Durant la phase de croissance, les ions d'argent libres en solution sont adsorbés sur les nucléis en croissance précédemment formés et qui sont réduits en atomes d'argent pour produire des particules plus grosses avec le temps.

Le diamètre moyen de nanoparticules d'argent est passé de  $5.73 \text{ nm}$  à  $40 \text{ s}$  vers  $(8.35 \pm 0.47) \text{ nm}$  à  $90 \text{ s}$  du temps de chauffage MW et aucun changement significatif dans la morphologie ou la taille des particules n'a été observé à  $t = 120 \text{ s}$ .

Pour les faibles tailles de nanoparticules, on constate une forte corrélation entre FWHM (déterminée à partir des bandes plasmoniques SPR Fig. III.5 (b)) et la dispersion en taille de

nanoparticules. Nos observations sont en bon accord avec celles de Silvert et al. [52] qui ont rapporté que le processus de formation des particules d'Ag stabilisées par PVP avec l'utilisation de l'éthylène glycol comme solvant et agent réducteur. Le mécanisme de croissance pourrait être séparé en trois étapes principales. Au cours de la phase initiale, la majorité de particules sont des clusters de petite taille. Au fur et à mesure que la réaction se déroulait, les petites particules présentaient une coalescence et ainsi la taille des particules augmente. A la fin de la réaction, le système se composait principalement de particules plus grosses.

### **Conclusions**

La synthèse de nanoparticules d'argent a été réalisée par une nouvelle méthode basée essentiellement sur l'utilisation d'un latex industriel en présence de l'énergie micro-ondes comme source de chauffage. Avec des concentrations assez faibles de réactifs et avec des temps de réaction très courts, on arrive à former avec succès des nanoparticules en solution ce qui permet davantage l'économie à la fois de l'énergie et de la matière. A notre connaissance, c'est la première fois, un tel procédé a été réalisé et ceci a fait l'objet d'un brevet enregistré à l'échelle internationale [53].

Nous avons étudié l'effet de la concentration en latex et du temps d'irradiation micro-ondes sur la morphologie et la distribution de taille ainsi que sur le rendement des nanoparticules d'argent formées. La méthode réalisée permet davantage d'avoir une rapidité de la synthèse avec une monodispersité en taille de nanoparticules préparées.

Le travail effectué détermine les conditions optimales pour synthétiser des nanoparticules sphériques d'argent avec une distribution homogène dans le copolymère latex qui est un bon environnement pour contrôler la croissance des nanoparticules d'argent. Les résultats UV-Vis ont montré une bande plasmon intense et étroite à temps de chauffage MW de  $t = 40$  s. Cependant, l'augmentation dans le temps du chauffage MW jusqu'à  $t = 120$  s conduit à une diminution notable dans l'intensité de la bande SPR, éventuellement attribuée à l'agrégation des nanoparticules d'argent formées, ce qui est bien confirmé par l'analyse des images MET.

La méthode proposée est extrêmement efficace en terme du temps, simple et rentable, peut être appropriée à la synthèse de d'autres types de nanomatériaux métalliques et semi-conducteurs. Il s'agit d'un nouveau challenge pour moduler les propriétés optiques et thermiques de l'émulsion aqueuse de copolymère latex qui peut être utilisé comme des micro ou nano réacteurs.

### **Bibliographies**

- [1] Y. Wang and N. Toshima, *J. Phys. Chem.* 101 (1997) 5301.
- [2] G. Schmid, *Chem. Rev.* 92 (1992) 1709.
- [3] M. G. Bawendi, M. L. Steigerwald, and L. E. Brus, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 41 (1990) 477.
- [4] W. A. Deheer, *Rev. Mod. Phys.* 65 (1993) 611.
- [5] S. Joseph and B. Mathew, *J. Rec. Sc. Res.* 3 (2014) 185.
- [6] A. N. Shipway, M. Lahav, and I. Willner, *Adv. Mater.* 12 (2000) 993.
- [7] H. Q. Jiang, S. Manolache, A. C. Wong, and F. S. Denes, *J. Appl. Polym. Sci.* 93 (2004) 1411.
- [8] Y. Cui and C. M. Lieber, *Science* 291 (2001) 851.
- [9] Y. Sun and Y. Xia, *Science* 298 (2002) 2176.
- [10] H. Wang, Y. Wu, B. Lassiter, C. L. Nehl, J. H. Hafner, P. Nordlander, and N. J. Halas, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 103 (2006) 10856.
- [11] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 668.
- [12] M. T. Reetz and W. Helbig, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 7401.
- [13] H. Willwohl, J. Wolfrum, V. Zumbach, P. Albers, and K. Seibold, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 2242.
- [14] Z. Li, Y. Li, X. F. Qian, J. Yin, and Z. K. Zhu, *Appl. Surf. Sci.* 250 (2005) 109.
- [15] K. S. Suslick, S. B. Choe, and A. A. Cichowlas, *Nature* 353 (1991) 414.
- [16] A. Pal, S. Shah, and S. Devi, *Colloids Surf. A* 51 (2007) 302.
- [17] A. G. Saskia, *Chem. Soc. Rev.* 26 (1997) 233.
- [18] S. Komarneni, D. Li, B. Newalkar, H. Katsuki, and A. S. Bhalla, *Langmuir* 18 (2002) 5959.
- [19] N. V. Nghia, N. N. Truong, N. M. Thong, and N. P. Hung, *IJMC* 2 (2012) 75.
- [20] R. Abargues, R. Gradess, J. Canet-Ferrer, K. Abderrafi, J. L. Valde's, and J. Martinez-Pastor, *New J. Chem.* 33 (2009) 913.
- [21] K. Patel, S. Kapoor, D. P. Dave, and T. Mukherjee, *J. Chem. Sci.* 117 (2005) 53.
- [22] M. Tsuji, Y. Nishizawa, K. Matsumoto, N. Miyamae, T. Takeshi, and X. Zhang, *Colloids Surf. A* 293 (2007) 185.
- [23] H. Jiang, K. Moon, Z. Zhang, S. Pothukuchi, and C. P. Wong, *J. Nanopart. Res.* 8 (2006) 117.
- [24] M. Karimipour, E. Shabani, and M. Molaei, *Mater. Sci. (MEDZ' IAGOTYRA)* 21 (2015) 182.
- [25] G. Dzido, P. Markowski, A. Małachowska-Jutcz, K. Prusik, and A. B. Jarzebski, *J. Nanopart. Res* 17 (2015) 1.
- [26] A. Pal, S. Shah, and S. Devi, *Mater. Chem. Phys.* 114 (2009) 530.
- [27] M. Baghbanzadeh, L. Carbone, P. D. Cozzoli, and C. O. Kappe, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 11312.
- [28] S. Joseph and B. Mathew, *Res. J. Recent. Sci.* 3 (2014) 185.

- [29] J. Helmlinger, M. Heise, M. Heggen, M. Ruck, and M. Epple, *RSC Adv.* 5 (2015) 92144.
- [30] J. Pal and M. K. Deb, *Ind. J. Chem.* 51 (2012) 821.
- [31] B. Aswathy, G. S. Avadhani, I. S. Sumithra, S. Suji, and G. Sony, *J. Mol. Liq.* 159 (2011) 165.
- [32] K. J. Sreeram, M. Nidhin, and B. U. Nair, *Bull. Mater. Sci.* 31 (2008) 937.
- [33] Z. Shao-Peng, T. Shao-Chun, and M. Xiang-Kang, *Chin. Phys. Lett.* 26 (2009) 078101.
- [34] M. Noroozi, A. Zakaria, M. M. Moxsin, Z. A. Wahab, and A. Abedin, *Int. J. Mol. Sci.* 13 (2012) 8086.
- [35] T. Tsuji, K. Iryo, N. Watanabe, and M. Tsuji, *Appl. Surf. Sci.* 85 (2002) 202.
- [36] C. Murphy and N. R. Jana, *Adv. Mater.* 14 (2002) 80.
- [37] O. Wilson, G. J. Wilson, and P. Mulvaney, *Adv. Mater.* 14 (2002) 1000.
- [38] A. Slistan-Grijalva, R. Herrera-Urbina, J. F. Rivas-Silva, M. Avalos-Borja, F. F. Castillon-Barraza, and A. Posada-Amarillas, *Physica E* 25 (2005) 438.
- [39] M. Baghbanzadeh, L. Carbone, P. D. Cozzoli, and C. O. Kappe, *Angew. Chem. Int.* 50 (2011) 11312.
- [40] A. Slistan-Grijalva, R. Herrera-Urbina, J. F. Rivas-Silva, M. Avalos-Borja, F. F. Castillon-Barraza, and A. Posada-Amarillas, *Physica E* 25 (2005) 438.
- [41] P. Y. Silvert, R. H. Urbina, and K. T. Elhsissen, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 293.
- [42] L. M. Qi, Y. Y. Gao, and J. M. Ma, *Colloids Surf. A* 157 (1999) 285.
- [43] M. P. Zheng, M. Y. Gu, Y. P. Jin, and G. L. Jin, *Mater. Res. Bull.* 36 (2001) 853.
- [44] I. Lisiecki and M. P. Pileni, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 3887.
- [45] P. Mulvaney, *Langmuir* 12 (1996) 788.
- [46] A. Henglein, *Chem. Mater.* 10 (1998) 444.
- [47] S. Kapoor, *Langmuir* 14 (1998) 1021.
- [48] P. Mulvaney, T. Linnert, and A. Henglein, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 7843.
- [49] H. Luo, L. E. Scriven, and L. F. Francis, *J. Col. Int. Sc.* 316 (2007) 500.
- [50] L. Castro, M. L. Blázquez, J. A. Muñoz, F. González, C. García-Balboa, and A. Ballester, *Process Biochem.* 46 (2011) 1076.
- [51] A. Henglein, *Chem. Mater.* 10 (1998) 444.
- [52] P. Y. Silvert, R. H. Urbina, and K. T. Elhsissen, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 293.
- [53] Saïd OUASKIT, Adil EDDAHBI, Mohamed MOUSSETAD, Rahma ADHIRI, Mina IDER, K. Abderrafi. Procédé d'élaboration de nanoparticules métalliques dans une émulsion aqueuse de latex sous l'effet d'irradiation micro-ondes. Numéro de demande : PCT/MA2013/000036 ; Numéro de publication : WO 2014/088383 (12 Juin 2014).

## **Chapitre IV**

---

### **Nanoparticules métalliques d'argent avec résonance plasmonique de surface: synthèse et caractérisations**

## **Introduction**

Ces dernières décennies, les nanoparticules de métaux nobles ont suscité un intérêt considérable grâce à leurs propriétés physico-chimiques nouvelles et uniques (optiques, électroniques, thermiques, catalytiques...etc) du à l'effet du confinement quantique. Ces propriétés dépendent fortement de la taille et de la forme des nanoparticules. Ainsi, il serait donc très intéressant de contrôler à la fois ces deux paramètres dans la procédure de synthèse de nanoparticules métalliques afin d'assurer une bonne exploitation des propriétés optiques (i.e exploration des effets plasmoniques de surface) pour des applications notamment en photocatalyse et l'activité antibactérienne contre des cellules biologiques.

Les nanoparticules d'argent sont principalement caractérisées par l'existence des bandes (SPR), conséquence des oscillations collectives des électrons libres de conduction situés à la surface des nanoparticules métalliques, excités par un champ électromagnétique dans le visible [1]. Ces oscillations sont fortement corrélées à la taille des particules qui détermine donc la gamme de longueur d'onde spécifique de l'absorption dans le spectre visible. Cependant, une augmentation dans la taille des nanoparticules conduit à un décalage du maximum d'absorption vers le rouge [2,3]. Ces excitations de surface ouvrent la possibilité d'amplifier, de concentrer, de manipuler la lumière à l'échelle nanométrique, de surmonter la limite de diffraction de l'optique traditionnelle et d'augmenter la résolution des sondes optiques.

L'application de l'irradiation micro-ondes à des réactions chimiques améliore de manière significative la vitesse de réaction. La motivation d'utiliser l'énergie MW dans la synthèse réside surtout dans la rapidité et l'uniformité du processus. Il est également propre et économique en terme d'énergie. Les nanoparticules ont attiré une grande attention lorsqu'elles sont synthétisées par l'approche micro-ondes car le temps nécessaire pour leur formation ainsi que les changements dans leur morphologie donne une bonne compréhension de leurs propriétés physico-chimiques. La synthèse de nanoparticules métalliques d'Ag, Au, Pt, Pd, des alliages métalliques comme Au/Ag, Au/Pt... etc., ainsi que les oxydes métalliques à savoir NiO, ZnO, CuO... etc, a été également rapportée par l'utilisation de l'irradiation MW [4-6].

Le chauffage diélectrique uniforme par micro-ondes (MW) peut être considéré comme une nouvelle technologie largement employée pour une variété de synthèses inorganiques. La conversion rapide de l'énergie MW à l'énergie thermique dans une solution polaire et la propriété de pénétration du rayonnement électromagnétique MW à travers la solution résulte davantage une réaction rapide, distribution de taille plus étroite des nanoparticules par rapport

au chauffage conventionnel par conduction thermique et convection [7-9]. De plus, l'application du chauffage par l'énergie MW au lieu du chauffage classique a suscité beaucoup d'intérêt en raison des temps très courts de cristallisation et de croissance, et donc l'augmentation du rendement et de la pureté des produits est bien assurée [10-12]. Le rayonnement micro-ondes chauffe un matériau via ses pertes diélectriques, qui convertissent l'énergie électromagnétique du rayonnement en énergie thermique. Cette efficacité du procédé dépend principalement des propriétés diélectriques du matériau chauffé [12-14].

Dans ce travail, nous avons réussi à synthétiser des nanoparticules d'argent de taille et de forme contrôlées grâce à l'énergie micro-ondes en utilisant un copolymère latex en tant qu'agent réducteur et un agent protecteur une fois que les nanoparticules sont formées. Il a une forte affinité de se complexer avec les métaux. Par conséquent, il peut agir comme agent d'encapsulation et empêche ainsi l'agglomération des nanoparticules. Le procédé MW appliqué dans ce travail montre que la concentration en nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ) et la puissance MW ont un effet considérable sur la taille et la forme des nanoparticules d'argent.

Nous avons examiné la dépendance des propriétés optiques (bande d'absorption SPR) et les caractéristiques morphologiques (forme, taille, distribution de taille) des nanoparticules d'argent avec les paramètres expérimentaux choisis en utilisant différents dispositifs instrumentaux tels que le spectrophotomètre ultraviolet visible (UV-Vis), le microscope électronique à transmission (MET), spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX), le microscope électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR). Les caractéristiques pertinentes de nanoparticules d'argent ont ensuite été discutées en fonction des conditions de synthèse, y compris les paramètres MW et les compositions des réactifs utilisés.

## **I. Partie expérimentale**

L'émulsion aqueuse de copolymère latex a été achetée auprès de la Société Maghrébine des Polymères S.A. Les mélanges réactionnels sont composés du sel nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ , 99% de pureté) comme source du métal argent et l'éthanol (ethanol-Losungsmittel denaturatet) comme solvant ainsi que pour la dilution pendant les différentes phases de préparation. L'équipement utilisé pour la synthèse de nanoparticules d'argent assistée par MW était un four à micro-ondes (Mars5-System de la société CEM) fonctionnant à une fréquence de 2.45 GHz avec une puissance maximale de 1200 W.

### **I.1. Synthèse par micro-ondes de nanoparticules d'argent dans une matrice de copolymère latex**

Dans la présente étude, des nanoparticules d'argent ayant des diamètres dans la gamme de 5-11 nm, ont été synthétisées par réduction d'une solution d'AgNO<sub>3</sub> en présence du copolymère latex sous irradiation MW. Plusieurs échantillons ont été obtenus en faisant varier la concentration d'AgNO<sub>3</sub> et la puissance MW pour optimiser les conditions de réaction.

Le nitrate d'argent (AgNO<sub>3</sub>) peut être réduit dans un four à micro-ondes sans l'utilisation d'agents réducteurs supplémentaires. Ceci est utile car il contribue à l'obtention des nanoparticules métalliques de haute pureté par rapport à la synthèse assistée par des réductions chimiques.

Dans un premier ensemble d'expériences, 2 mg du précurseur métallique AgNO<sub>3</sub> a été dissous dans 20 ml de l'éthanol. On a préparé six échantillons avec un volume total de 10 ml en ajoutant la quantité nécessaire d'éthanol pour préparer des échantillons avec différentes concentrations d'AgNO<sub>3</sub>; 0.005, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04 et 0.05 g/l. Ensuite, les solutions diluées ont été mélangées avec une quantité fixe du latex (26 mg). L'échantillon ayant une concentration en AgNO<sub>3</sub> de 0.1 g/l a été préparé avec les mêmes conditions mais sans dilution. Les solutions préparées ont été placées dans un four à micro-ondes fonctionnant à une puissance de 300 W pour un temps d'irradiation de 50 s.

Dans une deuxième série d'expériences, on a préparé cinq échantillons d'un volume total de 5 ml à partir d'une solution mère consistant en 1.2 mg d'AgNO<sub>3</sub> dissous dans de l'éthanol (25 ml) et on a ensuite ajouté 13 mg du copolymère latex à chaque échantillon. Dans ce cas, les concentrations d'AgNO<sub>3</sub> et du latex ont été fixées respectivement à 0.048 g/l et 2.6 g/l.

Les échantillons préparés ont été ensuite chauffés sous micro-ondes pendant un temps fixé à 50 s mais avec différentes puissances MW dans la gamme de 200-800 W.

Dans le four à micro-ondes, la réaction a lieu dans des réacteurs fermés (CEM-HP 500). Par conséquent, la pression augmente significativement lors de l'exposition aux micro-ondes, ce qui contribue évidemment à accélérer la cinétique de la réaction. Durant le processus de chauffage, la solution incolore du mélange réactionnel s'est transformée graduellement en couleur jaune doré juste après 50 s d'irradiation micro-ondes, caractéristique de la formation de nanoparticules d'argent en solution. Dans le but de conserver la structure stable de la solution colloïdale Ag-latex, composée de nanoparticules d'Ag encapsulées dans des molécules du latex, tous les échantillons ont été refroidis à 20-25 °C juste après la réaction.



L'incorporation de nanoparticules d'argent dans les molécules de latex a été confirmée par les résultats MET.

## **I.2. Techniques de caractérisation**

L'analyse des suspensions de nanoparticules d'argent est effectuée avec un spectrophotomètre Selecta UV 3100 à l'aide d'une cuvette de quartz, qui collecte les spectres de 200 à 1000 nm. L'objectif principal est de corrélérer les propriétés optiques des nanoparticules avec leur taille, leur forme et leur dispersion dans le copolymère latex.

La solution référence a été préparée en dissolvant 13 mg du copolymère latex dans 5 ml de l'éthanol, dans le but de prendre les spectres blancs pour toutes les mesures.

Avant les mesures UV-Vis et MET, les solutions obtenues après irradiation pour différentes puissances MW ont été diluées avec de l'éthanol (solution: éthanol; 1ml: 2ml). La formation de nanoparticules a également été confirmée en utilisant le microscope MET, version FEI TECNAI G<sup>2</sup> fonctionnant à une tension d'accélération de 120 kV pour étudier la morphologie des particules dans les échantillons préparés sous différentes puissances MW. Un deuxième équipement MET, JEM 2100 HT de tension d'accélération 200 kV a été utilisé pour analyser les échantillons synthétisés à différentes concentrations d'AgNO<sub>3</sub>.

Pour des analyses MET, les échantillons ont été préparés en dispersant quelques gouttes de solutions de nanoparticules d'argent sur une grille de cuivre revêtu d'un film de carbone-nickel (C-Ni). Après l'évaporation de l'éthanol à température ambiante, la grille est transférée dans la chambre MET pour les observations. La structure cristalline des nanoparticules a été obtenue à partir des mesures MET à haute résolution. L'analyse de la distribution de taille des particules a été effectuée sur les images MET, en utilisant le logiciel Image-Pro Plus 6.0. De plus, la composition chimique des échantillons préparés a été examinée par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDXS) en utilisant un instrument EDAX attaché au microscope MET JEM 2100. Le spectrophotomètre VERTEX 70v (Bruker Optics Inc. Billerica, MA. USA) fonctionnant en mode ATR a été utilisé pour caractériser la structure de surface de nanoparticules d'Ag. Les spectres FT-IR du copolymère latex et du nanocomposite nanoparticules d'argent-copolymère latex ont été collectés en mode transmission dans la gamme de longueurs d'onde de 4000-400 cm<sup>-1</sup> à une résolution de 4 cm<sup>-1</sup>.

## **II. Résultats et discussions**

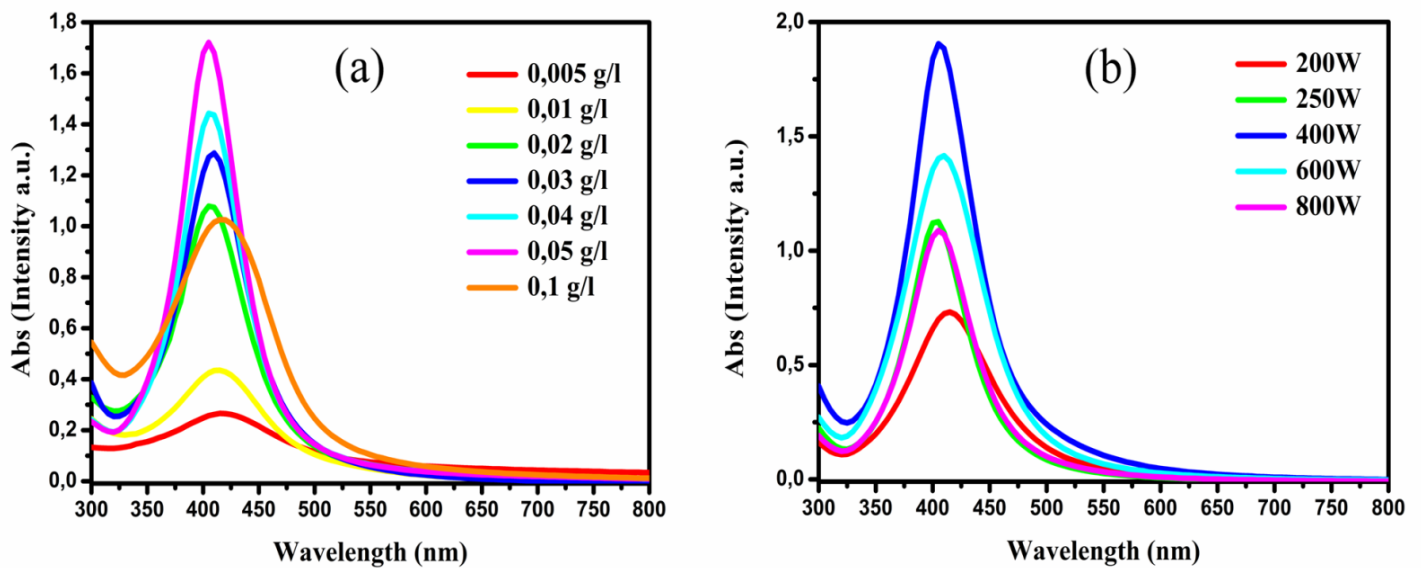
### **II.1. Analyse des spectres UV-Visible**

L'analyse spectrophotométrique UV-Vis est utilisée pour suivre et confirmer la formation de nanoparticules d'argent. Comme indiqué dans les travaux antérieurs [15-17], des petites nanoparticules sphériques d'argent donnent une bande de résonance de plasmon de surface (SPR) étendue dans la gamme de longueur d'onde de 350-500 nm avec un pic positionné autour de 410 nm.

Dans la présente étude, le temps d'irradiation MW était 50 s, qui correspond au taux maximum de production de nanoparticules d'argent. La présence des pics étroits d'absorption de résonance aux longueurs d'onde de 405-415 nm est due à l'excitation des vibrations plasmoniques de surface dans les nanoparticules d'argent (Fig. IV.1). Ce résultat confirme le caractère nanocristallin des particules [18] et le faible degré de leur polydispersité, ce qui est en accord avec les observations MET. Cela indique que sous le chauffage MW, les nanoparticules métalliques sont formées à partir de réactifs chimiques; i.e. les ions d'argent contribuent à la formation des nanoparticules métalliques.

Les spectres d'absorption UV-Vis sont essentiels car elles fournissent une meilleure compréhension des propriétés optiques qui dépendent de la taille, de la distribution de taille et les propriétés de surface de nanoparticules d'argent. En effet, la forme symétrique du pic SPR indique que les nanoparticules d'Ag ont une forme sphérique et distribuées d'une manière uniforme à l'intérieur de la matrice du copolymère latex. Les solutions incolores de latex- $\text{AgNO}_3$  deviennent de couleur jaune doré, indiquant en outre des phénomènes SPR induites par les nanoparticules d'argent.

Les nanoparticules d'argent préparées ont été trouvées très stables pendant 12 mois dans l'obscurité sous les conditions ambiantes sans changements visible dans leurs propriétés optiques. Ceci confirme la pertinence du procédé de synthèse utilisé et en particulier la présence du latex favorisant la formation et la stabilité des nanoparticules d'argent.



**Fig. IV.1.** Spectres expérimentaux d'absorption UV-Visibles de nanoparticules d'argent préparées à différentes concentrations en  $\text{AgNO}_3$  (a) et des puissances micro-ondes (b). Le temps de chauffage MW était fixé à 50 s.

Sept concentrations représentatives d' $\text{AgNO}_3$  (0.005, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05 et 0.1 g/l) ont été choisies pour étudier leur influence sur la formation de nanoparticules d'argent. La Fig. IV.1 (a) montre les spectres d'absorption UV-Vis obtenus. On peut clairement observer que plus la concentration d' $\text{AgNO}_3$  est élevée, plus le pic d'absorption SPR devient plus intense.

Ceci reflète que la réduction des ions argent aux atomes d'argent a augmenté et a entraîné une augmentation dans la concentration de nanoparticules d'argent formées en solution.

En augmentant la concentration en  $\text{AgNO}_3$  de 0.005 à 0.1 g/l, la vitesse de réduction des ions argent ( $\text{Ag}^+$ ) est augmentée d'une façon spectaculaire et un grand nombre de particules se forment. De plus, une bande SPR large et faible en intensité a été observée pour des faibles concentrations d' $\text{AgNO}_3$  (0.005 et 0.01 g/l), ce qui suggère la présence de nanoparticules d'argent avec des distributions de tailles plus larges. Au fur à mesure que la quantité du sel métallique d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ) augmente, la bande SPR devient plus étroite en largeur et plus intense en intensité. Cela indique une distribution de taille étroite de nanoparticules d'argent. Cependant, l'intensité de la bande SPR diminue et s'élargit pour une concentration plus élevée en  $\text{AgNO}_3$  (0.1 g/l) en raison de l'agglomération de nanoparticules via des interactions de type Van der Waals entre les nanoparticules voisines. Donc, la concentration en  $\text{AgNO}_3$  de 0.05 g/l est optimale offrant le rendement maximal avec une distribution étroite de la taille des nanoparticules (en accord avec les analyses MET).

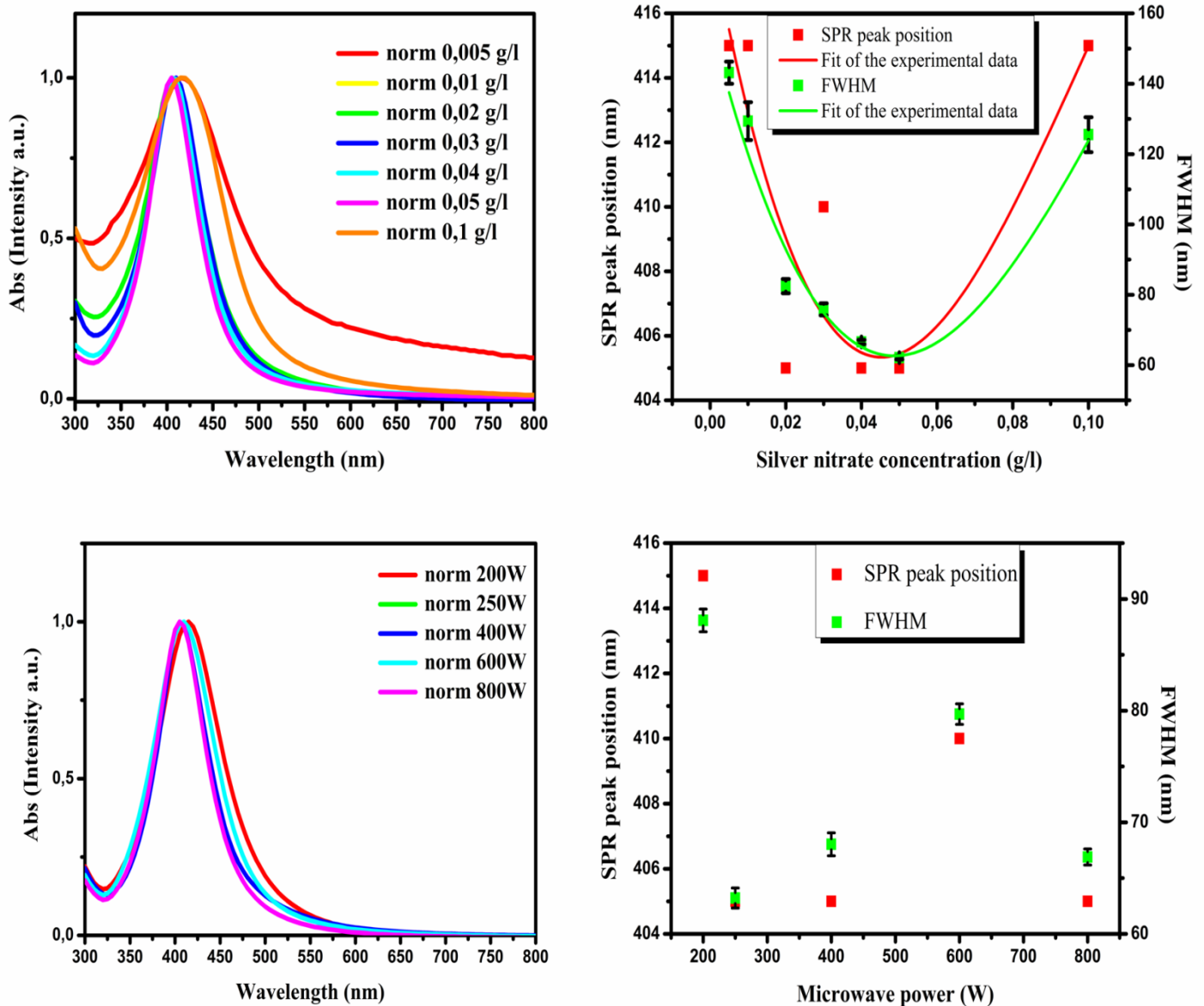
Afin de mieux comprendre l'influence de la puissance micro-ondes sur la formation de nanoparticules d'argent, nous avons effectué des expériences à différentes puissances MW (200, 250, 400, 600 et 800 W). Les spectres d'absorption SPR sont représentés sur la [Fig. IV.1 \(b\)](#). Sur la base de la théorie de Mie, l'isotropie des nanoparticules d'argent de forme sphérique conduit à une seule bande symétrique d'absorption de plasmon de surface [19], ce qui se trouve clairement dans nos résultats UV-Vis ([Fig. IV.1](#)).

Une observation notable à partir des spectres UV-Vis est qu'une augmentation dans la puissance micro-ondes de 200 à 400 W a entraîné une augmentation dans l'intensité de la bande d'absorption autour de 405-415 nm. L'augmentation de l'énergie MW génère des espèces plus réductrices. L'interaction MW fournit une méthode simple pour obtenir différentes tailles et formes de particules en un temps relativement très court. De plus, à basse puissance MW de 400 W, on arrive à la température optimale pour laquelle l'activation thermique est maximale. Et donc, elle a été considérée comme puissance optimale pour des études ultérieures puisque l'effet plasmonique est maximum.

Comme on peut clairement voir à partir de la [Fig. IV.2 \(a\)](#), lorsque la concentration en  $\text{AgNO}_3$  est augmentée de 0.01 à 0.02 g/l, la position du pic d'absorption SPR montre une caractéristique ; «décalage vers le bleu» ou bien vers les courtes longueurs d'onde, de 415 à 405 nm. Un effet similaire a également été observé sur le pic d'absorption SPR qui a été déplacé de 410 à 405 nm avec l'augmentation de la concentration en  $\text{AgNO}_3$  de 0.03 à 0.04 g/l. Ce résultat peut s'expliquer par la diminution de la taille des nanoparticules d'argent. Le déplacement de la bande SPR vers le bleu peut être créé par une augmentation de la densité électronique de particules d'argent [20,21].

Il a été rapporté que le pic d'absorbance maximum se décale à une longueur d'onde plus élevée lorsque la taille des particules devient plus grande [22]. Ce résultat est en accord avec l'augmentation de la concentration en  $\text{AgNO}_3$  dans la solution qui favorise la croissance de nanoparticules d'argent comme le montre clairement la [Fig. IV.2 \(a\)](#).

L'augmentation de la concentration en  $\text{AgNO}_3$  de 0.02 à 0.03 g/l conduit à un léger décalage de la position du pic d'absorption SPR vers le rouge de 405 à 410 nm. Des observations similaires lorsque la concentration d' $\text{AgNO}_3$  a augmentée de 0.05 à 0.1 g/l. Cela a pour effet de décaler légèrement la position de la bande SPR vers le rouge de 405 à 415 nm. Ces résultats indiquent clairement une augmentation dans la taille des particules, comme a été également confirmé par les résultats MET.



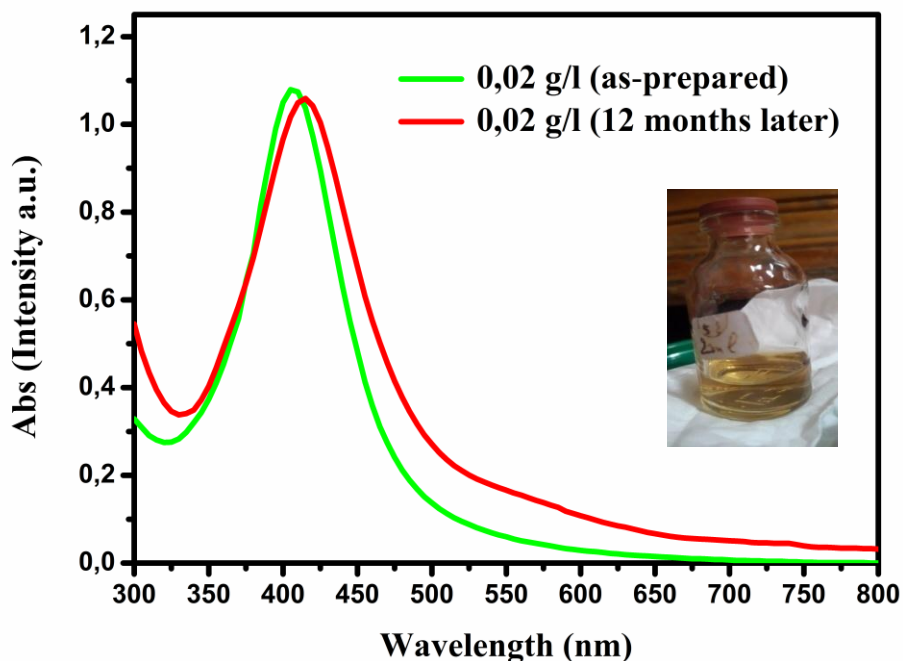
**Fig. IV.2. (en haut)** Spectres normalisés d'absorption UV-visible de nanoparticules d'argent préparées à différentes concentrations d'AgNO<sub>3</sub> (à gauche). La position du pic SPR et la largeur à mi-hauteur (FWHM) en fonction de la concentration d'AgNO<sub>3</sub> (à droite). **(en bas)** Spectres normalisés d'absorption UV-visibles de nanoparticules d'argent préparées à différentes puissances micro-ondes (à gauche). La position du pic SPR et FWHM en fonction de la puissance micro-ondes (à droite).

Huang et al. [23] ont également trouvé ce phénomène lorsqu'ils ont préparé des nanoparticules colloïdales d'argent stables par réduction d'AgNO<sub>3</sub> avec la lumière UV de longueur d'onde de 254 nm en présence du polymère PVP.

La position du pic SPR reste constante à 415 et 405 nm lorsque la concentration en  $\text{AgNO}_3$  est respectivement augmentée de 0.005 à 0.01 g/l et de 0.04 à 0.05 g/l. Les bandes normalisées SPR sont plus larges à des concentrations en  $\text{AgNO}_3$  de 0.005, 0.01 et 0.1 g/l, ce qui indique une plus grande taille de particules. Ce résultat est en bon accord avec les observations MET.

Le côté gauche de la Fig. IV.2 (en bas) montre les spectres normalisés d'absorption SPR à différentes puissances micro-ondes, tandis que le côté droit de la même figure représente l'influence de la puissance micro-onde sur la position du pic SPR et la largeur à mi-hauteur (FWHM). Comme on peut observer sur cette figure, la position du pic de résonance était légèrement décalée vers le bleu à des courtes longueur d'onde de 415 à 405 nm et de 410 à 405 nm avec l'augmentation de la puissance MW, respectivement de 200 à 250 W et de 600 à 800 W. Le pic d'absorption de résonance a été légèrement décalé vers le rouge de 405 à 410 nm lorsque la puissance micro-ondes a été augmentée de 400 à 600 W. Ceci peut s'expliquer par le fait que le solvant éthanol est chauffé par le mécanisme de polarisation dipolaire à la fréquence micro-ondes de 2.45 GHz, la capacité à absorber l'irradiation MW diminue avec l'augmentation de la température tant que la viscosité réduite en masse conduit à une friction moléculaire réduite [24].

La position de la bande d'absorption SPR reste constante à 405 nm lorsque la puissance micro-ondes est augmentée de 250 à 400 W.



**Fig. IV.3.** Spectres d'absorption UV-visible de nanoparticules d'argent en solution avec une concentration de 0.02 g/l en  $\text{AgNO}_3$  (juste après la synthèse et après stockage pendant 12 mois dans des conditions ambiantes) ; Photo de la solution préparée prise après stockage pendant environ 12 mois.

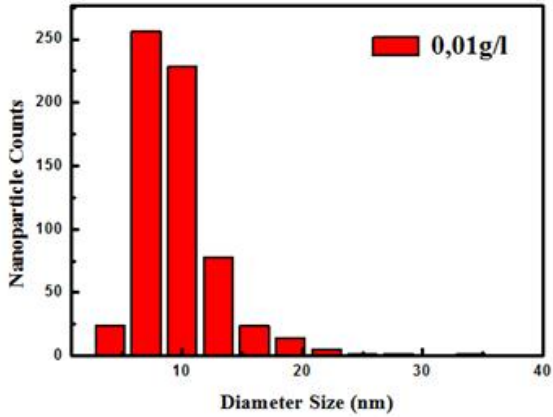
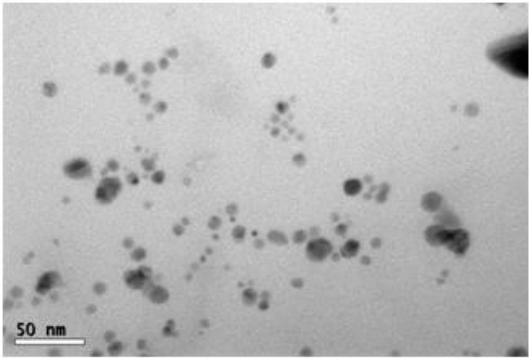
La spectroscopie UV-visible peut être utilisée comme une méthode simple et fiable pour suivre la stabilité des solutions de nanoparticules. Pour tester la stabilité des nanoparticules d'argent synthétisées, nous avons comparé les spectres d'absorption de l'échantillon juste après la préparation de concentration en  $\text{AgNO}_3$  de 0.02 g/l et après stockage pendant une année sous les conditions ambiantes à l'abri de la lumière (Fig. IV.3). On constate que les bandes plasmoniques sont restées quasiment inchangées. De plus, le léger décalage vers le rouge de la position du pic SPR de 405 à 415 nm et la petite variation dans la largeur à mi-hauteur (FWHM) de 82.48 nm (pour l'échantillon juste préparé) à 105.05 nm (après stockage) indiquent que l'agglomération de nanoparticules d'argent était assez faible. Ainsi, le copolymère latex significativement recouvre la surface des particules et empêche leur agglomération et la croissance de la taille des particules. Ce résultat démontre l'intérêt de l'utilisation du latex pour stabiliser des nanoparticules d'argent préparées sous irradiation micro-ondes.

## **II.2. Analyses MET**

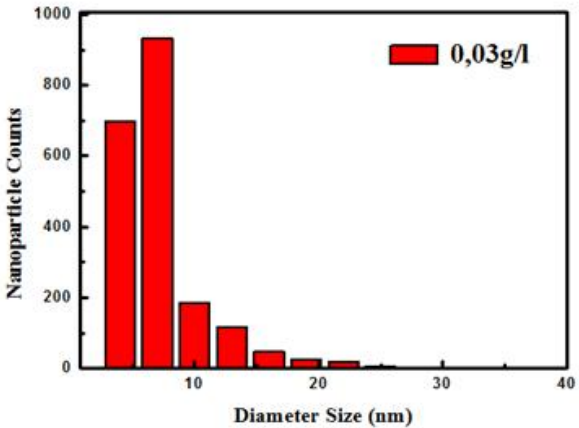
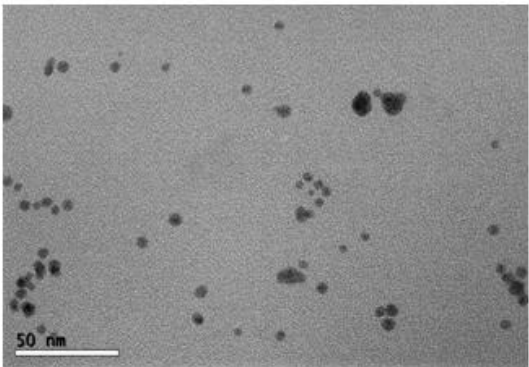
Pour mieux comprendre les effets des conditions de synthèse sur la taille, la forme, la distribution de taille et la structure cristalline de nanoparticules d'argent, les solutions préparées après 50 s d'irradiation micro-ondes à différentes concentrations d' $\text{AgNO}_3$  et puissances micro-ondes ont été analysées par MET (Figs. IV.4, IV.5, IV.6).

**Chapitre IV : Nanoparticules métalliques d'argent avec résonance plasmonique de surface: synthèse et caractérisations**

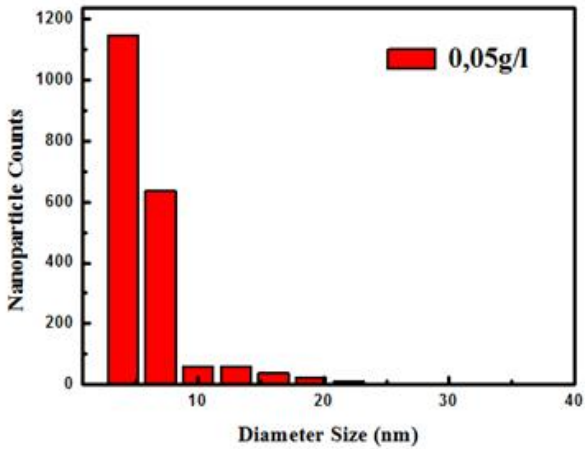
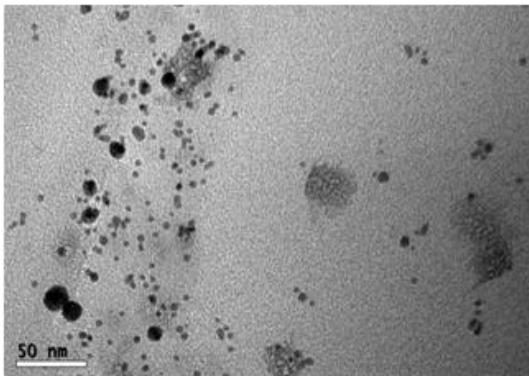
**(a)**



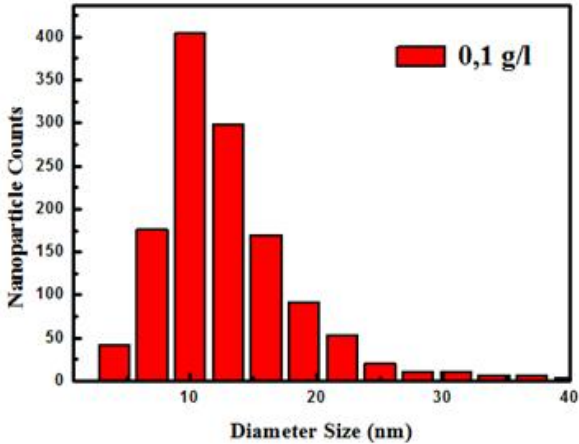
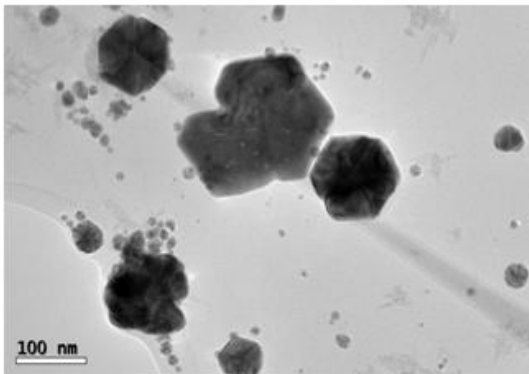
**(b)**



**(c)**

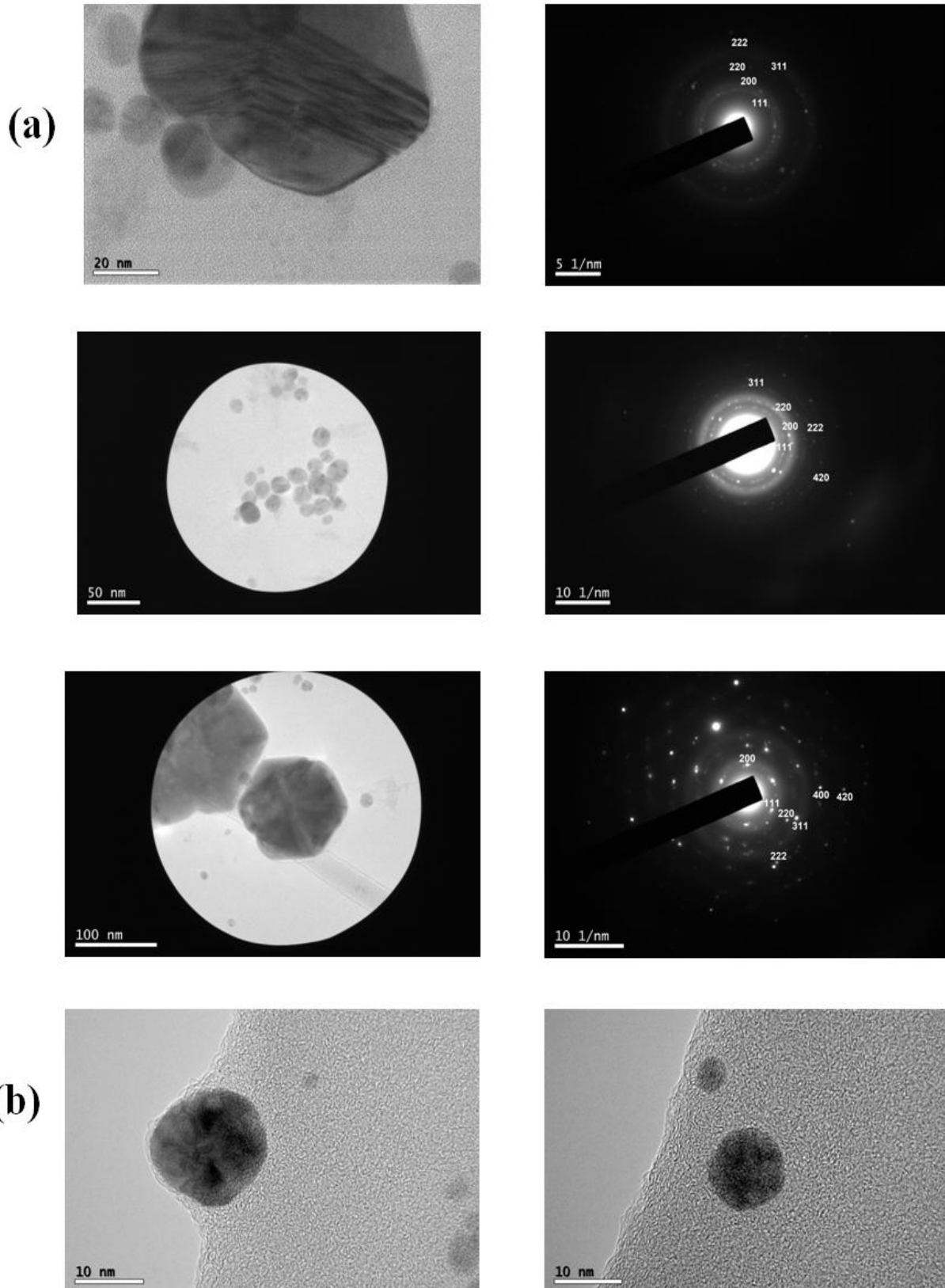


**(d)**

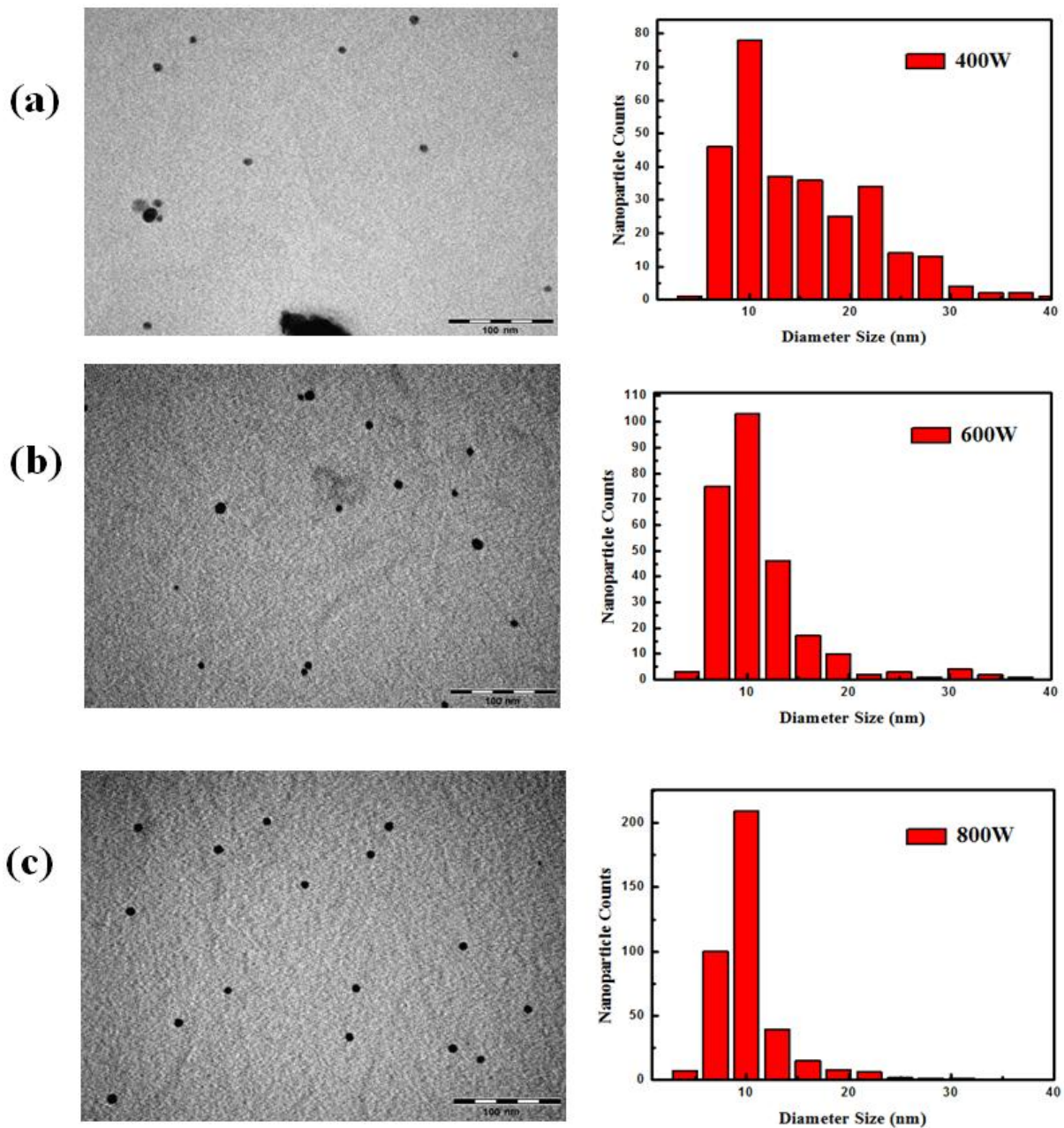




**Fig. IV.4.** Images MET de nanoparticules d'argent synthétisées à différentes concentrations de  $\text{AgNO}_3$  ((a) 0.01, (b) 0.03, (c) 0.05 et (d) 0.1 g/l) et les histogrammes de distribution de taille associés. Le diamètre moyen et la déviation standard de nanoparticules d'argent préparées à une concentration en  $\text{AgNO}_3$  de 0.03 g/l sont  $(5.76 \pm 0.02)$  nm.



**Fig. IV.5.** Images MET de nanoparticules d'argent et les motifs SAED correspondants, synthétisées à des concentrations en  $\text{AgNO}_3$  de 0.1 g/l (a) et 0.03 g/l (b).



**Fig. IV.6.** Images MET de nanoparticules d'argent préparées à différentes puissances micro-ondes (a) 400 W, (b) 600 W et (c) 800 W, et leurs histogrammes de distribution de taille. La taille moyenne et l'écart-type de nanoparticules d'argent à des puissances MW de 400, 600 et 800 W sont respectivement  $(10.46 \pm 0.46)$  nm,  $(9.52 \pm 0.1)$  nm et  $(9.42 \pm 0.04)$  nm.

### II.2.1. Effet de la concentration d' $\text{AgNO}_3$ sur la croissance de nanoparticules d'argent

La Fig. IV.4 illustre les images MET et les histogrammes de distribution de taille de nanoparticules d'argent préparées avec différentes concentrations d' $\text{AgNO}_3$  (0.01, 0.03, 0.05 et

0.1 g/l). La concentration du copolymère latex a été fixée à 2.6 g/l. Pour de fortes concentrations en  $\text{AgNO}_3$ , les nanoparticules ont tendance à s'agréger avec un changement drastique dans la taille et la forme (0.1 g/l).

La réduction des ions argent ( $\text{Ag}^+$ ) en solution conduit à la formation d'atomes métalliques d'argent ( $\text{Ag}^0$ ) par l'irradiation, qui est éventuellement suivie d'une agglomération en particules métalliques colloïdales d'argent.

Lorsque la concentration en  $\text{AgNO}_3$  augmente de 0.01 à 0.05 g/l, le diamètre moyen de nanoparticules d'argent formées diminue de 8.55 à 5.26 nm avec un écart type respectivement de 0.09 et 0.02 nm. Ceci est en accord avec les résultats UV-Visible via le décalage observé du pic d'absorption SPR vers le bleu. La taille moyenne de nanoparticules d'argent est ensuite augmentée à 11.02 nm avec un écart type de 0.1 nm lorsque la concentration du sel d'argent dans le milieu réactionnel est augmentée à 0.1 g/l. cela peut être due au fait que les faibles concentrations d' $\text{AgNO}_3$  sont compatibles avec la quantité de l'agent stabilisant (copolymère latex). En effet, avec une concentration plus élevée en  $\text{AgNO}_3$  par rapport à la teneur en latex, la taille de nanoparticules d'argent augmente du fait que leurs surfaces ne sont pas suffisamment recouvertes par les chaînes du latex. Par conséquent, la tendance est alors grande pour ces particules de devenir thermodynamiquement instables et bien évidemment, les nanoparticules commencent à s'agglomérer pour réduire leur énergie de surface.

De plus, la quantité de nanoparticules d'argent présentes en suspension a significativement augmentée, une conséquence de la réduction d'ions argent en nanoparticules d'argent et la majorité des particules formées étaient libres dans le milieu et non recouvertes (i.e. non dispersées dans la matrice du copolymère latex). L'encapsulation peut être interprétée en tant que stabilisation stérique, qui dépend fortement de la quantité du copolymère latex présente dans la solution. Cela provoque que les atomes d'argent peuvent être ajoutés à la surface de nanoparticules (processus de croissance), et évitent davantage l'agglomération de nanoparticules préexistantes.

La Fig. IV.4 (c) montre l'image MET du nanocomposite argent-copolymère latex où plusieurs nanoparticules sphériques de tailles variables sont encapsulées dans le copolymère latex. Ce dernier agit en tant que des micelles dispersées dans l'éthanol et contribuent à la croissance de nanoparticules sans agglomération. On peut également observer que les nanoparticules d'argent sont distribuées à la fois de façon homogène et aléatoire à travers la matrice du latex. Comme on peut le voir dans la même image MET, des petites particules sphériques d'argent ont été adsorbées sur la surface de grandes particules sphériques du latex qui étaient

interconnectées. La séparation de particules du latex avec des particules d'Ag adsorbées concorde avec la stabilité de la dispersion. Le copolymère latex peut être considéré comme un nanoréacteur où la formation de nanoparticules d'argent se produise par chauffage MW. Le latex agit comme agent réducteur et complexant pour la formation et la croissance de nanoparticules métalliques d'argent ainsi que leur stabilisation via l'effet d'encapsulation du latex qui empêche la coalescence de nanoparticules. En effet, des nanoparticules d'argent de morphologie sphérique et hexagonale peuvent être observées dans l'image MET à forte concentration d'AgNO<sub>3</sub> (Fig. IV.4 (d)) probablement due à une adsorption incomplète des molécules du latex à la surface de nanoparticules et donc, une croissance préférentielle des cristaux d'argent se produise. Cette évolution suggère que la vitesse de croissance est ralentie, probablement induite par l'augmentation de la viscosité de la solution. La transformation de petites nanoparticules sphériques d'argent en particules plus grandes de géométrie hexagonale (Fig. IV.4 (d)) est probablement le résultat du processus de maturation d'Ostwald conduisant à des particules de grande taille. La croissance anisotrope a été favorisée par l'adhésion sélective en surface des molécules du latex et une quantité suffisante d'ions d'argent (Ag<sup>+</sup>).

Les données statistiques de distribution de taille présentées dans la Fig. IV.4 montrent une distribution de taille étroite dans tous les échantillons, avec un diamètre moyen de nanoparticules d'argent compris entre 5 et 11 nm. Une exception dans la Fig. IV.4 (d) est que les nanoparticules présentent une distribution de taille plus large provoquée par la formation de grosses particules.

Les images MET à haute résolution de nanoparticules d'argent avec les motifs de diffraction électronique de la zone irradiée sont représentés dans la Fig. IV.5.

La première et la deuxième image MET montrent des nanoparticules de morphologie sphérique. Les motifs de diffraction électronique (SAED) de la zone sélectionnée irradiée du composite Ag-Latex ont montré des anneaux circulaires concentriques brillants résultant de l'orientation des plans de cristaux d'Ag qui confirment la nature cristalline de nanoparticules d'argent. Les spots correspondant à diverses orientations apparaissant à l'intérieur de ces anneaux concentriques montrent également que les nanoparticules d'argent obtenues ont une bonne cristallinité. En ce qui concerne la structure cristalline de nanoparticules Ag, cinq anneaux de diffraction peuvent être observés dans le premier motif SAED: l'anneau circulaire le plus intense proche du centre est dû aux réflexions (111). Le second est indexé aux réflexions (200). Le troisième, le quatrième et le cinquième appartiennent respectivement à

des réflexions (220), (311) et (222) qui peuvent être attribuées à la structure cristalline cubique à face centrée (cfc) de nanoparticules d'argent.

Pour le second motif SAED, nous avons identifié les mêmes anneaux de diffraction avec un plan supplémentaire de (420). La présence d'anneaux au lieu de spots est due à l'orientation aléatoire de nanocristallites. Les anneaux circulaires brillants et nets observés dans ces motifs SAED suggèrent également que les nanoparticules d'argent sont de nature polycristalline.

La troisième image MET de la [Fig. IV.5 \(a\)](#) montre une particule hexagonale qui se compose de six particules jumelées. De telles observations consistent en une croissance cristalline régulière lors du processus de synthèse micro-ondes. Pour le motif SAED correspondant, les spots les plus brillants à l'intérieur des cercles sont observés, correspondant aux plans cristallins (111), (200), (220), (311), (222), (400) et (420). Cela est bien évidemment une confirmation clé de la structure cristalline cubique face centrée (cfc) de nanoparticules d'argent [25]. Ces spots observés dans le motif SAED indiquent que les nanoparticules d'argent sont de nature monocristalline. Par conséquent, les motifs de diffraction électronique de l'aire sélectionnée démontrent que les nanoparticules d'argent obtenues sont de très bonne cristallinité. L'image MET de la [Fig. IV.5 \(b\)](#) représente des nanoparticules sphériques encapsulées dans la matrice du copolymère latex. On peut clairement observer des franges du réseau. Ces résultats confirment davantage la formation de nanoparticules d'argent de nature cristalline et l'espacement « d » du réseau peut être clairement observé.

### **II.2.2. Effet de la puissance micro-ondes**

La [Fig. IV.6](#) montre des images MET de nanoparticules d'argent préparées à différentes puissances micro-ondes entre 400 et 800 W. Puisque les échantillons préparés à des puissances micro-ondes de 400, 600 et 800 W ont été dilués avec de l'éthanol d'un facteur de 2, on a observé que quelques nanoparticules d'argent en solutions. Il a été rapporté que le maintien d'une température et vitesse de chauffage uniforme dans la solution étaient deux facteurs importants pour obtenir une distribution étroite de nanoparticules synthétisées [26]. En fait, ce procédé de synthèse conduit à des nanoparticules individuelles et isolées avec une distribution de taille très étroite en raison du chauffage uniforme du milieu réactionnel.

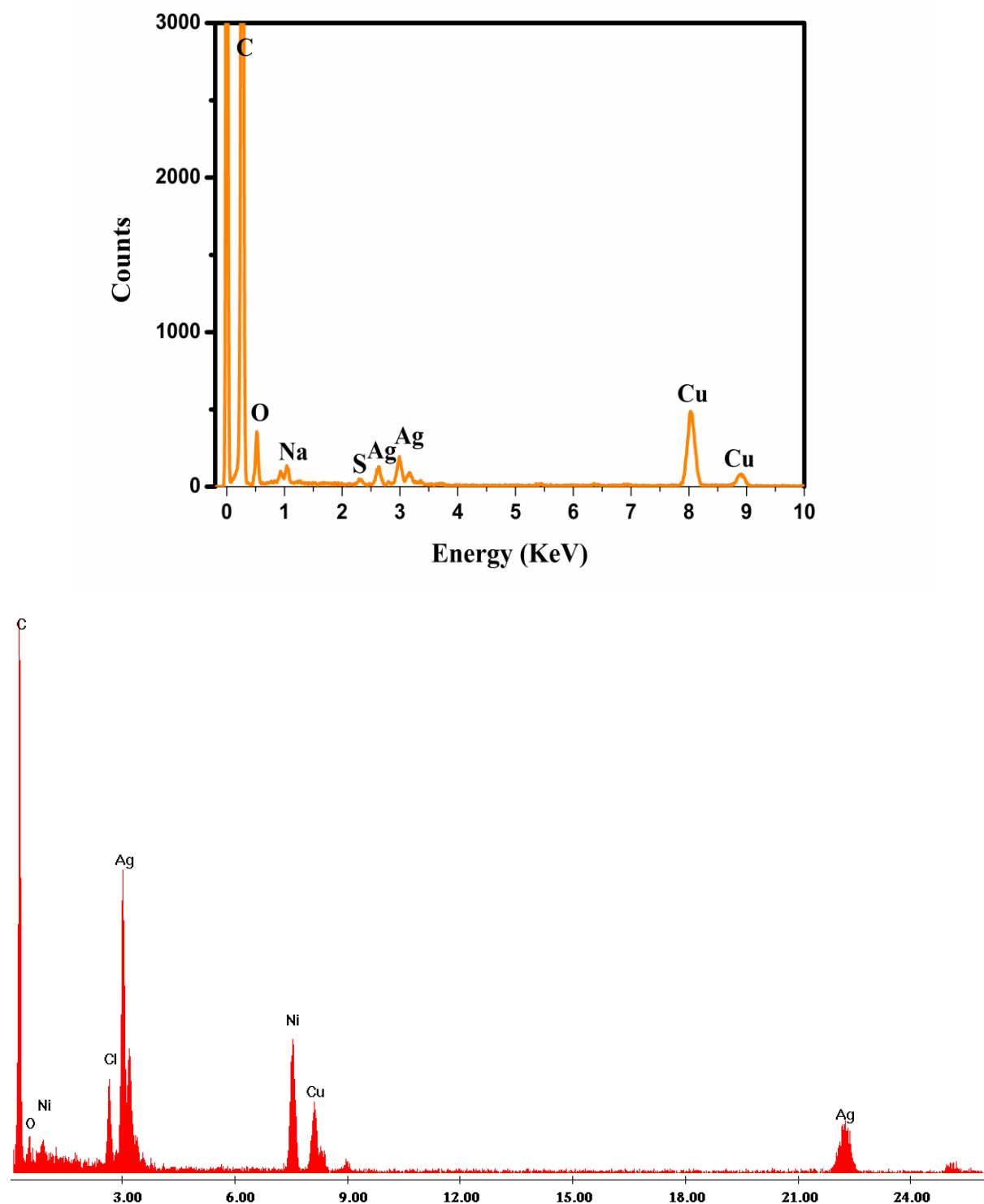
Comme on peut clairement observer sur cette [Figure](#), les nanoparticules se trouvent sous la forme de petits objets sphériques noirs de taille uniforme, fortement isotrope et assez monodispersés, distribués de façon homogène dans le milieu. Ils présentent une distribution de taille très étroite, probablement due à l'effet stabilisant produit par les molécules du latex.

Avec une augmentation de la puissance micro-ondes de 400 à 800 W, il y avait une légère diminution dans la taille de nanoparticules d'argent formées avec un degré plus élevé de monodispersité surtout dans le cas de l'échantillon préparé avec la plus grande puissance de 800 W. De plus, la puissance micro-ondes a un effet assez faible sur la formation de nanoparticules d'argent, ce qui est probablement dû à la forte pénétration de l'irradiation micro-ondes à travers la solution. Comme on peut le voir à partir des histogrammes, la distribution de taille de nanoparticules d'argent est devenue plus étroite avec l'augmentation de la puissance micro-ondes jusqu'à 800 W. Donc, lorsqu'une puissance appropriée est utilisée, le procédé de synthèse MW est très recommandé pour la préparation de particules avec une distribution de taille homogène et très étroite.

### **Analyses EDX**

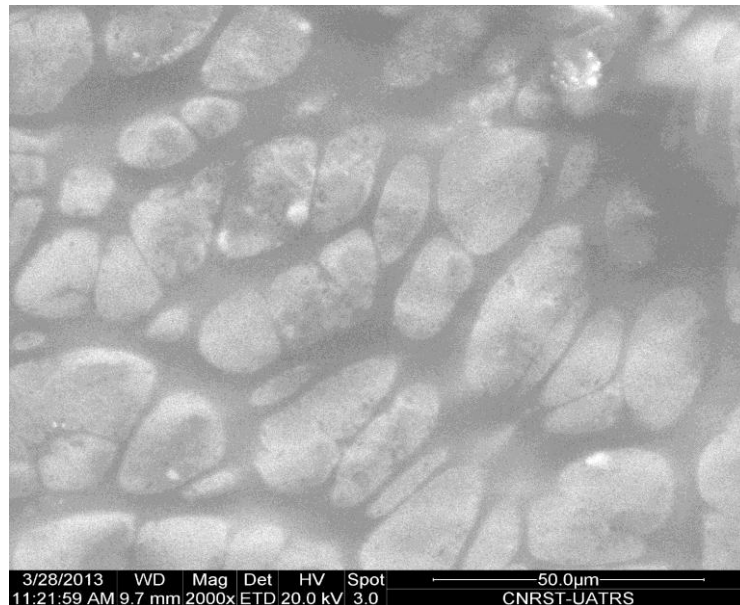
La formation de nanoparticules d'argent a été confirmée par les compositions présentées dans les spectres EDX (Fig. IV.7). Cette méthode a été utilisée pour déterminer les éléments chimiques présents dans les solutions préparées. L'analyse élémentaire confirme la présence d'argent en copolymère latex.

Les spectres se composent de différents pics de Ag, C, Cu, S, O, Na, Ni et Cl. Le profil d'analyse de rayons X à dispersion d'énergie (EDAX) a montré la présence de pics intenses d'argent indiquant que les nanoparticules d'argent étaient formées dans le milieu. De plus, les spectres EDX ont montré l'existence d'un pic optique intense d'absorption qui se positionne approximativement à 3keV, ce qui est évidemment typique pour l'absorption des nanocristallites métalliques d'argent due à l'effet SPR [27]. De plus, la présence d'éléments chimiques tels que Ag, C, Cl et O a également indiquée que le nanocomposite était constitué du copolymère latex et les nanoparticules d'Ag. Le pic de Cu provient de la grille MET du Cu. Les pics EDX situés à 2.308 et 2.464 keV sont attribués à des atomes du soufre (S) et le pic à 1.041 keV correspond aux atomes du sodium (Na) (Fig. IV.7 (en haut)) provenant du copolymère latex. Le pic associé aux atomes du carbone (C) provient de la grille MET de cuivre revêtu d'une couche de carbone, du copolymère latex et également du solvant utilisé dans la préparation des échantillons (éthanol). Le pic d'oxygène (O) provient du solvant (éthanol), du précurseur métallique ( $\text{AgNO}_3$ ) et du copolymère latex. Le signal du nickel (Ni) est également observé (Fig. IV.7 (en bas)) qui provient du film supporté sur la grille MET du cuivre. Le signal des atomes du Chlore (Cl) provient du copolymère latex.



**Fig. IV.7.** Spectres EDAX de nanoparticules d'argent synthétisées à temps d'irradiation MW de 50s de. **(En haut)** Les concentrations en  $\text{AgNO}_3$  et en copolymère latex étaient respectivement de 0.01 et 2.6 g/l et la puissance micro-onde utilisée était de 300 W. **(En bas)** Les concentrations du latex et de  $\text{AgNO}_3$  étaient respectivement de 2.6 et 0.048 g/l, la puissance micro-ondes utilisée était de 800 W.

En tenant compte du fait que l'image MEB présentée dans ce papier a été prise à l'échelle micrométrique (50  $\mu\text{m}$ ). Donc, on n'observe que les particules du latex. Les nanoparticules d'Ag n'apparaissent plus. Ceci est probablement dû à la faible résolution du microscope utilisé et également la concentration en  $\text{AgNO}_3$  est assez faible (0.048 g/l).



**Fig. IV.8.** Image MEB d'un composite Ag-copolymère latex formé à une puissance micro-onde de 600 W pendant une durée de réaction de 50 s (les concentrations du copolymère latex et du nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ) étaient respectivement de l'ordre de 2.6 et 0.048 g/l).

La Fig. IV.8 montre des microparticules de latex (microstructure en forme d'une mousse) composées de microcapsules qui ont été formées à l'interface air/eau.

Dans l'étape initiale, certaines capsules isolées formées sont entrées dans la phase aqueuse en raison d'une forte interaction entre la surface extérieure de capsules et l'eau. Enfin, ils sont adsorbés à l'interface air/eau et entrent en contact les unes avec les autres pour former une structure de mousse. Les capsules formées à l'interface liquide/liquide sont rassemblées pour former une structure de mousse stable empêchant la capsule de s'échapper de l'interface.

Lorsque l'interface liquide/liquide s'est formée, les molécules d'éthanol se sont déplacées vers l'interface et sont entrées dans la phase aqueuse en raison de leur forte polarité sous irradiation micro-ondes. Quand les molécules d'éthanol sont entrées en contact avec les ions d'argent adsorbés par le copolymère latex à l'interface ou dans la phase aqueuse, la réaction redox a eu lieu, ce qui a entraîné la formation de clusters d'argent qui se développent en nanostructures sous forme de mousse.



### II.2.3. Analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les nanoparticules d'argent sont enrobées par le copolymère latex (Fig. IV.5 (b)). Pour pouvoir étudier les interactions possibles entre la surface de nanoparticules d'argent et les molécules du latex, des spectres FTIR du copolymère latex pur et du nanocomposite Ag-copolymère latex ont été enregistrés (Fig. IV.9). En comparant à la fois les spectres FTIR de nanoparticules d'argent et du copolymère latex, on a constaté que de nombreux pics obtenus dans le cas du spectre de latex pur ont été répétés dans le spectre FTIR en présence de nanoparticules d'argent avec des changements dans la position ainsi que dans l'intensité des bandes de transmission.

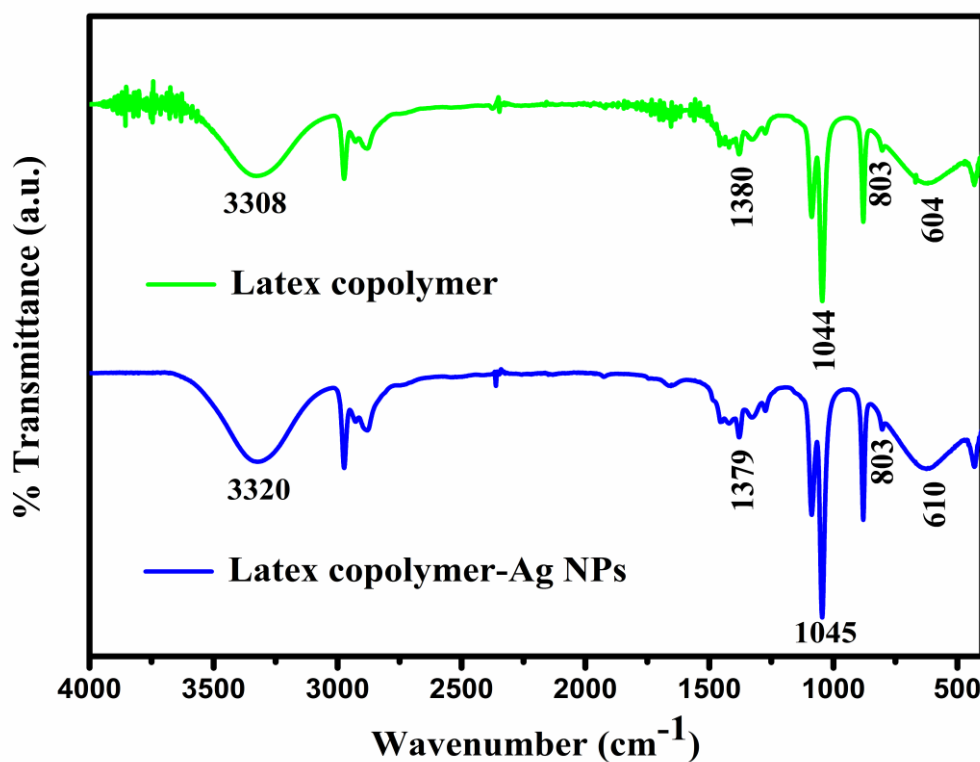


Fig. IV.9. Spectres FTIR du copolymère latex pur et de nanocomposite Ag-copolymère latex avec les paramètres de synthèse MW de 300 W et 50 s, les concentrations en copolymère latex et en  $\text{AgNO}_3$  sont respectivement de 2.6 et 0.1 g/l.

Pour le spectre du latex pur, la bande de transmission à  $604 \text{ cm}^{-1}$  qui peut être attribuée aux vibrations d'étirement C-O dans les groupements carboxyle ( $\text{COO}^-$ ) dans le segment hydrophobe du copolymère est légèrement décalée vers le rouge à  $610 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui prouve l'interaction entre les molécules du latex et les nanoparticules d'Ag. La bande de transmission relativement large, positionnée à  $3308 \text{ cm}^{-1}$  dans le spectre du latex, qui est attribuée aux

vibrations d'étirement des groupements hydroxyle ( $-OH$ ), est devenue plus étroite et déplacée vers des régions de fréquence plus élevée ( $3320\text{ cm}^{-1}$ ), avec une augmentation de l'intensité de la bande dans le spectre de l'argent revêtu du latex. Le pic observé à  $1380\text{ cm}^{-1}$  qui est attribué aux vibrations d'étirement  $C-O$  de l'alcool (solvant éthanol), est déplacé à  $1379\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre de nanoparticules d'argent encapsulées par le latex. Ces résultats indiquent que les groupements carboxyle et hydroxyle de molécules du latex sont impliqués dans la synthèse et la stabilisation de nanoparticules d'argent à travers les atomes d'oxygène. En effet, lors de l'addition d'une émulsion du latex à une solution du nitrate d'argent ( $AgNO_3$ ), les ions d'argent ( $Ag^+$ ) sont piégés dans la chaîne du latex car les groupements polaires  $-OH$  et les atomes d'oxygène riches en électrons sur la chaîne du latex sont des espèces très réactives avec les ions  $Ag^+$  entrants.

### **Conclusions**

Dans le présent travail, nous avons utilisé une méthode simple pour synthétiser avec succès en une seule étape pendant quelques secondes des nanoparticules sphériques d'argent bien distribuées. La synthèse a été effectuée dans un milieu organique dans lequel la réduction de  $AgNO_3$  s'est produite par chauffage micro-ondes en utilisant le copolymère latex à la fois pour réduire les ions métalliques d'argent et pour stabiliser les nanoparticules d'Ag formées dans les suspensions préparées. Le chauffage interne rapide via l'irradiation par micro-ondes et la distribution uniforme de la température à l'intérieur de la solution ont conduit à une réaction ultra rapide et à une distribution de taille étroite de nanoparticules d'argent. Les spectres UV-visible indiquent des bandes d'absorption bien définies pour les nanoparticules d'Ag à cause de résonance plasmonique de surface. L'analyse MET des échantillons obtenus indique la présence de nanoparticules d'argent de forme sphérique et hexagonale. La quantité du précurseur d'argent ( $AgNO_3$ ) ajoutée dans le milieu réactionnel, ainsi que la puissance micro-ondes appliquée pour la préparation de nanoparticules d'argent, déterminent la taille moyenne des particules d'argent à un temps d'irradiation micro-ondes fixe et à une concentration constante du copolymère latex. La concentration de nanoparticules d'argent formées augmente avec la teneur en  $AgNO_3$ . Le diamètre moyen de nanoparticules d'argent de différentes préparations se trouve être entre 5 et 11 nm, déterminé par l'analyse MET. Les nanoparticules d'argent uniformes obtenues par cette voie de synthèse sont très stables, elles peuvent être stockées à température ambiante à l'abri de la lumière pendant environ 12 mois sans aucun changement visible d'où le rôle protecteur stérique du copolymère latex.

## **Bibliographies**

- [1] A. J. Haes, S. L. Zou, G. C. Schatz, and R. P. Van Duyne, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 109.
- [2] A. Politano and G. Chiarello, *Surf. Rev. Lett.* 16 (2009) 171.
- [3] S. L. Zhu and Y. Q. Fu, *Biomed. Microdevices* 11 (2009) 579.
- [4] A. Nirmala Grace and K. Pandian, *Mater. Chem. Phys.* 104 (2007) 191–198.
- [5] K. Patel, S. Kapoor, D. P. Dave, and T. Mukherjee, *Res. Chem. Intermed.* 32 (2006) 103–113.
- [6] A. Lagashetty, V. Havanoor, S. Basavaraja, S. D. Balaji, and A. Venkataraman, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 8 (2007) 484–493.
- [7] S. Moteshekga, S. K. Pillai, and S. S. Ray, *J. Nanoparticle Res.* 13 (2011) 1093–1099.
- [8] Y. Wada, H. Kuramoto, J. Anand, T. Kitamura, T. Sakata, H. Mori, and S. Yanagida, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 1936–1940.
- [9] H. Yin, T. Yamamoto, Y. Wada, and S. Yanagida, *Mater. Chem. Phys.* 83 (2004) 66–70.
- [10] M. Niederberger and N. Pinna *Engineering materials and processes* (Springer, New York, 2009), p. 215.
- [11] I. Bilecka and M. Niederberger, *Nanoscale* 2 (2010) 1358.
- [12] D. E. Clark and W. H. Sutton, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 26 (1996) 299–331.
- [13] H. Jiang, K. S. Moon, Z. Zhang, S. Pothukuchi, and C. P. Wong, *J. Nanoparticle Res.* 8 (2006) 117–124.
- [14] E. T. Thostenson, T.-W. Chou, and A. Compos, *Appl. Sci. Manuf.* 30 (1999) 1055–1071.
- [15] T. Tsuji, K. Iryo, N. Watanabe, and M. Tsuji, *Appl. Surf. Sci.* 85 (2002) 202.
- [16] C. Murphy and N. R. Jana, *Adv. Mater.* 14 (2002) 80.
- [17] O. Wilson, G. J. Wilson, and P. Mulvaney, *Adv. Mater.* 14 (2002) 1000.
- [18] S. Schneider, P. Halbig, H. Grau, and U. Nickel, *Photochem. Photobiol.* 60 (1994) 605.
- [19] E. Hao, G. C. Schatz, and J. T. Hupp, *J. Fluorescence* 14 (2004) 331.
- [20] S. Kapoor, *Langmuir* 14 (1998) 1021.
- [21] P. Mulvaney, T. Linnert, and A. Henglein, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 7843.
- [22] S. M. Heard, F. Grieser, C. G. Barraclough, and V. J. Sanders, *J. Colloid Interface Sci.* 93 (1983) 545.
- [23] H. H. Huang, X. P. Ni, G. L. Loy, C. H. Chew, K. L. Tan, F. C. Loh, J. F. Deng, and G. Q. Xu, *Langmuir* 12 (1996) 909.
- [24] M. Baghbanzadeh, L. Carbone, P. D. Cozzoli, and C. O. Kappe, *Angew. Chem. Int.* 50 (2011) 11312.
- [25] M. K. Temgire and S. S. Joshi, *Radiat. Phys. Chem.* 71 (2004) 1039.
- [26] D. Fuelong, N. Launikonis, and A. Sasse, *J. Chem. Soc.* 80 (1984) 571.
- [27] G. Magudapatty, P. Gangopaghyayrans, B. K. Panigrahi, K. G. M. Nair, and S. Dhara, *Phys B* 299 (2001) 142–146.

## **Chapitre V**

---

### **Méthodologie des plans d'expériences appliquée à la synthèse de nanoparticules d'argent**

**Mise en œuvre d'une méthodologie expérimentale : plan d'expérience**

Notre méthode de synthèse est basée sur l'application de la méthodologie des plans d'expériences qui permet à la fois d'optimiser et d'évaluer l'impact des paramètres expérimentaux de synthèse sur les propriétés physico chimiques des nanoparticules préparées par irradiation MW.

Généralement, les plans d'expériences sont utilisés pour la mise au point, l'amélioration ou l'optimisation de produits ou de procédés. Ils permettent, à l'aide d'une stratégie «raisonnée» d'expérimentation, d'estimer et de comparer les effets des paramètres expérimentaux influençant un processus. La construction du plan d'expériences repose essentiellement sur la définition d'un modèle empirique, dont l'interprétation doit permettre d'obtenir tout ou partie de l'information recherchée. Le plan d'expérience consiste en un ensemble de tests.

Les grandeurs physico-chimiques mesurées au cours de chaque expérience, caractéristiques du phénomène observé, sont appelées réponses. Dans le cas de notre travail, la réponse sera la taille et la forme de la distribution des nanoparticules mesurées par les techniques DLS et MET, et la position de la bande d'absorption SPR mesurée par Spectroscopie UV-Visible.

Le plan d'expérience utilisé dans la présente étude est le plan saturé de Rechtschaffner à  $N = 11$  essais répartis aléatoirement, avec l'ajout de quatre essais répétés au centre qui jalonnent le plan d'expérience dans le but à la fois d'estimer l'erreur sur la mesure des réponses obtenues et vérifier la linéarité ou au contraire mettre en évidence la non-linéarité du modèle (dans ce cas, si nécessaire, on va effectuer des essais complémentaires appropriés qui nous permettront d'estimer les effets non-linéaires).

L'objectif principal de ce plan d'expérience est de fabriquer un maximum de concentration de nanoparticules sphériques d'argent ayant une taille de l'ordre de 7 à 10 nm et présentent une distribution de taille étroite et homogène monodisperse. Les nanoparticules doivent être bien réparties dans le milieu avec une taille et une forme uniformes et contrôlées de phase cristalline bien définie, mais avec un minimum de concentrations en émulsion aqueuse de copolymère latex et en précurseur métallique d'argent (sel du nitrate d'argent- $\text{AgNO}_3$ ) sous chauffage par irradiation micro-ondes.

Selon la méthode des plans d'expérience, on devrait relier les réponses avec les conditions expérimentales. Pour déterminer les conditions optimales de synthèse conduisant à des tailles et morphologies souhaitées de nanoparticules d'Ag, les conditions micro-ondes (puissance et temps d'irradiation), ainsi que les concentrations en  $\text{AgNO}_3$  et en copolymère latex ont été

variées simultanément. Le tableau ci-dessous récapitule les différents essais effectués du plan d'expérience.

**Tableau V.1.** Tableau récapitulatif du plan d'expérience (modèle de Pareto Chart– plan saturé de Rechtschaffner) comportant 15 essais réalisés dans les quatre conditions expérimentales choisies pour obtenir les nanoparticules d'argent.

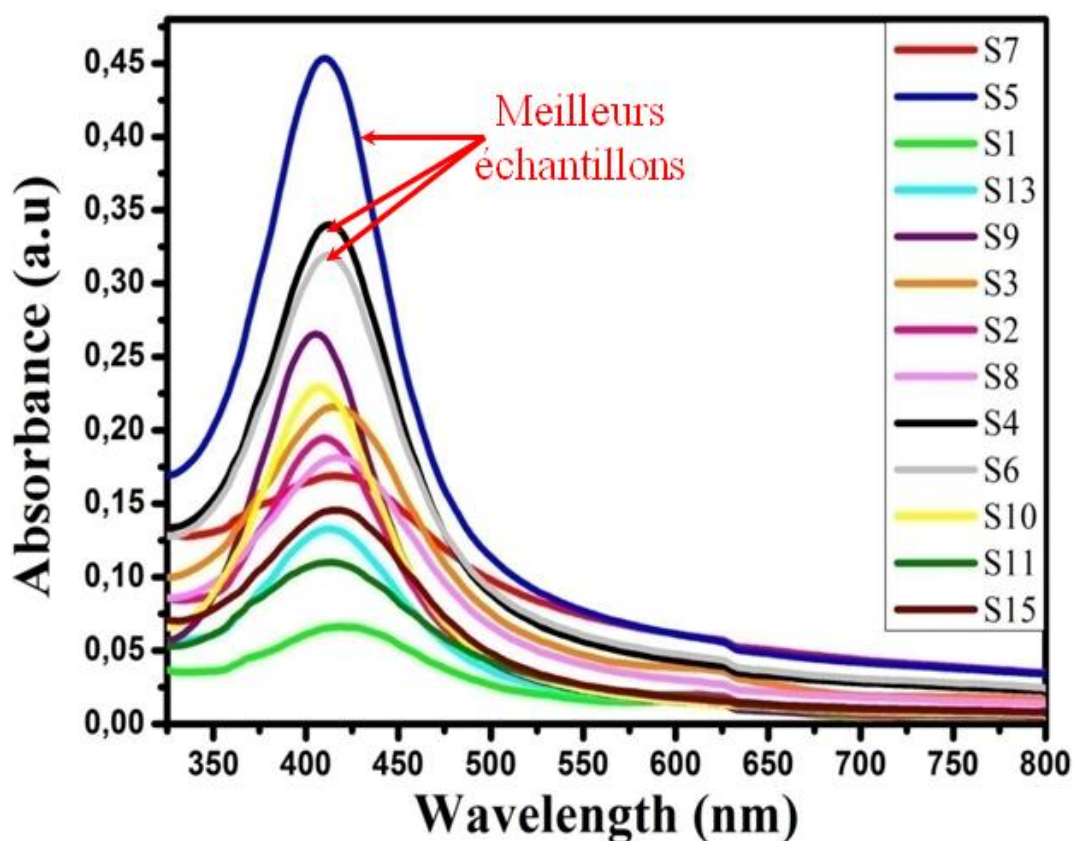
	Latex concentration (g/l)	Silver nitrate concentration (g/l)	Microwave Power (W)	Microwave irradiation time (s)
Sample number	Conditions expérimentales			
12	0.45	0.2	325	45
7	0.7	0.1	400	40
5	0.7	0.3	400	40
1	0.2	0.1	250	40
13	0.45	0.2	325	45
9	0.2	0.3	400	40
3	0.7	0.1	400	50
2	0.2	0.3	400	50
8	0.7	0.1	250	50
14	0.45	0.2	325	45
4	0.7	0.3	250	50
6	0.7	0.3	250	40
10	0.2	0.3	250	50
11	0.2	0.1	400	50
15	0.45	0.2	325	45

### I. Mesures optiques : spectres d'absorption UV-Visible

Les nanoparticules à base de métaux nobles (Cu, Ag, Au) dispersées dans une matrice de polymère présentent des fonctions diélectriques remarquables dominées dans le visible par des plasmons de surface.

L'analyse spectrophotométrique UV-Visible a été utilisée pour caractériser les propriétés optiques, confirmer la formation de nanoparticules d'argent et ainsi suivre le processus de réaction. Les spectres d'absorption de nanoparticules d'argent en solution ont été obtenus par spectrophotomètre SAFAS UV MC<sup>2</sup> dans la gamme de longueurs d'onde de 325 à 800 nm en utilisant une cuvette de quartz à chemin optique de 1 cm. La Fig. V.1 représente les spectres d'absorption UV-visible obtenus sous différentes concentrations de réactifs (latex et AgNO<sub>3</sub>) et conditions MW (puissance et temps d'irradiation micro-ondes).

Les résultats UV-Visible confirment la formation de nanoparticules d'argent en solution avec une géométrie sphérique, traduit par l'apparition d'une bande symétrique d'absorption SPR dans le domaine du visible. Sur la base de la théorie de Mie, des petites nanoparticules d'Ag isotropiques de forme sphérique donnent une seule bande symétrique d'absorption SPR dans la gamme des longueurs d'onde comprises entre 350 et 500 nm avec un pic centré à environ 410 nm [1]. En effet, la présence des pics caractéristiques de résonance à 407-418 nm (Fig. V.1) est due à l'excitation de vibrations de plasmon de surface dans les nanoparticules métalliques. Ceci indique que tous les cations d'argent ( $Ag^+$ ) sont complètement réduits en atomes d'argent ( $Ag^0$ ). De plus, on constate que les essais S4, S5 et S6 sont de très bons échantillons préparés puisqu'ils représentent de fortes exaltations plasmoniques.



**Fig. V.1.** Spectres d'absorption UV-Visible de nanoparticules d'argent préparées à partir de différents essais du plan d'expérience (1-15).

## **II. Mesure du diamètre moyen des nanoparticules d'argent par la technique de diffusion dynamique de la lumière (Dynamic Light Scattering- DLS)**

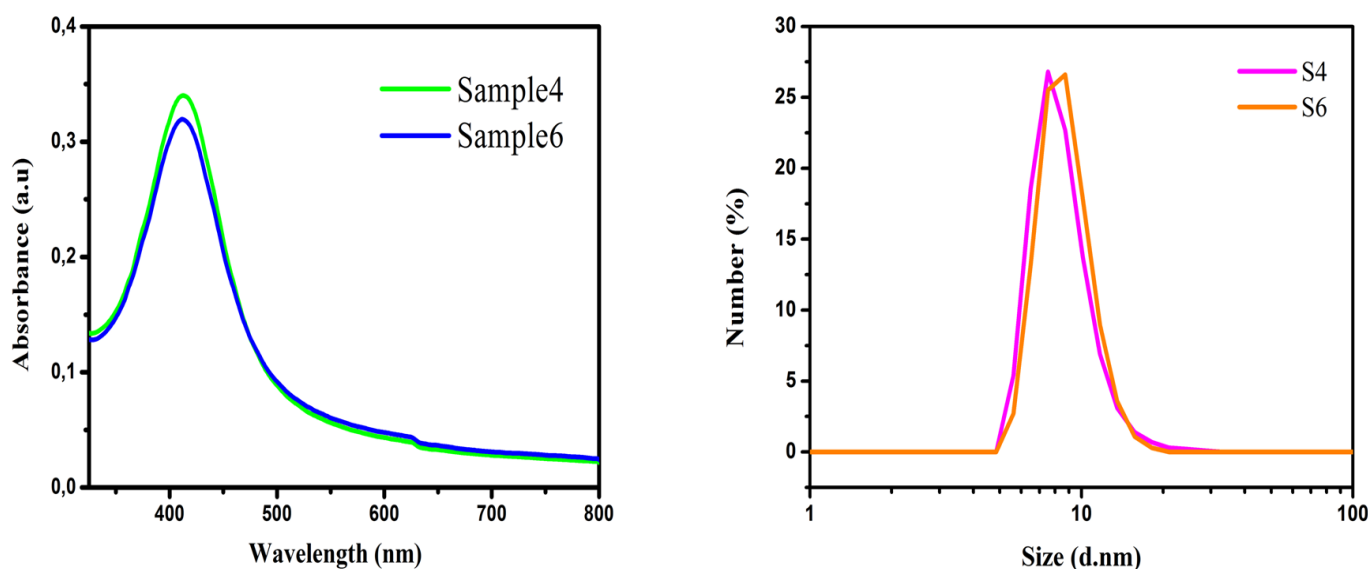
La diffusion dynamique de la lumière (Dynamic Light Scattering-DLS) est une technique non destructive capable de mesurer la taille des particules et des molécules en suspension dans un milieu liquide.

Pour déterminer la taille et la distribution de taille des nanoparticules d'argent dans les solutions préparées, des mesures ont été effectuées sur un appareil « Malvern Instruments Ltd ZETA SIZER Nano series » avec une source de lumière de type Laser rouge (He-Ne) ( $\lambda=633$  nm). La technique DLS est basée sur le mouvement brownien dû aux chocs entre les molécules de solvant et les particules. En mesurant le mouvement et donc la taille des particules via des fluctuations dans l'intensité de la lumière diffusée détectée. Le système enregistre la variation de l'intensité de la lumière diffusée et il fait une corrélation avec l'intensité de la diffusion initiale. Les paramètres de mesure utilisés dans cette étude sont les suivants : un angle de diffusion de  $173^\circ$ , une température de mesure de  $20^\circ\text{C}$  et le temps d'équilibration est de 5 min sur une sélection automatique de l'exécution. Les échantillons ont été analysés en utilisant une cuvette en quartz avec une ouverture carrée et six mesures ont été effectuées dont le résultat moyen a été enregistré, chaque mesure est composée de 5 « sub-runs » avec une durée d'environ 10s.

**Tableau V.2.** Tableau récapitulatif présentant les conditions expérimentales et les réponses mesurées par DLS et UV-Visible des deux essais S4 et S6.

n° test	$C_{\text{latex}}$ (g/l)	$C_{\text{AgNO}_3}$ (g/l)	Puissance Micro- ondes (W)	Temps d'irradiation Micro-ondes (s)	Diamètre moyen (nm)	Largeur de distribution (nm)	Position du pic SPR (nm)	FWHM (nm)
S4	0.7	0.3	250	50	8.6	2.5	412	$99.3\pm 0.6$
S6	0.7	0.3	250	40	8.8	2.0	412	$101.7\pm 0.5$





**Fig. V.2.** Distribution de taille en nombre de nanoparticules d'argent (à droite) et spectres d'absorption UV-Visible (à gauche) pour les deux échantillons S4 et S6.

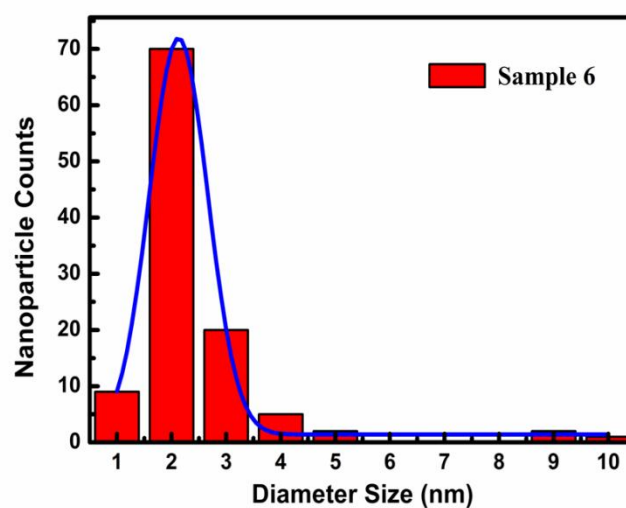
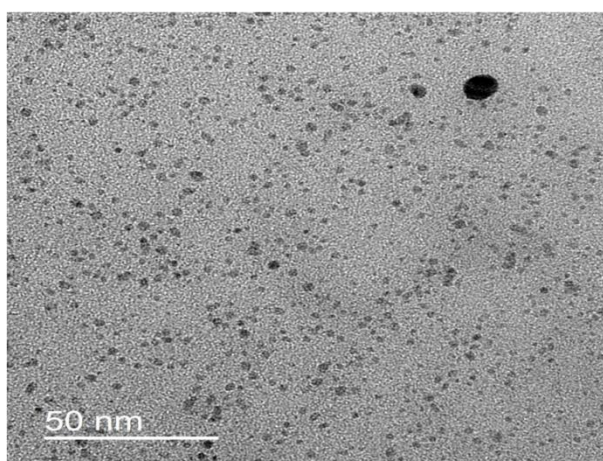
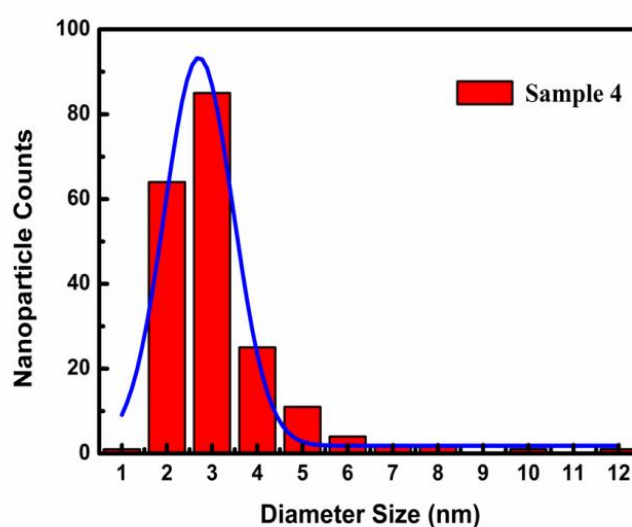
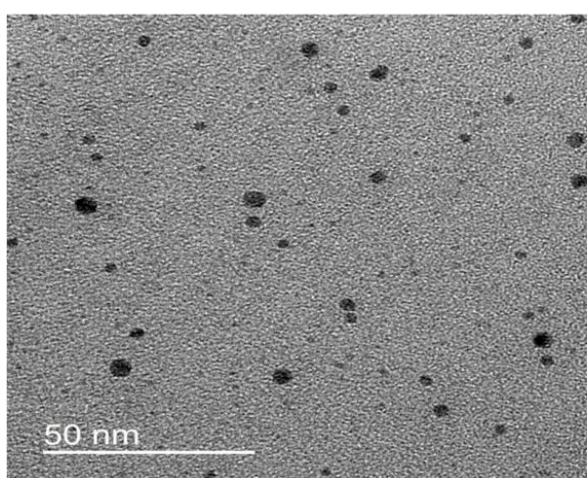
Les résultats de la distribution de taille en nombre et les spectres UV-Visible des deux essais S4 et S6 sont présentés dans la Fig. V.2. Des pics distincts avec des diamètres moyens allant de  $8.6 \pm 2.5$  nm à  $8.8 \pm 2$  nm sont observés. De plus, on a des bandes plasmoniques pratiquement superposées pour les deux échantillons S4 et S6 et également une superposition des spectres DLS de distribution en taille. Concernant les mesures DLS, il convient toutefois de bien noter que le logiciel utilisé pour ces mesures considère le rayon hydrodynamique des nanoparticules comme si elles étaient des sphères ce qui induit évidemment une marge d'erreur par rapport aux valeurs réelles.

### III. Analyse structurale par Microscopie Electronique en Transmission (MET)

La taille de nanoparticules a également été déterminée par Microscope Electronique en Transmission (MET) JEOL JEM 2100 HR (haute résolution) avec une tension d'accélération de 200kV. Les échantillons ont été préparés en déposant quelques gouttes de solutions colloïdales d'argent sur une grille de Cu (200 mesh) revêtue d'un film de carbone à trous (contient des pores) « Holey carbon film » en utilisant une pipette fine. Les échantillons ont été séchés à l'air dans des conditions ambiantes pendant 10 minutes avant d'être transférés dans la chambre MET. Le diamètre moyen des nanoparticules ainsi que la distribution de taille sont déterminés à partir de l'analyse des images MET par le logiciel Image-Pro Plus 6.0.

**Tableau V.3.** Tableau récapitulatif présentant les conditions expérimentales et les réponses mesurées par MET des deux essais S4 et S6.

n° test	C <sub>latex</sub> (g/l)	C <sub>AgNO<sub>3</sub></sub> (g/l)	Puissance Micro-ondes (W)	Temps d'irradiation Micro-ondes (s)	Diamètre moyen (nm)	Largeur de distribution (nm)
S4	0.7	0.3	250	50	2.7	1.5±0.1
S6	0.7	0.3	250	40	2.1	1.1



**Fig. V.3.** Images MET et les histogrammes de distribution de taille de nanoparticules d'argent préparées selon les conditions expérimentales des deux échantillons 4 et 6.

Pour approfondir notre étude, des mesures MET ont été effectuées. Les résultats obtenus sont présentés sur la [Fig. V.3](#) qui montre des distributions de taille de diamètres moyens de 2.7 et 2.1 nm, avec une dispersion de l'ordre de 1.5 et 1.1 nm respectivement pour les deux essais 4 et 6. Les petites nanoparticules d'argent formées en solution sont sphériques dispersées d'une manière homogène très étroite et uniformément distribuées dans le milieu environnant ont été synthétisées en quelques secondes. Cela montre bien que la réaction de réduction par chauffage micro-ondes a été très rapide. Une telle distribution de taille étroite est probablement due à l'effet stabilisant produit par les molécules du latex. Ces résultats sont en très bon accord avec ceux d'UV-Visible.

La taille mesurée par la technique DLS est le diamètre hydrodynamique de la sphère théorique qui diffuse avec la même vitesse que la nanoparticule mesuré. Cette taille est non seulement liée au cœur métallique des nanoparticules (comme il est dans le cas de la mesure de taille des nanoparticules par des techniques microscopiques), mais elle est également influencée par toutes les substances présentes dans la solution colloïdale et celles adsorbées sur la surface des nanoparticules (i.e., stabilisants, polymères...etc). En effet, l'augmentation dans la taille de nanoparticules d'argent peut être attribuée à une couche du copolymère latex adsorbée recouvrant la surface de la nanoparticule. En conséquence, la taille mesurée par la technique DLS est plus grande en comparaison avec celle déterminée par des techniques microscopiques (MET, MEB, AFM...etc).

**Tableau V.4.** Tableau récapitulatif du plan d'expérience avec les différents résultats obtenus.

Sample number	Conditions expérimentales				Réponses			
	C <sub>Latex</sub> (g/l)	C <sub>AgNO<sub>3</sub></sub> (g/l)	Microwave Power (W)	Microwave irradiation time (s)	Surface Plasmon Resonance pic position (nm) $\lambda_{max}$ (nm)	FWHM (nm)	Diameter (nm) D (nm)	Distribution width (nm)
12	0.45	0.2	325	45	410	89.7±0.5	3.1	1.1
7	0.7	0.1	400	40	408	94.1±0.4	5.6	2.4
5	0.7	0.3	400	40	410	93.3±0.5	10.1	3.0
1	0.2	0.1	250	40	418	138.5±1.7	7.5	1.5
13	0.45	0.2	325	45	416	95.1±0.4	6.5	2.0
9	0.2	0.3	400	40	401	35.9±0.1	10.1	3.6
3	0.7	0.1	400	50	415	123.9±0.8	7.4	2.1
2	0.2	0.3	400	50	410	101.1±0.9	7.9	1.9
8	0.7	0.1	250	50	417	127.2±0.7	10.2	2.6
14	0.45	0.2	325	45	414	90.7±0.4	3.62	1.1
4	0.7	0.3	250	50	412	99.3±0.6	8.6	2.5
6	0.7	0.3	250	40	412	101.7±0.5	8.8	2.0
10	0.2	0.3	250	50	407	88.7±0.2	10.7	3.4
11	0.2	0.1	400	50	413	136.2±0.6	10.5	2.7
15	0.45	0.2	325	45	411	85.9±0.4	3.1	1.1

L'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre basés sur la méthodologie des plans d'expériences ne sont pas encore complets car il est fortement recommandé de déterminer le diagramme de Pareto qui illustre l'impact des facteurs expérimentaux.

En conclusion, ce travail décrit une méthode simple, efficace et rapide pour synthétiser avec succès en une seule étape des nanoparticules sphériques d'argent homogènes en taille et en forme. Les résultats MET, DLS et UV-vis sont bien corrélés montrant une dépendance des bandes plasmoniques en fonction de la distribution en taille des nanoparticules.

### Bibliographies

- [1] E. Hao, G. C. Schatz, and J. T. Hupp, *J. Fluorescence* 14 (2004) 331.
- [2] M. Ider, K. Abderrafi, A. Eddahbi, S. Ouaskit, A. Kassiba. *J Clust Sci*, 27 (2016) pp 1-16.
- [3] M. Ider, K. Abderrafi, A. Eddahbi, S. Ouaskit, A. Kassiba. *J Clust Sci*, 27 (2016) pp 1-19.
- [4] A. Eddahbi, A. Moumen, M. Ider, S. Ouaskit, K. Abderrafi and A. Dezairi. *Frontiers in Science and Engineering (An International Journal Edited by The Hassan II Academy of Science and Technology of Morocco)*. 5 (2015) 21-29.
- [5] A. Eddahbi. *Synthèse des Nanoparticules Métalliques assistée par Micro-onde dans une Matrice de Copolymère en Emulsion Aqueuse*. Université Hassan II de Casablanca. Faculté des Sciences Ben M'sik. Casablanca, Maroc (2014).

[6] Mina IDER, Saïd OUASKIT, Alain JOUANNEAUX, Abdel Hadi KASSIBA. Procedure Optimization for Microwave irradiation Synthesis of Silver Nanoparticles assisted by Aqueous Emulsion of Latex Copolymer on the basis of Experimental Design methodology: exploration of the SPR effect on the photocatalytic activities (en cours de préparation).

# **Conclusion générale et perspectives**

Après une étude théorique détaillée traitent les méthodes de synthèse et de caractérisation des nanoparticules. Une application expérimentale pour l'élaboration des nanoparticules d'Ag a été effectuée, à travers un nouveau procédé polyol assisté par chauffage MW.

Notre objectif principal est d'arriver à la synthèse avec succès de nanoparticules colloïdales d'argent de taille et de forme bien contrôlées. Donc, il est fortement recommandé d'utiliser pendant la synthèse un surfactant ou un agent stabilisant afin d'empêcher toute agglomération ou coalescence de ces nanoparticules et par conséquent, conserver les propriétés physico-chimiques pour les applications envisagées.

La caractérisation a été effectuée par la spectrophotométrie UV-Visible qui confirme l'existence de nanoparticules en solutions colloïdales synthétisées via l'apparition d'une bande d'absorption optique dans le domaine du visible qui est une caractéristique de l'interaction d'une onde électromagnétique avec les électrons libres de conduction situés à la surface des nanoparticules métalliques. La morphologie et la dispersion des nanoparticules ont été étudiées par microscopie électronique à transmission (MET) et microscopie électronique à balayage (MEB). Or, par MET on a pu déterminer la taille des nanoparticules, la forme, l'état de dispersion et les histogrammes de distribution de taille donnant le nombre de particules en fonction du diamètre.

D'après les deux derniers chapitres où on a traité les effets des conditions micro-ondes (puissance micro-ondes et temps d'irradiation) et ceux liés aux concentrations des réactifs (nitrate d'argent et copolymère latex), on a bien constaté à travers les différents résultats obtenus que ces paramètres ont une influence cruciale sur les propriétés optiques et morphologiques de nanoparticules préparées et qui sont encapsulées dans le copolymère latex. L'adhésion de la couche du polymère sur la surface de nanoparticules d'argent est confirmée par les résultats FTIR qui nous montre que la complexation est trouvée au niveau des groupements carboxyl (COO<sup>-</sup>) et hydroxyl (-OH).

D'après la [Fig. III.1 \(b\)](#) (**Chapitre III**), il a été bien montré que le temps d'irradiation micro-ondes  $t=40$  s est optimal où la bande plasmon située à une longueur d'onde de  $\lambda=415$  nm présente un maximum d'absorbance. On peut dire que  $t=40$  s peut être considéré comme un seuil ou bien une limite au-delà duquel les effets MW inverses apparaissent. La même remarque peut être déduite dans le cas du contrôle de la puissance MW ([Fig. IV.1 \(b\)](#)) (**Chapitre IV**) où la puissance MW de 400 W présente un optimum avec une bande plasmonique située à  $\lambda=405$  nm. Ceci est bien évidemment en accord avec les résultats MET qui confirment la formation de nanoparticules sphériques d'argent, de structure cristalline

cubique à face centrée (cfc) et de taille qui évolue au fur à mesure que la concentration en  $\text{AgNO}_3$  et du temps d'irradiation augmentent.

Concernant la concentration des réactifs de départ, à savoir le précurseur métallique d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ) et le copolymère latex, on est arrivé à fabriquer avec succès des nanoparticules d'argent en utilisant de très faibles concentrations du latex et de nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ) respectivement dans la gamme de 0.26-0.65 g/l et 0.005-0.1g/l. D'où l'originalité de notre travail qui combine à la fois l'économie de l'énergie MW et les quantités de réactifs utilisées dans la synthèse.

En tant que principaux objectifs visés pour le développement dans la continuité de ces travaux de recherche, les effets plasmoniques de surface de nanoparticules métalliques d'argent homogènes en forme et en taille préparées à l'aide du procédé polyol assisté par MW peuvent être exploités dans le but d'améliorer la cinétique des réactions photocatalytiques en présence des structures semi-conductrices bien définies ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ...etc). Et donc, cette technique de synthèse rapide peut être considérée comme une méthode prometteuse pour la préparation de nanoparticules sphériques d'argent de haute pureté et peut être même étendue aux autres métaux nobles tels que l'or (Au), platine (Pt) et le palladium (Pd), ainsi que des alliages métalliques. De plus, ce procédé est respectueux de l'environnement en raison de l'utilisation d'un latex à base d'une émulsion aqueuse, d'où la possibilité de l'utilisation des suspensions préparées de nanoparticules d'argent en milieu biologique en tant qu'agents antibactériens.