



République Algérienne Démocratique Et populaire  
Ministère De L'Enseignement Supérieur Et De La Recherche Scientifique  
Universié Abou Bekr Belkaid – Tlemcen  
FACULTE DE TECHNOLOGIE  
DEPARTEMENT DE GENIE ELECTRIQUE ET ELECTRONIQUE

**MEMOIRE**

Pour l'obtention du

**DIPLÔME DE MAGISTER**

Spécialité : Nanophysique et nanotechnologie

Présenté Par

**ZARGOU SALEM**

---

**ELABORATION DE NANOPARTICULES HYBRIDES  
PAR LA METHODE CITRATE :  
FONCTIONNALISATION ET CARACTERISATION**

---

Soutenu publiquement le **06 décembre 2012**

**Membres du jury :**

Mme N. Ghellai

Professeur à l'université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, Président

Mr S.M CHABANE SARI

Maitre de conférences à l'université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, Rapporteur

Mme F. BENMOUNA

Professeur à l'université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, Examineur

Mme S. KARA SLIMANE

Maître de conférences à l'université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, Examineur

Mr K. BENMANSOUR

Maître de conférences à l'université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, Examineur

---

# *Remerciements*

---

## Remerciements

---

Avant tout, je tiens à exprimer mes remerciements et ma gratitude à mon directeur de thèse, Mr CHABANE SARI Sidi Mohamed, Maître de Conférences à l'université Abou Bekr Belkaid Tlemcen pour son enthousiasme, son implication presque quotidienne et sa grande disponibilité. Ses connaissances scientifiques et sa capacité à les partager m'ont été très bénéfiques lors de la réalisation de ce travail.

Je suis très sensible à l'honneur que m'a fait Mme Ghellaï N. Professeur à l'université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, d'avoir accepté la présidence de ce jury.

Je remercie vivement Mme BENMOUNA F. Professeur à l'université Abou Bekr Belkaid Tlemcen d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Ma reconnaissance va également à Mme KARA SLIMANE S. et Mr BENMANSOUR K. Maîtres de Conférences à l'université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, pour avoir répondu à notre invitation afin de juger ce travail.

Mes vifs remerciements vont à l'ensemble des membres de l'URMER et en particulier Mr BENMANSOUR A. Maître de conférences à l'université Abou Bekr Belkaid Tlemcen.

Enfin je saisi cette occasion pour remercier les enseignants du département de génie électrique et électronique de l'université qui n'ont jamais failli à leur mission sacrée et qui m'ont initié à assurer ma future tâche.

Ce travail n'aurait pas été possible sans le soutien de nombreuses personnes qui par leur aides, leurs conseils, leurs support inconditionnel, leur amitié ou leur affection m'ont encouragé à aller jusqu'au bout de la démarche entreprise. Que toutes ces personnes trouvent ici l'exception de ma vive reconnaissance.

Je dédie ce travail :

A mes très chers parents  
A mes frères et sœurs  
A toute ma famille  
A tous mes amis

## ***Résumé***

Les Nanoparticules sont généralement définies comme des particules discrètes entre 1 et 50 nm dans la taille. Elles peuvent être dispersées dans l'eau ("hydrosols") ou des solvants organiques ("organosols"), selon les conditions de préparation et les agents recouvrants qui entourent les particules. Le nombre d'applications potentielles de ces particules colloïdales se développe rapidement en raison de leurs propriétés électroniques, optiques, magnétiques et catalytiques comparées au matériau en vrac et aux molécules correspondants. En outre, des réseaux structurés en un, deux et trois dimensions assemblés par des sphères colloïdales monodisperses avec des tailles bien ajustées et des propriétés bien définies (en surface et volume) ont montré aussi bien un certain nombre d'applications uniques.

Les nanoparticules d'or sont certains des nanomatériaux les plus étudiés, avec des applications prometteuses dans de nombreux domaines tels que l'électronique, l'optoélectronique, la catalyse et la biologie. Afin de protéger les nanoparticules d'or nus de l'agrégation, de manipuler les propriétés optiques, électroniques et catalytiques du noyau d'or, aussi bien que de contrôler les propriétés d'interface, les nanoparticules d'or sont généralement recouvertes par une couche organique. Les propriétés d'interface d'une surface d'or dérivatisées avec une monocouche auto-assemblée seront ainsi réglées par les fonctionnalités présentes sur la face externe de la monocouche. La synthèse, la fonctionnalisation et la structure de surface des nanoparticules d'or protégée d'une monocouche ont été intensivement étudiées récemment. En outre, l'agrégation et la dispersion des nanoparticules colloïdales d'or est l'une des questions clés liées à leurs applications potentielles. Ici l'attention particulière a été accordée au contrôle de la stabilité colloïdale en utilisant le citrate de sodium.

Les spectres d'absorption optiques des AuNPs sont enregistrés avec un spectrophotomètre UV-vis de 400 à 800 nm en maintenant la concentration d'or constante dans le soluté. La taille de particule est environ 16.2 nm, qui est mesurée par la microscopie électronique à transmission.

**Mots clés:** Nanoparticules d'or, stabilité colloïdale, synthèse, agrégation, dispersion, fonctionnalisation, citrate de sodium.

## ***Abstract***

Nanoparticles are generally defined as discrete particles between 1 and 50 nm in size. They can be dispersed in water ("hydrosols") or organic solvents ("organosols"), depending on the preparation conditions and capping agents surrounding the particles. The number of potential applications of these colloidal particles is growing rapidly because of their unique electronic, optical, magnetic and catalytic properties compared with the corresponding bulk material and molecules. Furthermore, one-, two- and three-dimensionally ordered lattices assembled by monodispersed colloidal spheres with tightly controlled sizes and well defined properties (both surface and bulk) have shown a number of unique applications as well.

Gold nanoparticles and their arrays are some of the most studied nanomaterials, with promising applications in many fields such as electronics, optoelectronics, catalysis and biology. In order to protect bare gold nanoparticles from aggregation, to manipulate the optical, electronic and catalytic properties of the gold core, as well as to control interfacial properties, the gold nanoparticles are generally capped by an organic layer. The interfacial properties of a gold surface derivatized with a self-assembled monolayer will thus be dictated by the functionalities present on the outer side of the monolayer. The synthesis, functionalization and surface structure of monolayer-protected gold nanoparticles have been intensively studied in recent times. In addition, the aggregation and dispersion of colloidal nanoparticles is one of the key issues related to their potential applications. Here special attention has been paid to control of colloid stability using sodium citrate.

The optical absorption spectra for GNPs were recorded with a spectrophotometer UV-vis in the range from 400 to 800 nm by keeping the gold concentration constant in aqueous solution. The particle size was about 16.2 nm, which was measured by transmission electron microscopy.

**Keywords:** Gold nanoparticles, colloid stability, synthesis, aggregation, dispersion, functionalization, sodium citrate.

النانو جسيمات تعرف عموماً كجسيمات منفصلة ذات بعد يتراوح ما بين 1 و 50 نانومتر بإمكانها الانحلال في الماء أو في مذيبات عضوية وذلك تبعاً لظروف التحضير و العناصر الكيميائية المتوجة التي تحيط بالجسيمات. عدد التطبيقات المحتملة لهذه الجسيمات يزداد بسرعة بسبب الخصائص الالكترونية، البصرية، المغناطيسية والحفزية (زيادة سرعة التفاعل بحافز كيميائي) الفريدة من نوعها، مقارنة مع المواد الكتلية المقابلة والجزيئات. أضف إلى ذلك بنية الشبكات ذات البعد الأحادي، ثنائي أو ثلاثي مجمعة بكريات غروانية أحادية الانتشار مع أحجام مضبوطة بصفة دقيقة وخصائص محددة جيداً (في السطح و الحجم) تبين عدد من التطبيقات الفريدة أيضاً.

نانو جسيمات الذهب و ترتيباتها هي بعض المواد المتناهية الصغر الأكثر دراسة، مع تطبيقات متقدمة في العديد من المجالات مثل الإلكترونيك، البصريات، الحفز الكيميائي وعلم الأحياء. من أجل حماية جسيمات الذهب العارية من الاندماج، تفعيل الخصائص الالكترونية، البصرية والحفزية لنواة الذهب وكذلك التحكم في الخصائص البينية، نانو جسيمات الذهب تتوج عموماً بطبقة عضوية. الخصائص البينية لسطح نانو جسيمات الذهب المستخرجة مع طبقة أحادية مجمعة ذاتياً، تكون منظمة كذلك بواسطة الوظائف الكائنة على السطح الخارجي للطبقة الأحادية. التركيب الوظيفية وبنية سطح نانو جسيمات الذهب المحمية بطبقة أحادية درست بكثافة في الآونة الأخيرة، إضافة إلى ذلك فإن تجميع وانتشار النانو جسيمات الغروانية هي احد المفاتيح الرئيسية المتعلقة بالتطبيقات الممكنة.

هنا اهتمام خاص ارتبط بالتحكم في الاستقرار الغرواني وذلك باستخدام سترات الصوديوم، يتم تسجيل أطيف الامتصاص الضوئية لنانو جسيمات الذهب مع أطيف الأشعة فوق البنفسجية ما بين 400 و 800 نانومتر مع المحافظة على تركيز ثابت لمحلول ( $\text{HAuCl}_4, 3\text{H}_2\text{O}$ ). حجم الجسيمات يتراوح بين 16.2 نانومتر و ذلك باستعمال مجهر الإرسال الإلكتروني.

**الكلمات المفتاحية :** جسيمات الذهب، الاستقرار الغرواني، التركيب، التجميع، الانتشار، الوظيفية، سترات الصوديوم.

---

# *Sommaire*

---

---

|   | page      |
|---|-----------|
| <b>Introduction générale.....</b>   | <b>1</b>  |
| <br><b>Chapitre I</b>   |           |
| <b>Etude bibliographique des nanoparticules métalliques.....</b>                              | <b>3</b>  |
| 1.1 Généralités et intérêts des nanoparticules métalliques.....                               | 3         |
| 1.2 Nucléation et croissance de nanomatériaux.....  | 4         |
| 1.3 Méthodes de synthèse de nanoparticules métalliques.....                                   | 5         |
| 1.3.1 Synthèse par réduction chimique.....  | 8         |
| 1.3.2 Synthèse sonochimique.....  | 12        |
| 1.3.3 Synthèse électrochimique.....   | 14        |
| 1.3.4 Synthèse photochimique.....   | 16        |
| 1.3.5 Synthèse photophysique : ablation laser dans les liquides.....                          | 18        |
| 1.3.5.1 Ablation laser dans les liquides.....   | 19        |
| 1.3.5.2 Fragmentation/croissance induite par laser.....                                       | 20        |
| 1.4 Décomposition de précurseurs organométalliques.....                                       | 20        |
| 1.5 Matériaux hybrides.....   | 21        |
| 1.5.1 Classification des matériaux hybrides.....  | 22        |
| 1.5.2 Les capteurs chimiques.....   | 23        |
| 1.5.3 Les matériaux poreux.....   | 23        |
| 1.6 Nanoparticules hybrides.....  | 24        |
| 1.6.1 Synthèse de nanoparticules minérales.....   | 24        |
| 1.6.2 Greffage de composés organiques.....  | 25        |
| 1.6.3 Fonctionnalisation des composés organiques.....   | 25        |
| 1.7 Nanoparticule d'or.....   | 26        |
| 1.8 Synthèses de nanoparticules d'or.....   | 27        |
| 1.8.1 Synthèses par méthodes chimiques.....   | 27        |
| 1.8.2 Revue bibliographique.....  | 32        |
| 1.8.3 Synthèses par méthodes physiques.....   | 39        |
| 1.9 Optimisation de la synthèse de nanoparticules d'or.....                                   | 39        |
| 1.10 Application des nanoparticules métalliques aux cellules photovoltaïques organiques.....  | 40        |
| 1.10.1 La cellule photovoltaïque en silicium.....   | 40        |
| 1.10.2 Utilisations des nanostructures métalliques pour la réduction des pertes optiques..... | 42        |
| 1.11 Conclusion.....  | 43        |
| <br><b>Chapitre II</b>  |           |
| <b>Partie expérimentale.....</b>  | <b>44</b> |
| 2.1 Produits chimiques.....   | 44        |
| 2.2 Synthèse de nanoparticules par la voie citrate.....                                       | 44        |
| 2.3 Synthèse de nanoparticules d'or par la voie citrate/acide tannique.....                   | 49        |

|   |    |
|---|----|
| 2.3.1 Protocole.....  | 49 |
| 2.4 Caractérisations.....                                   | 50 |
| 2.4.1 Détermination de la taille.....                       | 50 |
| 2.4.1.1. Spectroscopie de corrélation de photons (PCS)..... | 50 |
| 2.4.1.2. Microscopie électronique à transmission.....       | 52 |
| 2.4.1.3 Granulométrie laser.....                            | 53 |
| 2.5 Description des nanoparticules.....                     | 55 |
| 2.6 Conclusion.....   | 57 |

### **Chapitre III**

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Résultats et discussion.....</b>   | <b>58</b> |
| 3.1 Elaboration de nanoparticules d'or stables.....   | 58        |
| 3.1.1 Introduction.....   | 58        |
| 3.1.2 Synthèse par la voie NaBH <sub>4</sub> .....  | 58        |
| 3.1.3 Synthèse par la voie citrate.....   | 59        |
| 3.1.4 Le choix de la méthode citrate.....   | 60        |
| 3.2 Synthèse de nanoparticules par la voie citrate : protocole.....                                 | 61        |
| 3.2.1 Résultats.....  | 62        |
| 3.3 Synthèse de nanoparticules d'or par la voie citrate/acide tannique.....                         | 67        |
| 3.3.1 Résultats.....  | 71        |
| 3.3.2 Discussion.....   | 72        |
| 3.3.3 Etude cinétique de la croissance des particules suivie par spectrophotométrie UV-visible..... | 72        |
| 3.4 Conclusion.....   | 79        |
| <b>Conclusion et perspectives.....</b>  | <b>80</b> |
| <b>Références bibliographiques.....</b>   | <b>83</b> |
| <b>Annexe I.....</b>  | <b>96</b> |
| <b>Résumé</b>   |           |

## *Liste des figures*

### **CHAPITRE 1**

Figure 1.1 : Mécanismes impliqués dans la formation de nanoparticules en milieu liquide.

Figure 1.2 : Les deux principales voies de préparation des nanoparticules métalliques.

Schéma 1.3 : Mécanisme de formation des colloïdes par réduction d'un sel métallique.

Schéma 1.4 : Mécanisme en quatre étapes doublement autocatalytique proposé par Finke.

Figure 1.5 : Schématisation de la synthèse de nanoparticules par réduction chimique.

Figure 1.6 : Étapes impliquées lors de la synthèse de nanoparticules par électrochimie.

Figure 1.7 : Représentation schématique de la synthèse de nanoparticules par photochimie.

Figure 1.8 : Schémas de synthèse de nanomatériaux par ablation laser en milieu liquide (a) et par fragmentation/croissance de particules en suspension (b).

Schéma 1.9 : Synthèse de nanoparticules métalliques par décomposition d'un précurseur organométallique.

Figure 1.10 : Nanoparticules hybrides : une élaboration en 3 étapes

Figure 1.11 : Synthèse de nanoparticules d'or par la voie  $\text{NaBH}_4$ .

Figure 1.12 : Synthèse de nanoparticules d'or par la voie citrate/acide tannique.

Figure 1.13 : Spectre d'absorption de la solution colloïdale de nanoparticules d'or.

Figure 1-14 : Evolution du coefficient d'absorption du silicium et de la profondeur de pénétration des photons en fonction de la longueur d'onde.

Figure 1-15 : Principales pertes intrinsèques pour une cellule photovoltaïque en silicium. **(1)** Pertes des photons de grandes longueurs d'onde. **(2)** Pertes dues à l'énergie excédentaire des photons. L'insert illustre le phénomène de thermalisation.

### **CHAPITRE 2**

Figure 2.1 : Schéma du montage pour la synthèse à l'aide de sodium ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

Figure 2.2 : Synthèse des nanoparticules d'or

Figure 2.3 : Images TEM de nanoparticules d'or d'un diamètre moyen de A 15 nm, B 40 nm

Figure 2.4 : Distribution de taille des nanoparticules de 15 nm de diamètre

Figure 2.5 : Spectre d'absorption UV-vis des nanoparticules d'or

Figure 2.6 : Représentation schématique du montage optique.

Figure 2.7 : Diffraction de la lumière par une particule.

Figure 2.8 : Principe de la théorie de Fraunhofer.

Figure 2.9 : Diffraction et diffusion de la lumière par une particule.

### CHAPITRE 3

Figure 3.1 : Spectre d'absorption de GNPs (0,05 mM) en l'absence (courbe a) et en présence de micelles de caséine (5,0 mg/mL) (courbe b).

Figure 3.2 : Spectre UV-visible de la solution colloïdale de nanoparticules d'or.

Figure 3.3 : Granulométrie des nanoparticules de taille moyenne de 16,4 nm.

Figure 3.4 : Analyse granulométrique de la solution colloïdale des nanoparticules de taille moyenne en volume respectivement de 26,6 ; 21,1 ; 7,8 et de 4,2 nm.

Figure 3.5 : Micrographies MET de solution de nanoparticules avec  $5,9 \cdot 10^{-6}$  moles d'acide tannique.

Figure 3.6 : Caractérisation par granulométrie laser de solution colloïdale obtenue en présence d'acide tannique

Figure 3.7 : Etude cinétique de la croissance des particules par la méthode utilisant le mélange citrate de sodium/acide tannique (suivie par spectrophotométrie UV-visible).

Figure 3.8 : graphique de l'absorbance de solution colloïdale d'or au cours du temps.

Figure 3.9 : graphique de la longueur d'onde de solution colloïdale d'or au cours du temps.

Figure 3.10 : Images de MET de nanoparticules d'or : Echantillon 1 (a) (sans acide tannique) et Echantillon 2 (b) (avec acide tannique).

## *Liste des tableaux*

### **CHAPITRE 1**

Tableau 1.1 Représentation de clusters à structure cuboctaédrique indiquant le pourcentage des atomes en surface en fonction de la taille des clusters.

Tableau 1.2: Synthèse sonochimique de nanoparticules à partir de sels métalliques

### **CHAPITRE 3**

Tableau 3.1: Absorption maximale (nm) de solution colloïdale d'or en fonction de la taille des nanoparticules.

Tableau 3.2 : Absorption maximale de solution colloïdale d'or sans acide tannique en fonction de la taille des nanoparticules obtenues par granulométrie laser.

Tableau 3.3 : Evolution de la taille en fonction du nombre de moles d'acide tannique ajouté.

Tableau 3.4 : Absorption maximale de solution colloïdale d'or avec acide tannique en fonction de la taille des nanoparticules obtenues par granulométrie laser.

Tableau 3.5 : Evolution de l'absorbance au cours du temps.

Tableau 3.6 : Evolution de la longueur d'onde maximale au cours du temps.

Tableau 3.7 : Caractéristiques des nanoparticules d'or et des dispersions colloïdales d'or pour l'échantillon 1 et l'échantillon 2.

## *Liste des abréviations*

|        |   |
|--------|---|
| AFM    | Atomic Force Microscopy                                     |
| CHIT   | Chitosan  |
| CM     | Casein Micelles   |
| CNT    | Carbon Nanotube   |
| CV     | Cyclic Voltammetry  |
| DAR    | Diazo-resins  |
| EIS    | Electrochemical Impedance Spectroscopy                      |
| FTIR   | Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy                   |
| GCE    | Glassy Carbon Electrode                                     |
| GNPs   | Gold Nanoparticles  |
| GOD    | Glucose Oxidase   |
| HRTEM  | High Resolution Transmission Electron Microscopy            |
| IL     | Ionic Liquid  |
| IR     | Infrared Spectroscopy                                       |
| MPS    | (3-mercaptopropyl)-trimethoxysilane                         |
| DCPIP  | red-ox-dye 2,6-Dichlorophenolindophenol sodium salt hydrate |
| MWCNTs | Multi-Walled Carbon Nanotubes                               |
| PEG    | Poly (Ethylene) Glycol                                      |
| PCS    | Photon Correlation Spectroscopy                             |
| PMS    | red-ox mediator N-methylphenazonium methyl sulphate         |
| PVP    | Polyvinylpyrrolidone  |
| SEM    | Scanning Electron Microscope                                |
| SERS   | Surface-Enhanced Raman Scattering                           |
| SPR    | Surface Plasmon Resonance                                   |
| TEM    | Transmission Electron Microscope                            |
| XPS    | X-Ray Photoelectron Spectrometer                            |

---

# *Introduction générale*

---

## Introduction générale

---

Faire toujours plus petit pour mieux connaître et utiliser la matière, pour être plus rapide, pour être moins cher...

Faire plus petit, c'est travailler avec les atomes, les utiliser et les manipuler. Les nanotechnologies constituent un champ de recherches et de développements technologiques impliquant la fabrication de structures, de dispositifs et de systèmes à partir de procédés permettant de structurer la matière au niveau atomique, moléculaire ou supra moléculaire, à des échelles caractéristiques comprises approximativement entre 1 et 100 nanomètres. Pour autant, les nanotechnologies ne sont pas une simple étape vers la miniaturisation : elles se caractérisent souvent par la mise en œuvre au sein des dispositifs de nouvelles lois de comportement qui émergent et dominent le fonctionnement de l'objet produit. Cette discontinuité dans les principes de fonctionnement est une conséquence directe de l'échelle nanométrique à laquelle la matière est organisée, échelle à laquelle les dispositifs conventionnels connaissent souvent (et pour des raisons variées) des longueurs critiques en deçà desquelles leurs modes de fonctionnement et leurs performances deviennent caduques. Les nouveaux comportements qui interviennent à l'échelle nanométrique font intervenir des effets quantiques, des effets de confinement, l'importance des surfaces d'échanges, la prédominance de rapports surface/volume ou d'autres effets ou phénomènes mésoscopiques. Ils résultent aussi souvent d'une hiérarchie d'architectures, à l'image de beaucoup de processus rencontrés dans les êtres vivants. En raison de l'apparition de ces comportements nouveaux, les nanotechnologies suscitent et utilisent le développement de champs scientifiques nouveaux qui explorent les phénomènes qui apparaissent à l'échelle nanométrique. Ce sont les nanosciences. Nanosciences et nanotechnologies s'intéressent donc à la même échelle, et par conséquent partagent et développent des outils communs. Elles n'en ont pas moins des finalités distinctes. Les nanosciences requièrent la manipulation et le contrôle de la matière éventuellement jusqu'au niveau atomique et élaborent des objets de laboratoire permettant la mise en évidence et l'étude de phénomènes nouveaux. Les nanotechnologies visent à formaliser des concepts et des savoir-faire

permettant d'élaborer des matériaux ou des systèmes dont la fonctionnalité répond à un besoin particulier, en vue d'une application identifiée.

La maîtrise des méthodes de synthèse et le progrès dans les techniques de caractérisation telles que le microscope à force atomique et la microscopie électronique à transmission ont permis l'émergence des nanomatériaux. Dans ces matériaux la proportion des atomes de surface devient non négligeable devant celle des atomes de cœurs, ce qui leur confère de nouvelles propriétés électriques, mécanique ou encore optique. Du fait de leur importante surface les nanomatériaux sont également très promoteurs dans le domaine de la catalyse. La quête de nouvelles propriétés ne s'arrête pas aux nanoparticules mais nous allons aujourd'hui vers des objets intelligents fabriqués en fonction des caractéristiques désirées. Ainsi, en combinant des matériaux différents dans un nanocomposite, les propriétés de constituants peuvent être habilement mêlées.

L'objectif principal de notre travail est de maîtriser la synthèse de nanoparticules de faible diamètre, l'utilisation d'agents stabilisants capable d'interagir avec la surface est nécessaire afin de limiter ces phénomènes d'agrégation.

Ce manuscrit est organisé en trois chapitres reprenant cette démarche.

Le premier chapitre précise les bases terminologiques et théoriques de la nucléation et de la croissance de nanoparticules et résume les principales méthodes de synthèse de nanoparticules en milieu liquide en se basant sur la synthèse des nanoparticules par réduction chimiques.

Le 2<sup>ème</sup> chapitre est consacré sur l'élaboration des nanoparticules d'or, utilisant le citrate de sodium comme agent réducteur qui permet un contrôle très précis du taux de réduction des ions métalliques et donc des processus de nucléation et de croissance par le contrôle de la saturation, ensuite l'ajout d'un réducteur rapide d'acide tannique permet l'accès à des AuNPs de taille inférieure à 10 nm.

Le 3<sup>ème</sup> Chapitre est consacré aux résultats de caractérisation de AuNPs obtenus par la voie citrate/acide tannique, utilisant des techniques de MET, La granulométrie par spectroscopie de corrélation de photons et la spectroscopie UV-visible.

---

*Chapitre 1*  
*Etude bibliographique des*  
*nanoparticules métalliques*

---

## Chapitre I

### Etude bibliographique des nanoparticules métalliques

---

Ce chapitre introduit les principaux concepts nécessaires à la bonne compréhension de cette étude. Bien que non exhaustif, il précise les bases terminologiques et théoriques de la nucléation et de la croissance de nanoparticules et résume les principales méthodes de synthèse de nanoparticules en milieu liquide.

#### 1.1 Généralités et intérêts des nanoparticules métalliques

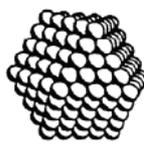
L'intérêt porté aux matériaux de taille nanométrique s'est particulièrement accru au cours des vingt dernières années dans les domaines tels que la chimie [1-3], la physique, l'électronique [4-5], l'optique, le magnétisme ou encore la biologie [6-8].

Une nanoparticule est constituée de plusieurs atomes métalliques de dimension nanométrique dont le diamètre varie entre 1 et 100 nm. Les termes de colloïdes et de clusters sont souvent reportés dans la littérature. Les nanoclusters présentent à l'état solide une étroite distribution de taille (1-10 nm) alors que les colloïdes en solution ont un diamètre moyen supérieur à 10 nm et une distribution de taille large [9, 10]. Les colloïdes peuvent être associés à une grande diversité de composés à savoir les suspensions de polymères, les émulsions constituées de molécules amphiphiles dans l'eau ou en milieu organique et les dispersions de particules inorganiques [11]. Le terme de colloïde a été employé pour la première fois, en 1861, par Graham suite à l'observation de la lente sédimentation et de l'état non-cristallin de ce qui s'apparentait à des solutions aqueuses de chlorures d'argent ou d'or insolubles dans l'eau. En raison de leurs propriétés physiques et chimiques situées à la frontière entre l'état moléculaire et l'état massif [1]. Schmid démontre que lorsqu'une particule métallique ayant des propriétés de métal massif est réduite à la taille de quelques douzaines ou même quelques centaines d'atomes, la densité électronique des états dans les bandes de valence et de conductivité diminue. De ce fait, les propriétés électroniques sont considérablement modifiées et la séparation entre les bandes augmente quand la taille du matériel diminue [7]. La densité quasi-continue des états électroniques est remplacée par un niveau discret d'énergie au sein des nanoparticules.

D'un point de vue structural, les clusters métalliques présentent une géométrie régulière donnant lieu à des polyèdres (Tableau 1.1) [1]. Ils sont formés par un empilement compact de couches successives d'atomes métalliques autour d'un simple atome.

Le Tableau 1.1 montre une représentation idéalisée de clusters possédant une géométrie cuboctaédrique. Le nombre total d'atomes par couche est donnée par l'équation :  $10v^2 + 2$  où  $v$  représente la  $v$ ème couche ( $v > 0$ ). Il est intéressant de noter que plus le nombre d'atomes métalliques dans le cluster augmente et plus le pourcentage d'atomes à la surface diminue.

Tableau 1.1 Représentation de clusters à structure cuboctaédrique indiquant le pourcentage des atomes en surface en fonction de la taille des clusters.

| Clusters<br>« Magic Number »                   |  |  |  |  |  |
|--|---|---|--|--|--|
| Nombre de couches ( $v$ )                      | 1   | 2   | 3  | 4  | 5  |
| Nombre total d'atomes                          | 13  | 55  | 147  | 309  | 561  |
| Nombre d'atomes dans la couche ( $10v^2 + 2$ ) | 12  | 42  | 92   | 162  | 252  |
| Pourcentage des atomes en surface              | 92%   | 76%   | 63%  | 52%  | 45%  |

## 1.2 Nucléation et croissance de nanomatériaux

Indépendamment de la méthode de synthèse de nanoparticules, la formation de nanomatériaux suit une série d'étapes qui sont résumées à la figure 1.1. L'essentielle des variations provient des différences au niveau de l'injection d'atomes qui mène à la supersaturation, condition nécessaire à la nucléation. Bien évidemment, l'ablation laser dans les liquides se démarque du lot par son état hors équilibre résultant de la formation d'un plasma et d'un gaz de très haute pression et température. Ainsi, la forme des équations diffère dans ce cas, mais elles sont définies par les mêmes préceptes de base.

Cette partie explique les concepts fondamentaux de la nucléation et de la croissance des nanomatériaux et les corrèle avec les différents paramètres expérimentaux (Annexe 1).

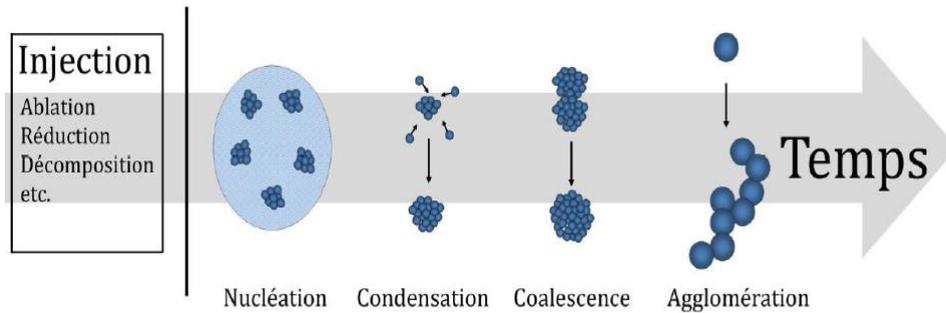


Figure 1.1: Mécanismes impliqués dans la formation de nanoparticules en milieu liquide.

### 1.3 Méthode de synthèse de nanoparticules métalliques

La synthèse de nanoparticules métalliques est réalisée par deux approches :(i) la subdivision mécanique de métaux massifs (approche descendante – « top-down ») et (ii) la nucléation et la croissance d’atomes métalliques obtenus à partir de précurseurs (approche ascendante – « bottom-up »). Ce domaine étant relativement mature, il existe un grand nombre de revues, tant pour l’approche descendante [12-14] que pour l’approche ascendante [15-17].

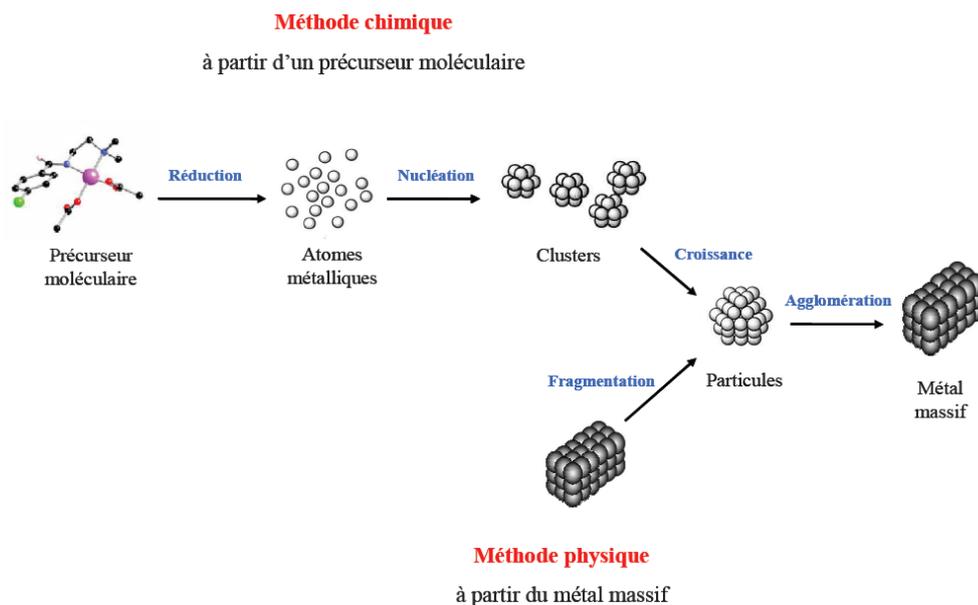


Figure 1.2 Les deux principales voies de préparation des nanoparticules métalliques.

En ce qui concerne la méthode « bottom-up », différentes études ont été réalisées dans l'objectif de comprendre les mécanismes moléculaires impliqués dans la synthèse de ces matériaux de taille nanométrique. Les premiers résultats ont été reportés par le groupe de Turkevitch proposant un mode de formation reproductible de colloïdes métalliques par réduction de sels de tétrachloroaurate par le citrate de sodium [18]. Le mécanisme proposé pour l'obtention des particules comporte trois étapes, la nucléation, la croissance et enfin l'agglomération.

Par la suite, des études thermodynamiques et cinétiques ont permis de compléter cette première hypothèse [19, 20]. Le mécanisme est illustré dans le Schéma 1.3. Le sel métallique est réduit pour donner des atomes métalliques de valence zéro qui entrent en collision en solution avec des ions, atomes ou clusters afin de former un noyau stable irréversible. Le diamètre de ces noyaux dépend de la force des liaisons métal-métal et de la différence entre les potentiels d'oxydoréduction du sel métallique et de l'agent réducteur utilisé [21]. Au cours de cette étape de nucléation, aucun contrôle chimique n'est exercé. Il s'agit d'un phénomène purement cinétique. Par contre, l'étape de croissance est influencée par la présence d'agents stabilisants.

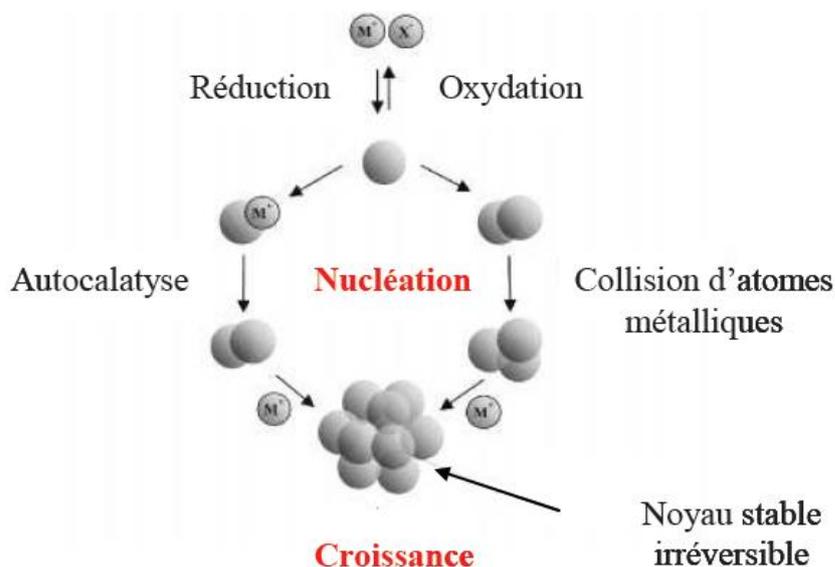


Schéma 1.3 Mécanisme de formation des colloïdes par réduction d'un sel métallique.

Plus récemment, Finke [22] a proposé une nouvelle approche, pour la formation de nanoclusters de métaux de transition, basée sur des expériences cinétiques. La méthode consiste à suivre l'activité catalytique de particules d'Ir(0) formées in situ pendant la réaction d'hydrogénation du cyclohexène; ces clusters sont stabilisés par le sel d'ammonium du polyoxoanion de tungstène et de niobium,  $(\text{NBu}_4)_9(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3\text{O}_{62})$ . Cette méthodologie a été ensuite exploitée pour d'autres métaux à un état d'oxydation plus élevé tels que Pd(II), Pt(IV), Ru(III), Rh(III), Ag(I), Au(II), Cu(II) et Ir(II).

Un mécanisme en trois étapes a été mis en évidence dans lequel la première étape de nucléation est lente et continue, la deuxième plus rapide correspond à une croissance autocatalytique de surface, suivie d'une agglomération moléculaire. La croissance autocatalytique de surface commence après la formation de noyaux d'Ir(0) de taille « critique ». Une fois que ces clusters possèdent la taille correspondante à la formation d'un cluster à « magic number », ils atteignent une stabilité thermodynamique associée à un maximum de liaisons métal-métal au niveau des atomes de la surface.

Dernièrement, des modifications ont été apportées par ce même groupe de recherche à partir d'études réalisées sur des nanoparticules de Pt(0) en présence d'un mauvais agent stabilisant. Un mécanisme plus général en quatre étapes a alors été envisagé (Schéma 1.4). Ce dernier comporte une double autocatalyse mettant en jeu: 1) une nucléation lente et continue, 2) une croissance rapide autocatalytique de surface, 3) une agglomération biomoléculaire et 4) une étape d'agglomération autocatalytique entre les particules de cœur, petites et grandes [23].

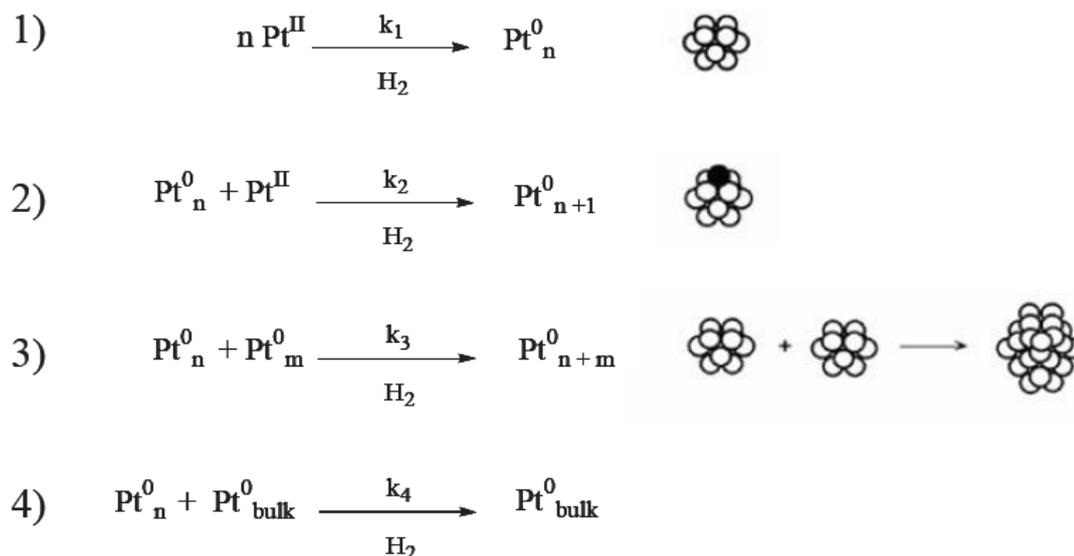


Schéma 1.4 Mécanisme en quatre étapes doublement autocatalytique proposé par Finke [22].

Ces mécanismes de formation démontrent que les colloïdes métalliques ne sont pas stables d'un point de vue cinétique et qu'ils ont tendance à s'agréger vers le métal massif. Cette agglomération est un processus non désiré entraînant la perte des propriétés physicochimiques et nanométriques associées aux particules. Ainsi, l'utilisation d'agents stabilisants capables d'interagir avec la surface est nécessaire afin de limiter ces phénomènes d'agrégation [3, 11].

### 1.3.1 Synthèse par réduction chimique

La synthèse de nanoparticules par réduction chimique est la technique la plus utilisée pour former des solutions colloïdales de nanoparticules métalliques [24]. De plus, parmi toutes les techniques de synthèse, elle offre le meilleur contrôle de taille, de forme et la meilleure versatilité [25]. Elle repose principalement sur l'utilisation de trois composants, soit (i) un précurseur métallique, (ii) un agent réducteur et (iii) un agent stabilisant. L'agent réducteur fournit les électrons nécessaires à la transformation chimique des précurseurs métalliques ( $M^{n+}X$ ) en atome métallique ( $M^0$ ). On dit donc que l'agent réducteur s'oxyde (puisqu'il donne ses électrons) et réduit le précurseur métallique (puisque ce dernier reçoit les électrons). Par ailleurs, comme le montre la figure 1.5, le processus de réduction peut se faire en solution ou être catalysé à la surface de noyaux préexistants.

Pour la grande partie des métaux (Au, Ag, Pt, Pd, Ir, Rh, Ru), le précurseur est normalement un sel métallique [26]. Pour les autres métaux de transition (Ni, Fe, Co, Cu), les précurseurs utilisés sont généralement des organométalliques ou des acétates. La synthèse de ces derniers se fait principalement par coprécipitation, par microémulsion, par réduction borohydrure, par hydrothermie et par décomposition thermique [27-29].

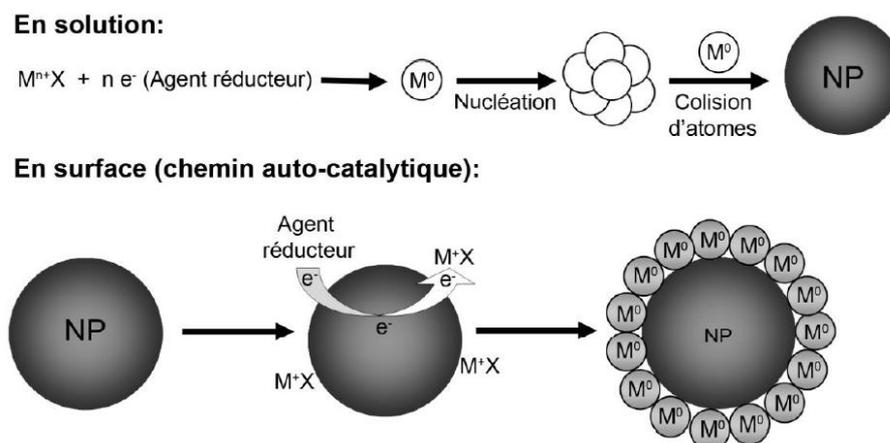


Figure 1.5 : Schématisation de la synthèse de nanoparticules par réduction chimique.

La force principale de cette technique provient notamment du nombre imposant d'agents réducteurs disponibles qui permettent un contrôle très précis du taux de réduction des ions métalliques et donc des processus de nucléation et de croissance par le contrôle de la saturation. Parmi ceux-ci, on retrouve des gaz, comme l'hydrogène ou le monoxyde de carbone, des hydrures ou des sels, comme le borohydrure de sodium ou le citrate de sodium, des phosphores, des acides, ainsi que des solvants oxydants comme certains alcools [30]. Globalement, plus l'agent réducteur est fort, plus petites sont les nanoparticules.

Par ailleurs, il existe un grand nombre d'agents réducteurs, comme l'acide ascorbique, qui ne permettent pas la nucléation de nouveaux noyaux en solution. Cette caractéristique a ouvert la voie à la synthèse d'un grand nombre de structures complexes comme des cœurs-couronnes et une vaste gamme de nanostructures anisotropes. Malheureusement, cette force est aussi la faiblesse de cette approche. En effet, l'utilisation de certains agents réducteurs mène à la formation de sous-produits de réaction qui sont difficilement purifiés et qui peuvent nuire pour certaines applications.

Les agents stabilisants incluent les sels ioniques, les surfactants, les polymères, les dendrimères, des biomolécules ainsi qu'un ensemble de ligands comportant un groupe fonctionnel comme des phosphines, des thiols, des amines ou un acide carboxylique. En plus de protéger les colloïdes de la coalescence et de l'agglomération, ces agents chimiques définissent la solubilité des nanoparticules et confèrent une fonction à la surface des nanoparticules.

Par conséquent, des méthodes de purification longues et complexes ou l'ajout de surfactant sont souvent nécessaires pour permettre les étapes de fonctionnalisation subséquentes [31, 32]. C'est d'ailleurs pourquoi plusieurs protocoles d'échange de ligands ont été développés [33, 34]. Ces protocoles d'échanges ne sont pas exclusifs à cette approche et peuvent être utilisés pour l'ensemble des techniques de synthèse présentées dans cette partie.

La première publication scientifique portant sur la réduction chimique d'un métal de transition en présence d'agent stabilisant pour générer des colloïdes de métaux zérovalents a été publiée par Faraday en 1857. Pour l'or, la première recette standard permettant la synthèse reproductible de nanoparticules avec des tailles contrôlées a été établie par Turkevitch en 1951. Cette technique utilise le citrate de sodium afin de réduire l'acide tétrachloroaurique dans un environnement aqueux.

Cette méthode a ensuite été optimisée par Frens pour obtenir des nanoparticules d'or avec des tailles variant entre 16 nm et 146 nm en 1973, puis revisitée par le groupe de Plech pour permettre un meilleur contrôle de la taille et l'obtention de distributions de tailles plus fines [35]. Récemment, un modèle cinétique détaillé de croissance a été développé pour cette synthèse par le groupe de Kumar et a montré que c'est la balance entre le taux de nucléation et de dégradation du dicarboxy-acétone qui détermine principalement la taille des nanoparticules [36]. Ceci est contraire aux autres approches par réduction chimique où la taille finale est déterminée par l'équilibre entre la nucléation et la croissance.

La synthèse de nanoparticules d'or en milieu organique est aussi possible et a initialement été développée par M. Brust [37]. Cette synthèse permet notamment la formation de nanoparticules d'or beaucoup plus robustes par l'utilisation d'agents stabilisants thiolés qui tirent avantage de l'interaction forte entre l'or qui est un acide doux et le thiol qui est une base douce.

Contrairement à la synthèse en milieu aqueux, la synthèse en milieu organique n'est pas limitée par la concentration d'or en solution et permet la synthèse de nanoparticules à l'échelle du gramme [38, 39]. Par contre, les nanoparticules produites sont généralement plus petites comparativement à la synthèse aqueuse et varient entre quelques nanomètres et quelques dizaines de nanomètres [39]. Aussi, cette technique est beaucoup moins adaptée pour les applications biomédicales. En effet, la bioconjugaison n'est pas possible en milieu organique et requiert donc le transfert de phase des nanoparticules du milieu organique vers le milieu aqueux. Le transfert de phase est notamment discuté par C. N. R. Rao, A. Mèuller, et A. K. Cheetham [40].

La synthèse par réduction offre aussi un contrôle de la composition et de la forme. Par exemple, la réduction simultanée de deux sels métalliques permet d'obtenir des alliages tels que le AuAg [41, 42]. La synthèse d'alliages homogènes est cependant limitée aux matériaux possédant des dynamiques de réduction, des énergies de surface et des paramètres cristallins similaires [43]. La synthèse de cœur-couronne bimétallique a aussi été démontrée pour des systèmes tels que Au/Ag [44], Au/Pt [45], Au/Pd [46], AuCo [47], etc. De façon similaire, un vaste éventail de cœurs-couronnes métal-semiconducteur ont aussi été produits [48-50]. Parmi ceux-ci, le plus populaire est le cœur-couronne de Au sur SiO<sub>2</sub> développé par le laboratoire de Halas et composé d'un cœur de silice (100-200 nm) et d'une couronne d'or (5-20 nm) [49]. Par ailleurs, la synthèse de nanoparticules anisotropes (nanobâton, tétrapode, cube, etc.) est aussi possible par l'ajout d'additifs chimiques dirigeant la structure [51].

De façon générale, toutes ces structures complexes sont réalisées en réduisant le sel métallique sur la surface de noyaux déjà formés (« seed-mediated growth »). L'astuce ici est de promouvoir la croissance par le chemin auto-catalytique (voir figure 1.5) en utilisant un agent réducteur faible à basse concentration qui ne permet pas la réduction du sel métallique directement en solution. Les noyaux métalliques agissant comme des réservoirs d'électrons, ils servent d'agents de médiation au transfert électronique entre l'agent réducteur et le sel métallique adsorbé en surface et catalysent ainsi la réaction de réduction [52]. Finalement, la fabrication de coquille métallique a aussi été démontrée par un processus de remplacement galvanométrique utilisant une structure sacrificielle [53].

### 1.3.2 Synthèse sonochimique

La sonochimie est l'étude des réactions chimiques produites par l'utilisation d'ondes ultrasoniques (20 kHz-10 MHz) [54]. Dans un schéma classique, un liquide est irradié par une onde ultrasonore de grande intensité, ce qui produit une bulle de cavitation acoustique qui est responsable des effets sonochimiques observés. Durant la cavitation, l'effondrement de la bulle engendre un échauffement local et une augmentation de pression très intense et de très courte durée. Ces points chauds peuvent atteindre des températures supérieures à 5000 K et des pressions de l'ordre de 1000 atmosphères, ce qui permet certaines réactions chimiques observées seulement à très haute énergie [55].

Par ailleurs, les taux de chauffage et de refroidissement peuvent atteindre  $10^{10}$  K/s, ce qui inhibe l'organisation ou la cristallisation et permet la création d'un grand nombre de structures amorphes [56, 57]. C'est d'ailleurs un des avantages principaux de cette méthode. Les nanostructures amorphes sont formées lors de l'utilisation de précurseurs organiques volatiles où la majeure partie des réactions chimiques se font à l'intérieur de la bulle de cavitation. Ces précurseurs incluent certains organométalliques comme les carbonyles ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ,  $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ , etc.) et mènent à la formation de nanoparticules des métaux de transition respectifs par décomposition thermique [58-60].

Pour les précurseurs non volatils, par exemple les sels métalliques, les réactions chimiques surviennent dans le liquide, aux environs de la bulle de cavitation. Dans ce cas, le processus de formation de nanoparticules est généralement constitué de trois étapes : (i) la génération de radicaux libres, (ii) la réduction du sel métallique et (iii) la croissance des colloïdes en solution. Deux types de radicaux libres sont formés. Premièrement, des radicaux  $\text{OH}^*$ ,  $\text{O}^*$  et  $\text{H}^*$  sont générés à l'intérieur de la bulle de cavitation lors de son effondrement suite à la pyrolyse de l'eau. Ces radicaux peuvent être directement utilisés pour réduire les ions métalliques en solution, mais leur temps de vie très court limite grandement l'efficacité de ce processus [61, 62].

C'est pourquoi des surfactants ou des alcools sont généralement ajoutés à la solution. En effet, grâce à leur propriété hydrophobe, ces espèces migrent naturellement à l'interface de la bulle de cavitation lors de sa création. Ainsi, l'interaction entre les radicaux  $\text{OH}^*$  et  $\text{H}^*$  et ces espèces est beaucoup plus efficace et produit des radicaux libres secondaires avec des temps de vie beaucoup plus longs. Ces derniers sont aussi formés par pyrolyse à l'interface de la bulle de cavitation et sont en mesure de réduire les ions métalliques en solution très efficacement.

Ces différentes réactions sont résumées dans le tableau 1.2. Conséquemment, la structure peut être cristalline ou amorphe en fonction de l'endroit et donc de la température où la réaction a eu lieu. En effet, Suslick [63] a démontré que la température d'un anneau de 200 nm entourant la bulle de cavitation est beaucoup plus haute que la température de la solution et peut atteindre  $1900^\circ\text{C}$  [63].

Tableau 1.2: Synthèse sonochimique de nanoparticules à partir de sels métalliques

|                               |   |
|-------------------------------|---|
| Génération de radicaux libres | <p>Dans la bulle de cavitation :</p> $\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{))))}} \text{H}^+ + \text{OH}^+$ <p>À l'interface bulle /solution :</p> $\text{RH} \xrightarrow{\text{))))}} \text{R}_1^* + \text{H}^*$ $\text{OH}^*(\text{H}^*) + \text{RH} \longrightarrow \text{R}_2^* + \text{H}_2\text{O}(\text{H}_2)$ |
| Réduction ions métalliques    | <p><b>À l'interface bulle /solution :</b></p> $\text{M}^{n+} + n\text{OH}^*(\text{H}^*) \longrightarrow \text{M}^0 + n\text{H}_2\text{O}(\text{H}_2)$ <p><b>En solution :</b></p> $\text{M}^{n+} + n\text{R}_1^*(\text{R}_2^*) \longrightarrow \text{M}^0 + n\text{R}_1^*(\text{R}_2^*) + n\text{H}^*$                  |
| Nucléation et croissance      | <p>En solution :</p> $n\text{M}^0 \longrightarrow \text{M}_{\text{NP}}^0$   |

Cette méthodologie a été appliquée pour faire la synthèse de nanoparticules d'un grand nombre de métaux de transition tels que l'Au, l'Ag, le Pt, le Pd, etc. [64, 65]. La synthèse d'alliages est aussi possible et repose principalement sur la décomposition sonochimique d'un mélange de précurseurs volatils (principalement des carbonyles) [66]. Par cette approche, la composition de l'alliage formé ne dépend pas du ratio molaire des réactifs, mais plutôt de leur pression de vapeur respective [67]. La synthèse de structures bimétalliques par la réduction sonochimique de sels métalliques est beaucoup plus complexe, bien que la synthèse de cœur-couronne de PdAu et de AuAg ont déjà été rapportés [68, 69]. De plus, la production de certaines structures anisotropes est possible par l'utilisation de surfactants (ex. zwitterionique, poly(vinylpyrrolidone, SDS), mais les distributions de taille et de forme sont généralement beaucoup plus larges que celles obtenues par réduction chimique [70-73].

La taille des nanoparticules est contrôlée en faisant varier la température de la solution, l'intensité des ultrasons, la position du réacteur, le type d'atmosphère ambiante et la concentration des précurseurs et des agents stabilisants [74, 75].

En général, plus le taux de réduction est grand, plus petites sont les nanoparticules. Par exemple, pour l'or, il a été démontré que la taille moyenne des nanoparticules peut être variée entre ~2 nm et ~30 nm en changeant les paramètres d'irradiation et l'environnement [75, 76]. Les distributions de taille varient quant à elles entre 15% et 35% [75, 76].

### 1.3.3 Synthèse électrochimique

La synthèse de nanoparticules par électrochimie est attribuée à Reetz et à Helbig qui ont initialement développé, en 1994, la technique pour produire des colloïdes de palladium dans une solution d'acétonitrile et de tétrahydrofurane. Le procédé est généralement séparé en 6 étapes élémentaires décrites ci-dessous et représentées à la figure 1.6 :

1. Dissolution oxydative de l'anode sacrificielle;
2. Migration des ions métalliques vers la cathode ;
3. Formation d'atome métallique zérovalent par réduction à la cathode ;
4. Formation de particules métalliques par nucléation et croissance ;
5. Arrêt de la croissance et stabilisation des particules par les agents stabilisants ;
6. Précipitation des colloïdes.

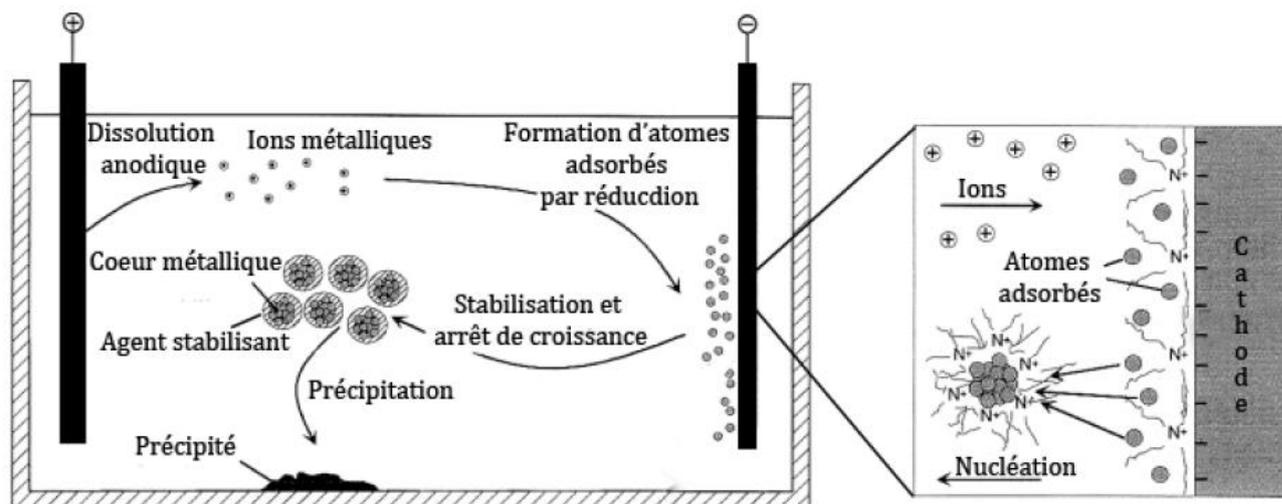


Figure 1.6 : Étapes impliquées lors de la synthèse de nanoparticules par électrochimie [77].

Ce procédé comporte plusieurs avantages. Il permet la synthèse de nanomatériaux à l'échelle de plusieurs centaines de milligrammes avec un rendement dépassant les 95 %. Par ailleurs, cette approche ne requiert pas l'utilisation d'agents réducteurs qui mènent à la formation de sous-produits de réaction. Les particules peuvent aussi être très facilement isolées, puisqu'elles précipitent normalement une fois formées. De plus, la taille des nanostructures produites est généralement contrôlée par un ensemble de facteurs tels que l'intensité du courant, la distance entre les électrodes, le temps de réaction, la température et la polarité du solvant [78]. Par exemple, il a été montré que plus l'intensité du courant est grande, plus la taille des nanoparticules est petite.

Pour l'or, la taille peut aussi être variée entre 10 nm et 60 nm en diminuant la concentration du bromure de tétradodecylammonium (TTAB) qui joue le rôle d'électrolyte et d'agent stabilisant [79]. Cependant, bien que des nanoparticules de grandes tailles puissent être synthétisées par cette approche, la majeure partie des travaux se concentrent sur l'obtention de très petites particules avec des tailles variant entre 1 nm et 10 nm [80, 81].

L'électrochimie a été appliquée avec succès pour préparer un nombre imposant de solutions colloïdales aqueuses ou organiques de métaux de transition tels que le Pd, le Ni, le Co, le Fe, le Ti, l'Ag et l'Au [80-83]. Pour les matériaux avec un potentiel d'oxydation plus faible comme le Pt, le Rh ou le Ru, l'anode et la cathode sont faites de Pt et l'agent précurseur est un sel métallique. Dans cette approche, l'anode n'est plus sacrifiée et le sel métallique est réduit par électrolyse à la cathode grâce à la présence d'un électrolyte (par exemple, un sel d'ammonium quaternaire) [84]. La synthèse de nanoparticules bimétalliques a aussi été démontrée par l'utilisation simultanée de deux anodes sacrificielles [85] ou par l'ajout d'un sel métallique à la solution d'électrolyse [86]. Des structures plus complexes telles que des structures métalliques en couche [87] et des structures anisotropes ont aussi été produites en modifiant la méthode.

Pour la formation de structures en couche, une petite nanoparticule stabilisée utilisée et sert de noyau initial pour la déposition des atomes produits à la cathode. De son côté, la synthèse de nanostructures anisotropes exige l'utilisation de matrices [88] ou d'agents stabilisants qui se lient préférentiellement sur certaines facettes. Par exemple, un ensemble de structures anisotropes (nanobâtons, nanohaltères, plaques triangulaires, nanocubes, etc.) ont été obtenues pour l'or en variant le type de surfactant [89-91].

### **1.3.4 Synthèse photochimique**

La synthèse de nanoparticules métalliques par photochimie est obtenue par la photoréduction directe d'un précurseur métallique (sel métallique, complexe chimique) ou par la réduction des ions métalliques par l'entremise d'un agent chimique photosensible générant des radicaux libres en solution (figure 1.7) [30, 92].

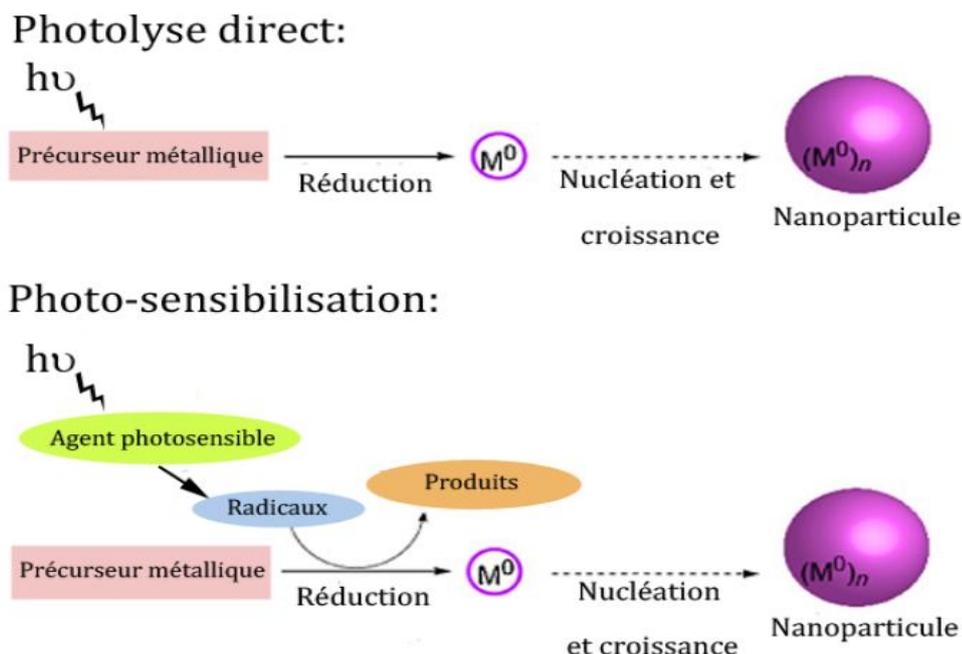


Figure 1.7 : Représentation schématique de la synthèse de nanoparticules par photochimie [92].

Les radiations ionisantes sont généralement produites par des générateurs de rayon X ou de rayon gamma, par des lampes au mercure ou au xénon ou par l'utilisation de laser émettant dans l'ultraviolet. Un des avantages majeurs de cette technique est la possibilité de créer un grand nombre d'atomes de façon homogène et instantanée durant l'irradiation. Cette condition permet de faire la synthèse de nanoparticules avec des distributions de tailles faibles (généralement inférieure à 15 %) de manière localisée avec une très haute résolution spatiale [25]. Ceci provient du fait que le processus de photoréduction et de synthèse des agents réducteurs peut être contrôlé de façon in situ par la variation des paramètres d'irradiation. Cette méthode permet la synthèse de nanoparticules directement dans des milieux comme des émulsions, des micelles, des films polymériques, des verres, des cellules, etc.

Cette technique a été utilisée pour synthétiser d'un grand nombre de métaux de transitions tels que l'Au, l'Ag, le Pd, le Pt et le Cu [93-95]. La taille des nanoparticules est généralement contrôlée par l'intensité de la radiation, par la réactivité du solvant et de l'agent photosensible, par le type de précurseur et par le type et la concentration de l'agent stabilisant [92, 96].

Par ailleurs, comme pour la synthèse par réduction chimique, la formation de structures anisotropes comme des nanobâtons est possible par l'ajout de certains surfactants comme le bromure d'hexadecyltriméthylammonium (CTAB) [97, 98].

La synthèse de feuille triangulaire et hexagonale d'or a aussi été formée lors de la synthèse dans un liquide ionique [99]. Dans d'autres cas, la structure finale obtenue suit la forme du matériau de départ (ex. phenylacetylide d'argent) pour former des nanofils [100]. De plus, des alliages et cœurs-couronnes bimétalliques (AuAg, AuPt, AuSn, etc.) ont été synthétisés par la réduction des sels métalliques par une irradiation ultraviolette ou X [101, 102]. Ces expériences ont montré que la composition des nanoparticules dépend principalement du temps d'exposition. Finalement, il a été démontré que l'irradiation de certaines solutions colloïdales d'argent ou d'or peut mener à la formation d'un grand nombre de structures anisotropes où la forme et la taille sont contrôlées par la longueur d'onde ou par l'ajout de certains halogènes [103, 104].

### **1.3.5 Synthèse photophysique : ablation laser dans les liquides**

Contrairement aux autres techniques de synthèse chimiques qui génèrent les nanoparticules à partir de précurseurs moléculaires ou ioniques, la synthèse par ablation laser dans les liquides est une approche descendante visant à subdiviser un matériau massif ou des micro/nanostructures.

Deux schémas de synthèses sont normalement utilisés, soit l'ablation laser d'une cible solide ou la fragmentation/croissance de micro/nanoparticules en suspension dans un liquide. Ces méthodes sont représentées à la figure 1.8.

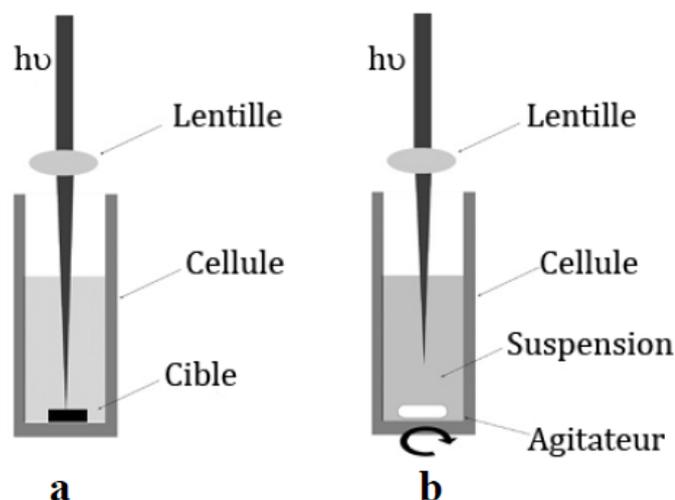


Figure 1.8: Schémas de synthèse de nanomatériaux par ablation laser en milieu liquide (a) et par fragmentation/croissance de particules en suspension (b).

### 1.3.5.1 Ablation laser dans les liquides

La première consiste à focaliser un laser de haute énergie, généralement pulsé, à la surface d'une cible immergée dans un liquide. La longueur d'onde choisie étant transparente pour le liquide, la majeure partie de l'énergie lumineuse est absorbée par la cible et mène à l'éjection de matériau qui reste confiné dans la couche liquide. La nucléation et la croissance subséquente des espèces ablatées conduisent ensuite à la formation de nanoparticules avec des tailles variant entre quelques nanomètres et quelques centaines de nanomètres.

La synthèse de nanoparticules par ablation laser dans les liquides a initialement été introduite par les groupes de Henglein et de Cotton en 1993 afin de préparer des colloïdes sans contamination de surface. En effet, les procédures de synthèses chimiques conventionnelles mènent généralement à la contamination de la surface par les anions résiduels, des sels métalliques et des agents réducteurs. Cette contamination pose souvent problème et limite l'application des nanoparticules pour la biodétection, l'imagerie et la SERS. Ce problème est généralement réglé par l'ablation laser dans les liquides, puisque les nanoparticules sont formées directement à partir d'une cible solide pure dans un environnement liquide pur.

Il a aussi été prouvé que l'ablation laser en milieu liquide permet de fonctionnaliser la surface de façon *in situ* avec un grand nombre de biomolécules simplement en ajoutant ces dernières durant le processus d'ablation [105, 106]. D'ailleurs, cette approche donne naissance à une efficacité de conjugaison bien supérieure comparativement aux techniques chimiques [106]. Elle permet aussi de contrôler la taille des nanoparticules en faisant varier la concentration et le type d'agent stabilisant en solution.

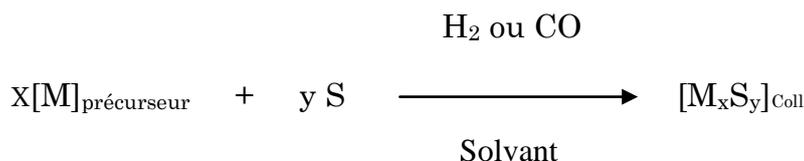
### **1.3.5.2 Fragmentation/croissance induite par laser**

La deuxième approche de synthèse consiste à irradier une solution colloïdale par un faisceau focalisé ou non. L'interaction entre la radiation et les particules en solution mène notamment à la fragmentation, à la croissance, ou à un remodelage de forme [107]. La fragmentation laser de microparticules permet, entre autres, de faire la synthèse de nanoparticules avec des taux de productions bien supérieurs à ceux obtenus par ablation laser d'un solide massif. Dans ce cas, le taux de production est limité par la solubilité finie des nanoparticules en solution. Ce processus laser permet aussi la création de différents alliages et de structures cœurs-couronnes par l'irradiation d'un mélange de différents colloïdes. Par ailleurs, les nanoparticules résultant de cette seconde irradiation montrent généralement des distributions de taille beaucoup plus étroites que celles produites par l'ablation laser directe d'une cible solide.

Indépendamment du mécanisme de fragmentation, la taille finale sera le reflet de l'équilibre entre le taux de fragmentation et de taux de croissance des nanoparticules en solution, lesquels sont contrôlés par la modification des paramètres laser et par l'addition d'agents stabilisant.

### **1.4 Décomposition de précurseurs organométalliques [108]**

Cette méthode de synthèse a été développée par le groupe de Chaudret. Elle consiste en la décomposition d'un précurseur organométallique sous atmosphère réductrice soit de dihydrogène soit de monoxyde de carbone et en présence d'agents stabilisants (Schéma 1.9). Les principaux agents stabilisants sont des ligands organiques ou des polymères. De nombreux précurseurs ont été utilisés comme par exemple le  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ , le  $[\text{Ru}(\text{COD})(\text{COT})]$ , le  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ , le  $[\text{Pt}_2(\text{dba})_3]$ ...



M : Métal

S : Stabilisant

Schéma 1.9 Synthèse de nanoparticules métalliques par décomposition d'un précurseur organométallique.

Le principal avantage de cette méthode est l'obtention de particules de petite taille ( $\phi < 10$  nm) possédant une forme et une composition chimique de la surface bien définies. Une bonne reproductibilité des synthèses des clusters est également obtenue par ce mode de préparation.

### 1.5 Matériaux hybrides

Les matériaux hybrides résultent de l'association de composés de natures chimiques différentes formant ainsi une entité mixte bénéficiant de propriétés originales. Classiquement, ces matériaux sont formés en incorporant au sein d'une matrice inorganique un certain nombre de molécules organiques.

La composante inorganique du matériau peut jouer plusieurs rôles : comme renforcer la tenue mécanique et thermique du matériau, permettre de moduler l'indice de réfraction, permettre grâce à son système poreux interconnecté l'accessibilité des réactifs afin de réaliser des capteurs ou des catalyseurs, contribuer à une propriété magnétique, électronique, redox, électrochimique ou chimique.

La présence de composantes organiques permet d'élargir l'éventail des matrices accessibles. Modifier les propriétés mécaniques pour permettre l'élaboration de films et de fibres, obtenir par simple moulage des structures géométriques diverses pour l'optique intégrée, contrôler la porosité et la connectivité des réseaux formés et ajuster la balance hydrophile/hydrophobe du matériau sont quelques possibilités qu'offrent les composantes organiques. Elle permet également de contribuer à une propriété physique ou chimique particulière (propriétés optiques ou électriques, processus électrochimique, réactivité chimique ou biochimique, etc.).

### 1.5.1 Classification des matériaux hybrides

Les matériaux hybrides organique-inorganiques ne sont pas de simples mélanges physiques. Ils peuvent être définis comme des nanocomposites à l'échelle moléculaire possédant au moins l'une de leurs composantes organiques (biologiques) et inorganiques dans un domaine de taille nanométrique (quelques Å à quelques dizaines de nm).

Les propriétés des matériaux hybrides ne résultent pas simplement de la somme des contributions individuelles de leurs composantes, mais aussi de la forte synergie créée par une interface hybride très étendue. En effet, l'interface minérale-organique (nature des interactions, énergie et labilité des liaisons) joue un rôle prépondérant sur la modulation d'un certain nombre de propriétés (optiques, mécaniques, séparation, catalyse, stabilité aux sollicitations chimiques et thermiques).

Un meilleur contrôle de cette interface permet non seulement des développements passionnants dans le domaine de l'élaboration des matériaux poreux multi-échelles et des nanomatériaux bioinspirés mais aussi d'optimiser leurs propriétés d'usage. C'est pourquoi les différents matériaux hybrides ont été classés en deux grandes familles en fonction de la nature de l'interface qui associe les composantes organiques (biologiques) et minérales.

La classe I correspond à des systèmes hybrides dans lesquels les composantes organique et minérale interagissent par des liaisons faibles, Van der Waals, liaisons hydrogènes ou électrostatiques.

La classe II correspond à des matériaux hybrides dans lesquels ces composantes sont liées par des liaisons chimiques covalentes ou iono-covalentes. Bien entendu de nombreux matériaux hybrides possèdent à la fois des interfaces organo-minérales à liaisons fortes et faibles, mais vue l'importance de la présence de liaisons chimiques fortes dans les propriétés d'usage du matériau hybride final, ce type d'hybride sera également rangé dans la classe II.

Les composés hybrides de classe I, présentent un certain nombre d'intérêts tels que la facilité de synthèse du matériau, la non nécessité de précurseurs métallo-organiques hétérofonctionnels, la facilité d'élimination si nécessaire de la phase organique, permettre aisément de créer des architectures fonctionnelles par autoassemblage.

On assiste cependant à un développement de plus en plus important des travaux de recherche sur les matériaux hybrides de classe II. Selon les conditions de synthèse et la nature chimique des précurseurs utilisés, ces matériaux peuvent apparaître comme des co-polymères organo-minéraux ou des nano-composites. Le fait d'avoir un lien chimique covalent entre les composantes organiques et minérales présente en effet un certain nombre d'avantages :

- la possibilité de synthèse de matériaux entièrement nouveaux à partir d'alcoxydes fonctionnalisés,
- une minimisation des séparations de phase,
- une meilleure définition de l'interface organique-inorganique.

Le greffage efficace des fonctions organiques au réseau inorganique permet d'éviter un inconvénient des composés hybrides de classe I, le départ éventuel des composantes organiques au cours de l'utilisation du matériau, par exemple dans les applications de type capteurs ou catalyseurs. Ce greffage dans de nombreux cas a permis une meilleure optimisation des propriétés optiques de nombreux chromophores organiques en particulier pour le développement de matériaux laser, photochromes linéaires ou pour le stockage optique de l'information.

Entre autres domaines d'application, nous pouvons citer notamment :

### **1.5.2 Les capteurs chimiques**

L'objectif d'un capteur chimique est de donner une réponse rapide, réversible, sensible et sélective à une excitation quelconque. Les matériaux hybrides permettent de répondre parfaitement à ces impératifs et sont donc de plus en plus utilisées.

### **1.5.3 Les matériaux poreux**

Une des grandes difficultés en ce qui concerne l'élaboration de matériaux poreux est le contrôle du nombre, de la taille et de la forme des pores. L'utilisation de matériaux hybrides permet de maîtriser un peu mieux ces différents paramètres en ajustant la taille et la forme des molécules organiques insérées à celles souhaitées des pores.

## 1.6 Nanoparticules hybrides

Ces composées sont issues du mariage entre les nanotechnologies et les matériaux hybrides. Ce sont des nanoparticules inorganiques greffées par des molécules organiques. Si les molécules organiques sont simplement adsorbées sur le cluster, le composé sera appelé hybride de classe I, tandis que si elles sont réellement reliées par liaisons forte, nous parlerons alors hybride de classe II.

Le principe de l'élaboration des nanoparticules répond dans la majorité des cas à une stratégie en 3 étapes décrite ci-dessous et résumée dans la Figure 1.10.

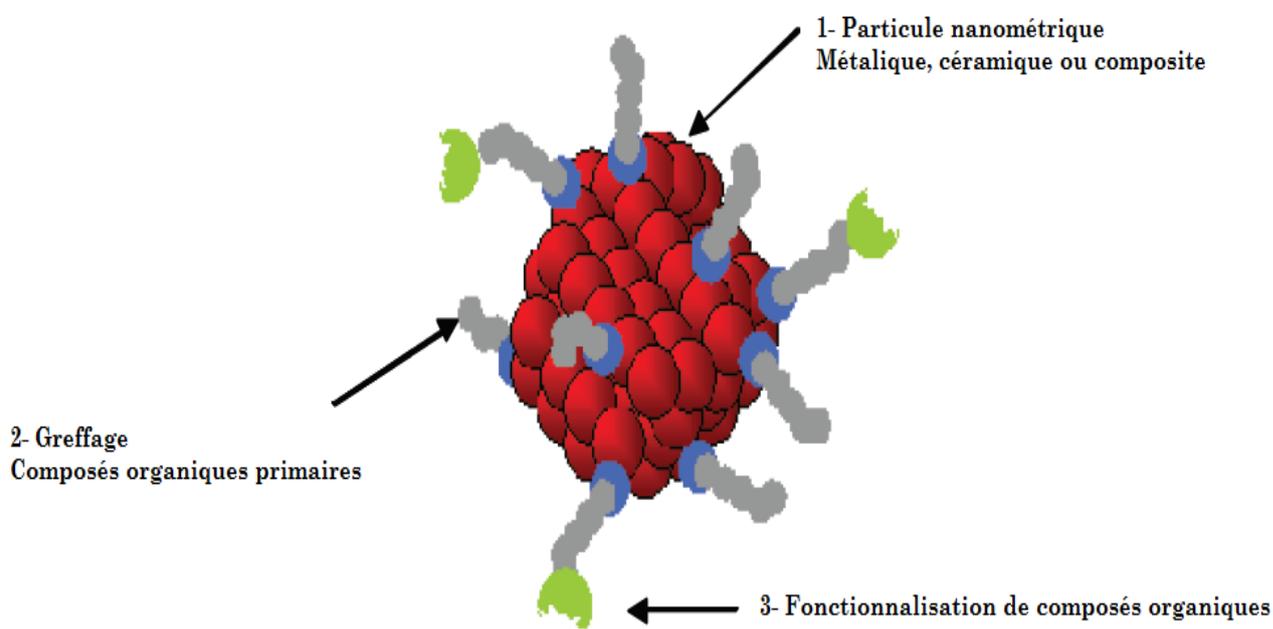


Figure 1.10 : nanoparticules hybrides : une élaboration en 3 étapes

### 1.6.1 Synthèse de nanoparticules minérales

L'élaboration de nanoparticules hybrides passe dans un premier temps par la synthèse du cœur minéral. Quel que soit le type de nanoparticules, l'objectif est de synthétiser des particules adaptées aux futures applications essentiellement par leur taille mais aussi par leur structure et leur composition. La nanoparticule doit posséder une surface adaptée pour l'accrochage de molécules organiques de façon stable. On répertorie ainsi très peu de liaisons stables de ce type. Enfin, satisfaire aux conditions précédentes a amené à développer des nanoparticules à structure complexe du type core-shell ou des matériaux composites.

### **1.6.2 Greffage de composés organiques**

Le greffage de molécules organiques en surface des nanoparticules va ouvrir la voie vers de nouvelles applications. Le large panel de molécules à notre disposition ouvre un large horizon à la création de nanoparticules hybrides, même si les liaisons métallo-organique stables ne sont pas nombreuses, ce qui limite tout de même les possibilités de greffage en surface des nanoparticules. Les liaisons métal-composés organiques les plus répandues sont les liaisons or-thiol et argent-thiol, les liaisons par l'intermédiaire d'un siloxane ou d'un phosphonate.

Les composés organiques dits primaires ont essentiellement pour fonction de stabiliser les nanoparticules ce qui explique leur utilisation in situ dès l'étape de synthèse afin de prévenir l'agglomération et maîtriser la taille des particules comme c'est le cas dans les synthèses de nanoparticules d'or élaborées par Brust.

Dans ce dernier cas, les surfactants thiolés permettent aussi d'ajuster les caractéristiques de la nanoparticule notamment en terme de taille. Cette stabilisation prendra tout son intérêt lors des étapes d'extraction et de purification des nanoparticules et surtout lors de la fonctionnalisation par des molécules plus complexes pouvant nécessiter des conditions environnementales plus contraignantes pour la stabilité des nanoparticules (solvant, pH).

Outre sa fonction de protection de la nanoparticule, ces molécules organiques primaires doivent aussi être les intermédiaires vers la fonctionnalisation par des molécules complexes possédant des propriétés adaptées pour l'application visée. Elles doivent donc posséder des fonctions terminales réagissant avec celles du composé fonctionnalisant selon des méthodes organique classique.

### **1.6.3 Fonctionnalisation des composés organiques**

L'intérêt des nanoparticules réside dans cette possibilité de greffer des molécules ayant des propriétés qui font des nanoparticules hybrides, des objets avec des applications originales ou améliorées. Ces molécules apportent donc au noyau minéral des propriétés supplémentaires (dispersabilité, luminescence, fonctionnalisation biologique).

La réaction entre le composé organique primaire et le composé organique complexe se fera selon des synthèses organiques classiques. La présence des particules minérales engendre cependant un encombrement stérique ainsi que des effets inducteurs. Les nanoparticules en suspension étant en très faible concentration, les réactions se dérouleront en milieu dilué. Il faudra aussi tenir compte de la présence des nanoparticules qui restent des objets encore fragiles et sensibles au milieu environnant et qui peuvent donc s'agglomérer. Cette sensibilité rendra les manipulations de séparation et de purification très délicates.

### 1.7 Nanoparticule d'or

Nous souhaitons élaborer des nanoparticules constituée d'un cluster inorganique, composé de plusieurs centaines d'atomes d'or ( $\text{Au}^0$ ) organisés en réseau cristallin.

La frontière entre la chimie inorganique de l'or et la chimie organiques des molécules greffées se localise à la surface de ces nanoparticules où la liaison cluster métallique-molécule organique doit être suffisamment stable. L'utilisation de molécules thiolées pour la fonctionnalisation du cluster métallique, décrite dans la littérature, facilite la précipitation et la resolubilisation de la nanoparticule sans la détériorer.

Les nanoparticules d'or représentent en effet des objets parfaitement adaptés non seulement par leur non-toxicité mais aussi par leur gamme de taille qui leur confère une bonne biocompatibilité et biodisponibilité. Leurs possibilités d'applications sont non seulement liées aux propriétés intrinsèques de leur cœur métallique mais aussi et surtout à leurs énormes capacités de fonctionnalisation (et de multifonctionnalisation) en surface par greffage de molécules soufrées (notamment biologiques).

Les nombreuses méthodes de synthèses développées pour l'élaboration de nanoparticules d'or permettent tout d'abord l'accès à des particules stables et de taille adaptable en fonction de l'application sur une gamme de 2 à 200 nm. La stabilité et la taille de ces nanoparticules en solution aqueuse (pour des applications biologiques) sont essentiellement fonction du ou des différents ligands soufrés greffés en surface des nanoparticules qui possèdent des caractères hydrophiles. Les propriétés intrinsèques du noyau métallique (masse atomique élevée, taille) permettent notamment une détection en microscopie électronique à transmission (MET).

## 1.8 Synthèses de nanoparticules d'or [109]

### 1.8.1 Synthèses par méthodes chimiques

#### a) Généralités

Michael Faraday fut le premier à étudier la formation de colloïdes d'or. La méthode qu'il utilisa était basée sur la réduction d'ions  $\text{AuCl}_4^-$  par un agent phosphoré. Depuis ces travaux, nombreuses furent les méthodes de synthèse d'AuNPs décrites utilisant différents types de réducteurs et conduisant à des tailles et des morphologies différentes. Cette réduction aisée d'Au (III) ou Au (I) sous forme de sels en Au (0) par différents types de réducteurs est due au fait que l'or est le plus électronégatif des métaux de transition.

Les méthodes utilisées ont permis d'obtenir des particules d'or monodisperses de 3 à 160 nm. Les différentes méthodes de synthèse de colloïdes d'or sont basées sur le contrôle de la réduction de l'Au (III) en Au (0). Ces méthodes utilisent généralement l'acide tétrachloroaurique ( $\text{HAuCl}_4$ ) mais varient considérablement dans la nature du réducteur, l'ordre de l'addition des réactifs, les paramètres physiques (concentration, température et vitesse d'agitation), et bien sûr la taille finale des nanoparticules. Le diamètre final est déterminé par le nombre de noyaux icosaédres formés au début de la réaction comparé au taux d'augmentation de la taille des particules.

L'utilisation d'un réducteur rapide (phosphore blanc, acide tannique) permet d'obtenir un grand nombre de noyaux, consomme donc beaucoup d' $\text{HAuCl}_4$  et limite de ce fait la quantité disponible pour la croissance des nanoparticules. Les colloïdes d'or sont composés d'un noyau d'or pur (0) entouré d'ions  $\text{AuCl}_2^-$  adsorbés en surface. Ce sont ces ions qui confèrent la charge négative aux colloïdes et protègent de l'agrégation par répulsion électrostatique. Toutes les synthèses de colloïdes d'or sont sensibles à l'anion (chlorure>bromure>iodure) qui compresse la double couche ionique et réduit donc les répulsions électrostatiques. La déstabilisation du système aboutit à une agrégation qui s'accompagne d'un changement de couleur de la solution et éventuellement d'une sédimentation de l'or.

De nombreuses méthodes de synthèse ont été élaborées en faisant varier la nature de sel d'or ( $\text{HAuCl}_4$ ,  $\text{AuPC}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ ) et surtout celle du réducteur employé ( $\text{NaSCN}+\text{K}_2\text{CO}_3$ , phosphore blanc, acide ascorbique +  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{NaBH}_4$ , citrate de sodium).

Parmi ces méthodes, nombreuses sont celles qui ont mené à des nanoparticules instables ou des protocoles complexes qui ont limité leur développement et leurs applications.

La méthode de Brust développée en 1994 marque une véritable révolution dans la synthèse de nanoparticules d'or avec l'obtention de nanoparticules stables et redispersables par un protocole simple de mise en œuvre. De telle sorte que, l'essentiel des articles publiés depuis sur les nanoparticules d'or sont consacrés à des nanoparticules d'or élaborées par cette méthode. Parmi les autres synthèses développées et utilisées de nos jours, la synthèse par réduction d' $\text{HAuCl}_4$  en présence de citrate de sodium rencontre un moindre succès dû à ses spécificités d'élaboration qui lui apporte pour certaines applications un avantage sur la méthode de Brust. Pour ces raisons, une description plus approfondie de ces deux méthodes majeures sera développée ci-après.

### **b) Synthèse de Brust et stabilisation par des thiols**

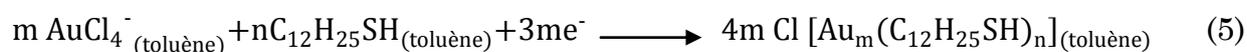
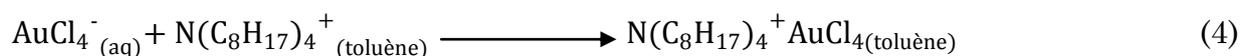
Les thiols restent le type de stabilisant le plus employé pour les nanoparticules d'or de n'importe quelle taille du fait de la plus grande force de la liaison Au-S. La stabilisation d'AuNPs par des thiols fut pour la première fois publiée en 1993 par Mulvaney et Giersig qui démontraient la possibilité d'utiliser des thiols de chaînes carbonées de différentes longueurs. Les thiols sont liés de façon covalente par réaction avec la surface métallique.

Deux mécanismes différents sont proposés pour la formation de cette monocouche thiolée à la surface des nanoparticules, comme décrit dans les équations 1 et 2. Si on considère une couche supérieure d'oxyde à la surface des particules, la réduction par les thiols entraîne alors la formation d'eau. En l'absence d'oxydes, on suit l'équation 2 avec formation d'hydrogène. La formation d'une liaison or-thiol en présence de disulfures est un procédé d'oxydoréduction où la surface d'or est oxydée et la liaison S-S est rompue. (équation 3).



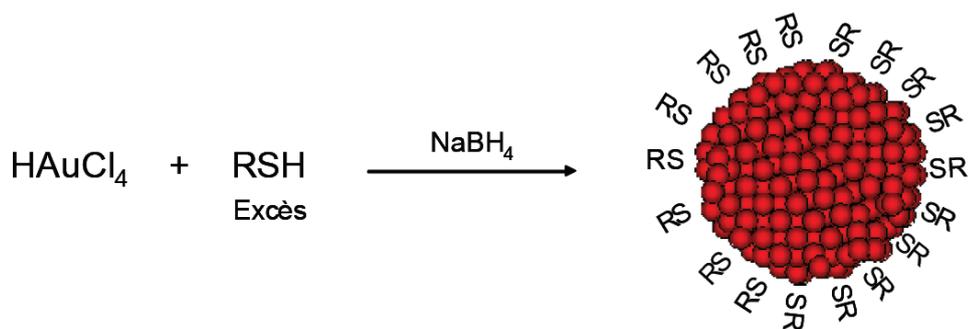
Trois facteurs doivent être pris en considération pour la réalisation d'une monocouche d'alcane-thiol stable : l'adsorption du groupement soufré à la surface de la particule, les interactions entre les chaînes alkylées et l'interaction entre le groupement de la fonction terminale et le milieu.

La technique utilisée se rapproche de la synthèse en deux phases de Faraday et utilise des thiols fortement liés à l'or.  $\text{HAuCl}_4$  est dissous dans le toluène en présence de bromure de tétraoctylammonium (agent de transfert de phase) et réduit par  $\text{NaBH}_4$  en présence de dodécane-thiol.



En 1994, Schiffrin et Brust publièrent une méthode de synthèse d'AuNPs en présence d'alcane-thiols qui révolutionna le monde des nanotechnologies. En effet, les AuNPs obtenus par cette méthode simple étaient stables thermiquement et par rapport à l'air mais aussi d'une taille de 1,5 à 5,2 nm, ce qui permettait leur isolement et leur redispersion dans de nombreux solvants organiques sans agrégation irréversible ou décomposition. Cette stabilité augurait donc une grande facilité de manipulation et une grande variété d'application avec une grande flexibilité de caractérisation.

Brust étendit cette technique de synthèse avec la réalisation de nanoparticules stabilisées par le mercaptophénol en une seule étape (Figure 1.11), ce qui ouvrit la voie vers la synthèse de nanoparticules stabilisées par une grande variété de ligands thiolés. Le rapport thiol/ $\text{AuCl}_4^-$  contrôle la taille des particules, pour un rapport maximal de 1/6, on obtient des nanoparticules de l'ordre de 5,2 nm avec une dispersité de l'ordre de 10 %.

Figure 1.11 : synthèse de nanoparticules d'or par la voie  $\text{NaBH}_4$ .

Les ligands thiolés à la surface des nanoparticules synthétisées par la méthode de Brust possèdent la particularité de pouvoir subir une réaction d'échange avec d'autres ligands thiolés mis en solution. La cinétique de cet échange dépend de la concentration en ligands entrants et sortants. Le taux d'échange à la surface des nanoparticules décroît avec l'augmentation de la taille du ligand entrant et la longueur de la chaîne carbonée greffée à la surface des nanoparticules.

Le greffage de nanoparticules à longue chaîne carbonée est ainsi préférable pour la stabilisation des AuNPs. Cet échange permet notamment de greffer en surface des molécules thiolées fonctionnalisées. En contre partie, l'équilibre et la répartition de ces ligands à la surface des particules sont donc sensibles au milieu environnant. Des réactions d'échange avec des molécules thiolées porteuses d'une fonction hydrophile ont permis de rendre ces nanoparticules solubles en milieu aqueux et de ce fait, ont permis d'accéder à des applications biologiques.

Des nanoparticules solubles en milieu aqueux peuvent aussi être obtenues par réaction directe avec une molécule thiolée porteuse d'une fonction hydrophile (hydroxyl, acide carboxylique, amine, acide sulfonique, acide boronique, acide phosphonique, thioetherocycle) permettant sa solubilité en solution. On a alors une équation de la forme :



La charge à la surface des particules est fonction de ce groupement et est caractérisée en mesurant le potentiel zêta est ( $\zeta = -45,3$  mV pour des AuNPs stabilisées par des dérivés acide carboxylique). La charge de surface est dépendante du pH, permettant ainsi un contrôle de la solubilité. Par exemple, les AuNPs fonctionnalisées par des molécules porteuses de groupements amines sont solubles en solution acide, tandis qu'avec une fonction acide carboxylique, elles sont solubles en milieu basique. Quand le pH change, il y a neutralisation de la charge de surface (potentiel zêta  $\zeta \sim 0$ ), perte de solubilité et agrégation des particules.

Il a été ainsi démontré que les variations du potentiel zêta correspondaient aux variations théoriques de la longueur de Debye et du potentiel de surface.

La liaison covalente établit par réaction entre une seconde molécule et un groupement de la première molécule greffée à la surface de l'or est une technique efficace pour fonctionnaliser une nanoparticule et obtenir des structures complexes. L'effet de l'encombrement stérique sur la réactivité à la surface de nanoparticules d'or a été étudié sur un mécanisme de substitution  $SN_2$ . Le taux de réaction d'une  $SN_2$  a été trouvé comme étant fonction de l'encombrement stérique du nucléophile substitué (la réactivité baisse quand l'encombrement augmente) et de la longueur de la molécule en surface (la réactivité augmente quand la taille augmente). Quoiqu'il en soit la réactivité reste proche d'une réaction classique en solution.

Les synthèses dérivées de celles de Brust en présence de ligands thiolés possèdent donc une grande stabilité et des capacités de fonctionnalisation importantes qui leur permettent d'accéder à une large gamme d'application. C'est la raison pour laquelle, elles représentent l'essentiel des publications sur les nanoparticules d'or.

### **c) Synthèse par la voie citrate**

Parmi les méthodes conventionnelles de synthèse, si l'on excepte la réduction en présence de  $NaBH_4$ , la plus répandue est la réduction d'un dérivé d'or au degré d'oxydation III ( $HAuCl_4$ ) par le citrate de sodium dans l'eau. Ce procédé, mis au point par Turkevitch en 1951, permet l'obtention d'AuNPs d'environ 20 nm. Le citrate et le produit de son oxydation (le dicarboxylate d'acétone) agissent comme des agents protecteurs.

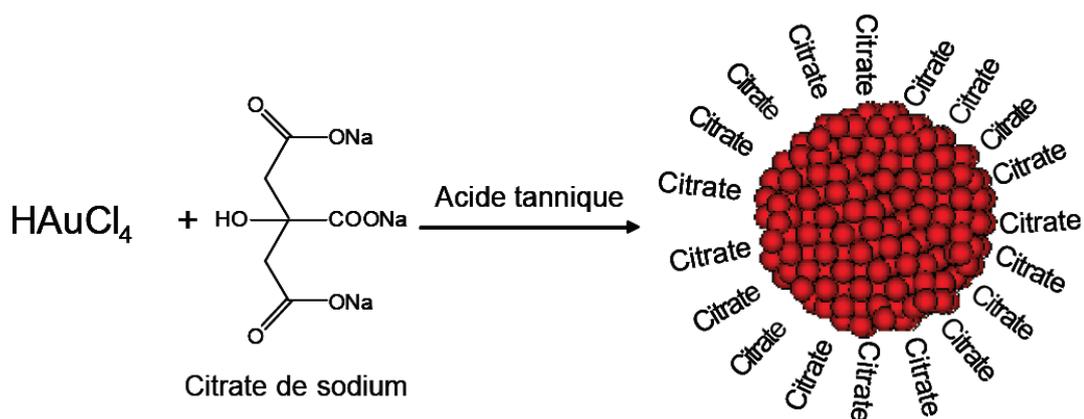


Figure 1.12 : Synthèse de nanoparticules d'or par la voie citrate/acide tannique.

Frens reprendra en 1973 ce procédé et fera varier la taille de 16 à 147 nm en modifiant le rapport or/citrate de sodium. Ce procédé est aujourd'hui très souvent utilisé pour la préparation de matériaux AuNP-ligand exigeant une quantité contrôlée de ligands en surface. De plus, récentes recherches dirigées par J.W. Slot ont permis l'accès à des AuNPs de taille inférieure à 10 nm en mettant en présence de l'acide tannique (macromolécule) lors de la synthèse des AuNPs (Figure 1.12). Le diamètre final de la particule est inversement proportionnel à la quantité d'acide tannique utilisée.

Cette méthode permet donc la préparation de solutions monodisperses de nanoparticules de taille très variable par simple modification du rapport acide tannique (réducteur rapide)/citrate de sodium (réducteur lent). Cependant, les ions citrates possèdent des liaisons trop faibles avec l'or pour permettre l'isolement des AuNPs en tant que matériau solide. L'addition de phosphanes et de thiols, qui possèdent des liaisons plus fortes avec l'or, ont permis l'accès à des AuNPs isolables sous forme solide et redispersables dans les solvants appropriés.

### 1.8.2 Revue bibliographique

Dans cette revue bibliographique, seront présentés succinctement différentes applications des nanoparticules d'or élaborées par la méthode citrate.

**H. K. Patra et col** [110] ont étudié des interactions de nanoparticules d'or avec des systèmes biologiques. Les GNPs montrent certaines propriétés optiques telles que la résonance plasmon, ce qui explique que les GNPs servent de sondes spécifiques pour détruire des cellules cancéreuses. Ils ont synthétisé de suspensions colloïdales de nanoparticule d'or par la réduction citrate de sel de tétrachloroaurate suivant la méthode décrit par Storhoff JJ, en 1988. La solution réactionnelle est refroidie ensuite soumise à la centrifugation. Le colloïde d'or est alors resuspendus dans l'eau à PH =7. La procédure est répétée trois fois pour éliminer le citrate libre. Le diamètre hydrodynamique moyen ( $z$  moyen) mesuré par spectroscopie de corrélation de photon PCS (Malvern Instruments NanoZS) est de 33 nm avec polydispersité de  $\sim 0.6$ . La vélocimétrie Doppler a révélée que le potentiel Zêta est environ -22 mV. La résonance plasmon de GNPs maximale, en utilisant un détecteur de diode (Analytik Jena) est près de 524 nm.

**X. L. Luo et col** [111] ont étudié l'immobilisation d'enzyme aux surfaces de nanoparticules d'or. En 1999, Y. Xiao a décrit une technique de synthèse par réduction citrate avec quelques modifications. La taille de particule mesurée par microscopie électronique à transmission MET est environ 17 nm. Les GNPs montrent une bande d'absorption plasmon de surface distincte, avec l'absorbance maximale près de 524 nm, et une fois mélangé au chitosan et GOD, il n'y a presque aucun changement dans l'absorbance maximale (525 nm et 526 nm), bien qu'il y est une faible absorbance environ 630 nm, ce qui provient de l'agrégation légère de GNPs. Les résultats montrent que les GNPs sont uniformément dispersées dans les deux mélanges et qu'aucune agrégation évidente ne s'est produite. Il s'est avéré que les deux mélanges contenant des nanoparticules d'or révèlent une excellente stabilité et peuvent être conservées pour plus que 1 mois sans agrégation évidente. Ils ont comparé la réponse successive de biocapteurs avec et sans nanoparticules d'or.

**H. Zhu et col** [112] ont repris le protocole décrit par G. Frens. Le diamètre moyen de nanoparticules d'or prévu par microscopie électronique à balayage (SEM) est environ 7 nm. Ils ont développé un biocapteur électrochimique de glucose, basé sur l'application d'un tel nanocomposite originale se constituant de GNPs, MWCNTs et IL.

**G. H. Jeong et col** [113] ont synthétisé avec un rendement élevé des nanoparticules d'or multibranches par réduction chimique de  $\text{HAuCl}_4$  en utilisant l'hydrazine à température ambiante en présence de PVP et citrate en tant qu'agents stabilisants. L'hydrosol résultant est purifiée par centrifugation répétée à 12,000 t/min pour 15 minutes suivies par redispersion de colloïdes d'or dans l'eau désionisé pour éliminer les réactifs excessifs. L'hydrazine a été utilisée comme un agent réducteur efficace pour la préparation des nanoparticules métalliques monodisperses. La réduction de  $\text{HAuCl}_4$  par l'hydrazine est comme suit :



La réduction d'Au(III) est accomplie très rapidement. La solution distinctement changée de jaune en bleu violacé à moins de 2 ou 3s après l'addition du soluté de l'hydrazine. Cette observation indique que des nanoparticules d'or peuvent être aisément constituées par ce processus dans une durée très brève. L'hydrosol d'or préparé s'avère stable durant 2 mois. Le spectre d'absorption UV-vis montre un pic plasmon de surface forte autour de 555 nm qui est dépendante de la taille et de la forme des particules. Pour les nanoparticules sphériques, la bande maximale SPR se déplace généralement entre environs 520 et 530 nm. La taille de particules multibranches passe de 20 à 130 nm en variant la quantité d'hydrazine. Les nanoparticules d'or montrent également une activité de dispersion Raman exaltée de surface "SERS" et cette propriété est fortement sensible aux formes et taille de nanoparticules. Par exemple, les nanoparticules polyèdres donnent des signaux plus forts que celles de particules sphériques. Cette caractéristique morphologique se traduit en exaltation très élevé de champ localisée. Les études théoriques réalisées sur les nanoparticules multibranches ont montré des augmentations fortes du champ électromagnétique aux extrémités des particules relatives au champ incident. L'activité SERS de particules est également testée en utilisant de diverses analytes.

**T. I. Abdullin et col [114]** ont synthétisé de nanoparticules d'or sphériques par réduction citrate standard suivant la littérature (N.G. Khlebtsov, en 1996). Le citrate de sodium est ajouté à  $0.25 \times 10^{-3}$  M d'une solution d' $\text{HAuCl}_4$  portée à ébullition avec une agitation vigoureuse. Après 10 mn la solution devient rougeâtre pourprée stable indiquant l'accomplissement de la synthèse de nanoparticule. La concentration en citrate dans la réaction est ajustée à  $1.0 \times 10^{-3}$ ,  $0.45 \times 10^{-3}$  et  $0.24 \times 10^{-3}$  M afin de synthétiser des GNPs de taille 13, 35 et 78 nm, respectivement. Le spectre d'absorption UV-vis de trois échantillons synthétisés montre un pic plasmon de surface à 518, 529 et 550 nm. Ils ont étudié les propriétés électrochimiques des nanoparticules d'or (GNPs) et leurs complexes avec des protéines. L'effet de la taille de nanoparticule est exploré sur l'oxydation de GNPs sur des électrodes de carbone vitreux ou modifiés avec de nanotube de carbone.

**G. Yin et col [115]** ont repris le protocole décrit par G. Frens en lui apportant quelques modifications afin de synthétiser des GNPs stables de 8 nm de diamètre. L'analyse par MET révèle que la taille moyenne des particules est de  $8.1 \pm 0.5$  nm. Le plasmon de surface des particules d'or dépend essentiellement de la forme des particules, de la taille et de leur environnement tel que l'indice de réfraction et également la distance interparticulaire ou bien l'interaction de champ proche. La bande d'absorption maximale de la solution colloïdale de GNPs est près de 519 nm. Ils ont rapporté que des films minces d'or peuvent être préparés à l'interface de l'eau/toluène par auto-assemblage des nanoparticules d'or (GNPs) et des dérivés de pyridyl de fullerène. Les films assemblés sont caractérisés par microscopie électronique à transmission MET et UV-visible. Les films montrent des propriétés d'auto-réparation et super-hydrophobes.

**Wan-Seob Cho et col [116]** ont synthétisé de GNPs de 13 nm de diamètre suivant la méthode de G. Frens. La solution réactionnelle est refroidie à température ambiante. L'analyse par microscopie électronique à transmission révèle que la taille moyenne des particules est de  $13 \pm 2$  nm. Ils ont effectué une étude de toxicité in vivo en utilisant des nanoparticules d'or enduits de PEG de diamètre 13 nm. Dans les résultats, les nanoparticules induisent l'inflammation aigue et l'apoptosis dans le foie. Ces nanoparticules s'accumulent dans le foie et la rate durant 7 jours après injection et restent dans la circulation sanguine.

En outre, la microscopie électronique à transmission montre que de nombreuses vésicules cytoplasmiques et des lysosomes de cellules de Kupffer du foie et des macrophages spléniques contiennent les nanoparticules d'or enduits de PEG. Ces résultats de la toxicité et de la cinétique de particules peuvent avoir des implications cliniques importantes comme les nanoparticules d'or enduits de PEG sont utilisées largement dans des applications biomédicales.

**A. Ramanaviciene et col** [117] ont développé une méthode de synthèse de nanoparticules d'or de 13 nm de diamètre par réduction de sel de tétrachloroaurate par le citrate de sodium et en présence d'acide tannique. La durée de la synthèse est 2 min. Les nanoparticules d'or obtenues sont caractérisées par microscopie électronique à force atomique AFM et par spectroscopie UV-visible. L'analyse par AFM révèle que la taille moyenne des particules sur un substrat en verre nu est de 13 nm. Les nanoparticules d'or formées sont quasiment monodisperses puisque la distribution de taille est très étroite. La solution colloïdale de nanoparticules d'or est examinée par spectrophotomètre UV-visible que son spectre d'onde est entre 350 et 800 nm. Le pic d'absorption à 520 nm (ca. 0.88  $A_{520}$  unités/mL) est caractéristique de nanoparticule d'or de 13 nm (Fig. 1. 13). Ils ont étudié et évalué l'influence de nanoparticules d'or en tant que médiateur redox pour l'activité catalytique du glucose oxydase (GOD).

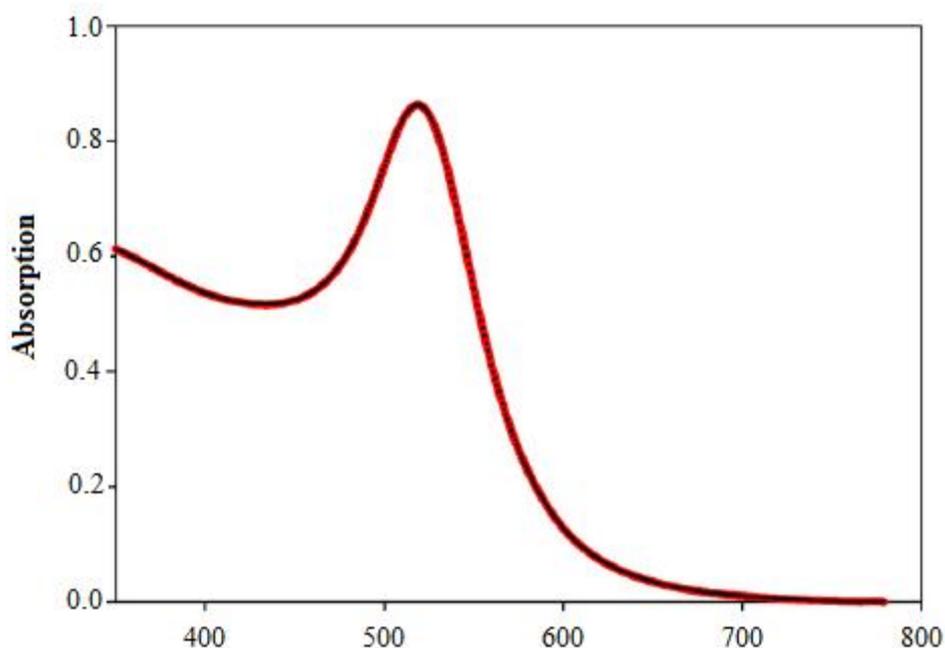


Figure 1.13 : Spectre d'absorption de la solution colloïdale de nanoparticules d'or.

**X. Zhong et col** [118] ont introduit une approche simple et versatile dans le développement d'un biocapteur de glucose basé sur le réseau bidimensionnelles auto-assemblées de polymère (3-mercaptopropyl)-triméthoxysilane (MPS) et de nanoparticules d'or, avec  $\text{Co(byp)}_3^{3+}$  comme médiateur dans la solution. Ces biocapteurs du glucose ont une stabilité et une sensibilité élevée. Les colloïdes d'or sont préparés selon le protocole décrit par J.W. Slot. La taille moyenne de colloïde d'or déterminée par microscopie électronique à transmission MET est environ 16 nm de diamètre.

**Y. Wang et col** [119] ont préparé de nanoparticules d'or comme décrit dans la littérature (K.R. Brown, en 2000). L'analyse par microscopie électronique à balayage SEM révèle que la taille moyenne des particules est de 20 nm. Ils ont développé un biocapteur ampérométrique basé sur l'immobilisation du glucose oxydase avec réticulation dans la matrice de chitosan sur une électrode de carbone vitreux, qui est modifié par des films multicouches de CNT, CHIT et GNPs assemblées couche par couche.

**Y. Bai et col** [120] ont inspiré les travaux de K.C. Grabar en 1995 pour synthétiser des nanoparticules colloïdales d'or. Les colloïdes d'or sont caractérisés par spectroscopie UV-visible avec absorption maximale à 518 nm et le diamètre moyen de particule est 12 nm révélé par microscopie électronique à transmission MET. Ils ont décrit une superstructure 3D en utilisant le DAR comme réticulations électrostatique de citrate adsorbée à la surface de nanoparticules colloïdales d'or. Ils ont montré que l'absorbance à 518 nm résultant de la résonance plasmon de nanoparticules colloïdales d'or accrue graduellement avec le temps de déposition de la surface modifié d'une couche de DAR adsorbée sur une couche de nanoparticule colloïdale d'or. Il s'est avéré que l'adsorption maximale de nanoparticule colloïdale d'or a obtenue après environs 30 minutes. Durant cette période, l'absorbance à 518 nm n'a subit aucun changement évident, indiquant que l'agrégation interfaciale de nanoparticules d'or est très faible durant 30 minutes de déposition. Les films de nanoparticules colloïdales d'or assemblées couche par couche sont très stables et peuvent être conservées pour une long période.

**A. Mocanu et col** [121] ont étudié les nanoparticules d'or dans les dispersions aqueuses préparées par deux méthodes, utilisant le citrate de sodium comme agent réducteur, et leur interaction avec L- cystéine.

La première est obtenue par une variation de la méthode de Turkvich (O. Horovitz, en 2006, 2007). Cette méthode est adaptée à celle décrit par S. Chah en 2005. La deuxième est basée sur le principe de J.W. Slot. Le spectre d'absorption visible des solutions colloïdales d'or présentent une bande d'absorption bien définie à une longueur d'onde maximale de 527-528 nm (solution 1) et respectivement de 521-522 nm (solution 2). Ces valeurs sont caractéristiques de l'absorbance plasmon de nanoparticules d'or. Les valeurs plus basses d'absorption maximale de la solution colloïdale suggèrent qu'elle devrait contenir des particules de faible diamètre. Il est évident que les particules dans le deuxième mélange sont plus petites et de densité particulaire très élevée. La taille de particules colloïdale d'or a été mesuré par MET, les particules montrent la plupart du temps la forme sphérique ou ellipsoïdes. Les deux solutions colloïdales sont très stables dans le temps, sans des modifications observables dans le spectre UV-visible après préparation. Ceci indique la stabilisation électrostatique via les ions de citrates adsorbés à la surface de nanoparticules. Les GNPs sont négativement chargées. La valeur moyenne de potentiel zêta est de -40,3 mV.

**Y. Liu et col** [122] ont étudié systématiquement les caractéristiques d'adsorption de nanoparticules d'or sur des micelles de caséine en utilisant le MET, UV-visible, FTIR et spectroscopie de fluorescence. Les GNPs liées aux surfaces de CMs via complexation avec les groupes carboxyliques ou aminés de caséine. Ils ont étudié la stabilité des conjuguées de CM-GNP à la concentration du sel et le PH. Ils ont repris le protocole décrit par G. Frens, afin de synthétiser des particules de 13,61 nm de diamètre. Il s'est avéré qu'en présence de caséine, la taille de particules est presque inchangée. Le pic résonance plasmon de surface de l'or pure est centré à 520 nm comme prévu. Ceci indique que les colloïdes d'or ne sont pas agrégés mais bien dispersées sous forme de particules individuelles. La bande d'absorption maximale se déplace de 520 à 524 nm en présence de caséine, ce qui indique la formation des bioconjugués. Le déplacement vers les longueurs d'onde plus élevées de la bande plasmon d'absorption est produit par une perturbation dans la constante diélectrique autour de GNPs due à leur adsorption aux CMs. On n'observe aucun élargissement significatif, ce qui prouve que la distance interparticulaire est plus grande qu'à leur diamètre.

Les solutions de CM-GNP sont extrêmement stables dans le temps et ne montrent aucune variation détectable dans le spectre UV-visible après stockage pour 1 mois.

**E. Brun et col** [123] ont synthétisé les colloïdes d'or par la méthode Turkvich (Turkvich et coll., en 1951), i.e. par réduction citrate thermique. Le mélange est soumis à la centrifugation pour 20 minutes et le colloïde de GNPs concentrés est resuspendu dans l'eau. La procédure est répétée deux fois pour éliminer le citrate libre. La taille et la concentration sont respectivement déterminés par microscopie électronique à transmission MET et par spectroscopie UV-visible. La valeur de  $4 \times 10^9$  mol.L<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> à 450 nm est prise comme coefficient d'absorption molaire. La taille moyenne des particules est de  $37,5 \pm 5.6$  nm sur 480 particules considérées. La résonance plasmon de surface localisée à 530 nm est caractéristique de cette taille de nanoparticule d'or. La concentration de GNPs est calculée à 450 nm.

**S. Zhang et col** [124] ont développé un biocapteur électrochimique de glucose basé sur l'immobilisation du glucose oxydase aux surfaces de nanoparticules d'or. L'analyse par MET révèle que la taille moyenne de particule est de 11 nm de diamètre et une distribution de taille très étroite. Le spectre d'absorption UV-visible montre une bande plasmon de surface forte à 519 nm.

### 1.8.3 Synthèses par méthodes physiques

Cette méthode menait à ses débuts à une large distribution de taille de nanoparticules mais a été grandement améliorée par la réduction de taille par induction laser. Ce procédé est basé sur la résonance plasmon des nanoparticules d'or autour de 520 nm et permet de changer la taille et la morphologie des nanoparticules. Des nanoparticules de faible dispersité en taille ont ainsi pu être obtenues avec des diamètres de 1,7 nm et 3,4 nm par irradiation laser à 532 nm d'or métallique dans une solution diluée de dodécylsulfate de sodium [109].

### 1.9 Optimisation de la synthèse de nanoparticules d'or

La taille moyenne pour une synthèse donnée peut être modifiée de diverses manières, en jouant tout d'abord sur la quantité de réducteur (augmentation en réducteur pour réduire la taille), sur le volume (réduction du volume pour réduire la taille), sur la vitesse d'agitation durant l'étape de nucléation (augmentation de la vitesse pour réduire la taille), et sur la température de réaction (augmenter la température pour réduire la taille).

Une hétérogénéité en taille est souvent caractéristique d'un taux de nucléation irrégulier. Afin de réduire ces problèmes, les solutions utilisées doivent être fraîchement préparées et filtrées pour minimiser les impuretés. Dans la plupart des synthèses, la nucléation se déroule moins d'une seconde après l'addition du réducteur, c'est pourquoi, la solution réductrice doit être ajoutée rapidement avec une vitesse d'agitation rigoureuse pendant et après addition.

Pour les colloïdes de taille supérieure à 25 nm, on observe des altérations de la forme sphérique normale et l'apparition de formes géométriques (pentagonale, hexagonale, rhomboédrique), ces formes reflétant la nature cristalline des nanoparticules [109].

### **1.10 Application des nanoparticules métalliques aux cellules photovoltaïques organiques.**

Cette partie présente les bases indispensables à la compréhension du dispositif photovoltaïque.

#### **1.10.1 La cellule photovoltaïque en silicium**

Une cellule photovoltaïque convertit directement le rayonnement solaire en électricité. L'illumination de la structure génère un courant ainsi qu'une tension, fournissant une puissance électrique au circuit extérieur. Le matériau utilisé doit à la fois permettre le transfert d'énergie du photon absorbé à un électron et la collecte de cet électron de plus haute énergie par un circuit extérieur. De nombreux matériaux et procédés peuvent potentiellement satisfaire ces conditions pour donner une conversion photovoltaïque.

En pratique, les matériaux semiconducteurs, et plus particulièrement le silicium, sont les plus utilisés, le plus souvent sous la forme d'une homojonction p-n.

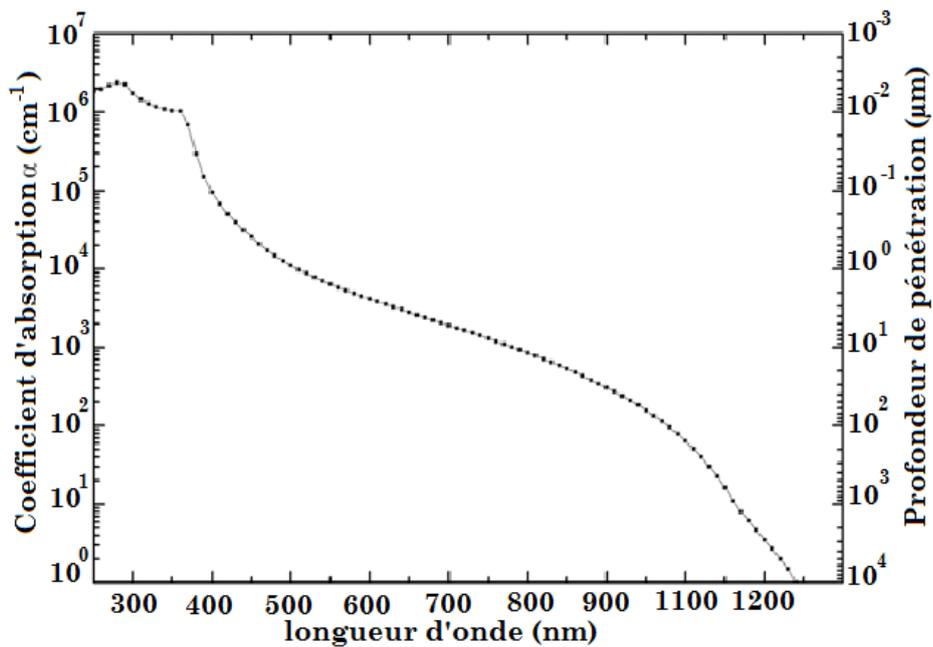


Figure 1-14 : Evolution du coefficient d'absorption du silicium et de la profondeur de pénétration des photons en fonction de la longueur d'onde [125].

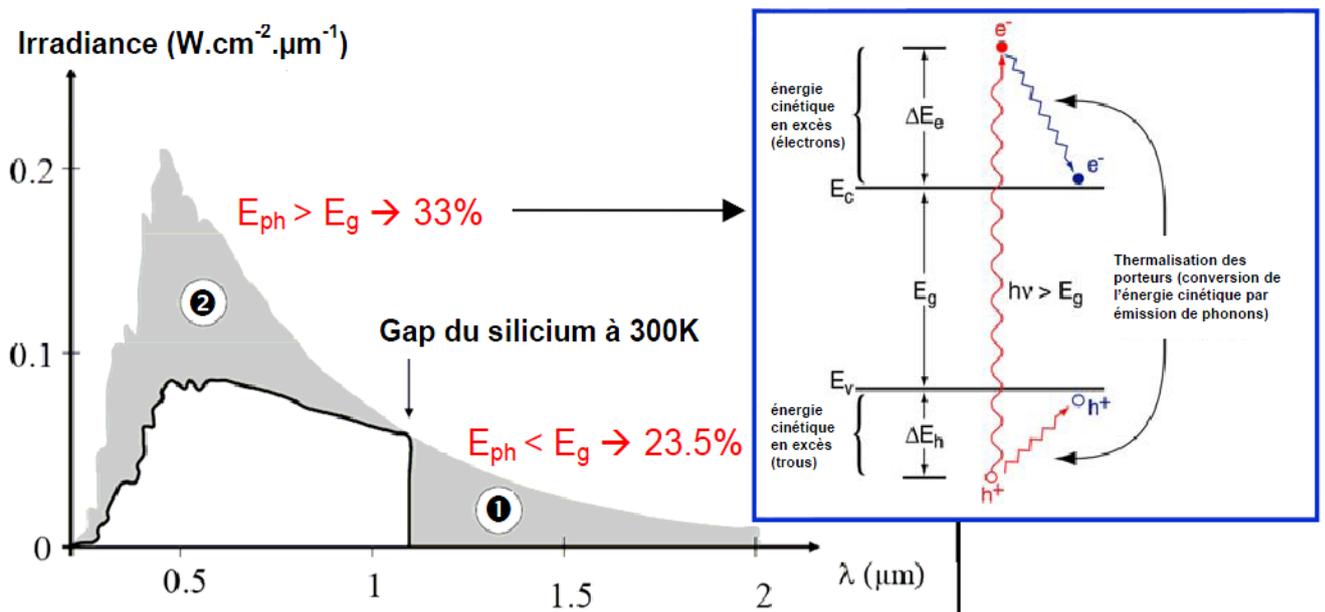


Figure 1-15 : Principales pertes intrinsèques pour une cellule photovoltaïque en silicium. (1) Pertes des photons de grandes longueurs d'onde. (2) Pertes dues à l'énergie excédentaire des photons. L'insert illustre le phénomène de thermalisation [125].

### **1.10.2 Utilisation des nanostructures métalliques pour la réduction des pertes optiques**

Les pertes optiques correspondent aux photons réfléchis sur la face avant et à ceux transmis à travers la cellule sans être absorbés, alors qu'ils auraient pu générer des paires électron/trou. Elles affectent ainsi fortement le courant de court-circuit  $I_{cc}$ . Mise à part la minimisation du recouvrement de la surface avant par les contacts métalliques, qui doit être un compromis avec l'obtention d'une bonne résistance série, la réflectivité de la face avant peut être réduite grâce à la texturisation et à l'utilisation d'une couche antireflet (CAR). Enfin, le chemin optique dans la cellule peut être allongé par la combinaison de la texturisation et de l'utilisation d'un réflecteur sur la face arrière, augmentant ainsi la probabilité d'absorption des photons.

Le développement futur des cellules solaires en couches minces, en particulier organiques, nécessite une augmentation de leur rendement. Une voie possible est l'utilisation de nanostructures métalliques (principalement or ou argent) : leurs propriétés optiques exceptionnelles modifient l'absorption de la couche organique active dans le dispositif [126]. Ces propriétés sont basées sur le mécanisme de résonance plasmon de surface localisée. Elles induisent des effets de diffusion optique et d'exaltation électromagnétique.

Ce dernier phénomène est notamment employé dans des techniques de spectroscopie de surface ultra-sensible (détection de la molécule unique) comme la spectroscopie Raman exaltée de surface (SERS) [127]. Cette technique peut être considérée comme une sonde optique du phénomène d'exaltation électromagnétique pour ce type de nanostructure.

### 1.11 Conclusion

De nombreuses méthodes utilisant un réducteur chimique permettent l'élaboration de nanoparticules d'or de tailles comprises entre 2 et 150 nm. Parmi ces méthodes, deux d'entre elles semblent être particulièrement intéressantes par rapport aux applications visées. Ce sont celles utilisant le citrate de sodium et le borohydrure. Le nombre de publications parues ces dernières années, se référant à l'utilisation de ces deux réducteurs, nous aidera dans la mise au point de la synthèse de nanoparticule. Le procédé au citrate de sodium est particulièrement adapté à l'application dans le domaine biologique car les nanoparticules obtenues par cette méthode sont de taille n'excédant pas 20 nm et sont dispersées en milieu aqueux et donc favorable pour une utilisation directe dans le domaine biologique.

La méthode utilisant le borohydrure de sodium permettent la synthèse de nanoparticules de taille très faible (2 à 3 nm) et directement fonctionnalisées par les thiols. L'inconvénient réside dans la nature du solvant (méthanol). Ce procédé nécessite alors l'élimination du solvant de synthèse, la purification du produit et sa redispersion en milieu aqueux, avant toute application dans le domaine biologique. Cette manipulation n'est pas évidente.

La caractérisation de nos nanoparticules sera assurée essentiellement par l'*UV*-visible, la spectroscopie à corrélation de photons et les examens en microscopie électronique à transmission MET.

Le chapitre suivant sera consacré aux modes de synthèses et notamment la synthèse des nanoparticules d'or utilisant le citrate de sodium et leur fonctionnalisation par différents thiols.

---

*Chapitre 2*  
*Partie expérimentale*

---

## Chapitre II

### Partie expérimentale

---

---

#### 2.1 Produits chimiques

Nous avons utilisé le sel d'or (+3) le tétrachloroaurate trihydraté  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  commercialisé par Sigma que nous avons conservé à + 4°C et sous atmosphère d'azote. L'agent réducteur utilisé est : le Citrate de sodium ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) à 99+% de pureté provient d'Aldrich, l'acide tannique  $\text{C}_{75}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$  à 95 % commercialisés par Acros Organics et l'eau ultrapur. Il existe différentes techniques pour obtenir de l'eau ultrapure. Les procédés membranaires sont les plus répandus, particulièrement l'osmose inverse. L'eau ultrapure est utilisée dans des domaines variés, dont la micro-électronique et le milieu médical et pharmaceutique. L'eau ultra pure est l'eau qui approche au mieux les niveaux théoriques de la pureté en terme de résistivité, concentrations en matière organique, particules, et bactéries. Ce niveau de pureté peut être obtenu par différentes techniques qui peuvent parfois être combinées. Certaines de ces techniques sont l'échange ionique, l'osmose inverse, la distillation et différents types de filtration. De nos jours l'eau ultra pure est utilisée dans de nombreux domaines qui vont de la médecine à la biologie en passant par l'électronique. Lui même

Dans notre étude, nous avons utilisé l'eau distillée disponible dans le laboratoire parmi des différentes méthodes d'obtention d'eau ultrapur. La distillation est un long processus établi pour la purification d'eau dans laquelle l'eau est chauffée jusqu'à ce qu'elle s'évapore et que la vapeur condensée soit recueillie. Le matériel est relativement peu coûteux, mais il demande beaucoup d'énergie. En effet il faut 1KW d'électricité par litre d'eau produite. Selon la conception du distillateur, l'eau distillée peut avoir une résistivité d'environ 1 MW-cm et elle sera stérile.

#### 2.2 Synthèse de nanoparticules par la voie citrate

La présence de citrate de sodium a alors une double utilité : elle permet la réduction de  $\text{Au}^{+3}$  en  $\text{Au}^0$  et elle stabilise les nanoparticules en s'adsorbant à leur surface. Cette réaction, bien que très répandue, reste complexe dans la mesure où de nombreux facteurs peuvent modifier de façon appréciable son déroulement.

Afin de mieux comprendre l'influence de chacun de ces facteurs et d'optimiser ceux-ci pour les applications qui nous intéressent nous avons eu recours à la chimométrie. Pour ce faire, il est nécessaire de définir les facteurs expérimentaux (concentration en  $\text{HAuCl}_4$ , en  $\text{Na}_3\text{citrate}$  et température de l'expérience) dont on veut évaluer les effets, les variables de réponse étudiées (cinétique de disparition du complexe d'or, longueur d'onde  $\lambda_{max}$ , d'absorption maximale, cinétique de croissance des nanoparticules d'or, taille moyenne des nanoparticules, résistance des nanoparticules à l'agrégation et rendement de la réaction.) ainsi que le domaine d'intérêt.

Nous avons donc finalement retenu le protocole expérimental suivant pour effectuer les synthèses de nanoparticules d'or nues :

Nous dissolvons 115,0 mg (0,29 mmol) de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  dans 200 mL d'eau ultra pure contenue dans un ballon monocol de 250 mL muni d'un réfrigérant à eau, puis nous portons le mélange à reflux.

Nous dissolvons 266,0 mg de  $\text{Na}_3\text{citrate}$  (1,03 mmol) dans 10 mL d'eau ultra pure et ajoutons cette solution à celle contenue dans le ballon.

Nous laissons alors la réaction se dérouler pendant une demi-heure sous agitation modérée. En contrôlant son avancée régulièrement par spectroscopie UV-visible. La solution initialement jaune vire en quelques secondes au bleu noir puis au rouge violet, témoignant du changement de degré d'oxydation ( $\text{Au}^{3+} \rightarrow \text{Au}^0$ ) et de cinétiques très rapides.

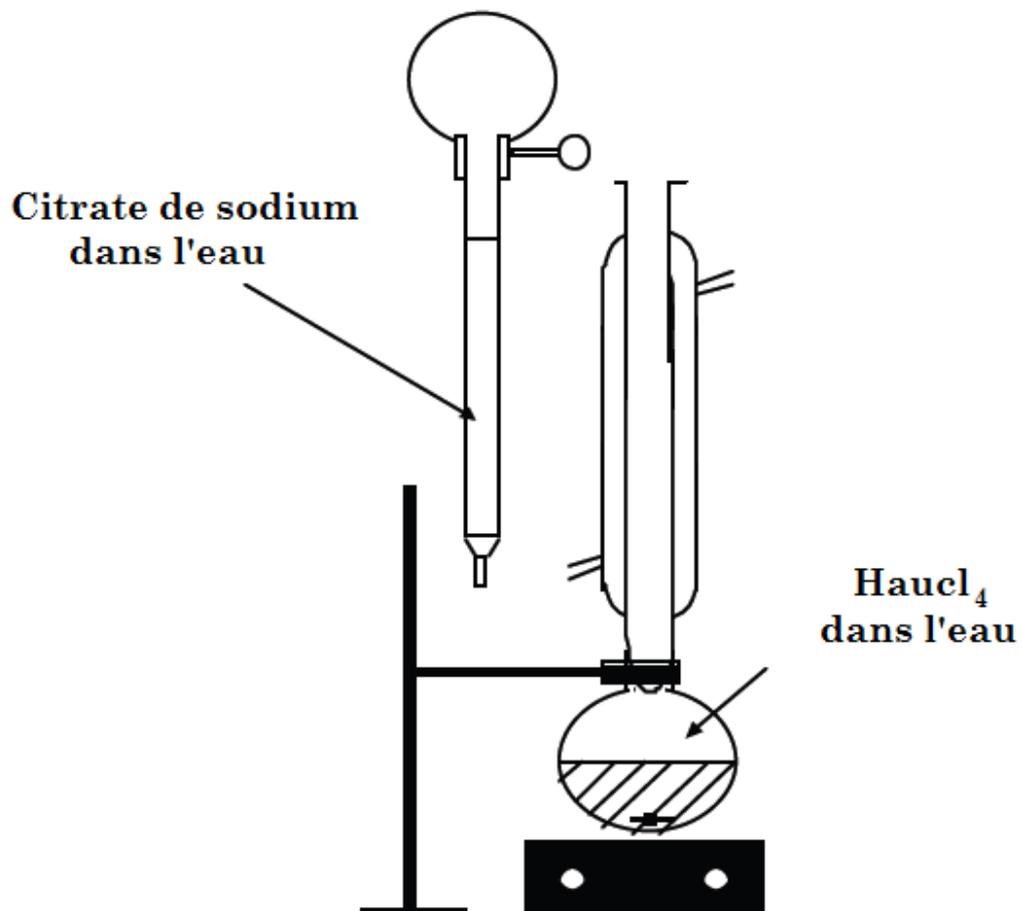


Figure 2.1 Schéma du montage pour la synthèse à l'aide de sodium ( $C_6H_5O_7Na_3 \cdot 2H_2O$ )

Le produit formé a été caractérisé en TEM, révélant la présence de nanoparticules relativement monodispersées dont le diamètre moyen est de 15 nm.



Figure 2.2 Synthèse des nanoparticules d'or

Des nanoparticules d'or de différentes tailles peuvent être obtenues sous différentes conditions expérimentales.

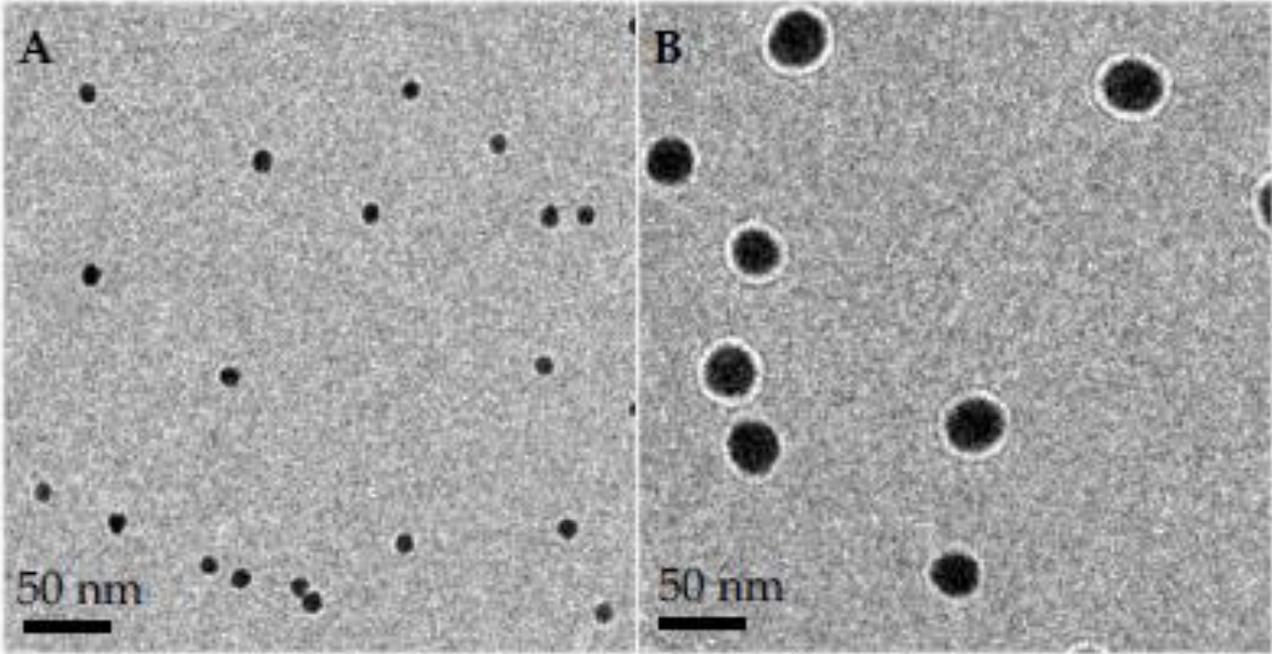


Figure 2.3 Images TEM de nanoparticules d'or d'un diamètre moyen de A 15 nm, B 40 nm [128]

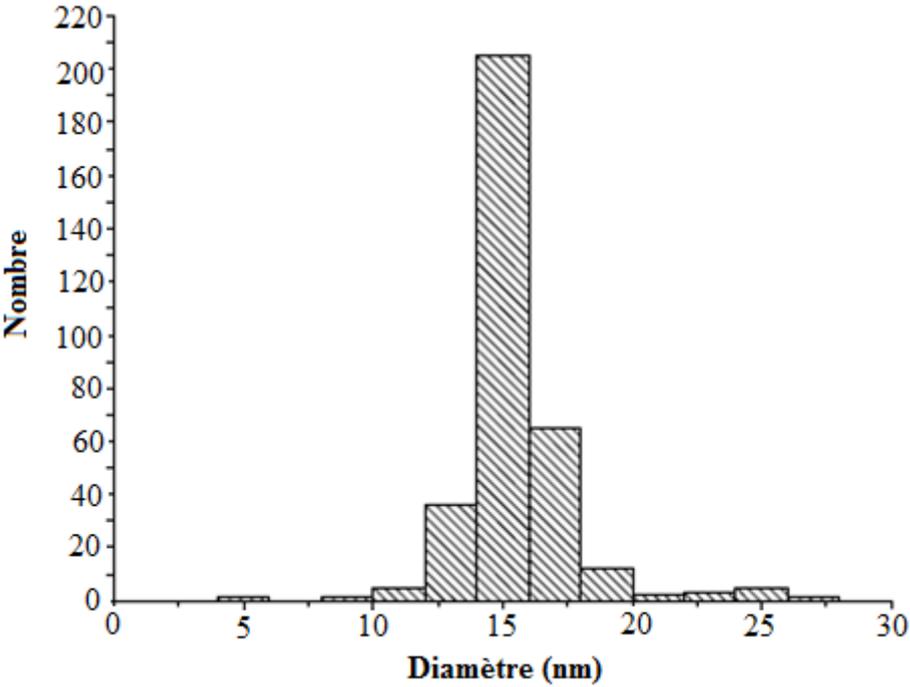


Figure 2.4 Distribution de taille des nanoparticules de 15 nm de diamètre [128]

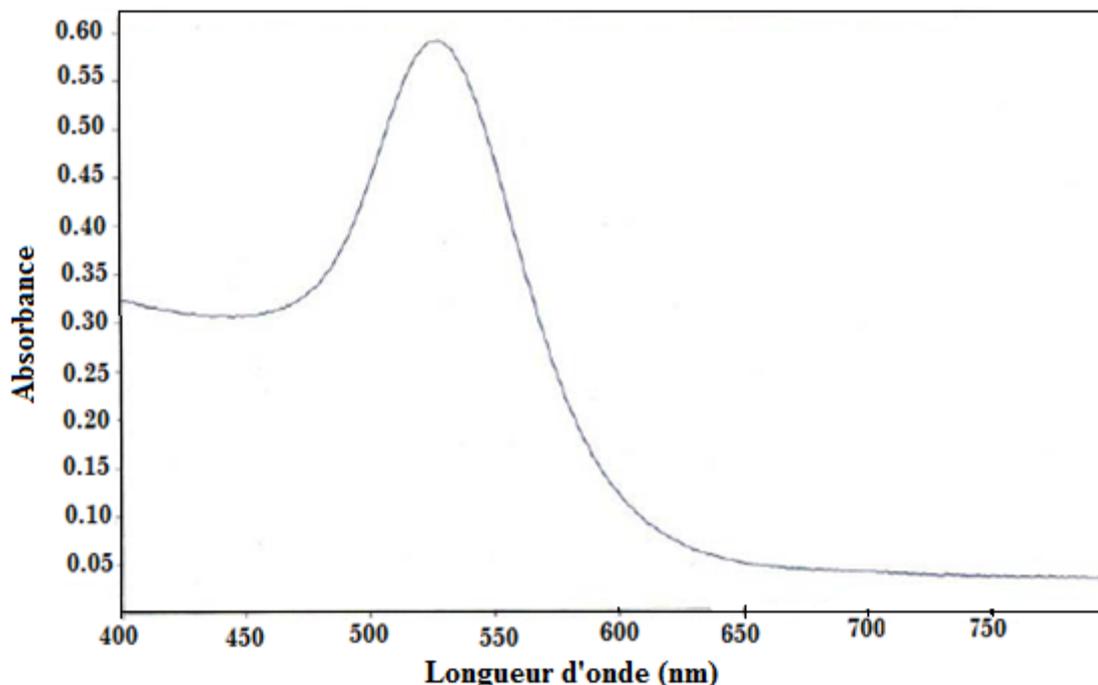


Figure 2.5 : spectre d'absorption UV-vis des nanoparticules d'or [128]

La spectroscopie UV-visible est un outil de choix.

## 2.3 Synthèse de nanoparticules d'or par la voie citrate/acide tannique

### 2.3.1 Protocole

Les travaux de J.W. Slot nous ont permis d'établir le protocole suivant :

Nous dissolvons 10,0 mg de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  dans 80 mL d'eau ultra pure que nous versons dans un ballon monocol de 100 mL muni d'un réfrigérant à eau, puis nous portons le mélange à 60 °C.

Dans un autre ballon monocol de 50 mL muni d'un réfrigérant à eau nous versons une solution contenant 40,0 mg de citrate de sodium et 10,0 mg d'acide tannique dissous dans 20 mL d'eau ultra pure que nous portons également à une température de 60 °C. Lorsque les deux ballons ont atteint les 60 °C requis, nous versons le contenu du deuxième dans le premier. La solution devient rouge presque immédiatement comme dans la synthèse utilisant le citrate de sodium seul.

On laisse la réaction se dérouler à 60 °C pendant une heure et sous agitation modérée, puis on chauffe jusqu'à ébullition pendant 30 minutes pour bien homogénéiser la solution.

## 2.4 Caractérisations

### 2.4.1 Détermination de la taille

L'obtention de structures cœur-écorce nécessite d'avoir des particules de taille contrôlée et bien séparées les unes des autres en solution. Nous avons donc été amenés à mesurer la taille et l'état d'agrégation des nanoparticules d'or. Pour ce faire nous avons utilisé des méthodes granulométriques telles que la spectroscopie de corrélation de photons (SCP), la microscopie électronique à transmission (MET) et la granulométrie laser. La SCP donne des indications sur le rayon hydrodynamique en solution tandis que la MET donne accès à la taille et à la morphologie de ces nanoparticules. Enfin la granulométrie laser nous a permis de connaître l'état d'agglomération de la nanoparticule d'or ce qui peut être un paramètre important pour l'exploitation des données électrochimiques [129].

#### 2.4.1.1. Spectroscopie de corrélation de photons (PCS)

La granulométrie par spectroscopie de corrélation de photons est une technique fondée sur la mesure du mouvement brownien des particules (mouvement aléatoire des particules provoqué par les impacts des molécules de solvant sur la surface de la particule). Cette méthode permet de mesurer les dimensions des particules de suspensions colloïdales de 1 nm à quelques  $\mu\text{m}$ .

La vitesse de déplacement des particules est définie par le coefficient de diffusion translationnel  $D$  qui, d'après l'équation de Stokes-Einstein, est lui-même inversement proportionnel au diamètre hydrodynamique de la particule sphérique selon (2.1) :

$$r(H) = \frac{kT}{6\pi\eta D} \quad (2.1)$$

où  $r(H)$  est le rayon hydrodynamique,  $D$  le coefficient de diffusion,  $\eta$  la viscosité du solvant,  $k$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température.

Physiquement, le rayon hydrodynamique représente le cœur de la particule entouré de sa double couche de contre-ions (couches de solvatation). En augmentant la force ionique du milieu environnant, on comprime cette double couche ionique au point de faire varier le diamètre hydrodynamique. Les mesures sont donc réalisées en absence d'électrolyte. La température dans la cellule doit être stabilisée avec précision afin d'éviter les courants de convection pouvant engendrer des mouvements parasites superposés au mouvement brownien.

La viscosité doit aussi être connue et dépend elle même de la température. Les sols doivent rester stables durant la mesure sinon le mouvement vertical des agglomérats se superpose aux mouvements browniens et la mesure devient inexploitable. La mesure du diamètre hydrodynamique est également très sensible à la valeur du pH car il est possible que certaines particules soient agglomérées en solution.

**Appareillage utilisé et principe de fonctionnement :** Les mesures ont été effectuées avec un instrument Zêtasizer 3000HS de Malvern qui combine un spectroscope de corrélation de photons avec une méthode de mesure de potentiel zêta. Le spectroscope est constitué d'un montage optique (Figure 2.6) comprenant : une source laser He-Ne ( $\lambda = 633 \text{ nm}$ ) équipé d'un filtre spatial et d'une optique de focalisation du faisceau au milieu d'une cellule de mesure ; un photomultiplicateur placé à  $90^\circ$  du faisceau incident permet la mesure d'intensités diffusées très faibles générées par des particules de très petites tailles.

Le signal mesuré par le photomultiplicateur correspond aux fluctuations de la lumière diffusée dues aux mouvements Browniens des particules. Ce signal est ensuite traité par un corrélateur numérique, afin d'obtenir la fonction d'autocorrélation du signal. Les conditions opératoires sont fixées depuis un logiciel de commande.

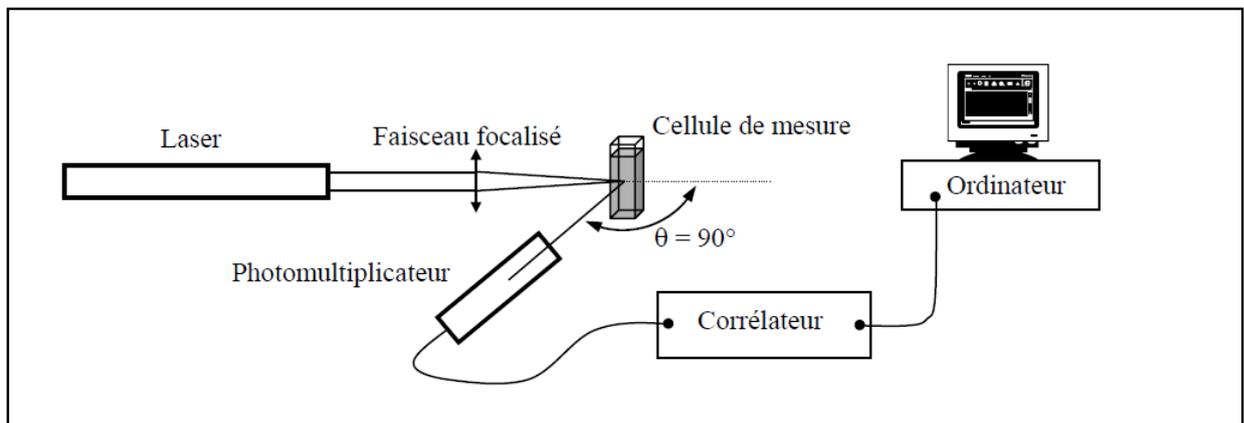


Figure 2.6 : Représentation schématique du montage optique.

Le diamètre mesuré en intensité, connu sous le nom de diamètre de Stokes ou diamètre PCS, permet de nous renseigner sur l'état d'agrégation des nanoparticules. D'après la théorie de Rayleigh, l'intensité diffusée est proportionnelles au diamètre de la particule : une nanoparticule de 100 nm diffuse un million de fois plus qu'une particule de 10 nm. Le diamètre mesuré en intensité est donc particulièrement sensible à la présence d'agglomérats qui seront alors davantage pris en compte dans la population.

#### 2.4.1.2. Microscopie électronique à transmission

Nous avons mesuré la distribution en taille des nanoparticules d'or. Elle suit une loi de type log-normal. Cette loi  $LN(\mu, \sigma^2)$  est la loi d'une variable aléatoire à valeurs positives, dont le logarithme suit la loi normale  $N(\mu, \sigma)$ . Sa densité s'écrit (2.2) :

$$f(x) = \frac{1}{x\sigma_{Ln}\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\ln(x) - \mu_{Ln})^2}{2\sigma_{Ln}^2}\right] \quad (2.2)$$

Où  $x$  est la variable aléatoire,  $\mu_{Ln}$  est la moyenne logarithmique de la variable aléatoire définie par (2.3) et  $\sigma_{Ln}$  est l'écart type logarithmique défini par (2.4):

$$\mu_{Ln} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \ln x_i \quad (2.3)$$

$$\sigma_{Ln}^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\ln x_i - \mu_{Ln})^2 \quad (2.4)$$

Où  $n$  est le nombre d'échantillons.

Dans notre cas, la variable aléatoire est le diamètre des nanoparticules. L'écart type rend compte de la dispersion des valeurs des diamètres des nanoparticules autour de la valeur la plus probable  $d_p$  (équation 5). Un écart type faible correspondra à une distribution resserrée autour de la valeur la plus probable tandis qu'un écart grand correspondra à une dispersion importante des diamètres.

Dans le cas d'un écart type important, l'utilisation du diamètre médian (équation 6) peut être plus représentative de la population.

$$d_p = d_0 \exp(-\sigma^2) \quad (2.5)$$

$$d_0 = \exp(\mu_{LN}) \quad (2.6)$$

Cette technique est la plus appropriée pour mesurer le diamètre moyen car elle permet de s'affranchir des différents paramètres (couche d'hydratation, agrégation) qui faussent les résultats de PCS.

### 2.4.1.3 Granulométrie laser

La granulométrie laser est une technique qui permet la mesure de la taille des particules, ou plus exactement de leurs rayons, et qui permet également de déterminer leur fréquence statistique en fonction de leur taille. La granulométrie laser permet la mesure de tailles comprises entre quelques dizaines de nm à 1 mm. Elle convient donc particulièrement aux suspensions de polymères, à tout type de poudres minérales, émulsions...

#### Principe de granulométrie laser

La granulométrie laser est une technique basée sur la diffraction de la lumière. Elle s'appuie sur la théorie de Fraunhofer qui utilise les hypothèses suivantes :

- on considère des particules sphériques non poreuses et non opaques.
- ces particules ont un diamètre supérieur à la longueur d'onde.
- les particules sont animées d'un mouvement aléatoire.
- les particules diffractent la lumière avec la même efficacité quelque soit leur taille.

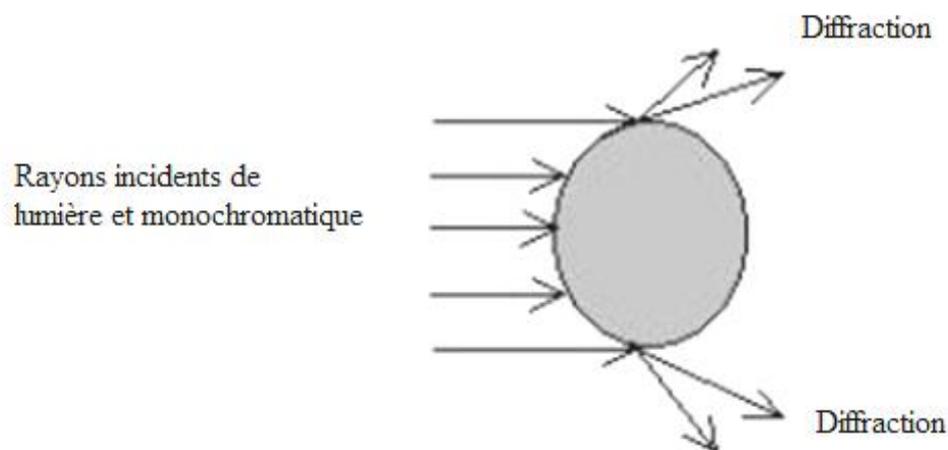


Figure 2.7 : Diffraction de la lumière par une particule.

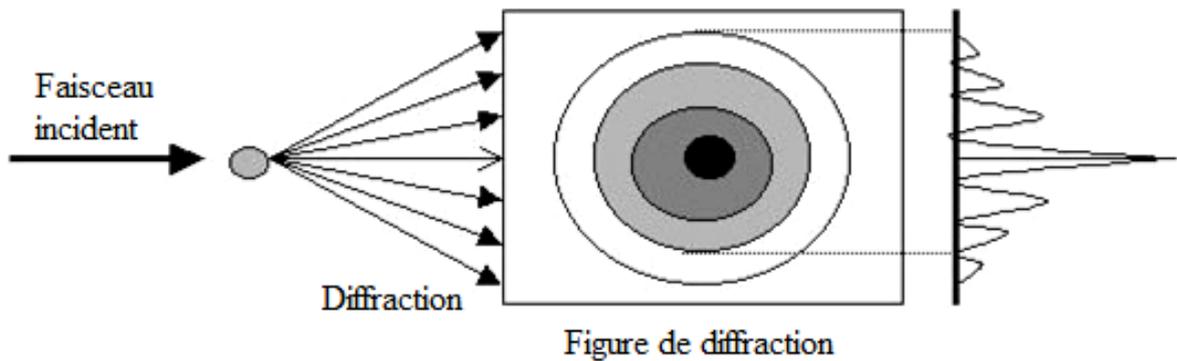


Figure 2.8 : Principe de la théorie de Fraunhofer.

Lorsqu'un faisceau laser éclaire une particule, on peut observer des franges de diffraction. Selon Fraunhofer (Figure 2.7 et Figure 2.8), l'intensité du rayonnement diffracté et l'angle de diffraction sont fonction de la taille des particules. Plus la particule est grosse, plus elle dévie de lumière, et plus l'angle de déviation par rapport de propagation sera faible.

La théorie ci-dessus est cependant limitée, elle ne s'applique qu'à des particules de taille supérieure à la longueur d'onde. Dans le cas où le diamètre des particules est inférieur à la longueur d'onde, la théorie de Fraunhofer cesse d'être valable et on utilise la théorie de Mie; qui se base pour sa part sur les approximations de Rayleigh. Dans le cadre de cette théorie, on suppose que le faisceau laser est non seulement diffracté par les particules, mais qu'il est également réfléchi et diffusé comme illustré en Figure 2.9. La lumière va se propager jusqu'à ce qu'il y ait une variation dans l'indice de réfraction du milieu de propagation. Cette variation d'indice va créer une réfraction du faisceau monochromatique, le laser arrivera sur le détecteur en ayant subi plusieurs variations de sa direction de propagation. Par conséquent, la théorie de Mie nécessite une connaissance des propriétés optiques des particules et du milieu de dispersion.

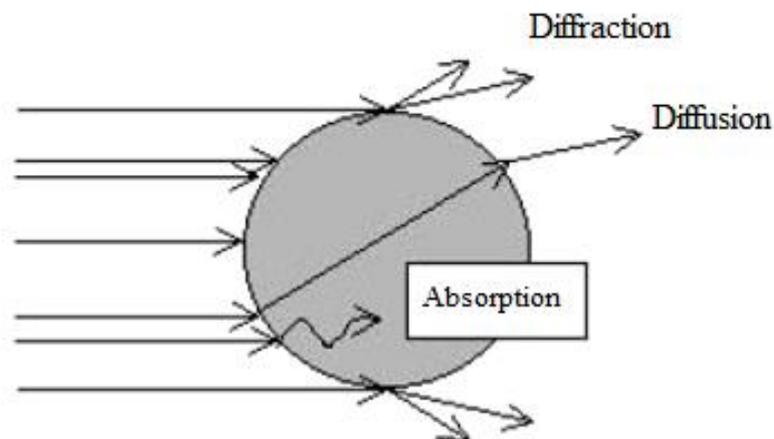


Figure 2.9 : Diffraction et diffusion de la lumière par une particule.

### 2.5 Description des nanoparticules

Une fois la taille moyenne des nanoparticules déterminée, il est possible d'en déduire :

- le nombre  $N_{Au}$  d'atomes d'or par nanoparticules.
- le nombre  $N_s$  d'atomes d'or surfacique par nanoparticules.
- le nombre  $N_{max}$  de sites réellement accessibles.
- le pourcentage  $\%_{max}$  de sites accessibles par rapport au nombre total d'atomes d'or.

La nanoparticule d'or (Au) est assimilée à une sphère de diamètre  $d = 2r$  dans laquelle les atomes d'or sont empilés selon le mode Cubique Faces Centrées [22]. La compacité  $c$  de cet empilement est  $c = 0,74$  ; le rayon de l'atome d'or est  $r_0 = 1,46 \text{ \AA}$ .

Le diamètre moyen de la nanoparticule étant déterminé, nous pouvons calculer le **nombre d'atomes d'or total**  $N_{Au}$  constituant cette sphère à partir de la compacité  $c$  :

$$c = \frac{N_{Au} \cdot 4/3 \cdot \pi \cdot r_0^3}{4/3 \cdot \pi \cdot (d/2)^3} = \frac{[ \text{Volume réellement occupé} ]}{[ \text{Volume total de la nanoparticule} ]}$$

Donc

$$N_{Au} = (c/8) \cdot (d/r_0)^3$$

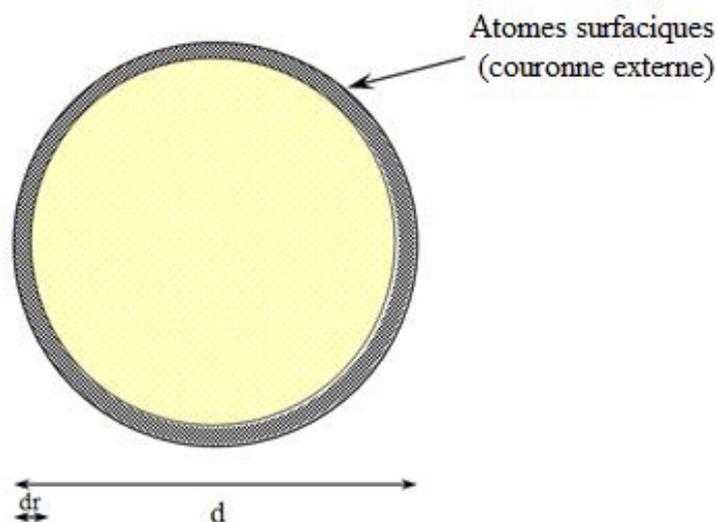
Le nombre d'atome surfacique  $N_s$  Situé dans la couronne externe de la nanoparticule est calculé comme suit :

La surface  $S$  d'une nanoparticule vaut en première approximation :

$$4S = dV/dr ; \text{ sachant que}$$

$$dV = (N_s \cdot 4/3 \cdot \pi \cdot r_0^3) / c = \text{Volume de la couronne externe}$$

$$dr = 2 \cdot r_0 = \text{Largeur de la couronne externe}$$



Par définition la surface  $S = \pi \cdot d^2 / 4$

Donc

$$N_s = 3/2 \cdot c \cdot (d/r_0)^2$$

Il faut aussi considérer que seulement 1/3 des atomes de surface n'est accessible [22]. On déduit donc facilement le nombre de sites réellement accessibles  $N_{\text{accés}}$  :

$$N_{\text{accés}} = 1/2 \cdot c \cdot (d/r_0)^2$$

En appliquant ces résultats aux deux types de nanoparticules que nous utilisons, nous obtenons les résultats suivants :

| Nanoparticules de faible diamètre [19]   | Nanoparticules de grand diamètre [18]    |
|--|--|
| $d_1 = 7.8 \text{ nm}$                   | $d_1 = 16.3 \text{ nm}$                  |
| $N_{\text{Au}} = 14104 \text{ atomes}$   | $N_{\text{Au}} = 128719 \text{ atomes}$  |
| $N_s = 3168 \text{ atomes}$              | $N_s = 13838 \text{ atomes}$             |
| $N_{\text{accés}} = 1056 \text{ atomes}$ | $N_{\text{accés}} = 4611 \text{ atomes}$ |

## **2.6 Conclusion**

Les techniques de caractérisation employées lors de cette étude, nous ont permis de vérifier que la méthode de synthèse employée donne de manière reproductible des nanoparticules d'or avec une faible dispersion en taille et une très bonne stabilité colloïdale.

La structure cristalline des nanoparticules a été caractérisée et est beaucoup moins bien définie que celle de son homologue microcristallin ce qui devrait avoir des conséquences sur ces propriétés électrochimiques.

La connaissance de l'état de surface a été fondamentale afin de mieux pouvoir appréhender la modification de surface.

---

*Chapitre 3*  
*Résultats et discussion*

---

## Chapitre III

### Résultats et discussion

---

#### 3.1 Elaboration de nanoparticules d'or stables.

##### 3.1.1 Introduction

L'élaboration des nanoparticules d'or peut être réalisée par un large panel de méthodes qu'elles soient chimiques ou physiques. Nous nous sommes pour cette partie concentrés sur les méthodes chimiques de synthèse. Toutes les approches pour préparer les colloïdes d'or stables impliquent la réduction d'un sel d'or en présence d'un stabilisant. Le principe général de la synthèse des nanoparticules d'or est la réduction d'un sel d'or de degré d'oxydation III dans un milieu aqueux ou biphasique en présence d'un stabilisateur. Une fois les ions d'or III réduits en  $\text{Au}^0$  sous l'action d'un réducteur chimique, les ions réduits vont avoir tendance à s'agréger pour former des nanoparticules. Si aucun ligand efficace n'est présent dans le milieu, alors cette agrégation continue jusqu'à précipitation d'or métallique. Le contrôle de l'agrégation peut être effectué grâce à plusieurs paramètres : la quantité et les propriétés des agents réducteurs et stabilisants ainsi que la vitesse d'agitation, la concentration ou encore la rapidité d'addition de réducteur. Principalement, la cinétique de réduction dépend de la nature du réducteur ainsi que de sa concentration mais aussi de la nature et de la quantité de ligand stabilisant les nanoparticules en croissance.

Deux méthodes sont apparues clairement comme les plus intéressantes et les plus répandues, il s'agit de la méthode  $\text{NaBH}_4$  (Brust) et la méthode citrate. Ces deux méthodes menant à des nanoparticules aux caractéristiques différentes, il nous a donc fallu choisir en fonction des applications visées. Nous développerons donc ces deux méthodes et expliciteront les raisons de notre choix.

##### 3.1.2 Synthèse par la voie $\text{NaBH}_4$

La méthode de Turkevich permet d'obtenir des colloïdes en milieux aqueux. Brust a développé une méthode pour synthétiser une solution colloïdale de nanoparticules d'or non pas en milieux aqueux mais en milieux organique. La méthode consiste à faire réagir de l'acide chlorhydrique en solution aqueuse avec une solution de bromure de tetraoctylammonium (TOAB) dans du toluène. Après une agitation d'environ 10 minutes, il faut ajouter le réducteur fort  $\text{NaBH}_4$ , la solution devient alors rouge

foncée. Ce changement de couleur brusque lors de l'ajout de réducteur est une indication de la réduction très brutale et de la formation des nanoparticules. Le TOAB sert d'agent stabilisant et de catalyseur entre les deux phases lors de la réduction. Après 24 heures d'agitation, il faut séparer les deux phases et laver la phase organique, une première fois avec de l'acide sulfurique dilué puis plusieurs fois avec de l'eau distillée. Le TOAB n'étant pas un agent stabilisant fort, les particules ont tendance à s'agréger assez rapidement (environs deux semaines après la synthèse). Cependant, il est possible de stabiliser une telle solution en greffant par liaison covalente de longues chaînes alkyles par l'intermédiaire de groupement thiol à la surface des nanoparticules d'or.

La littérature présente un grand nombre de synthèses dérivées de celle de Brust [130-136]. Par cette méthode, il est possible de synthétiser en une étape des nanoparticules d'or greffées par un type de dérivé thiolé.

Le dérivé thiolé joue alors un double rôle :

- il assure une bonne homogénéité de taille des nanoparticules en jouant thermodynamiquement sur la croissance des particules [137] ;
- il assure la dispersion du sol en jouant le rôle d'espaceur entre les nanoparticules métalliques, empêchant ainsi les risques de frittage.

Le dérivé thiolé permet donc d'assurer la monodispersion des sols. Les nanoparticules formées auront alors les caractéristiques suivantes :

- elles seront totalement recouvertes par un unique dérivé thiolé ; leur diamètre sera faible (quelques nanomètres) et imposé par le choix du thiol [138, 139].
- leur dispersion dans un solvant donné dépendra de la nature des thiols adsorbés.
- elles sont isolables sous forme de poudre après élimination du solvant.

Mais l'inconvénient majeur de cette méthode est que la synthèse s'effectue en milieu organique (méthanol).

### **3.1.3 Synthèse par la voie citrate**

Une méthode couramment utilisée et la plus souvent citée dans la littérature pour synthétiser une solution colloïdale de nanoparticules d'or en milieu aqueux est la méthode de Turkevich. Elle consiste à introduire dans un ballon de 850 ml d'eau distillée et bouillante et d'y ajouter une solution de 100 ml d'acide chlorhydrique HCl contenant 50 mg d'un complexe d'or  $\text{HAuCl}_4$ . Il faut ensuite chauffer jusqu'à ébullition. Une fois celle-ci atteinte, la réduction se fera grâce à l'ajout de 50 ml d'une

solution de 1% de citrate de sodium, tout en remuant vigoureusement et en maintenant l'ébullition pendant au moins 30 minutes. Les ions de citrate en solution s'adsorbent à la surface des particules pour créer une couche chargée négativement. Ceci va introduire une répulsion électrostatique entre ces particules empêchant leur agrégation et donc permettre leur stabilisation. Cette méthode développée par Turkevich en 1951 est basée sur la réduction de l'or sous forme  $\text{HAuCl}_4$  ( $\text{Au}^{3+}$ ) en  $\text{Au}^0$  par le citrate de sodium [140]. On obtient alors des nanoparticules protégées à leur surface par les citrates qui empêchent l'agglomération. Cette stabilisation par les citrates est cependant fragile et ne permet pas le séchage et la redispersion.

Les nanoparticules obtenues par cette méthode sont qualifiées de nues, c'est-à-dire qu'elles ne possèdent pas de molécules thiolées à leur surface. Leur taille peut varier de 16 à 147 nm de diamètre d'après les travaux de Frens [141]. Ce qui est considéré comme un diamètre relativement important. Cette taille a pu être diminuée grâce aux travaux de Slot qui durant la synthèse a ajouté de l'acide tannique qui est une molécule à longue chaîne carbonée qui augmente donc les répulsions stériques entre particules et permet l'accès à des particules de plus petite taille [142].

### 3.1.4 Le choix de la méthode citrate

La réduction par le borohydrure de sodium mène donc à des nanoparticules autour de 5 nm de diamètre mais présente des désavantages comme la perte d'accessibilité des sites de greffage après la réduction du métal. La seconde méthode utilisant le citrate de sodium permet d'obtenir des particules de diamètre plus élevé (15 nm) [141], qui peut être diminué en présence d'acide tannique [142]. La reproduction de ces deux types de synthèses nous a permis d'obtenir des particules de taille contrôlée et dispersées dans les deux cas. Cependant, la voie citrate est plus adaptée au greffage de différents thiols en quantité ajustable sur la même particule. Avec la voie  $\text{NaBH}_4$ , la quantité de thiols en solution est généralement en large excès par rapport au nombre de ceux greffés [143], de telle sorte que le greffage dépend d'une réaction d'échange dynamique entre les thiols en excès en solution et les thiols greffés en surface. Dans ce cas, la quantité de molécules adsorbées peut varier très significativement de celle en solution [144, 145]. Le contrôle de la multifonctionnalisation de la nanoparticule par différents thiols devient alors très difficile.

Ce problème est moins probable pour la voie citrate, car la quantité de thiols généralement introduite est inférieure à celle qui peut potentiellement être adsorbée. C'est la raison pour laquelle, la méthode par la voie citrate a été choisie. Cette voie mène cependant à des solutions moins concentrées. Ceci ne présente aucun problème dans la mesure où les applications biologiques ne nécessitent que de faibles concentrations.

On peut par ailleurs remarquer que, par rapport à la voie  $\text{NaBH}_4$ , la voie citrate est bien moins répandue dans la littérature. Ce constat est certainement lié au fait qu'à de telles concentrations, la caractérisation de la liaison or/thiol est, par manque de sensibilité, difficilement réalisable par des méthodes classiques (spectroscopies IR, RMN). Des nanoparticules d'or « nues » ont donc été synthétisées suivant la méthode or/citrate et la méthode or/citrate/acide tannique afin d'obtenir des particules de taille inférieure.

Dans notre travail, nous nous sommes proposé de reproduire et de maîtriser la synthèse par la méthode citrate en modifiant quelques paramètres liés au mode opératoire. Cette réaction, bien que très répandue, reste complexe dans la mesure où de nombreux facteurs peuvent modifier de façon appréciable son déroulement. Ces facteurs sont par exemple : la concentration du sel d'or  $\text{HAuCl}_4$ , de citrate de sodium et la température de l'expérience.

### **3.2 Synthèse de nanoparticules par la voie citrate: protocole**

Toutes les solutions colloïdales d'or ont été préparées et conservées dans des fioles en verre soigneusement lavées. La synthèse est effectuée dans un ballon rond de 500 mL muni d'un condensateur, 115 mg (0,29mmol) de tetrachloroaurate (III) trihydrate sont dissous dans 200 mL d'eau ultra pure. Cette solution est chauffée jusqu'au reflux. Dans un autre flacon rond de 500 mL, 260 mg ( $8,84 \times 10^{-1}$ mmol) de citrate de sodium dihydraté sont dissous dans 10 mL de l'eau ultrapure et puis ajoutés au premier flacon. Le mélange est chauffé pendant 30 minutes avec une agitation vigoureuse, il est ensuite refroidi à la température ambiante. La coloration jaune de la solution vire vers le rouge indiquant la formation des nanoparticules d'or. La microscopie électronique à transmission à haute résolution (HTEM) des nanoparticules a montré un diamètre moyen de 16,2 nm avec un écart type de 2,1 nm.

### 3.2.1 Résultats

Les nanoparticules de métaux nobles ont la particularité d'absorber dans le domaine visible du spectre. Cette bande d'absorption dite " bande plasmon " (BP) permet d'identifier les caractéristiques des nanoparticules. En fonction de la largeur et de la position de cette bande, on peut déduire des informations sur l'homogénéité et la taille des nanoparticules [147].

La propriété intrinsèque la plus remarquable des nanoparticules d'or est la résonance plasmon de surface (en anglais SPR). Les nanoparticules d'or montrent une bande d'absorption forte autour de 520 nm qui provient de l'excitation des plasmons par la lumière incidente. La position de cette bande peut être affectée par des changements dans la constante diélectrique se produisant à proximité de la particule. Cette propriété a été exploitée pour des applications en biotechnologie. De plus, la distance interparticulaire est comparable ou plus petite qu'à leurs diamètres, ce qui se traduit tout d'abord sur les spectres UV-visibles par un affaissement et un déplacement de la bande d'absorption des nanoparticules vers les longueurs d'onde plus élevées (nanoparticules moins nombreuses et plus grosses) puis visuellement par l'apparition de grosses particules en suspension.

Dans le travail mené par **Yan Liu et col**, [122] les spectres d'absorption UV-vis de GNPs en solution colloïdale (courbe a) et celles de GNPs couplées aux Micelles de caséine CMs (courbe b) sont illustrés en figure 3.1. Le pic de résonance plasmon de surface de GNPs d'or intrinsèque est centré à 520 nm comme prévue. Ceci indique que les colloïdes d'or ne sont pas agrégés mais bien dispersés sous forme de particules individuelles.

#### **Spectroscopie d'absorption UV-visible**

Des spectres d'absorption UV-visibles sont enregistrés avec un spectrophotomètre de Shimadzu UV-2550 dans le domaine de 400 à 900 nm en maintenant la concentration d'or constante dans le soluté.

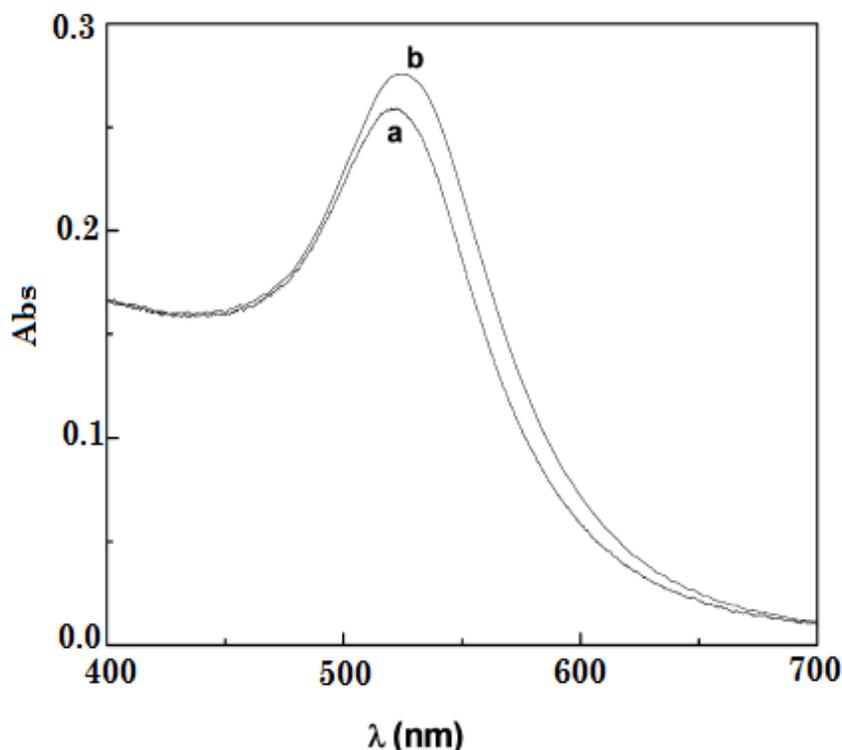


Figure 3.1 : Spectre d'absorption UV-vis de GNPs (0,05 mM) en l'absence (courbe a) et en présence de micelles de caséine (5.0 mg/mL) (courbe b) [122].

Comparé avec l'absorbance de GNPs intrinsèques, le pic de l'absorption maximal est déplacé de 520 à 524 nm en présence de la caséine, ce qui indique la formation de bioconjugués. Le déplacement vers les longueurs d'onde plus élevées de la bande plasmon d'absorption (la position d'une bande d'absorption dans le spectre rouge) est produit par une perturbation dans la constante diélectrique autour de GNPs due à leur adsorption sur CMs. Ces dernières sont des particules mesurant entre 0,001 et 0,3 micron, formées d'un agrégat de molécules semblables, et donnant un système colloïdal.

On n'observe aucun élargissement significatif du spectre après l'adsorption, ce qui indique que la distance interparticulaire de GNPs est plus grande que leurs diamètres, et les GNPs ne subissent pas d'agrégation dans de plus grandes nanoparticules après l'adsorption de CMs. Les solutions de CM-GNP sont extrêmement stables dans le temps et ne montrent aucune variation détectable dans le spectre UV-vis après stockage durant un mois [122].

La microscopie électronique à transmission (MET) est utilisée pour visualiser directement la taille et l'arrangement des GNPs en présence et en absence de CMs. Les GNPs sont quasiment de forme sphérique et séparées les unes des autres. Par ailleurs, Les nanoparticules d'or ont une distribution de taille étroite et montrent un diamètre moyen assimilé en absence et en présence de CMs respectivement de 13,61 et de 13,65 nm [122].

Selon **Xi-Liang Luo et col** [111], les nanoparticules d'or montrent une bande d'absorption plasmon de surface distincte avec l'absorbance maximale près de 524 nm. Et une fois mélangé au chitosan et de nouveau au GOD (glucose oxydase), il n'y a presque aucun changement dans l'absorbance maximale (respectivement 525 et 526 nm), Bien qu'il ait une faible absorbance près de 630 nm (en présence de GNPs, chitosan et GOD), ce qui peut provenir de l'agrégation légère de GNPs. Le résultat prouve que GNPs sont uniformément dispersées dans les mélanges et qu'aucune agrégation des nanoparticules d'or ne s'est produite. Il s'est avéré que les deux mélanges contenant des GNPs peuvent être stockés pendant plus de 1 mois sans agrégation évidente.

**Suxia Zhang et col** [124] ont obtenu une bande plasmon de surface forte à 519 nm. L'analyse de MET a indiqué la dimension particulaire moyenne de 11 nm avec une distribution de dimension particulaire très étroite.

Selon **Gyoung Hwa Jeong et col** [113], Les GNPs montrent une absorption de résonance plasmon de surface (SPR) forte, dépendante de la taille et de la forme des particules. Pour les nanoparticules sphériques, la bande de SPR d'absorption maximale se situe entre 520 et 530 nm.

Dans cette étude, nous avons effectué une caractérisation de la solution colloïdale de nanoparticules d'or utilisant la spectroscopie UV-Vis. La solution contenant  $\text{HAuCl}_4$  initialement jaune vire en quelques secondes au bleu noir puis au rouge violet, témoignant d'une cinétique très rapide (à moins de 2 ou 3 secondes) après l'addition du soluté de citrate. Cette observation indique que les nanoparticules d'or peuvent être obtenues rapidement.

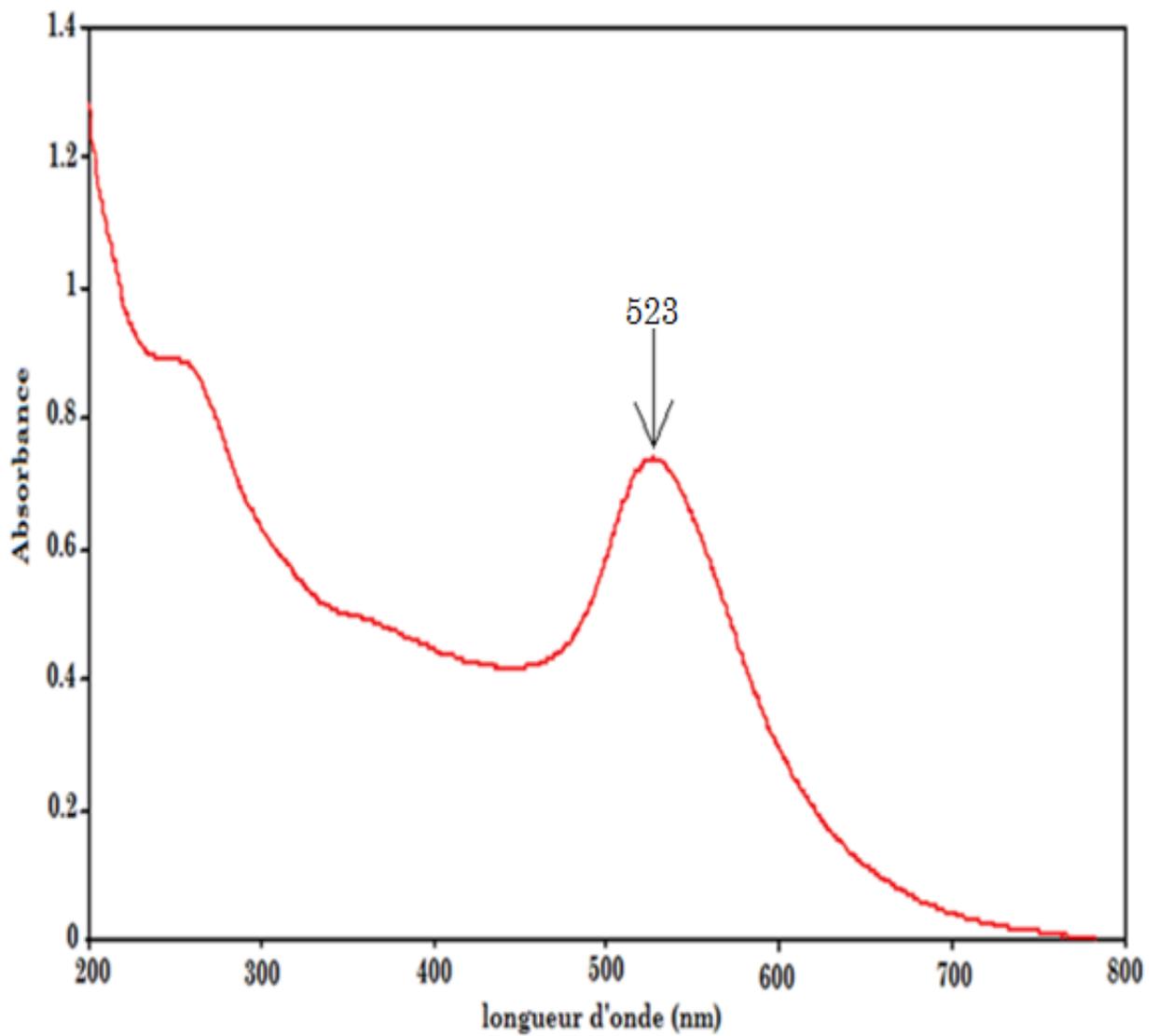


Figure 3.2 : spectre UV-visible de la solution colloïdale de nanoparticules d'or.

Le spectre UV-visible de la solution colloïdale d'or obtenu présente une bande d'absorption maximale de 523 nm.

Une étude faite par **Kelly L et col** [148] montre que la longueur d'onde d'absorption maximale dépend la taille des nanoparticules colloïdales d'or en milieux aqueux.

Tableau 3.1 [148] : Absorption maximale (nm) de solution colloïdale d'or en fonction de la taille des nanoparticules.

| Diamètre de nanoparticule d'or (nm) | Longueur d'onde ( $\lambda_{max}$ ) |
|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 9                                   | 519                                 |
| 20                                  | 523                                 |
| 30                                  | 525                                 |
| 40                                  | 526                                 |
| 52                                  | 528                                 |
| 59                                  | 535                                 |
| 79                                  | 550                                 |
| 100                                 | 567                                 |

Tableau 3.2 : Absorption maximale de solution colloïdale d'or sans acide tannique en fonction de la taille des nanoparticules obtenues par granulométrie laser.

| Solution colloïdale d'or     | Diamètre par Analyse granulométrie | $\lambda_{max}$ expérimentale |
|------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|
| Synthèse sans acide tannique | 16.4                               | 523                           |

En considérant le résultat obtenu et celui donné par Kelly L., le diamètre des nanoparticules devrait être de 20 nm correspondant à la longueur d'onde d'absorption maximale de 523 nm. La valeur moyenne obtenue par granulométrie laser est de 16.4 nm. Cette valeur n'est pas très différente de celle donnée dans la littérature.

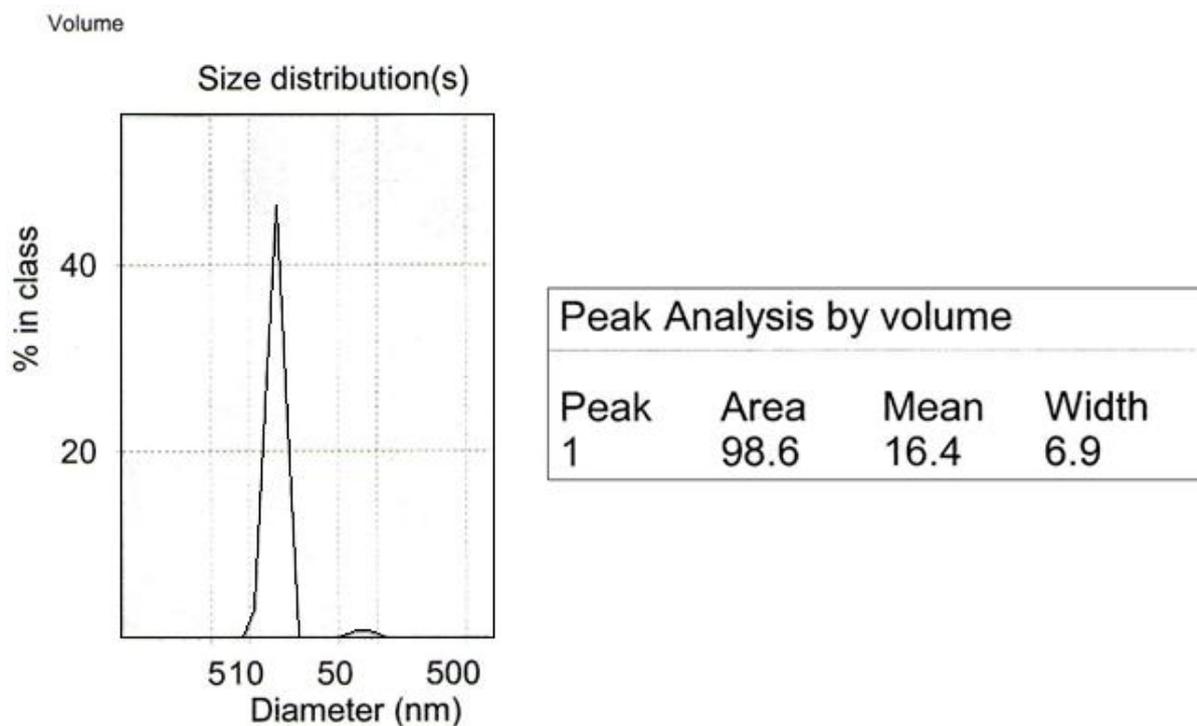


Figure 3.3 : Granulométrie des nanoparticules de taille moyenne de 16,4 nm.

### 3.3 Synthèse de nanoparticules d'or par la voie citrate/acide tannique

En se basant sur les travaux de J.W.Slot (23), le diamètre des nanoparticules peut être réduit en utilisant l'acide tannique. Slot a montré que le de diamètre final de la particule est inversement proportionnel à la quantité d'acide tannique utilisée. Le réducteur rapide (acide tannique) permet d'obtenir un grand nombre de noyaux, consomme donc beaucoup d' $\text{HAuCl}_4$  et limite de ce fait la quantité disponible pour la croissance des nanoparticules. À cet effet, nous avons réalisé une série synthèses dans lesquelles la concentration d'acide tannique varie, le dispositif expérimental et le protocole restant identique.

#### Elaboration de nanoparticules en présence d'acide tannique

Dans un flacon rond de 500 mL muni d'un condensateur, 10 mg ( $2,54 \times 10^{-5}$  mol) de tetrachloroaurate (III) trihydrate sont dissous dans 80 mL de l'eau ultrapure. Dans un autre ballon, 40 mg ( $1,36 \times 10^{-4}$  mol) de citrate de sodium dihydraté et 10 mg d'acide tannique ( $5,92 \times 10^{-6}$  mol) sont dissous dans 20 mL d'eau ultrapure. Ces deux solutions sont chauffées à 60 °C ensuite mélangées.

Le chauffage est maintenu pendant 1 h à 60 °C avec une agitation vigoureuse, ensuite porté à reflux pendant 10 minutes avant d'être refroidi à la température ambiante. La couleur jaune de la solution vire vers le rouge indiquant la formation des nanoparticules d'or d'une taille de 7,8 nm avec un écart type de 1,3 nm.

La distribution des tailles est déterminée par P.C.S. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 3.3. Ces résultats confirment ceux donnés par Slot.

Tableau 3.3 : Evolution de la taille en fonction du nombre de moles d'acide tannique ajouté

|  |                      |                      |                      |                      |
|--|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| <b>Nombre de moles d'acide tannique ajouté</b> | 2,9 10 <sup>-7</sup> | 5,9 10 <sup>-7</sup> | 5,9 10 <sup>-6</sup> | 4,1 10 <sup>-5</sup> |
| <b>Taille (nm)</b>                             | 26,7                 | 20,9                 | 7,8                  | 5,8                  |

Nous avons réalisé 4 expériences dans lesquelles seule la quantité d'acide tannique ajoutée a été modifiée, le dispositif expérimental et le protocole restant identique.

Dans la première 0,05 mL d'une solution de concentration 0,1 g.L<sup>-1</sup> en acide tannique a été ajouté, 0,1 mL dans la 2<sup>ème</sup>, 1 mL dans la 3<sup>ème</sup> et 7 mL dans la dernière.

L'analyse granulométrique de la solution obtenue en fonction du volume de solution d'acide tannique ajouté nous donne un pic monodisperse de tailles moyennes différentes en volume.

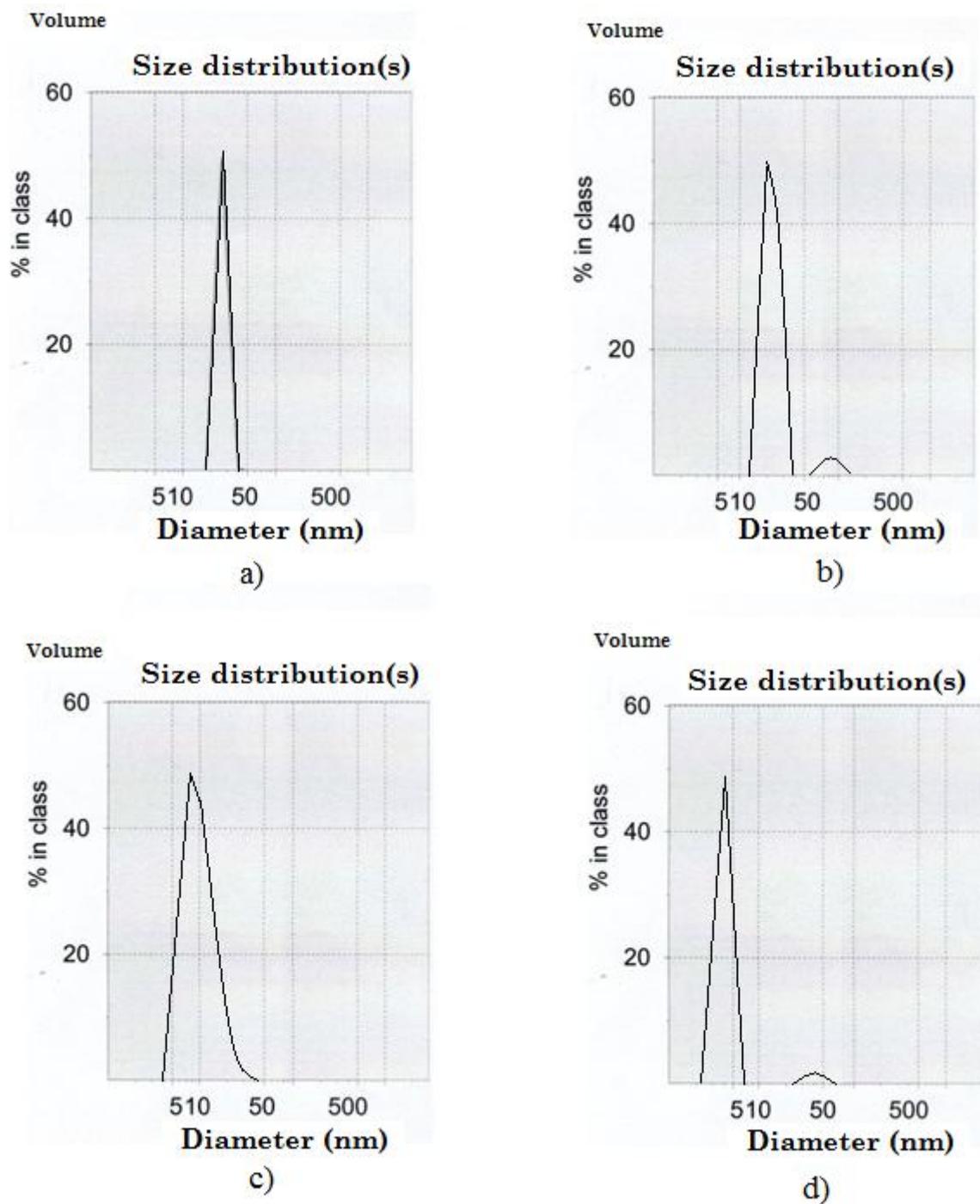


Figure 3.4 : Analyse granulométrique de la solution colloïdale des nanoparticules de taille moyenne en volume : a) 26,6nm ; b) 21,1nm ; c) 7,8nm et d) 4,2 nm.

Avec un nombre de moles d'acide tannique ajouté de  $5,9 \cdot 10^{-6}$  moles, nous obtenons comme la montre les micrographies MET (Figure 3.5) des nanoparticules de taille de 7,8 nm avec un écart type de 1,3 nm.

### Description de la taille des nanoparticules de 7.8 nm de diamètre

Chacune de ces nanoparticules se compose de 12000 atomes d'or, 2540 atomes extérieurs d'or et puis contient 850 sites surfaciques efficacement accessibles pour des thiols. 20% de ces sites c'est-à-dire 170, seront occupés par des ligands et constituent des sites de greffage ultérieurs.

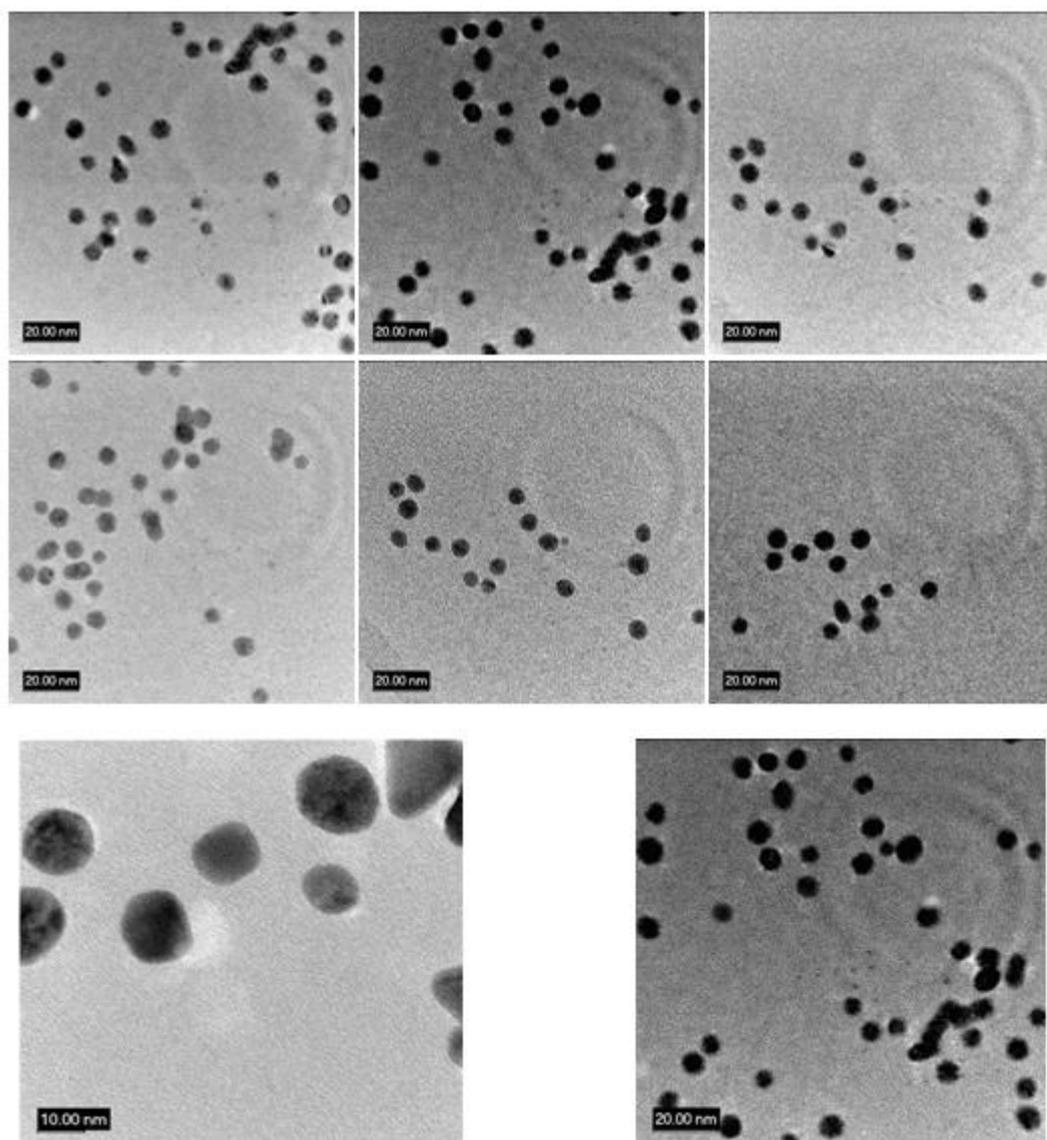


Figure 3.5 : Micrographies MET de solution de nanoparticules avec  $5,9 \cdot 10^{-6}$  moles d'acide tannique.

### 3.3.1 Résultats

L'analyse granulométrique de la solution obtenue nous donne un pic monodisperse dont la taille moyenne en nombre est de 7,8 nm (figure 3.6).

Tableau 3.4 : Absorption maximale de solution colloïdale d'or avec acide tannique en fonction de la taille des nanoparticules obtenues par granulométrie laser

| Solution colloïdale d'or     | Diamètre par Analyse granulométrique | $\lambda_{max}$ expérimentale |
|------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|
| Synthèse avec acide tannique | 7.8                                  | 520                           |

De plus le changement de couleur que nous avons vu également dans la synthèse précédente (jaune transparent à rouge) est caractéristique de la réduction des ions  $Au^{3+}$  en  $Au^0$  et de la formation de nanoparticules d'or de petite taille.

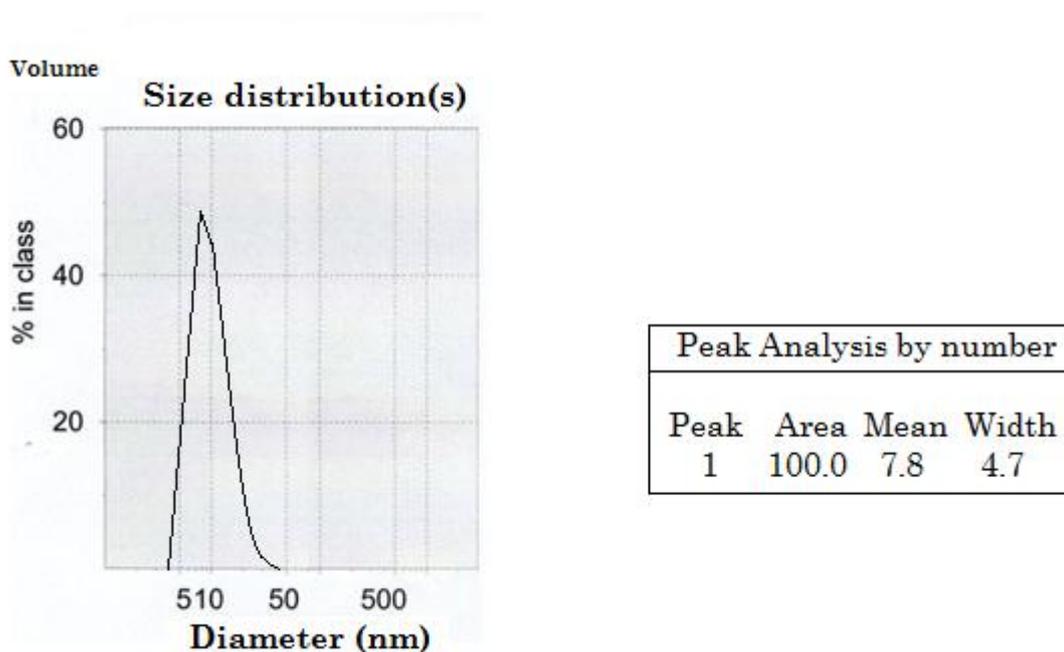


Figure 3.6 : Caractérisation par granulométrie laser de solution colloïdale obtenue en présence d'acide tannique.

### 3.3.2 Discussion

Dans la synthèse de nanoparticule d'or en présence d'acide tannique, ce dernier a un effet double :

- la taille des nanoparticules obtenues diminue de 15 nm à 3 nm lorsque la concentration d'acide tannique dans le mélange réactionnel augmente de 0,01 à 5 mL.
- le temps de la réaction de formation des particules se traduisant par un changement de coloration vers le rouge augmente lorsque la concentration de l'acide tannique diminue.

Dans une synthèse Au-citrate effectuée selon le protocole décrit précédemment, 0,1 mL d'une solution à 1 % en acide tannique est utilisé. L'évolution de la taille des nanoparticules formées est suivie par deux méthodes ; la granulométrie laser et la spectrophotométrie UV-visible.

### 3.3.3 Etude cinétique de la croissance des particules suivie par spectrophotométrie UV-visible.

Les spectres UV-visible de la Figure 3.7 ont été obtenus par analyse de prélèvements réguliers au cours de la synthèse de nanoparticules d'or nues.

Le spectre à  $t = 0$  correspond au témoin. En effet, l'ajout de la solution citrate/acide tannique n'a pas encore eu lieu, donc la réaction n'a pas débuté. On remarque qu'il n'y a pas du tout d'absorption entre 450 et 800 nm.

Dès lors que tous les réactifs sont mis en contact, il y a apparition d'une absorption vers 550 nm. Son intensité augmente au cours de la réaction en même temps que diminue celle vers 230 nm. On peut penser que la concentration en ions  $\text{Au}^{3+}$  (pic vers 230 nm) baisse au profit de la formation des nanoparticules constituées d'atomes d'or au degré d'oxydation 0 (absorption vers 550 nm). Il y a donc bien eu réduction.

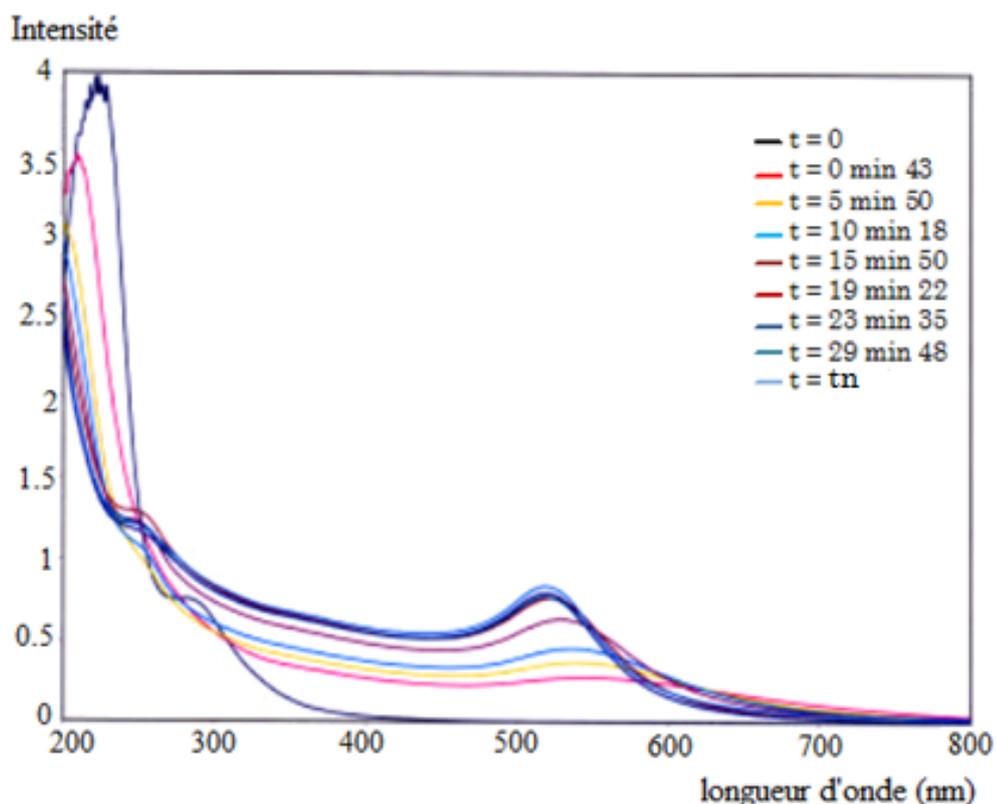


Figure 3.7 : étude cinétique de la croissance des particules par la méthode utilisant le mélange citrate de sodium/acide tannique (suivie par spectrophotométrie UV-visible).

Cette augmentation est très rapide au début de l'expérience puis ralentit jusqu'à atteindre un palier au bout de 20 minutes (voir Tableau 3.5). Cette remarque s'ajoute à l'observation de changement de couleur rapide au cours de la synthèse et confirme l'hypothèse d'une cinétique de réaction très rapide.

Tableau 3.5 : évolution de l'absorbance au cours du temps

|   |        |        |        |        |        |        |       |        |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|
| Temps (minutes)                             | 0.72   | 5.83   | 10.3   | 15.17  | 19.37  | 23.58  | 29.8  | 120    |
| Absorbance au maximum de la longueur d'onde | 0.2752 | 0.3664 | 0.4527 | 0.6314 | 0.7626 | 0.7706 | 0.793 | 0.8338 |

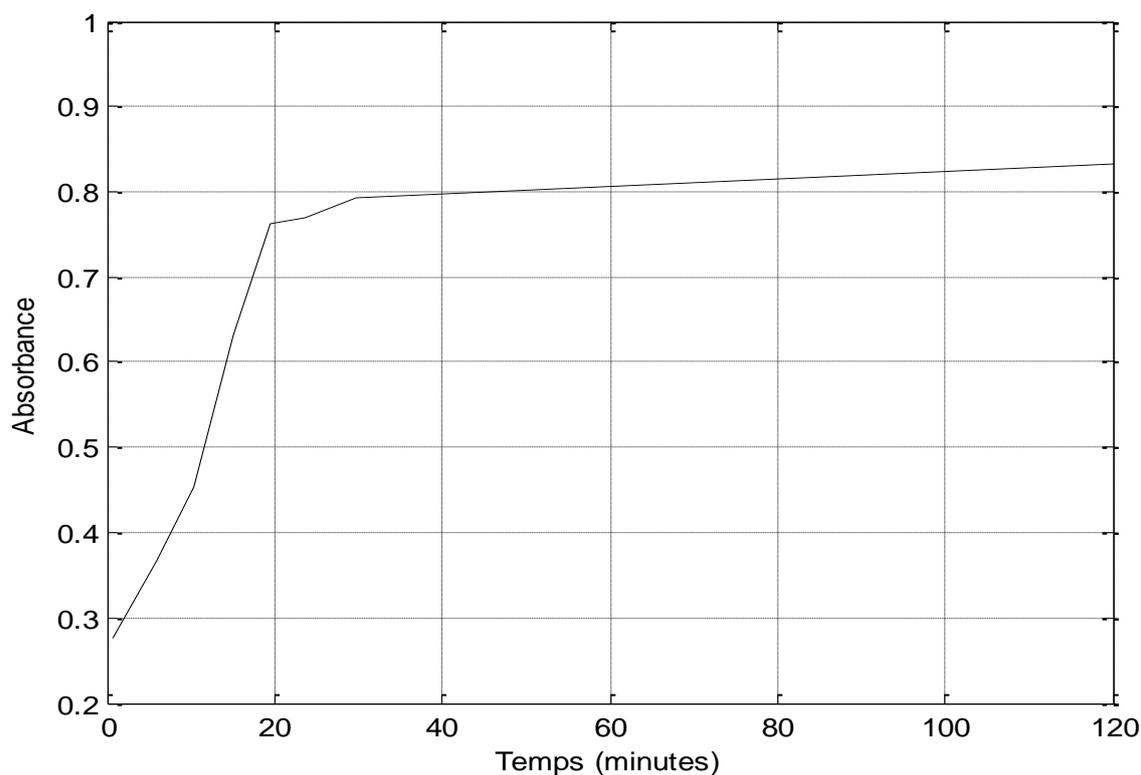


Figure 3.8 : graphique de l'absorbance de solution colloïdale d'or au cours du temps.

On note un décalage de la longueur d'onde maximale vers les longueurs d'ondes plus faibles au cours du temps (voir Tableau 3.6). Cette longueur d'onde maximale passe de 549 nm à 520 nm environ en 120 minutes, exactement le même temps qu'il a fallu à l'absorbance pour atteindre son palier. Puis cette valeur reste constante jusqu'à la fin de l'expérience.

Elle correspond aux valeurs trouvées par K. Grabar [146], qui représente la longueur d'onde ou l'absorption des nanoparticules synthétisées par la méthode utilisant le citrate comme réducteur est maximale.

Au début de l'expérience, tout l'or est sous forme d'ions  $\text{Au}^{3+}$ . La réduction de ces ions en  $\text{Au}^0$  permet la formation de germes de nanoparticules. La concentration en ion  $\text{Au}^{3+}$  diminue très fortement (diminution très rapide de l'intensité du pic vers 230 nm en UV). Ensuite les particules grossissent. Plus la taille augmente, moins il y a d'ions en solution donc plus la vitesse de croissance diminue jusqu'à atteindre le palier ou tout a été réduit en  $\text{Au}^0$ .

Tableau 3.6 : évolution de la longueur d'onde maximale au cours du temps

|                              |      |       |       |       |       |       |      |     |
|------------------------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-----|
| Temps (minutes)              | 0.72 | 5.83  | 10.3  | 15.17 | 19.37 | 23.58 | 29.8 | 120 |
| Longueur d'onde maximum (nm) | 549  | 542.5 | 537.5 | 529.5 | 522   | 518.5 | 519  | 519 |

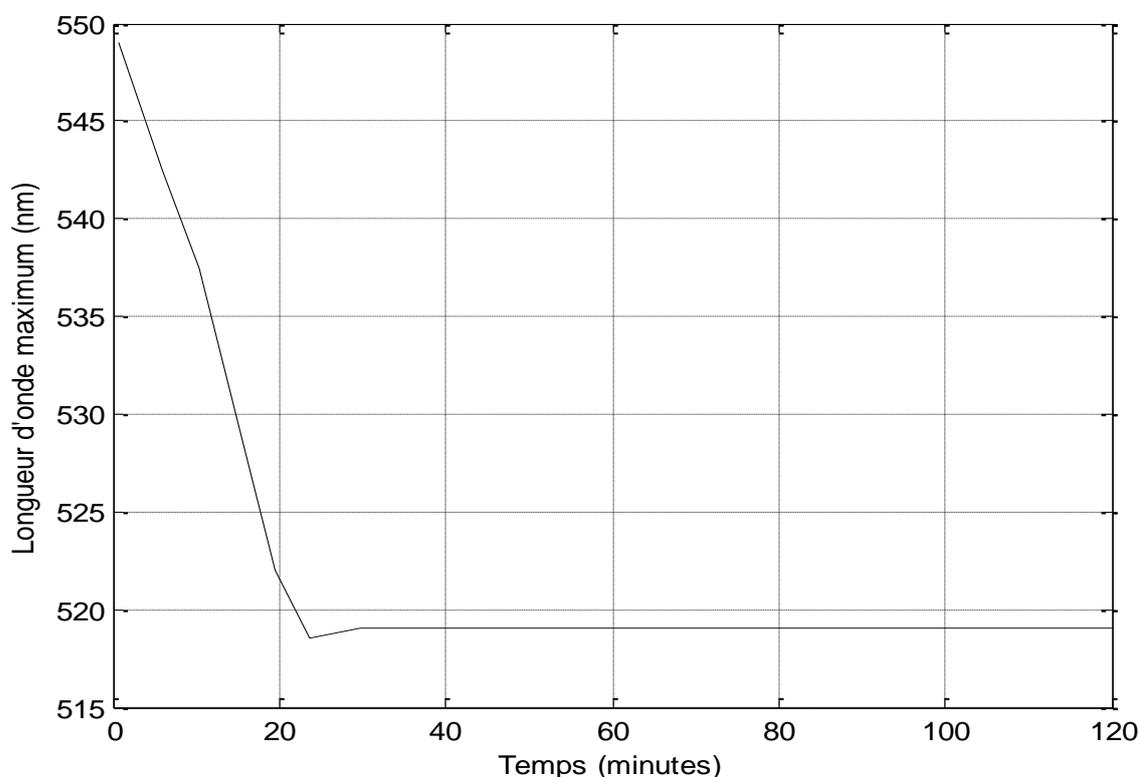


Figure 3.9 : graphique de la longueur d'onde de solution colloïdale d'or au cours du temps.

### Avantages

L'avantage de cette nouvelle méthode par rapport à la synthèse précédente est l'obtention de nanoparticules de tailles variables.

**Bilan** : plus on ajoute d'acide tannique plus la taille des nanoparticules diminue. L'obtention de nanoparticules de tailles inférieures à celles obtenues par la première méthode (7.8 nm contre 16.3 nm) permet d'augmenter le pourcentage de sites accessibles par rapport au nombre total d'atomes d'or, on passe de 3,9 à 7,3 %. En effet, plus la particule est petite, plus le rapport surface sur le volume est grand. Ce deuxième avantage permet de compenser la faible concentration en atomes d'or introduit au départ dans la solution.

Les résultats obtenus par granulométrie laser sont en accord avec ceux donnés par Aurora Mocanu et col, [121]. L'ajout des quantités d'acide tannique permet de réduire la taille des GNPs de 14,2 à 6,9 nm. En effet, Les spectres d'absorption visibles des solutions colloïdales aqueuses d'or présentent une bande d'absorption bien définie avec un maximum à la longueur d'onde  $\lambda_{\max} = 527-528$  nm (échantillon 1) et respectivement 521-522 nm (échantillon 2). Ces valeurs sont caractéristiques d'absorbance plasmon de nanoparticules d'or. La valeur plus petite pour le maximum d'absorption de l'échantillon 2 suggère qu'il devrait contenir des particules de plus petite taille.

La taille des particules colloïdales d'or a été mesurée par TEM. Deux images représentatives de TEM pour les deux échantillons de ces particules d'or sont données en figure 3.10. Les particules montrent la plupart du temps la forme sphérique ou ellipsoïde.

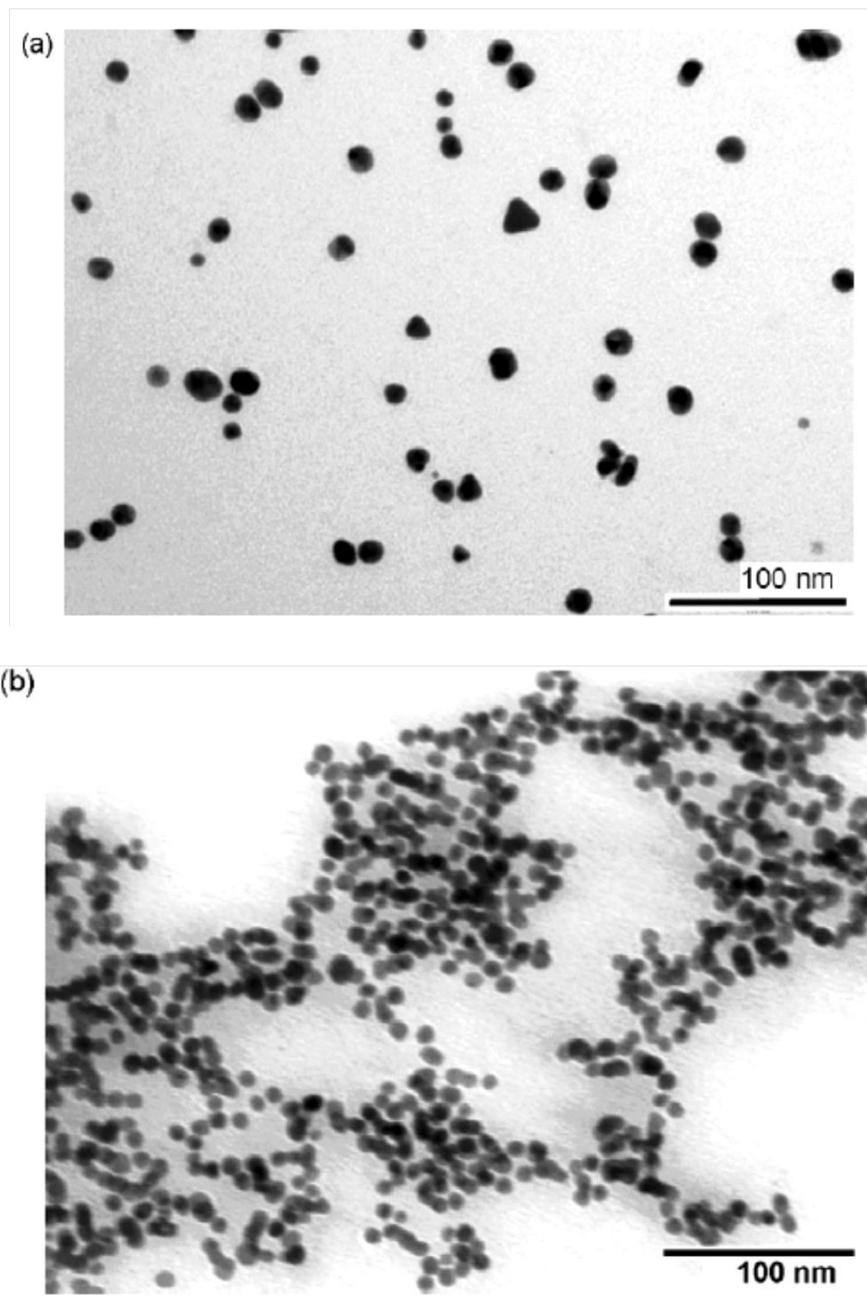


Figure 3.10 : Images de MET de nanoparticules d'or : Echantillon 1 (sans acide tannique) (a) et Echantillon 2 (b) (avec acide tannique) [121].

Il est évident que dans l'échantillon 2 les particules sont plus petites et la densité de particules est plus élevée. À partir des tailles d'un grand nombre de particules mesurées sur les images de TEM, les caractéristiques suivantes des échantillons colloïdaux d'or sont calculées et données dans le tableau 3.7.

Tableau 3.7 : Caractéristiques des nanoparticules d'or et des dispersions colloïdales d'or pour l'échantillon 1 et l'échantillon 2 [121].

| Caractéristiques  | Echantillon 1<br>(sans acide tannique) | Echantillon 2<br>(avec acide tannique) |
|---|--|--|
| Taille moyenne (diamètre, nm)                               | 14.2                                   | 6.9                                    |
| Écart type (nm)   | 2.6                                    | 1.3                                    |
| Valeurs extrêmes des tailles (nm)                           | 8.5–24                                 | 3.2–10.6                               |
| La masse moyenne d'une particule (considérée sphérique) (g) | $2.9 \times 10^{-17}$                  | $3.3 \times 10^{-18}$                  |
| Nombre d'atomes d'or dans une particule                     | $8.8 \times 10^4$                      | $10^4$                                 |
| Nombre de particules par $\text{cm}^3$ de la solution       | $8.6 \times 10^{11}$                   | $2.8 \times 10^{13}$                   |

Les écarts de la distribution normale sont assez importants pour les deux échantillons, c.-à-d. l'échantillon 1 et l'échantillon 2, qui est plausible pour de telles dispersions complexes.

Il doit être noté que dans la préparation de l'échantillon 2, l'acide tannique est ajouté juste dans le but d'obtenir de plus petites nanoparticules d'or. Avec l'augmentation des quantités d'acide tannique, la taille moyenne des particules diminue. L'acide tannique est lui-même un agent réducteur et augmente le taux de nucléation des nanoparticules d'or, alors que le carbonate de potassium est ajouté afin de neutraliser l'acide tannique.

Les deux solutions colloïdales se sont avérées en tant que très stables dans le temps sans des modifications observables dans le spectre d'UV-vis après préparation. Ceci indique la stabilisation électrostatique via des anions de citrate adsorbés à la surface de nanoparticule. Les nanoparticules d'or sont négativement chargées. Le diamètre hydrodynamique des nanoparticules d'or a une valeur moyenne inférieure à 10 nm, avec des maximums de 7 à 8 nm pour la distribution de taille. La valeur moyenne pour le potentiel zêta est  $\xi = -40.3$  mv.

### 3.4 Conclusion

Ces méthodes utilisées permettent toutes de synthétiser des nanoparticules d'or en solution. Les nanoparticules ainsi formées sont stabilisées par des composés comme les ions citrate dans la méthode de Turkevich et le bromure de tetraoctylammonium (TOAB) pour la méthode de Brust. On peut désigner ces agents comme des éléments « neutres » car ils ne jouent aucun autre rôle que celui de stabilisant. Ces méthodes de synthèse sont donc intéressantes quand il s'agit d'étudier les caractéristiques des nanoparticules d'or seules.

Cependant, il s'avère très important de fixer des molécules spécifiques à la surface des nanoparticules pour certaines applications comme par exemple la destruction de cellules cancéreuses [149]. Ces molécules spécifiques à la reconnaissance de telles cellules vont permettre de fonctionnaliser les nanoparticules d'or tout en les stabilisant. En venant fixer à leur surface une molécule de ce type, il est alors possible d'acheminer de manière ciblée les nanoparticules d'or dans le corps d'un être vivant. Une fois les nanoparticules fixées à la surface des cellules malades, l'irradiation par la lumière de leur bande plasmon peut conduire à la destruction des cellules cancéreuses sans endommager les cellules saines avoisinantes.

Il existe beaucoup d'autres champs d'application où il est très intéressant de fixer des molécules avec des fonctions bien particulières à la surface de nanoparticules et d'étudier leur interaction (sondes pour l'imagerie, marquage de cellules vivantes...). On comprend alors pourquoi de nombreux groupes de recherche s'intéressent à la fonctionnalisation des nanoparticules d'or, que ce soit pour des raisons purement théoriques [150-155] ou d'applications plus concrètes [156-160].

Nous avons montré dans ce chapitre d'une part le lien qui existe entre les effets de taille et de forme des nanoparticules avec la bande plasmon. Pour les petites tailles jusqu'à 2 nm le maximum de la bande plasmon se déplace vers le bleu du spectre alors que pour les grandes tailles il se déplace vers le rouge du spectre. La forme influence la largeur et le profil de la bande plasmon : plus les formes des nanoparticules seront dispersées, plus on aura de résonances variées et plus la bande plasmon sera large.

Ce chapitre nous a permis d'autre part de mettre en évidence les propriétés optiques d'un système de nanoparticules de rayon  $R$  dans une matrice transparente dans l'approximation quasi-statique (ou dipolaire) tel que  $R \ll \lambda$ . Pour une pulsation du champ incident égale à la pulsation de la résonance du plasmon de surface  $\Omega_{PS}$ , il y a une forte augmentation du champ électrique à l'intérieur de la nanoparticule métallique ainsi que de l'absorption. De plus la section efficace d'extinction des nanoparticules métalliques est largement dominée par l'absorption, la diffusion quant à elle tend vers 0 dans le cas où  $R \ll \lambda$ .

### **Perspectives**

D'autres analyses complémentaires sont à effectuer. L'utilisation de nouvelles techniques d'analyse comme la technique de diffusion Raman exalté de surface (SERS) ainsi que les techniques de purification pourraient permettre de mieux caractériser ces nanoparticules. La détection et la destruction des cellules cancéreuses n'est pas la seule application. En effet, le greffage de nucléotide associé à différents fluorescents pourrait également permettre le décodage de l'ADN.

Enfin le développement des nanoparticules hybrides pour la réalisation de matériaux dendrimères mixtes ou polymères composites peut permettre des applications plus physiques notamment en optique non linéaire.

---

*Conclusion  
et perspectives*

---



## Conclusion et perspectives

---

---

### - Cellules photovoltaïques de 3<sup>ème</sup> génération

La première génération de cellules photovoltaïques, basée sur le silicium massif, est la plus mature et prédomine donc le marché industriel. Cependant, sa limite majeure est le coût par Watt produit, qui a deux origines majeures : le prix du matériau et le rendement théorique maximal d'environ 29%. Une première approche est de développer des technologies sur substrats minces afin de minimiser les coûts liés au matériau. Cette voie de recherche, appelée 2<sup>ème</sup> génération, se concentre donc sur le développement de couches minces de silicium, sur le silicium amorphe ainsi que sur d'autres types de matériaux (CdTe, CuInSe<sub>2</sub>, ...). Une autre alternative prometteuse est le développement de cellules photovoltaïques à haut rendement. Pour des coûts de production similaires, l'augmentation du rendement a en effet un impact significatif sur la rentabilité finale du module photovoltaïque. Dans ce cas, un des principaux facteurs militants à prendre en compte est la perte d'énergie par les porteurs chauds, c'est-à-dire les charges photogénérées par les photons de hautes énergies. L'énergie absorbée en excès (au-dessus de la bande interdite du semiconducteur) est perdue sous forme de chaleur par émission de phonons [161].

Dans le but de réduire ces pertes en particulier, et atteindre de meilleurs rendements de conversion en général, de nombreux concepts ont été proposés. Les plus remarquables furent regroupés par M.A. Green. Parmi ceux-ci, nous pouvons citer la cellule tandem : composée d'une succession de matériaux semiconducteurs de gap décroissant, elle permet de collecter efficacement le rayonnement incident, avec une conversion photovoltaïque convergeant vers l'idéal pour un empilement infini.

### - Concepts photovoltaïques

Il y a deux solutions fondamentales pour améliorer le rendement des cellules photovoltaïques : augmenter le courant photogénéré ou accroître la tension aux bornes de la structure. Plusieurs approches ont été proposées pour exploiter les propriétés des nc-Si afin d'améliorer la conversion énergétique du spectre solaire. Nous nous attacherons à étudier les concepts pouvant être appliqués aux cellules photovoltaïques en silicium, avec la perspective de dépasser le rendement théorique maximal.

Le dépôt d'une couche mince de nitrure de silicium hydrogéné  $\text{SiN}_x\text{:H}$  est une étape très importante. En effet, ce matériau fait office de couche antireflet (CAR), qui permet de réduire considérablement les pertes optiques. De plus, sa composition chimique, et en particulier sa grande teneur en hydrogène, lui confèrent des propriétés remarquables pour neutraliser (passiver) les défauts situés à la surface et dans le volume du silicium, notamment pour un substrat multicristallin. Grâce à cette seule étape, il résulte ainsi une nette amélioration du rendement de conversion des cellules photovoltaïques. Une approche consisterait à rendre ce matériau actif dans les processus de photogénération et de collecte des porteurs [161].

Une solution pour améliorer l'absorption photonique consiste à optimiser le couplage entre une cellule solaire et la lumière incidente, en particulier dans le domaine spectral où les matériaux absorbent faiblement. Afin d'améliorer l'efficacité de collecte de lumière à l'intérieure des cellules en utilisant du silicium cristallin, silicium en couches minces ou de matériaux organiques, de nouveaux concepts photoniques sont actuellement développés par de nombreux chercheurs tels que de nouvelle micro-surface ou des techniques de nanostructuration, l'optimisation de la distribution du champ électromagnétique, la réalisation de cristaux photoniques par structuration en vrac, l'excitation plasmonique en utilisant des nanoparticules métalliques, etc. [162].

Les cellules solaires organiques sont très prometteuses en raison de leur coefficient d'absorption élevé, de leur compatibilité avec des substrats flexibles et de leur coût de fabrication faible. Certains désavantages tels que leur durée de vie courte due de l'instabilité en contact avec de l'oxygène ou de l'humidité et de leur faible efficacité doit être amélioré.

Cette étude vise à améliorer l'efficacité en augmentant l'absorption à l'intérieur d'un matériau organique. Nous faisons ainsi en incorporant les nanoparticules métalliques à l'intérieur de la couche absorbante, générant ainsi des plasmons de surface (SP). Ces SP produisent des ondes évanescentes par une forte interaction entre une onde électromagnétique incidente et les électrons de la bande de conduction d'un métal se produisant quand la fréquence d'une onde incidente est égale à la fréquence de résonance plasmon. Cet effet mène à une augmentation forte du champ électromagnétique autour des particules métalliques, qui permet de s'améliorer l'absorption dans le milieu environnant.

La fréquence de résonance plasmon varie en fonction de la forme et du diamètre des nanoparticules (NPs), la période du réseau considérée, la matière constituant les nanoparticules et les constantes optiques du milieu environnant. Des nanoparticules d'or ou d'argent placées dans l'air ont leurs fréquences de résonance dans le spectre visible. Ici, nous avons utilisées des nanoparticules d'or. L'inclusion de ces nanoparticules permet ainsi à la lumière d'être dispersée, ce qui particulièrement utile dans la couche active. Une étude numérique (3D) tridimensionnelle de l'absorption dans une couche active organique contenant des NPs métalliques, est réalisée. L'absorption optique des structures plasmoniques est calculée via une méthode de différence finie dans le domaine temporel (FDTD).

---

*Références  
bibliographiques*

---

- [1] J. D. Aiken, R. G. Finke, "A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 145, no. 1-2, pp. 1-44, 1999.
- [2] J. A., Widegren, R. G. Finke, "A review of the problem of distinguishing true homogeneous catalysis from soluble or other metal-particle heterogeneous catalysis under reducing conditions," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 198, no. 1, pp. 317-341, 2003.
- [3] L. Durán Pachón, G. Rothenberg, "Transition-metal nanoparticles: synthesis, stability and the leaching issue," *Journal of Applied Organometallic Chemistry*, vol. 22, no. 6, pp. 288-299, 2008.
- [4] G. Schmid, "Large clusters and colloids. Metals in the embryonic state," *Chemical Reviews*, vol. 92, no. 8, pp. 1709-1727, 1992.
- [5] G. Schmid, L. F. Chi, "Metal Clusters and Colloids," *Advanced Materials*, vol. 10, no. 7, pp. 515-526, 1998.
- [6] W. Caseri, "Nanocomposites of polymers and metals or semiconductors: Historical background and optical properties," *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 21, no. 11, pp. 705-722, 2000.
- [7] M. A. El-Sayed, "Some Interesting Properties of Metals Confined in Time and Nanometer Space of Different Shapes," *ACCOUNTS of Chemical Research*, vol. 34, no. 4, pp. 257-264, 2001.
- [8] J. H. Kim, S. Lee, K. Kim, H. Jeon, R. W. Park, I. S. Kim, K. Choi, I. C. Kwon, "Polymeric nanoparticles for protein kinase activity," *Chemical Communications*, vol. 2007, no. 13, pp. 1346-1348, 2007.
- [9] L. S., Finke, R. G., "Transition-Metal Nanocluster Stabilization: A Critical Review of Ranking Methods and Putative Stabilizers," *Coord. Chem. Rev.* Vol. 251, no. 9-10, pp. 1075-1100, 2007.
- [10] R. G. Finke in *Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Applications*, (Eds: D. L. Feldheim, C. A. Foss Jr.), Marcel Dekker, New York, 2002, Chapitre 2, 17.
- [11] A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, "Reduced transition metal colloids: A novel family of reusable catalysts?" *Chemical Reviews*, vol. 102, no. 10, pp. 3757-3778, 2002.
- [12] D. Bäuerle, *Laser processing and chemistry*, 3rd edition, Berlin: Springer, 2000.
- [13] G. W. Yang, "Laser ablation in liquids: Applications in the synthesis of nanocrystals," *Progress in Materials Science*, vol. 52, no. 4, pp. 648-698, 2007.
- [14] V. Amendola et M. Meneghetti, "Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 11, no. 20, pp. 3805-3821, 2009.
- [15] C. S. S. R. Kumar, J. Hormes, C. Leuschner, *Nanofabrication towards biomedical applications: techniques, tools, applications, and impact*, Weinheim: Wiley-VCH, 2005.

- [16] A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, "Reduced Transition Metal Colloids: A Novel Family of Reusable Catalysts?," *Chemical Reviews*, vol. 102, no. 10, pp. 3757-3778, 2002.
- [17] D. L. Feldheim et C. A. Foss, *Metal nanoparticles: synthesis, characterization, and applications*, New York: Marcel Dekker, 2002.
- [18] J. Turkevitch, G. Kim, "Palladium: preparation and catalytic properties of particles of uniform size," *Science*, vol. 169, no. 3948, pp. 873-879, 1970.
- [19] M. Michaelis, A. Henglein, "Reduction of palladium (II) in aqueous solution: stabilization and reactions of an intermediate cluster and palladium colloid formation," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 96, no. 11, pp. 4719-4724, 1992.
- [20] J. Rothe, J. Hormes, H. Bönnehan, W. Brijoux, K. Siepen, "In situ X-ray absorption spectroscopy investigation during the formation of colloidal copper," *Journal of The American Chemical Society*, vol. 120, no. 24, pp. 6019-6023, 1998.
- [21] H. Bönnehan, R. M. Richards, "Nanoscale Metal Particles - Synthetic Methods and Potential Applications," *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2001, no. 10, pp. 2455-2480, 2001.
- [22] B. J. Hornstein, R. G. Finke, "Transition-metal nanocluster kinetic and mechanistic studies emphasizing nanocluster agglomeration : Demonstration of a kinetic method that allows monitoring of all three phases of nanocluster formation and aging( vol 16, pg 139, 2004)," *Chem. Mater.*, vol. 16, no. 20, pp. 3972-3972, 2004.
- [23] C. Besson, E. E. Finney, R. G. Finke, "A Mechanism for Transition-Metal Nanoparticle Self-Assembly," *Journal of The American Chemical Society*, vol. 127, no. 22, pp. 8179-8184, 2005.
- [24] C. S. S. R. Kumar, J. Hormes, et C. Leuschner, *Nanofabrication towards biomedical applications : techniques, tools, applications, and impact*, Weinheim: Wiley-VCH, 2005.
- [25] J. D. Aiken et R. G. Finke, "A Review of Modern Transition-Metal Nanoclusters: Their Synthesis, Characterization, and Applications in Catalysis," *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, vol. 145, no. 1-2, pp. 1-44, 1999.
- [26] O. Masala et R. Seshadri, "Synthesis routes for large volumes of nanoparticles," *Annual Review of Materials Research*, vol. 34, no. 1, pp. 41-81, 2004.
- [27] M. Faraji, Y. Yamini, et M. Rezaee, "Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Functionalization, Characterization, and Applications," *Journal of the Iranian Chemical Society*, vol. 7, no. 1, pp. 1-37, 2010.
- [28] N. A. Frey, S. Peng, K. Cheng, et S. H. Sun, "Magnetic nanoparticles: synthesis, functionalization, and applications in bioimaging and magnetic energy storage," *Chemical Society Reviews*, vol. 38, no. 9, pp. 2532-2542, 2009.

- [29] A. G. Roca, R. Costo, A. F. Rebolledo, S. Veintemillas-Verdaguer, P. Tartaj, T. Gonzalez-Carreno, M. P. Morales, et C. J. Serna, "Progress in the preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine," *Journal of Physics D-Applied Physics*, vol. 42, no. 22, pp. 224002(1)-224002(12), 2009.
- [30] A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, "Reduced Transition Metal Colloids: A Novel Family of Reusable Catalysts?," *Chemical Reviews*, vol. 102, no. 10, pp. 3757-3778, 2002.
- [31] K. Aslan et V. H. Perez-Luna, "Surface modification of colloidal gold by chemisorption of alkanethiols in the presence of a nonionic surfactant," *Langmuir*, vol. 18, no. 16, pp. 6059-6065, 2002.
- [32] S. F. Sweeney, G. H. Woehrle, et J. E. Hutchison, "Rapid purification and size separation of gold nanoparticles via diafiltration," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, no. 10, pp. 3190-3197, 2006.
- [33] C. J. Ackerson, P. D. Jadzinsky, et R. D. Kornberg, "Thiolate ligands for synthesis of water-soluble gold clusters," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, no. 18, pp. 6550-6551, 2005.
- [34] T. Niidome, M. Yamagata, Y. Okamoto, Y. Akiyama, H. Takahashi, T. Kawano, Y. Katayama, et Y. Niidome, "PEG-modified gold nanorods with a stealth character for in vivo applications," *Journal of Controlled Release*, vol. 114, no. 3, pp. 343-347, 2006.
- [35] J. Kimling, M. Maier, B. Okenve, V. Kotaidis, H. Ballot, et A. Plech, "Turkevich method for gold nanoparticle synthesis revisited," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 32, pp. 15700-15707, 2006.
- [36] S. Kumar, K. S. Gandhi, et R. Kumar, "Modeling of formation of gold nanoparticles by citrate method," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 46, no. 10, pp. 3128-3136, 2007.
- [37] B. L. V. Prasad, S. I. Stoeva, C. M. Sorensen, et K. J. Klabunde, "Digestive-Ripening Agents for Gold Nanoparticles: Alternatives to Thiols," *Chemistry of Materials*, vol. 15, no. 4, pp. 935-942, 2003.
- [38] N. R. Jana et X. G. Peng, "Single-phase and gram-scale routes toward nearly monodisperse Au and other noble metal nanocrystals," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 125, no. 47, pp. 14280-14281, 2003.
- [39] H. Hiramatsu et F. E. Osterloh, "A simple large-scale synthesis of nearly monodisperse gold and silver nanoparticles with adjustable sizes and with exchangeable surfactants," *Chemistry of Materials*, vol. 16, no. 13, pp. 2509-2511, 2004.
- [40] C. N. R. Rao, A. Mèuller, et A. K. Cheetham, *The chemistry of nanomaterials: synthesis, properties and applications in 2 volumes*, Weinheim, [Allemagne]: Wiley-VCH, 2004.

- [41] J. F. Sanchez-Ramirez, U. Pal, L. Nolasco-Hernandez, J. Mendoza-Alvarez, et J. A. Pescador-Rojas, "Synthesis and Optical Properties of Au-Ag Alloy Nanoclusters with Controlled Composition," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2008, no. 620412, pp. 1-9, 2008.
- [42] Q. B. Zhang, Y. N. Tan, J. P. Xie, et J. Y. Lee, "Colloidal Synthesis of Plasmonic Metallic Nanoparticles," *Plasmonics*, vol. 4, no. 1, pp. 9-22, 2009.
- [43] S. Pal, S. Bysakh, et G. De, "Cu-Au-Ag Alloy Nanoparticles Incorporated Silica Films Using a New Three-Layer Deposition Technique," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 10, no. 2, pp. 775-783, 2010.
- [44] Y. Yang, J. L. Shi, G. Kawamura, et M. Nogami, "Preparation of Au-Ag, Ag-Au core-shell bimetallic nanoparticles for surface-enhanced Raman scattering," *Scripta Materialia*, vol. 58, no. 10, pp. 862-865, 2008.
- [45] A. Henglein, "Preparation and Optical Absorption Spectra of Au-corePt-shell and Pt-coreAu-shell Colloidal Nanoparticles in Aqueous Solution," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, no. 10, pp. 2201-2203, 2000.
- [46] B. Lim, H. Kobayashi, T. Yu, J. G. Wang, M. J. Kim, Z. Y. Li, M. Rycenga, et Y. Xia, "Synthesis of Pd-Au Bimetallic Nanocrystals via Controlled Overgrowth," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, no. 8, pp. 2506-2507, 2010.
- [47] G. J. Cheng et A. R. H. Walker, "Synthesis and characterization of cobalt/gold bimetallic nanoparticles," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 311, no. 1, pp. 31-35, 2007.
- [48] M. B. Cortie, A. Dowd, N. Harris, et M. J. Ford, "Core-shell nanoparticles with self-regulating plasmonic functionality," *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, vol. 75, no. 11, pp. 113405(1)-113405(4), 2007.
- [49] C. Loo, A. Lin, L. Hirsch, M. H. Lee, J. Barton, N. Halas, J. West, et R. Drezek, "Nanoshell-Enabled Photonics-Based Imaging and Therapy of Cancer," *Technology in Cancer Research & Treatment*, vol. 3, no. 1, pp. 33-40, 2004.
- [50] S. Kalele, S. W. Gosavi, J. Urban, et S. K. Kulkarni, "Nanoshell particles: synthesis, properties and applications," *Current Science*, vol. 91, no. 8, pp. 1038-1052, 2006.
- [51] C. J. Murphy, T. K. San, A. M. Gole, C. J. Orendorff, J. X. Gao, L. Gou, S. E. Hunyadi, et T. Li, "Anisotropic Metal Nanoparticles: Synthesis, Assembly, and Optical Applications," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 29, pp. 13857-13870, 2005.
- [52] J. Perez-Juste, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzan, et P. Mulvaney, "Gold nanorods: Synthesis, characterization and applications," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 249, no. 17-18, pp. 1870-1901, 2005.
- [53] M. Sastry, A. Swami, S. Mandal, et P. R. Selvakannan, "New approaches to the synthesis of anisotropic, core-shell and hollow metal nanostructures," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 15, no. 31, pp. 3161-3174, 2005.

- [54] A. Gedanken, "Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 11, no. 2, pp. 47-55, 2004.
- [55] K. S. Suslick, S. B. Choe, A. A. Cichowlas, et M. W. Grinstaff, "Sonochemical synthesis of amorphous iron," *Nature*, vol. 353, no. 6343, pp. 414-416, 1991.
- [56] R. Hiller, S. J. Putterman, et B. P. Barber, "Spectrum of synchronous picosecond sonoluminescence," *Physical Review Letters*, vol. 69, no. 8, pp. 1182-1184, 1992.
- [57] B. P. Barber et S. J. Putterman, "Observation of synchronous picosecond sonoluminescence," *Nature*, vol. 352, no. 6333, pp. 318-320, 1991.
- [58] N. A. Dhas, C. P. Raj, et A. Gedanken, "Synthesis, characterization, and properties of metallic copper nanoparticles," *Chemistry of Materials*, vol. 10, no. 5, pp. 1446-1452, 1998.
- [59] Y. Koltypin, G. Katabi, X. Cao, R. Prozorov, et A. Gedanken, "Sonochemical preparation of amorphous nickel," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 201, no. 1-2, pp. 159-162, 1996.
- [60] M. W. Grinstaff, A. A. Cichowlas, S. B. Choe, et K. S. Suslick, "Effect of cavitation conditions on amorphous metal synthesis," *Ultrasonics*, vol. 30, no. 3, pp. 168-172, 1992.
- [61] S. B. Gupta et H. Bluhm, "Pulsed underwater corona discharges as a source of strong oxidants: OH and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>," *Water Science and Technology*, vol. 55, no. 12, pp. 7-2, 2007.
- [62] A. Yamatake, J. Fletcher, K. Yasuoka, et S. Ishii, "Water treatment by fast oxygen radical flow with DC-driven microhollow cathode discharge," *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 34, no. 4, pp. 1375-1381, 2006.
- [63] K. S. Suslick, D. A. Hammerton, et R. E. Cline, Jr., "The sonochemical hot spot," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 108, no. 18, pp. 5641-5642, 1986.
- [64] Y. Mizukoshi, E. Takagi, H. Okuno, R. Oshima, Y. Maeda, et Y. Nagata, "Preparation of platinum nanoparticles by sonochemical reduction of the Pt(IV) ions: role of surfactants," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 8, no. 1, pp. 1-6, 2001.
- [65] T. Fujimoto, S. Terauchi, H. Umehara, I. Kojima, et W. Henderson, "Sonochemical preparation of single-dispersion metal nanoparticles from metal salts," *Chemistry of Materials*, vol. 13, no. 3, pp. 1057-1060, 2001.
- [66] R. Oshima, T. A. Yamamoto, Y. Mizukoshi, Y. Nagata, et Y. Maeda, "Electron microscopy of noble metal alloy nanoparticles prepared by sonochemical methods," *Nanostructured Materials*, vol. 12, no. 1-4, pp. 111-114, 1999.
- [67] K. Shafi, A. Gedanken, R. B. Goldfarb, et I. Felner, "Sonochemical preparation of nanosized amorphous Fe-Ni alloys," *Journal of Applied Physics*, vol. 81, no. 10, pp. 6901-6905, 1997.

- [68] M. Nakanishi, H. Takatani, Y. Kobayashi, F. Hori, R. Taniguchi, A. Iwase, et R. Oshima, "Characterization of binary gold/platinum nanoparticles prepared by sonochemistry technique," *Applied Surface Science*, vol. 241, no. 1-2, pp. 209-212, 2005.
- [69] S. Anandan, F. Grieser, et M. Ashokkumar, "Sonochemical synthesis of Au-Ag core-shell bimetallic nanoparticles," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 39, pp. 15102-15105, 2008.
- [70] C. C. Li, W. P. Cai, Y. Li, J. L. Hu, et P. S. Liu, "Ultrasonically induced Au nanoprisms and their size manipulation based on aging," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 4, pp. 1546-1552, 2006.
- [71] R. A. Salkar, P. Jeevanandam, G. Kataby, S. T. Aruna, Y. Koltypin, O. Palchik, et A. Gedanken, "Elongated copper nanoparticles coated with a zwitterionic surfactant," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, no. 5, pp. 893-897, 2000.
- [72] Y.-p. Zhu, X.-k. Wang, W.-l. Guo, J.-g. Wang, et C. Wang, "Sonochemical synthesis of silver nanorods by reduction of silver nitrate in aqueous solution," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 17, no. 4, pp. 675-679, 2010.
- [73] J. E. Park, M. Atobe, et T. Fuchigami, "Synthesis of multiple shapes of gold nanoparticles with controlled sizes in aqueous solution using ultrasound," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 13, no. 3, pp. 237-241, 2006.
- [74] Y. Mastai et A. Gedanken, "Sonochemistry and Other Novel Methods Developed for the Synthesis of Nanoparticles," in *The Chemistry of Nanomaterials : Synthesis, Properties and Applications in 2 volumes*, C. N. R. Rao, A. Mèuller, et A. K. Cheetham, Éd.s., vol. 1, Weinheim, [Allemagne]: Wiley-VCH, 2004, pp. 113-169.
- [75] K. Okitsu, M. Ashokkumar, et F. Grieser, "Sonochemical Synthesis of Gold Nanoparticles: Effects of Ultrasound Frequency," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 44, pp. 20673-20675, 2005.
- [76] R. P. Brinas, M. Hu, L. Qian, E. S. Lyman, et J. F. Hainfeld, "Gold Nanoparticle Size Controlled by Polymeric Au(I) Thiolate Precursor Size," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, no. 3, pp. 975-982, 2007.
- [77] C. S. S. R. Kumar, J. Hormes, et C. Leuschner, *Nanofabrication towards biomedical applications : techniques, tools, applications, and impact*, Weinheim: Wiley-VCH, 2005.
- [78] R. Richards et H. Bönemann, "Synthetic Approaches to Metallic Nanomaterials," in *Nanofabrication Towards Biomedical Applications*, C. S. S. R. Kumar, J. Hormes, et C. Leuschner, Éd.s., Weinheim: Wiley-VCH, 2005, pp. 3-32.
- [79] C. J. Huang, P. H. Chiu, Y. H. Wang, K. L. Chen, J. J. Linn, et C. F. Yang, "Electrochemically controlling the size of gold nanoparticles," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 153, no. 12, pp. D193-D198, 2006.

- [80] H. Y. Ma, B. S. Yin, S. Y. Wang, Y. L. Jiao, W. Pan, S. X. Huang, S. H. Chen, et F. J. Meng, "Synthesis of silver and gold nanoparticles by a novel electrochemical method," *Chemphyschem*, vol. 5, no. 1, pp. 68-75, 2004.
- [81] D. H. Nagaraju et V. Lakshminarayanan, "Electrochemical Synthesis of Thiol-Monolayer-Protected Clusters of Gold," *Langmuir*, vol. 24, no. 24, pp. 13855-13857, 2008.
- [82] J. S. Yu, T. Fujita, A. Inoue, T. Sakurai, et M. W. Chen, "Electrochemical synthesis of palladium nanostructures with controllable morphology," *Nanotechnology*, vol. 21, no. 8, 2010.
- [83] H. Y. Ma, S. X. Huang, X. L. Feng, X. K. Zhang, F. Tian, F. F. Yong, W. Pan, Y. Wang, et S. H. Chen, "Electrochemical synthesis and fabrication of gold nanostructures based on poly(N-vinylpyrrolidone)," *Chemphyschem*, vol. 7, no. 2, pp. 333-335, 2006.
- [84] M. T. Reetz et S. A. Quaiser, "A New Method for the Preparation of Nanostructured Metal Clusters," *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 34, no. 20, pp. 2240-2241, 1995.
- [85] M. T. Reetz, W. Helbig, et S. A. Quaiser, "Electrochemical preparation of nanostructured bimetallic clusters," *Chemistry of Materials*, vol. 7, no. 12, pp. 2227-2228, 1995.
- [86] M. Zhou, S. H. Chen, S. Y. Zhao, et H. Y. Ma, "One-step synthesis of Au-Ag alloy nanoparticles by a convenient electrochemical method," *Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures*, vol. 33, no. 1, pp. 28-34, 2006.
- [87] Y. V. Bokshits, N. P. Osipovich, E. A. Strel'tsov, et G. P. Shevchenko, "Underpotential deposition of lead on silver and gold colloids," *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 242, no. 1-3, pp. 79-83, 2004.
- [88] T. R. Kline, M. L. Tian, J. G. Wang, A. Sen, M. W. H. Chan, et T. E. Mallouk, "Template-grown metal nanowires," *Inorganic Chemistry*, vol. 45, no. 19, pp. 7555-7565, 2006.
- [89] J. Zhu et X. L. Jin, "Electrochemical synthesis of gold triangular nanoplates and self-organized into rhombic nanostructures," *Superlattices and Microstructures*, vol. 41, no. 4, pp. 271-276, 2007.
- [90] C. J. Huang, P. H. Chiu, Y. H. Wang, C. F. Yang, et S. W. Feng, "Electrochemical formation of crooked gold nanorods and gold networked structures by the additive organic solvent," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 306, no. 1, pp. 56-65, 2007.
- [91] M. Sakamoto, M. Fujituka, et T. Majima, "Light as a construction tool of metal nanoparticles: Synthesis and mechanism," *Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews*, vol. 10, no. 1, pp. 33-56, 2009.
- [92] M. Sakamoto, M. Fujituka, et T. Majima, "Light as a construction tool of metal nanoparticles: Synthesis and mechanism," *Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews*, vol. 10, no. 1, pp. 33-56, 2009.

- [93] M. Sakamoto, S. S. Kim, H. Furusho, et T. Majima, "Photochemical fabrication of silver nanostructures at the solid-liquid interface using a recyclable photosensitized reduction process," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 12, no. 2, pp. 365-372, 2010.
- [94] J. C. Scaiano, P. Billone, C. M. Gonzalez, L. Maretti, M. L. Marin, K. L. McGilvray, et N. Yuan, "Photochemical routes to silver and gold nanoparticles," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 81, no. 4, pp. 635-647, 2009.
- [95] L. Wang, G. Wei, C. L. Guo, L. L. Sun, Y. J. Sun, Y. G. Song, T. Yang, et Z. Li, "Photochemical synthesis and self-assembly of gold nanoparticles," *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 312, no. 2-3, pp. 148-153, 2008.
- [96] K. L. McGilvray, M. R. Decan, D. Wang, et J. C. Scaiano, "Facile Photochemical Synthesis of Unprotected Aqueous Gold Nanoparticles," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, no. 50, pp. 15980-15981, 2006.
- [97] O. R. Miranda et T. S. Ahmadi, "Effects of intensity and energy of CWUV light on the growth of gold nanorods," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 33, pp. 15724-15734, 2005.
- [98] F. Kim, J. H. Song, et P. D. Yang, "Photochemical synthesis of gold nanorods," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 124, no. 48, pp. 14316-14317, 2002.
- [99] J. M. Zhu, Y. H. Shen, A. J. Xie, L. G. Qiu, Q. Zhang, et S. Y. Zhang, "Photoinduced synthesis of anisotropic gold nanoparticles in room-temperature ionic liquid," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 21, pp. 7629-7633, 2007.
- [100] J. Nishijo, O. Oishi, K. Judai, et N. Nishi, "Facile and mass-producible fabrication of one-dimensional Ag nanoparticle arrays," *Chemistry of Materials*, vol. 19, no. 19, pp. 4627-4629, 2007.
- [101] K. J. Major, C. De, et S. O. Obare, "Recent Advances in the Synthesis of Plasmonic Bimetallic Nanoparticles," *Plasmonics*, vol. 4, no. 1, pp. 61-78, 2009.
- [102] C. M. Gonzalez, Y. Liu, et J. C. Scaiano, "Photochemical Strategies for the Facile Synthesis of Gold-Silver Alloy and Core-Shell Bimetallic Nanoparticles," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 27, pp. 11861-11867, 2009.
- [103] C. Xue, G. S. Metraux, J. E. Millstone, et C. A. Mirkin, "Mechanistic study of photomediated triangular silver nanoprism growth," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, no. 26, pp. 8337-8344, 2008.
- [104] T. Hatling, Y. Alaverdyan, M. T. Wenzell, R. Kulloock, M. Kall, et L. M. Eng, "Photochemical tuning of plasmon resonances in single gold nanoparticles," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 13, pp. 4920-4924, 2008.
- [105] S. Besner, A. V. Kabashin, F. M. Winnik, et M. Meunier, "Synthesis of Size-Tunable Polymer-Protected Gold Nanoparticles by Femtosecond Laser-Based Ablation and Seed Growth," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 22, pp. 9526-9531, 2009.

- [106] S. Petersen et S. Barcikowski, "Conjugation Efficiency of Laser-Based Bioconjugation of Gold Nanoparticles with Nucleic Acids," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 46, pp. 19830-19835, 2009.
- [107] H. Muto, K. Miyajima, et F. Mafune, "Mechanism of laser-induced size reduction of gold nanoparticles as studied by single and double laser pulse excitation," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 15, pp. 5810-5815, 2008.
- [108] Delphine SANHES, "Nouveaux ligands dihydroanthracène vers la formation de nanoparticules et de complexes de palladium. Etudes de leur comportement catalytique dans différents milieux". Thèse de doctorat de l'université de Toulouse III-Paul Sabatier. Spécialité : Chimie organométallique et de coordination, 2008.
- [109] Sébastien Besner, "Synthèse de nanoparticules plasmonique par laser femtoseconde en milieu liquide pour des applications biomédicales". Thèse du diplôme de philosophiae doctor de l'université de Montréal. Spécialité : Génie physique, 2010.
- [110] Hirak K. Patra, Shuvojit Banerjee, Utpal Chaudhuri, Prabir Lahiri, Anjan Kr. Dasgupta, "Cell selective response to gold nanoparticles," *Journal of Nanomedicine* 3(2007) 111-119.
- [111] Xi-Liang Luo, Jing-Juan Xu, Ying Du, Hong-Yuan Chen, "A glucose biosensor based on chitosan–glucose oxidase–gold nanoparticles biocomposite formed by one-step electrodeposition," *Journal of Analytical Biochemistry* 334 (2004) 284–289.
- [112] Hong Zhu, Xiaoqing Lu, Meixian Li, Yuanhua Shao, Zhiwei Zhu, "Nonenzymatic Glucose Voltammetric Sensor Based on Gold Nanoparticles/Carbon Nanotubes/Ionic Liquid Nanocomposite," doi:10.1016/j.talanta.2009.06.010.
- [113] Gyoung Hwa Jeong, Young Wook Lee, Minjung Kim, Sang Woo Han, "High-yield synthesis of multi-branched gold nanoparticles and their surface-enhanced Raman scattering properties," *Journal of Colloid and Interface Science* 329 (2009) 97–102.
- [114] I. Timur. Abdullin, Oksana V. Bondar, Irina I. Nikitina, Emil R. Bulatov, Michail V. Morozov, Albert Kh. Hilmutdinov, Myakzyum Kh. Salakhov, Mustafa C, ulha, "Effect of size and protein environment on electrochemical properties of gold nanoparticles on carbon electrodes," doi: 10.1016/j.bioelectrochem.2009.06.002.
- [115] Gui Yin, Wei Xue, Fasheng Chen, Xin Fan, "Self-repairing and superhydrophobic film of gold nanoparticles and fullerene pyridyl derivative based on the self-assembly approach," *Journal of Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 340 (2009) 121–125.
- [116] Wan-Seob Cho, Minjung Cho, Jinyoung Jeong, Mina Choi, Hea-Young Cho, Beom Seok Han, Sheen Hee Kim, Hyoung Ook Kim, Yong Taik Lim, Bong Hyun Chung, Jayoung Jeong, "Acute toxicity and pharmacokinetics of 13 nm-sized PEG-coated gold nanoparticles," *Journal of Toxicology and Applied Pharmacology* 236 (2009) 16–24.

- [117] A. Ramanaviciene, G. Nastajute, V. Snitka, A. Kausaite, N. German, D. Barauskas-Memenas, A. Ramanavicius, "Spectrophotometric evaluation of gold nanoparticles as red-ox mediator for glucose oxidase," *Journal of Sensors and Actuators B* 137 (2009) 483–489.
- [118] Xia Zhong, Ruo Yuan, Yaqin Chai, Yan Lisu, Jianyuan Dai, Dianping Tang, "Glucose biosensor based on self-assembled gold nanoparticles and double-layer 2d-network (3-mercaptopropyl)-trimethoxysilane polymer onto gold substrate," *Journal of Sensors and Actuators B* 104 (2005) 191–198.
- [119] Ying Wang, Wanzhi Wei, Xiaoying Liu, Xiandong Zeng, "Carbon nanotube/chitosan/gold nanoparticles-based glucose biosensor prepared by a layer-by-layer technique," *Journal of Materials Science and Engineering C* 29 (2009) 50–54.
- [120] Yu Bai, Shuang Zhao, Kai Zhang, Changqing Sun, "Covalently attached multilayer assemblies of citrate-capped colloidal gold nanoparticles and diazo-resins," *Journal of Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 281 (2006) 105–112.
- [121] Aurora Mocanu, Ileana Cernica, Gheorghe Tomoaia, Liviu-Dorel Bobos, Ossi Horovitz, Maria Tomoaia-Cotisel, "Self-assembly characteristics of gold nanoparticles in the presence of cysteine," *Journal of Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 338 (2009) 93–101.
- [122] Yan Liu, Rong Guo, "The interaction between casein micelles and gold nanoparticles," *Journal of Colloid and Interface Science* 332 (2009) 265–269.
- [123] Emilie Brun, Patricia Duchambon, Yves Blouquit, Gérard Keller, Léon Sanche, Cécile Sicard-Roselli, "Gold nanoparticles enhance the X-ray-induced degradation of human centrin 2 protein," *Journal of Radiation Physics and Chemistry* 78 (2009) 177–183.
- [124] Suxia Zhang, Nü Wang, Yaming Niu, Changqing Sun, "Immobilization of glucose oxidase on gold nanoparticles modified Au electrode for the construction of biosensor," *Journal of Sensors and Actuators B* 109 (2005) 367–374.
- [125] Jean-François LELIEVRE, "Elaboration de SiN<sub>x</sub>:H par PECVD : optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour applications photovoltaïques". Thèse de doctorat de l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INSA de Lyon). Spécialité : Dispositifs de l'Electronique intégrée, 2007.
- [126] D. Duche, P. Torchio, L. Escoubas, F. Monestier, J.-J. Simon, F. Flory, and G. Mathian, "Improving light absorption in organic solar cells by plasmonic contribution", *Solar Energy Materials & Solar Cells* 93 (2009) 1377–1382.
- [127] A. Merlen, V. Gadenne, J. Romann, V. Chevallier, L. Patrone, and J.-C. Valmalette, "Surface enhanced Raman spectroscopy of organic molecules deposited on gold sputtered substrates", *Nanotechnology* 20 (2009) 215705.

- [128] Y. Blouquit, P. Duchambon, E. Brun, S. Marco, F. Rusconi, C. Sicard-Roselli, "High sensitivity of human centrin 2 toward radiolytical oxidation: C-terminal tyrosinyl residue as the main target," *Free Radical Biology & Medicine*, vol. 43, no. 2, pp. 216-228, 2007.
- [129] Mathieu Quintin, "Synthèse et caractérisation de nanoparticules et de nanocomposites, Etude de leur comportement vis-à-vis de l'insertion électrochimique de lithium". Thèse de doctorat de l'université Bordeaux I. Spécialité : Physico-chimie de la matière condensée.
- [130] M. Brust; M. Walker, D. Bethell, D.J. Schiffrin; R.J. Whyman, "Synthesis of Thiol Derivatized Gold Nanoparticles in a Two Phase Liquid/Liquid System," *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, vol. 1994, no. 7, pp. 801-802, 1994.
- [131] J. Michael. Hostetler, Stephen J. Green, Jennifer J. Stokes, Royce W. Murray, "Monolayers in Three Dimensions: Synthesis and Electrochemistry of  $\omega$ -Functionalized Alkanethiolate-Stabilized Gold Cluster Compounds," *Journal of The American Chemical Society*, vol. 118, no. 17, pp. 4212-4213, 1996.
- [132] R.G. Nuzzo, D.L. Allara, "Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces," *Journal of The American Chemical Society*, vol. 105, no. 13, pp. 4481-4483, 1983.
- [133] J. Michael. Hostetler, Stephen J. Green, Jennifer J. Stokes, Royce W. Murray, "Infrared Spectroscopy of Three-Dimensional Self-Assembled Monolayers: N-Alkanethiolate Monolayers on Gold Cluster Compounds," *Langmuir*, vol. 12, no. 15, pp. 3604-3612, 1996.
- [134] R. Terrill, E. Samulski, R.Murray, "Monolayers in Three Dimensions: NMR, SAXS, Thermal, and Electron Hopping Studies of Alkanethiol Stabilized Gold Clusters," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 117, no. 50, pp. 12537-12548, 1995.
- [135] A. Badia, W. Gao, S. Singh, L. Demers, L. Cuccia, L. Reven, "Structure and Chain Dynamics of Alkanethiol-Capped Gold Colloids," *Langmuir*, vol. 12, no. 5, pp. 1262-1269, 1996.
- [136] K. V. Sarathy, G. U. Kulkarni, C. N. R. Rao, "A novel method of preparing thiol-derivatized nanoparticles of gold, platinum and silver forming superstructures," *Chem. Commun.*, vol. 1997, no. 6, pp. 537-538, 1997.
- [137] D.V. Leff, P.C. Ohara, J.R. Heath, W.M. Gelbart, "Thermodynamic Control of Gold Nanocrystal size: Experiment and Theory," *J. Phys. Chem.*, vol. 99, no. 18, pp. 7036-7041, 1995.
- [138] T. Yonezawa, K. Yasui, N. Kimizuka, "Controlled Formation of Smaller Gold Nanoparticles by the Use of Four-Chained Disulfide Stabilizer," *Langmuir*, vol. 17, no. 2, pp. 271-273, 2001.
- [139] S. R. Johnson, S .D. Evans, R. Brydson, "Influence of a terminal functionality on the physical properties of surfactant-stabilized gold nanoparticles," *Langmuir*, vol. 14, no. 23, pp. 6639-6647, 1998.
- [140] J. Turkevich, P.C. Stevenson, J.A. Hillier, "A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold," *Discussion of the Faraday Society*, vol. 11, pp. 55-75, 1951.

- [141] G. Frens, "Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions," *Nature Phys. Sci.*, vol. 241, no. 105, pp. 20-22, 1973.
- [142] J. W. Slot, H. J. Gueuze, "Sizing of protein A-colloidal gold probes for immunoelectron microscopy," *Eur. J. Cell Biol.*, vol. 90, no. 2, pp. 533-536, 1981.
- [143] M. J. Hostetler, A. C. Templeton, R. W. Murray, "Dynamics of Place-Exchange Reactions on Monolayer-Protected Gold Cluster Molecules," *Langmuir*, vol. 15, no. 11, pp. 3782-3789, 1999.
- [144] C. D. Bain, G. M. Whitesides, "Correlation between Wettability and Structure in Monolayers in Alkanethiols Adsorbed on Gold," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 110, no. 11, pp. 3665-3666, 1988.
- [145] C. D. Bain, G. M. Whitesides, "Molecular-Level Control over Surface Order in Self-Assembled Monolayer Films of Thiols on Gold," *Science*, vol. 240, no. 4848, pp. 62-63, 1988.
- [146] C. K. Grabar, R. G. Freeman, M. B. Hommer, M. J. Natan, "Preparation and Characterization of Au colloid Monolayers," *Anal. Chem.*, vol. 67, no. 4, pp. 735-743, 1995.
- [147] P. N. Njoki, I-Im S. Lim, D. Mott, H.-Y. Park, B. Khan, S. Mishra, R. Sujakumar, Jin Luo, C.-J. Zhong, "Size correlation of optical and spectroscopic properties for gold nanoparticles," *J. Phys. Chem. C.*, vol. 111, no. 40, pp. 14664-14669, 2007.
- [148] K. Lance Kelly, Eduardo Coronado, Lin Lin Zhao, et George C. Schatz, "The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment," *J Phys Chem B.*, vol. 107, no. 3, pp. 668-677, 2003.
- [149] N. P. Praetorius, T. K. Mandal, "Engineered Nanoparticles in Cancer Therapy," *Recent Patents on Drug Delivery & Formulation*, vol. 1, no. 1, pp. 37-51, 2007.
- [150] A. M. Kelley, "A Molecular Spectroscopic Description of optical spectra of J-Aggregated dyes on gold nanoparticles," *Nano Lett.*, vol. 7, no. 10, pp. 3235-3240, 2007.
- [151] B. N. J. Persson, A. Baratoff, "Theory of Photon Emission in Electron Tunneling to Metallic Particles," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 68, no. 21, pp. 3224-3227, 1992.
- [152] P. B. Allen, "Theory of thermal relaxation of electrons in metals," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 59, no. 13, pp. 1460-1463, 1987.
- [153] Schmid, G. *Nanoparticles: from theory to application*. 4ème édition. s.l. : Wiley - VCH, 2006.
- [154] J. I. Gersten, *Theory of Fluorophore-Metallic Surface Interactions*, Chapitre 6. [auteur du livre] C.D. Geddes J.R. Lakowicz. *Topics in Fluorescence Spectroscopy - Radiative Decay Engineering*. s.l. : Springer US, 2005, Vol. 8, pp. 197-221.
- [155] S. K. Ghosh, T. Pal. "Interparticle Coupling Effect on the Surface Plasmon Resonance of Gold Nanoparticles: From Theory to Applications," *Chem. Rev.*, vol. 107, no. 11, pp. 4797-4862, 2007.

- [156] Bao-Yu Hsieh, Ying-Feng Chang, Ming-Yaw Ng, Wei-Chih Liu, Chao-Hsiung Lin, Hsieh-Ting Wu, Chien Chou, "Localized Surface Plasmon Coupled Fluorescence Fiber-Optic Biosensor with Gold Nanoparticles," *Anal. Chem.*, vol. 79, no. 9, pp. 3487-3493, 2007.
- [157] N. L. Rosi, C. A. Mirkin, "Nanostructures in Biodiagnostics," *Chem. Rev.*, vol. 105, no. 4, pp. 1547-1562, 2005.
- [158] P. Baptista, E. Pereira, P. Eaton, G. Doria, A. Miranda, I. Gomes, P. Quaresma, R. Franco, "Gold nanoparticles for the development of clinical diagnosis methods," *Anal Bioanal Chem.*, vol. 391, no. 3, pp. 943-950, 2008.
- [159] N. Nath, A. Chilkoti. Noble Metal Nanoparticle Biosensors, Chapitre 12,. [auteur du livre] C.D. Geddes J.R. Lakowicz. Topics in Fluorescence spectroscopy - Radiative Decay Engineering. s.l. : Springer US, 2005, Vol. 8, pp. 353-380.
- [160] R. Elghanian, J. J. Storhoff, R. C. Mucic, R. L. Letsinger, C. A. "Mirkin. Selective Colorimetric Detection of Polynucleotides Based on the Distance-Dependent Optical Properties of Gold Nanoparticles," *Science*, vol. 277, no. 5329, pp. 1078-1081, 1997.
- [161] Jean-François LELIEVRE, "Elaboration de SiNx:H par PECVD : optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour applications photovoltaïques". Thèse de doctorat de l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INSA de Lyon). Spécialité : Dispositifs de l'Electronique intégrée, 2007.
- [162] Sylvain Vedraïne, Philippe Torchio, David Duché, Franc-ois Flory, Jean-Jacques Simon, Judikaël LeRouzo, Ludovic Escoubas, "Intrinsic absorption of plasmonic structures for organic solar cells," *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95 (2011) S57–S64.
- [163] M. S. Tillack, D. W. Blair, et S. S. Harilal, "The effect of ionization on cluster formation in laser ablation plumes," *Nanotechnology*, vol. 15, no. 3, pp. 390-403, 2004.
- [164] C. B. Murray, C. R. Kagan, et M. G. Bawendi, "Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies," *Annual Review of Materials Science*, vol. 30, pp. 545-610, 2000.
- [165] U. Kreibig et M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters* Berlin: Springer, 1995.
- [166] A. Roucoux, J. Schulz, et H. Patin, "Reduced Transition Metal Colloids: a Novel Family of Reusable Catalysts?," *Chemical Reviews*, vol. 102, no. 10, pp. 3757-3778, 2002.
- [167] D. Myers, *Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications*, 2e éd., New York: John Wiley & Sons, 1999.
- [168] P. C. Hiemenz et R. Rajagopalan, *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, 3e éd., New York: Marcel Dekker, 1997.

---

# *Annexes*

---

## ANNEXE I : Mécanisme de formation des nanoparticules en milieu liquide

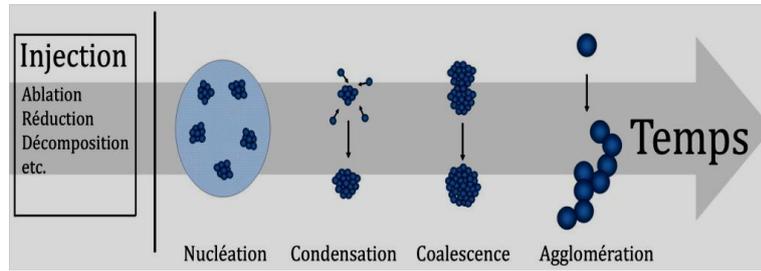


Figure A1.1 : Mécanismes impliqués dans la formation de nanoparticules en milieu liquide.

### 1.1 Nucléation

Selon la théorie classique de la condensation, le taux homogène de nucléation d'un système est très dépendant du rapport de saturation. Dans un liquide, il réfère à une solution qui contient plus d'éléments dissous qu'il est possible d'en avoir sous conditions normales et s'écrit comme suit :

$$S = \frac{[Solut \acute{e}]}{[Solut \acute{e} \grave{a} saturation]} \quad (A1.1)$$

Ainsi, lors de la synthèse chimique de nanoparticules métalliques, la saturation sera d'autant plus grande que le taux de réduction des ions métalliques ou le taux de décomposition des organométalliques sera grand.

Ce rapport dépend du taux de refroidissement et de façon générale, il est possible de dire que plus le taux de refroidissement est grand par rapport au taux de condensation, plus le rapport de saturation sera élevé. L'énergie libre de formation d'un condensat est déterminée à partir d'un équilibre entre les forces de cohésions des atomes et d'une barrière énergétique provenant de la tension de surface (énergie d'interface). En terme de rayon, l'énergie libre  $W(r)$ , pour former un condensat sphérique est donnée par :

$$W(r) = -\frac{4}{3}\pi r^3(n\Delta\mu) + \pi r^2\sigma + \left(1 - \frac{1}{\epsilon_c}\right) \left(\frac{Q^2}{8\pi\epsilon_0}\right) \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_a}\right) \quad (A1.2)$$

où  $\Delta\mu = K_B T \ln S$  est la différence de potentiel chimique entre les atomes condensés et non condensés,  $K_B$  est la constante de Boltzmann,  $T$  est la température,  $\sigma$  est la tension de surface,  $n$  est la densité atomique,  $\epsilon_c$  est la constante diélectrique du condensat,  $Q$  est la charge ionique et  $r_a$  est le rayon de l'ion. Le dernier terme de l'équation 1.3 tient compte de l'ionisation du plasma produit lors de l'ablation laser (163). Pour un matériau diélectrique, le champ électrique émis par les ions induit sa polarisation. Par conséquent, l'ion chargé tend à être revêtu par les atomes de vapeur polarisés de son environnement. Ceci mène à une barrière énergétique de nucléation plus faible qui augmente le taux de nucléation et provoque la création de noyaux plus petits. La forme de l'équation A1.2 donne également lieu à un maximum à partir duquel la croissance devient énergiquement favorable. La valeur du rayon critique est donc défini par  $\partial W(r)/\partial r=0$  et correspond à

$$r_c = \frac{2\sigma}{n\Delta\mu} \quad (\text{A1.3})$$

Pour un système où la présence d'ions peut être négligée. Ainsi, pour une valeur de  $S$  donnée, tous les noyaux ayant un rayon inférieur au rayon critique seront dissous et tous ceux ayant un rayon supérieur au rayon critique vont croître indéfiniment. Il est aussi possible de voir que plus la saturation est grande, plus le rayon critique est petit et plus le taux de nucléation est grand.

Expérimentalement, la saturation est généralement contrôlée par la concentration et la force de l'agent réducteur (synthèse par réduction chimique, section 1.3.1) et par la température (décomposition chimique). De façon générale, plus l'agent réducteur est fort et plus la température est élevée, plus les nanoparticules produites seront petites.

## 1.2 Croissance

Suite à la création de noyaux, la croissance continue par attachement de monomères et par coalescence des noyaux initiaux suite aux collisions. Le schéma général de la croissance est généralement décrit par le diagramme de La Mer, lequel est présenté à la figure A1.2 (164). Ce modèle a initialement été créé pour expliquer la croissance de colloïdes.

Cette généralité provient du fait qu'il repose sur le concept de saturation qui s'applique à tous les systèmes et qui délimite les différentes phases telles que la nucléation, la croissance par diffusion, la maturation d'Oswald et l'agrégation et la coalescence de nanoparticules. Ces mécanismes sont discutés pour la croissance dans les liquides.

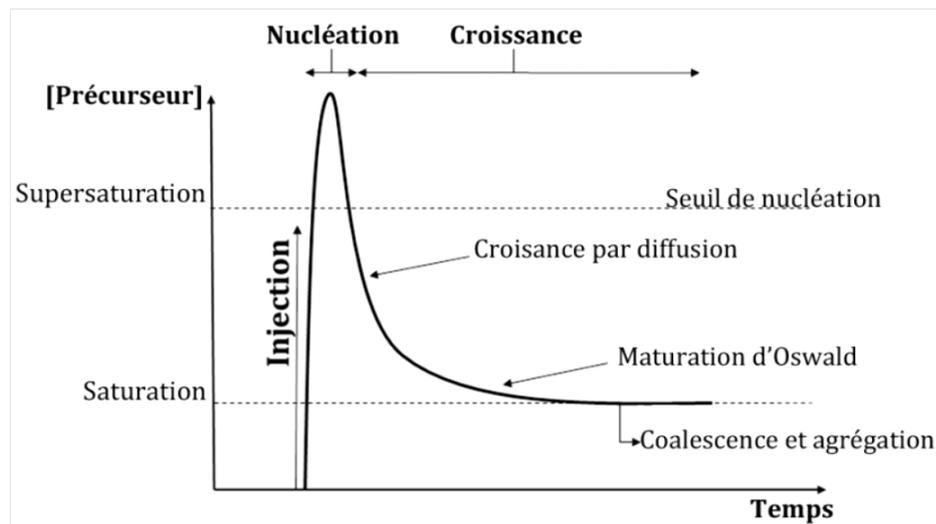


Figure A1.2 : La croissance de nanoparticules colloïdales définie par le modèle de La Mer.

### 1.2.1 Croissance en milieu aqueux

La croissance en milieu aqueux est normalement dominée par la déposition de monomères dissous sur la surface des noyaux par un processus de diffusion. Cette croissance continue jusqu'au point de saturation, c'est-à-dire jusqu'à ce que la concentration de monomère ait atteint la limite de solubilité pour un solvant et une température donnée. Similairement à la croissance en phase gazeuse, la croissance par diffusion sera d'autant plus grande que la concentration de monomère est grande par rapport au niveau de saturation.

Cette première phase est ensuite suivie par un processus nommé maturation d'Oswald. Cette maturation provient des différences entre les taux de croissance des petites et des grandes nanoparticules lorsque la concentration des monomères est réduite en solution.

En effet, la réduction du nombre d'éléments dissous entraîne une baisse du ratio de saturation (S), ce qui augmente la taille des noyaux critiques. Ainsi, les particules plus petites que ce nouveau rayon critique vont se dissoudre, tandis que les plus grandes continueront à croître. L'arrêt de la croissance à ce point résulte en la production de nanoparticules avec des distributions de taille relativement larges de part et d'autre du rayon critique.

L'obtention de nanoparticules monodisperses à ce stade s'obtient généralement en laissant la réaction se continuer jusqu'à ce que la saturation soit atteinte et que les plus petits noyaux aient été complètement détruits. Cette approche mène normalement à la formation de nanoparticules très grandes approchant les micromètres.

La croissance par coalescence et par agglomération est aussi très importante lors de la synthèse en milieu aqueux. Cette troisième vague de croissance survient lorsque les monomères sont en équilibre avec la solution et est généralement beaucoup plus rapide que la croissance initiale. Ici, la coalescence survient principalement par la combinaison de particules stables avec des noyaux instables et beaucoup plus petits. La compétition entre l'agglomération et la coalescence est, comme dans la croissance en phase gazeuse, définie par les temps caractéristiques de collisions et de déformation de surface. L'avantage de la synthèse en milieu aqueux est qu'il est très facile de contrôler le taux de collision en changeant la température du solvant ou en agitant la solution.

Compte tenu des différentes phases de croissance, le contrôle de la taille finale est généralement obtenu par le contrôle de la température, de la force d'agitation, de la concentration des agents précurseurs en solution, du type et de la concentration des agents stabilisants en solution. Un choix avisé de l'agent protecteur mène non seulement à la formation d'une barrière face à l'attraction due aux forces de Van der Waals, mais change aussi la spécificité et la solubilité des nanoparticules.

Les différents types d'énergie d'interaction, ainsi que les différentes méthodes de stabilisation sont expliqués à la section suivante.

### **1.3 Énergie d'interaction**

De par leur nature, les nanoparticules sont instables face à la coalescence et à l'agglomération. Par ailleurs, dans la majeure partie des cas, ces phénomènes conduisent à la dégradation des propriétés recherchées. Par exemple, pour les nanoparticules plasmoniques, l'agglomération provoque un fort élargissement du pic plasmon et un fort amortissement du coefficient d'extinction de la solution colloïdale (165). Similairement, l'activité de catalyse est fortement réduite lors de l'agglomération suite à une diminution de la réactivité de surface et à la diminution de la surface totale (166). La stabilisation est donc un aspect crucial dans la synthèse de nanoparticules et ouverte dans de nombreux ouvrages (167, 168).

#### **1.3.1 Interaction de Van der Waals**

Dans le cas qui nous intéresse, c'est-à-dire la synthèse de nanoparticules métalliques en milieu liquide, les forces de Van der Waals sont toujours attractives. Il est donc nécessaire d'utiliser un agent stabilisant pour induire une force répulsive capable de disperser les nanoparticules en solution. Les mécanismes généraux de stabilisation des colloïdes sont donnés par la théorie de Derjaguin-Landau(Langmuir)-Verwey-Overbeek (DLVO). Ceux-ci sont normalement séparés en deux catégories, soit la stabilisation électrostatique et la stabilisation stérique et sont discutés aux sections suivantes.

#### **1.3.2 Stabilisation électrostatique**

La stabilisation électrostatique est normalement effectuée en ajoutant certains composés ioniques ou certains surfactants. La première classe inclut les halogénures, les carboxylates ou les polyoxoanions dissous dans une solution aqueuse. L'adsorption de ces ions à la surface des nanoparticules modifie son potentiel électrostatique, lequel change la concentration des co-ions et contre-ions par rapport à la concentration native de la solution. Similairement, la tête polaire des surfactants changera la distribution de charge à la surface des nanoparticules et altérera la concentration des ions près de cette dernière. L'avantage des surfactants par rapport aux composés ioniques provient de la présence d'une chaîne hydrophobe qui engendre une répulsion stérique additionnelle.

La figure A1.3 illustre la variation de la concentration ionique et du potentiel électrostatique en fonction de la distance par rapport à la surface de la nanoparticule.

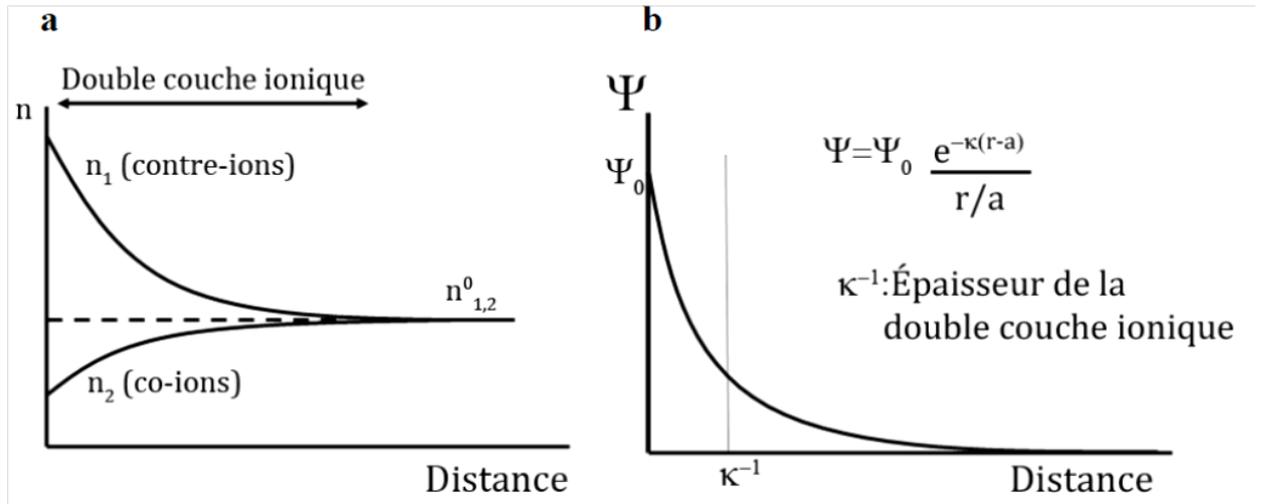


Figure A1.3 : (a) Concentration des co-ions et contre-ions et (b) potentiel électrostatique en fonction de la distance par rapport à la surface de la nanoparticule.

La distribution des ions est régie par l'équation de convection-diffusion et a comme solution une distribution de Boltzmann qui s'écrit comme

$$n_i = n_i^0 e^{-z_i e \Psi / K_B T} \quad (1.4)$$

où  $n_i^0$  est la concentration d'ions à l'équilibre en solution,  $z_i$  est la charge de l'ion et  $\Psi$  est le potentiel électrostatique qui dépend de la position. Ainsi, la densité des ions dans une solution près d'une surface chargée est déterminée par la compétition entre la force électrostatique et l'influence de l'agitation thermique. Pour une particule sphérique, le potentiel électrostatique est donné par

$$\Psi(r) = \Psi_0 \frac{e^{-\kappa(r-a)}}{\frac{r}{a}} \quad (1.5)$$

où  $\Psi_0$  est le potentiel de surface,  $a$  est le rayon de la particule et  $\kappa^{-1}$  est l'épaisseur de la double couche ionique. L'épaisseur de la couche ionique se calcule généralement en utilisant l'équation de Poisson-Boltzmann et a comme solution

$$K^2 = \frac{e^2}{\epsilon K_B T} \sum_i n_i^0 z_i^2 \quad (1.6)$$

où  $\varepsilon$  est la permittivité du milieu. On voit donc que l'épaisseur de la double couche ionique diminue avec la force ionique (le numérateur) des ions en solution et augmente avec l'augmentation de température. Le recouvrement entre les doubles couches ioniques de différentes particules mène à une augmentation locale de la concentration d'ions, laquelle cause une différence dans la pression osmotique. Cette différence de pression provoque l'entrée de fluide dans la zone de recouvrement et crée une barrière de potentielle empêchant le contact entre particules. Ainsi, plus la barrière de potentiel est grande par rapport à l'énergie cinétique des particules animées par un mouvement brownien ( $\propto K_B T$ ), meilleure sera la stabilisation.

### 1.3.3 Stabilisation stérique

Un deuxième mécanisme de stabilisation provient de la physisorption ou de la chemisorption de molécules organiques à la surface des particules qui crée une barrière protectrice face à la coalescence et l'agglomération. Cette stabilisation peut être comprise simplement en visualisant l'approche de deux particules et est schématisée à la figure A1.4.

Région de haute concentration et de haute déformation

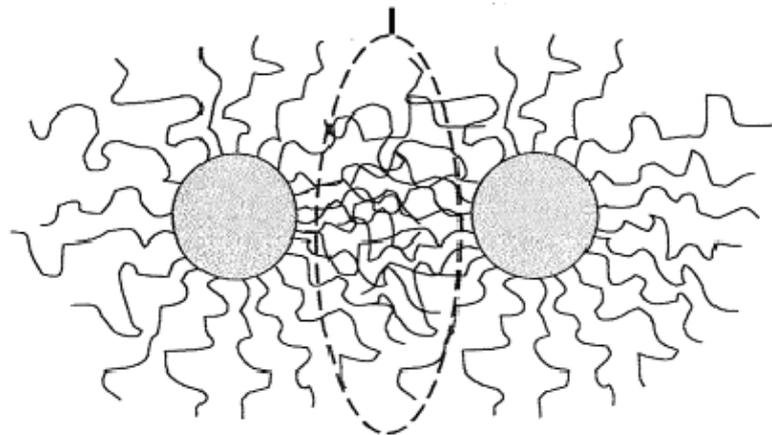


Figure A1.4 : Représentation schématique de la répulsion stérique. Adaptée de la référence (6).

Ainsi, lors de l'approche des particules, le mouvement des molécules adsorbées sera restreint, ce qui diminuera l'entropie et augmentera l'énergie libre. Par ailleurs, l'interpénétration des molécules adsorbées provoquera une augmentation locale de la concentration, ce qui produira une force de répulsion osmotique, comme dans la stabilisation électrostatique. Il est important de noter cependant que la stabilisation stérique est efficace en milieu organique et aqueux, contrairement à la stabilisation électrostatique qui n'est efficace qu'en milieu aqueux. Ce type de stabilisation est aussi beaucoup moins sensible à la présence d'électrolytes en solution comparativement à la stabilisation électrostatique. Par ailleurs, elle offre la possibilité d'ajouter certaines fonctions à la surface des nanoparticules, ce qui la rend particulièrement attrayante pour les applications biologiques.

# *Elaboration de nanoparticules hybrides par la méthode citrate :*

## *Fonctionnalisation et caractérisation*

ZARGOU Salem (le 06 décembre 2012)

### **Résumé**

Les Nanoparticules sont généralement définies comme des particules discrètes entre 1 et 50 nm dans la taille. Elles peuvent être dispersées dans l'eau ("hydrosols") ou des solvants organiques ("organosols"), selon les conditions de préparation et les agents recouvrants qui entourent les particules. Le nombre d'applications potentielles de ces particules colloïdales se développe rapidement en raison de leurs propriétés électroniques, optiques, magnétiques et catalytiques comparées au matériau en vrac et aux molécules correspondants. En outre, des réseaux structurés en un, deux et trois dimensions assemblés par des sphères colloïdales monodisperses avec des tailles bien ajustées et des propriétés bien définies (en surface et volume) ont montré aussi bien un certain nombre d'applications uniques.

Les nanoparticules d'or sont certains des nanomatériaux les plus étudiés, avec des applications prometteuses dans de nombreux domaines tels que l'électronique, l'optoélectronique, la catalyse et la biologie. Afin de protéger les nanoparticules d'or nus de l'agrégation, de manipuler les propriétés optiques, électroniques et catalytiques du noyau d'or, aussi bien que de contrôler les propriétés d'interface, les nanoparticules d'or sont généralement recouvertes par une couche organique. Les propriétés d'interface d'une surface d'or dérivatisées avec une monocouche auto-assemblée seront ainsi réglées par les fonctionnalités présentes sur la face externe de la monocouche. La synthèse, la fonctionnalisation et la structure de surface des nanoparticules d'or protégée d'une monocouche ont été intensivement étudiées récemment. En outre, l'agrégation et la dispersion des nanoparticules colloïdales d'or est l'une des questions clés liées à leurs applications potentielles. Ici l'attention particulière a été accordée au contrôle de stabilité colloïdale en utilisant le citrate de sodium.

Les spectres d'absorption optiques des GNPs sont enregistrés avec un spectrophotomètre UV-vis de 400 à 800 nm en maintenant la concentration d'or constante dans le soluté. La taille de particule est environ 16.2 nm, qui est mesurée par la microscopie électronique à transmission.

**Mots clés:** nanoparticules d'or, stabilité colloïdale, synthèse, agrégation, dispersion, fonctionnalisation, citrate de sodium.