

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU - BEKR BELKAID DE TLEMCEM
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

UNITE DE RECHERCHE MATERIAUX
ET ENERGIES RENOUVELABLES (URMER)



MEMOIRE

Pour obtenir le diplôme de

MASTER EN PHYSIQUE

Option : *Matériaux, Système et Energies Renouvelables*

Par

SAID Housseyn

Sur le Thème :

Synthèse et caractérisation optique des nanoparticules d'or pour des applications en optoélectroniques.

Soutenu publiquement le 21 juin 2014, devant le Jury composé de :

Président	Pr. GHELLAI Nasséra	(Univ. Tlemcen).
Directeur de Thèse	Dr. CHIALLI Anisse	(Univ. Tlemcen).
Examineurs	Pr. CHABANE SARI N.E	(Univ. Tlemcen).

Année universitaire : 2014 - 2015

Remerciement

Toute notre gratitude, grâce et remerciement vont à dieu le tout Puissant qui nous a donné la force, la patience, le courage et la volonté pour élaborer ce travail.

Ce travail a été réalisé à l'Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables de l'Université de Tlemcen (URMER Tlemcen); sous la direction de Monsieur Anisse CHIALI, Chercheur associé à l'Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen et Maître de conférences à l'École préparatoire en Sciences et Techniques de Tlemcen, EPST Tlemcen. Mes premiers remerciements s'adressent à mon encadreur, Monsieur Anisse CHIALI, pour la qualité de son encadrement, ses compétences, ses conseils, sa disponibilité et ses qualités humaines qui m'ont permis de mener à bien ce mémoire. Je tiens à remercier très sincèrement Monsieur BENMANSOUR Professeur à l'Université de Tlemcen, pour l'honneur qui nous a permis d'utiliser le laboratoire pour travailler et tous les efforts qu'il a fait pour acheter les produits pour que nous travaillions, Je tiens à remercier très sincèrement Madame GHELLAI Nasséra Professeur à l'Université de Tlemcen, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury. Je tiens à remercier très sincèrement Monsieur CHABANE SARI N.E Professeur à l'Université de Tlemcen, pour l'honneur d'accepter de juger ce travail. Mes remerciements à tous mes amis de (URMER Tlemcen) et également à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

L'expression de notre haute reconnaissance à (TALBI Abdelkader ,KADRI .A) qui n'ont épargné aucun effort pour mettre à notre disposition la documentation et les explications nécessaires.

Enfin nous tenons à remercier l'ensemble du corps enseignant de la Filière Physique.

DEDICACES

Rien n'est aussi beau à offrir que le fruit d'un labeur qu'on dédie du fond du cœur à ceux qu'on aime et qu'on remercie en exprimant La gratitude et la reconnaissance durant toute notre existence.

Je dédie ce modeste travail à :

- ✓ Mes chers parents qui m'ont guidé durant les moments les plus pénibles de ce long chemin.
- ✓ Mes frère Mohamed, Ibrahim, Aissa.
- ✓ Mes oncles , mes tantes, et toute la famille SAID et KHARCHOUCHE.
- ✓ A mes professeur .
- ✓ A mes amis d'enfant Abdelkader, Hocine, Mekki, Benamare, Mohamed, Belaid ,Sofiane, Abdelkrim
- ✓ A mes collègue d'étude, en particulier Azzedine, Mohamed, Hocine, Amine , Abdessami, MAKRI.N, MEKALACHE, Morade, MEHYAWI. M , BELAWI, LACHGARE.
- ✓ A tous mes amis, en particulier TALBI ,Fouad, Ahmed, Hadi, Morade, ZADOUNE.A, Aissa, Omar.
- ✓ A tous que j'ai respecté 3ami Hasan, 3ami hadj, Jdide, Abdelélah,
- ✓ A tous les habitants de Chbikia sans aucune exception.
- ✓ A tous mes frère musulmans .

Que toute personne m'ayant aidé de près ou de loin, trouve ici l'expression de ma reconnaissance

- ✓ Tous ceux qui m'aiment et que j'aime.

TABLE DES MATIERE

Table des matières.....	IV
Liste des figures.....	VII
Liste des tableaux.....	VIII
Introduction générale.....	01

CHAPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1. Introduction.....	05
1.1 L'histoire de la nanotechnologie	05
1.2 Définition d'une nanoparticule	06
2. Etat de l'art des applications des nanotechnologies.....	07
2.1 Electronique (vers des circuits à « nano câbles » d'or)	08
2.2 Applications des nanomatériaux.....	08
2.2.1 Technologies relatives à l'énergie.....	09
2.2.2 Industrie automobile et aéronautique.....	09
2.2.2.1 Protection anticorrosion.....	09
2.2.2.2 Fenêtres intelligentes (Un verre recouvert de nanoparticules).....	10
2.2.2.3 Matériaux hybrides résistants aux éraflures.....	11
2.3 Domaine de l'optique.....	11
2.3.1 Coloration de verres ou d'autres matériaux.....	11
2.3.2 Vers les biocapteurs.....	12
2.4 Applications en catalyse.....	12
2.5 Les nanotubes de carbone.....	13
2.6 La nanopoudre de fer.....	15
2.7 Nanoparticules d'or en biomédicales : diagnostic, thérapie et toxicité.....	16
2.7.1 Agents de contraste pour la localisation des tumeurs.....	17
2.7.2 Radio sensibilisation par des nanoparticules d'or.....	17
2.7.3 Thérapie par photo thermie.....	18
2.7.4 Chimie de surface des nanoparticules d'or et vectorisation.....	18
2.7.5 Toxicité des nanoparticules d'or.....	19
3 Conclusion	19

CHAPITRE II : Etat de l'art des méthodes de réalisation des nanoparticules

Introduction.....	21
1. Différentes formes des nanoparticules.....	21
1.1 Les formes des nanoparticules d'or.....	21
1.2 La nanoconstruction.....	23
1.2.1 approche « nanomoule ».....	23
1.2.2 approche « greffage chimique »	23
1.2.3 assemblage contrôle de nanosphères.....	23
1.3 Des nanopépites non sphériques aux multiples applications	23
2. Différentes méthodes de réalisation des nanoparticules.....	24
2.1 Approche ascendante 'bottom up'	26
2.1.1 La voie physique.....	26
2.1.1.1 Méthode laser pulsé.....	26
2.1.1.2 Ablation laser.....	26
2.1.1.3 Implantation ionique	27
2.1.1.4 Pyrolyse laser.....	28
2.1.2 La voie chimique	29
2.1.2.1 Sol gel.....	29
2.1.2.2 Dépôt chimique en phase vapeur.....	30
2.2 Approche descendante 'top down'	30
2.2.1 La voie physique.....	30
2.2.1.1 Les procédés mécaniques d'attrition.....	30

2.2.1.2	La formation de colloïdes.....	32
3	Etats de l'art sur l'élaboration des nanoparticules d'Au.....	32
4	Synthèse des nanoparticules par approche «top-down».....	33
4.1.1	Procédés d'élaboration des nanoparticules par voie physique.....	33
4.1.2	La mécanosynthèse.....	33
4.1.3	La lithographie.....	34
4.2	Synthèse des nanoparticules par approche «Bottom-up».....	34
4.2.1	Procédés d'élaboration des nanoparticules par voie physique.....	35
4.2.1.1	La pyrolyse laser.....	35
4.2.1.2	La synthèse par dépôt de vapeur chimique (CVD).....	35
4.2.2	Procédés d'élaboration de nanoparticules par voie chimique (colloïdale).....	35
4.2.2.1	La réduction.....	36
i	La réduction chimique.....	36
ii	Réduction électrochimique.....	37
iii	Synthèse par méthode «Template » (moule).....	37
4.2.2.2	Le procédé sol-gel.....	38
4.2.2.3	La décomposition chimique.....	39
	Conclusion.....	40

CHAPITRE III: Techniques Expérimentales

	Introduction.....	42
I.	TECHNIQUES D'ANALYSES ET DE CARACTERISATIONS.....	42
1.	Spectroscopie UV-Visible.....	42
1.1	Principe de fonctionnement du spectrophotomètre.....	42
1.2	Loi d'absorption de la lumière - loi de Beer-Lambert.....	45
1.3	Allure d'un spectre d'absorption.....	46
II.	La synthèse des nanoparticules d'or.....	47
II.1	Notions sur la réduction chimique.....	47
1.	La réduction.....	48
1.1	La réduction chimique.....	48
1.2	Réduction chimique en milieu micellaire (nanoréacteurs).....	50
1.3	Réduction par irradiation micro-ondes, radiolyse, photochimie et sonochimie.....	51
II.2	La synthèse chimique de nanoparticules d'or.....	53
1.	Protocole.....	53
A.	Nettoyage/ Préparation du matériel utilisé.....	53
B.	Liste de matériels utilisés et machine.....	54
C.	Préparation des solutions chimiques.....	57
2.	Les résultats et discussions.....	60
	Conclusion.....	61
	Conclusion Générale.....	62
	Bibliographie.....	65

Liste des figures :

Figure 1.1 : Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales structures chimiques et biologiques.....	7
Figure 1.2 : Schématisation d'une nanoparticule d'or aux fonctionnalités multiples pour des applications diverses.....	7
Figure 1.3 : Une protection écologique contre les éléments.....	10
Figure 1.4: Fenêtres intelligentes.....	10
Figure 1.5 : Coupe de Lycurgus. A gauche éclairée en réflexion et à droite en transmission.....	11
Figure 1.6 : Verres de couleur «Rubis » de la collection Véga chez Baccarat, couleur obtenue par incorporation de nanoparticules d'or dans la matrice vitreuse.....	12
Figure 1.7 : Agencement des atomes de carbone dans un nanotube.....	13
Figure 1.8: Nanotubes de Carbone auto-assemblés sur une surface de silice fonctionnalisée.....	14
Figure 1.9 : Décontamination de sols pollués par les nanopoudres de fer.....	16
Figure 1.10 : Schéma représentant les différentes applications médicales des nanoparticules d'or.....	17
Figure 1.11 : Fonctionnalisation de Nanoparticule d'or par facteur de croissance épidermique(EGFR).....	18
Figure 2.1 : Images de microscopes électronique (Echelle 3mm = 15nm).....	22
Figure 2.2 : Photographies de nanoparticules d'or que l'on imaginait même pas observer il y a 30 ans !.....	22
Figure 2.3 : Couleurs d'une série de nanobâtonnets d'or de tailles différent.....	24
Figure 2.4 : Approche ascendante et approche descendante.....	25
Figure 2.5 : Le dispositif d'ablation laser.....	27
Figure 2.6 : Implanteur conventionnel.....	27
Figure 2.7: Schéma de principe d'un réacteur de pyrolyse laser.....	28
Figure 2.8: Schéma de la méthode sol gel.....	29
Figure 2.9 : Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique (CVD) dans un réacteur à parois chaudes.....	30
Figure 2.10: L'approche «top-down» et de l'approche «Botton-up» d'élaboration des nanoparticules.....	32
Figure 2.12: Formation électrochimique des colloïdes métalliques.....	37

Figure 2.13: Schéma représentatif de la formation des nanotubes et nanofils par méthode template.....	38
Figure 3.1 : Schéma de fonctionnement du spectromètre UV-Visible.....	42
Figure3.2 : Lampe polychromatique.....	43
Figure3.3 : Le monochromateur.....	43
Figure 3.4 : Cuves.....	44
Figure 3.5 : Le détecteur.....	44
Figure 3.6: Schéma d'une cellule d'absorption.....	45
Figure 3.7: Allure d'un spectre d'absorption.....	46
Figure3.8: Schéma de synthèse des nanoparticules d'Or selon la méthode de Brust.....	50
Figure 3.9: Schéma représentatif des micelles directes (A) et inverses (B) de forme sphérique et cylindrique.....	51
Figure 3.10: Spectre électromagnétique et énergies mises en jeu en radiolyse, photolyse et sono chimie.....	53
Figure 3.11: Vue générale des différents équipements utilisés lors de la synthèse des nanoparticules d'or.....	54
Figure3.12 : Schéma descriptif représente procédé chimique(dilution).....	58
Figure 3.13 : Schéma descriptif représente procédé chimique.....	58
Figure3.14 : Image représente la solution avant et après réaction chimique.....	59
Figure 3.15 : Le spectre d'absorption des différentes solutions de nanoparticules d'or préparée.....	60
Figure 3.16: Exemple des différentes solutions de nanoparticules d'or préparée en fonction de différentes concentrations de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	61

Liste des tableaux :

Tableau 3.1 : Différents équipements utilisés lors de la synthèse des nanoparticules d'or.....	55
-------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

Introduction générale

Introduction générale :

Les nanotechnologies représentent aujourd'hui un domaine scientifique et technique en plein essor. Elles sont en voie de constituer le cœur de la prochaine révolution industrielle. Il est clairement établi qu'à cette échelle, le comportement de la matière donne lieu à de nouvelles propriétés fondamentales. Ainsi, les propriétés électroniques, magnétiques, structurales et optiques qui dépendent de la taille des nanostructures et peuvent différer du matériau massif.

Ces propriétés nouvelles font des nanomatériaux un sujet en pleine expansion, d'intérêt tant fondamental que pratique, particulièrement en catalyse. Celle-ci représente l'application la plus importante en physico-chimie de la matière ultra-divisée en raison de l'augmentation du nombre de sites réactionnels, suite à l'importance que prend la surface par rapport au volume. Plus particulièrement, les nanoparticules d'or et d'argent occupent une place importante dans divers domaines de sciences et de technologies en raison de leurs propriétés spécifiques de leur large champ d'application (biologie, médecine, catalyseetc.).

Les nanoparticules d'or affichent ainsi trois particularités qui sont à l'origine de l'engouement actuel de la communauté scientifique : d'abord elles présentent une meilleure réactivité chimique que des métaux réputés « bons catalyseurs », ensuite les nanoparticules d'or ne sont plus jaunes, et enfin l'or étant biocompatible, les nanoparticules peuvent être utilisées à des fins médicales. Cette mémoire détaillera ces différents aspects, qui mêlent physique, chimie et biologie et illustrent combien ce domaine de recherche dépasse largement les frontières traditionnelles des disciplines. Précisons enfin ce que l'on entend par nanoparticules : ce sont des assemblages d'atomes d'or dont les trois dimensions sont comprises entre le nanomètre et la centaine de nanomètres, c'est-à-dire de quelques atomes à quelques millions d'atomes. Par contre, les films d'or ou les nanofils, dont respectivement une seule ou deux des dimensions sont nanométriques, ne sont pas traités ici. Les nanoparticules peuvent être monocristallines, polycristallines, de forme sphérique ou allongée.

L'objectif de notre travail est de synthétiser des nanoparticules d'or par voie chimique. Ce qui comprend trois chapitres :

Dans le chapitre 1, une étude bibliographique générale sur l'histoire et les différentes applications des nanotechnologies. Nous reviendrons sur l'utilisation des nanoparticules d'Or dans les domaines de la catalyse, la médecine et l'optique.

Dans le chapitre 2, on rappellera quelques généralités sur les différentes formes des nanoparticules et différentes méthodes de réalisation des nanoparticules.

Dans le chapitre 3, nous présentons la synthèse chimique de nanoparticules d'or :

- Protocole expérimentale.
- Caractérisation optique des nanoparticules d'or Spectrophotométrie (UV-Visible et proche Infra-rouge) .
- Les résultats et leur discussions.

Nous terminerons le manuscrit par une conclusion générale sur l'ensemble du travail réalisé.

CHAPITRE I :

Etude Bibliographique

1. Introduction

1.1 L'histoire de la nanotechnologie

À l'échelle mondiale, les nanotechnologies suscitent de plus en plus d'intérêt et sont en voie de constituer le cœur de la prochaine révolution industrielle. Le développement des sciences nous a amenés à un point de convergence où les technologies de pointe sont à l'étape de la manipulation de la matière dans ses plus petits éléments constituants[3]. Lors d'une conférence en 1959, le physicien Richard Feynman déclare : "Les principes de la physique, pour autant que nous puissions en juger, ne s'opposent pas à la possibilité de manipuler des choses atome par atome". Par cette déclaration, le physicien américain suggérait à la communauté scientifique d'explorer l'univers de l'infiniment petit. Le terme « nanotechnologie » fut utilisé pour la première fois en 1974 par Norio Taniguchi. Dans les années 1980, avec la découverte du microscope à effet tunnel* (STM), puis celle du microscope à force atomique* (AFM), le nanomonde s'ouvre réellement aux chercheurs. A partir de là, grâce à l'extrême précision de leurs outils, les scientifiques sont parvenus à manipuler les atomes un à un. La conception, la fabrication, et la manipulation d'objets, de matériaux, et de machines de dimensions nanométriques pouvaient alors démarrer.

Voici un historique de l'« histoire » des nanotechnologies qui permet d'observer l'évolution des recherches de leur importance dans notre société : [1]

- 1959 : « There is plenty of room at the bottom » ("Il y a plein de place en bas"). C'est ce qu'a déclaré Richard P. Feynman, lors de la conférence annuelle de l'American Physical Society au Caltech. Par ces mots il invite la communauté scientifique à explorer le nanomonde.
- 1974 : Eric Drexler popularise le terme de « nanotechnologie », après que le mot ait été forgé par Norio Taniguchi, de l'université des sciences de Tokyo.
- 1981 : mise au point du microscope à effet tunnel (STM) par Gerd Binnig et Heinrich Rohrer, du laboratoire IBM de Zurich, pour « voir » la forme des atomes. Cette invention vaudra à ses inventeurs le prix Nobel de physique en 1986.
- 1989 : découverte des « fullerènes » (minuscules molécules de carbone pur composés de 60 atomes) par Richard Smalley, Robert Curl et Harold Kroto.
- 1990 : le chercheur d'IBM Donald Eigler parvient à déplacer un à un 35 atomes de xénon et à dessiner les initiales d'IBM en utilisant la pointe ultrafine du microscope à effet tunnel.

- 1991 : mise en évidence du nanotube de carbone par le physicien japonais Sumio Iijima, des Laboratoires NEC à Tusukuba.
- 1993 : première nanoexpérience réalisée par Donald Eigler. Assemblage de 48 atomes de fer en un tambour électronique.
- 1996 : Premier transistor électronique unimoléculaire avec un nanotube de carbone.
- 1997 : premier amplificateur électromécanique à une seule molécule.
- 1999 : Lancement en France du RMNT, Réseau de recherche en micro et nanotechnologies piloté par le Ministère de la recherche pour favoriser la coopération entre industrie et laboratoires publics.
- 2000 : Bill Joy, l'inventeur du langage informatique Java, s'inquiète publiquement de l'effet viral des nanotechnologies dont l'homme pourrait perdre le contrôle.
- 2001 : le marché mondial est évalué à environ 40 milliards de dollars.
- 2001 : Bill Clinton lance la National Nanosciences Initiative.
- 2002 : lancement du grand programme « Converging Technologies » par la National Science Foundation. Elle ambitionne la convergence des biotechnologies, des technologies de l'information, des sciences cognitives.
- Mars 2002 : fondation par l'US army et le MIT de l'Institute for soldiers nanotechnologies (ISN).
- 9 mai 2005: Motorola annonce un premier prototype d'écran fabriqué à partir de nanotubes de carbone.
- 2005 : l'Agence américaine pour la protection de l'environnement (EPA) décide de collecter toutes les informations nécessaires pour mieux définir les risques et établir des règles de sécurité.
- 1er Juin 2006 : inauguration du Pôle Minatec, premier pôle européen pour les nanotechnologies.

1.2 Définition d'une nanoparticules

Une nanoparticule est un assemblage de quelques centaines à quelques milliers d'atomes. Cette définition exclut donc les objets dont la plus petite dimension est comprise entre 100 et 1000 nm. A titre de comparaison avec les structures organiques naturelles, les nanoparticules se situent principalement dans la gamme de taille correspondant aux protéines (Figure 1.1). La plupart des nanoparticules sont des agrégats de petites molécules ou d'atomes [5].

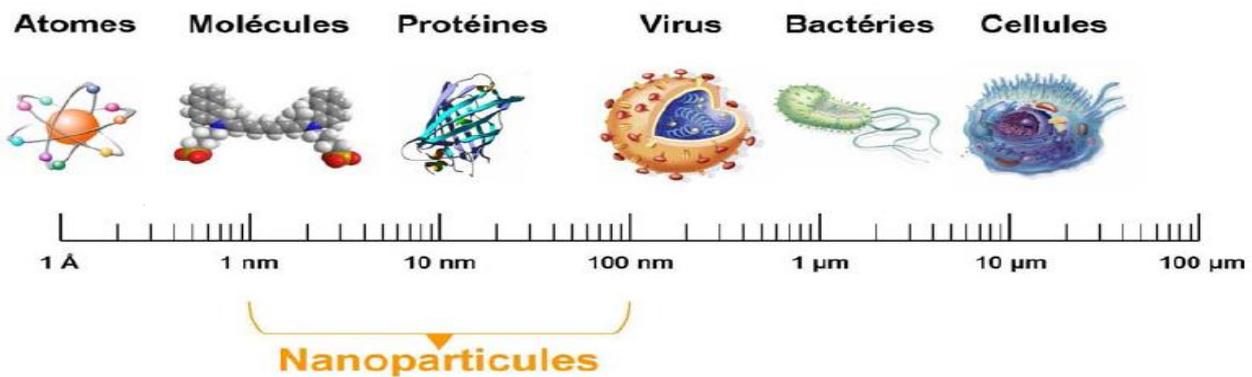


Figure 1.1 : Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales structures chimiques et biologiques [5].

2. Etat de l'art des applications des nanotechnologies

Les domaines d'applications des Nanoparticules d'or sont très variés. Leurs possibilités d'applications sont non seulement liées aux propriétés intrinsèques de leurs cœurs métalliques (propriétés optiques et électroniques ainsi que la variation de ces dernières en fonction de leurs tailles, leurs formes et leurs environnements), mais également à leurs grandes capacités de fonctionnalisation (Figure 1.2)[4].

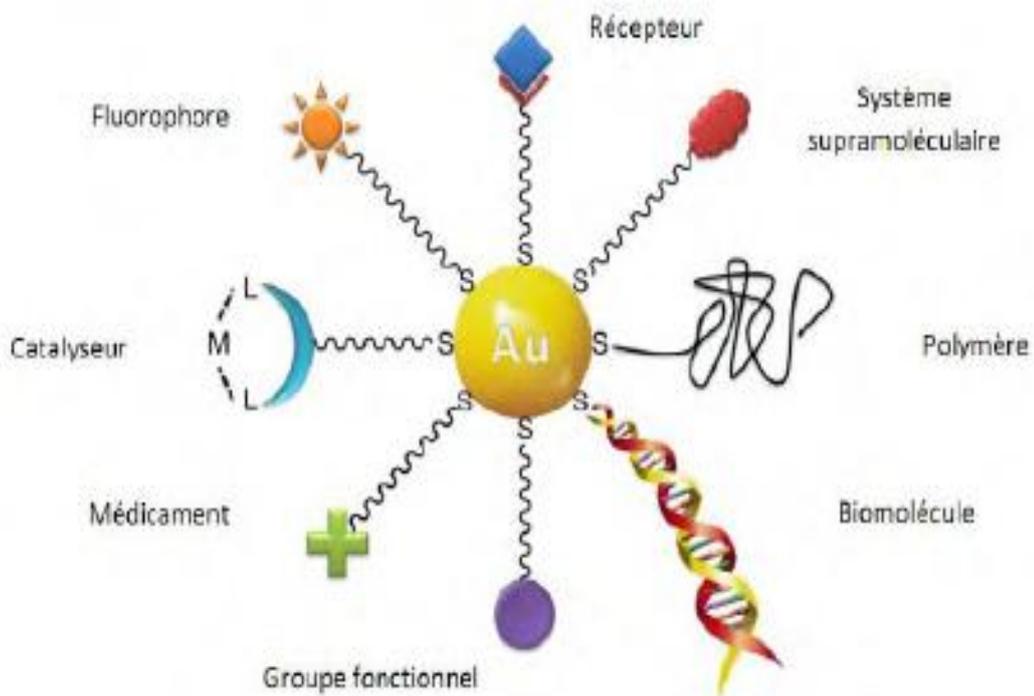


Figure 1.2 : Schématisation d'une nanoparticule d'or aux fonctionnalités multiples pour des applications diverses.[4]

Ces propriétés particulières des Nanoparticules d'or sont utilisées dans de vastes domaines tels que l'optique, l'électronique, la catalyse ou encore la biologie. Dans la suite, nous décriront certaines de ces applications.

2.1 Electronique (vers des circuits à « nano câbles » d'or)

Certes l'or et les alliages à base d'or sont déjà exploités de façon importante en électronique et dans les semi-conducteurs. 200 à 300 tonnes passent chaque année dans cette industrie. Du fait de sa résistance à la corrosion, de sa bonne conductivité électrique et thermique, de sa relative facilité d'emploi, sa capacité à créer des alliages et son aptitude aux soudures, le métal précieux sert à fabriquer des contacts, des connecteurs, des films pour les composants électroniques et même des encres.

Mais sous forme de nanoparticules, entre 5 et 10 nm, l'or facilite la miniaturisation. Exemple : les « nanotubes » métalliques, qui devraient être utilisés comme connecteurs dans un futur proche. La possibilité de fabriquer de telles structures, avec les bonnes propriétés de conductivité, à des échelles inférieures aux limites actuelles de la micro lithographie (technique qui est à la base aujourd'hui de la fabrication de tous les circuits intégrés), présente de grands intérêts. L'assemblage de nanoparticules d'or est aussi une voie industrielle possible sur le long terme. La technique est déjà adoptée par Sony, par exemple. Inconvénient, sur lequel travaillent les chercheurs : la conductivité des nanocâbles. De tels dispositifs affichent une conductivité faible pour l'instant : seulement 1/1000ème de celle de l'or à l'état naturel[2].

2.2 Applications des nanomatériaux

L'intérêt des nanotechnologies est que plus la taille des particules composant un matériau est petite, plus sa résistance augmente. Les nanos sont ainsi utilisées dans toutes les technologies relatives à l'énergie (batteries, matériaux isolants...), dans l'industrie automobile (batteries véhicules hybrides, matériaux résistants aux éraflures ou anticorrosion, etc.), ou encore dans l'optique (plastiques résistants aux éraflures pour lunettes et lentilles, verres teintés, etc.). Les nanomatériaux sont le premier domaine des nanotechnologies à avoir été commercialisé.

2.2.1 Technologies relatives à l'énergie

Les enjeux en matière d'énergie portent plutôt sur l'amélioration des performances des systèmes énergétiques, le développement d'énergies propres et les économies d'énergie. Des recherches portent sur le développement de matériaux pour le stockage de l'hydrogène (notamment les nanotubes de carbone), une utilisation en tant que barrière thermique nanostructurée (comme les aérogels), une nouvelle génération de cellules photovoltaïques, un éclairage plus économique, des accumulateurs électriques et des cellules de combustion compactes avec de larges surfaces internes, des lasers à puits quantique, des fenêtres intelligentes, des matériaux isolants plus efficaces, etc. Les nanoparticules sont utilisées en tant que supports de catalyse dans l'industrie automobile, membranes céramiques, piles à combustibles, photocatalyse, propulseurs et explosifs, revêtements anti-rayures, céramiques structurales et revêtement par vaporisation thermique[6].

2.2.2 Industrie automobile et aéronautique

Matériaux renforcés par des nanoparticules qui sont plus légers, pneus renforcés par des nanoparticules qui durent plus longtemps et qui sont recyclables, peinture extérieure sur laquelle la saleté n'a pas prise, plastiques ininflammables et peu coûteux, textiles et recouvrements qui se réparent d'eux-mêmes[6].

2.2.2.1 Protection anticorrosion

En réponse à la nécessité urgente d'assurer une protection anticorrosion écologique, des scientifiques ont lancé le projet (STEELCOAT). Ils ont développé des revêtements anticorrosion écologiques pour protéger l'acier à base de nanoparticules non nocives pour l'environnement et de polymères conducteurs. Les revêtements incluent des revêtements à base de solvants à teneur élevée en matières solides avec de faibles concentrations en composés organiques volatils dangereux ainsi que des revêtements à base d'eau[7].



Figure 1.3 : Une protection écologique contre les éléments [7].

2.2.2.2 Fenêtres intelligentes (Un verre recouvert de nanoparticules)

En mélangeant des nanoparticules à un verre spécial, des chercheurs ont fabriqué une vitre capable de bloquer la chaleur du soleil en laissant passer sa lumière, pour redevenir ensuite totalement transparente ou opaque à volonté.

Pour y parvenir, les chercheurs ont inséré dans ce verre spécial - qui contient de l'oxyde de niobium - des cristaux nanométriques d'oxyde d'indium-étain (ITO), un alliage métallique qui a la propriété de rester transparent lorsqu'il est déposé en couches très minces. Il est par exemple utilisé par l'industrie dans les écrans plats ou tactiles.



Figure 1.4: Fenêtres intelligentes . [9]

2.2.2.3 Matériaux hybrides résistants aux éraflures

Une des exigences pour le développement de nouveaux revêtements polyesters hybrides organiques –inorganiques par voie sol-gel concerne la résistance à la rayure et à l’abrasion. L’incorporation de domaines inorganiques via l’addition de nanocharges préformées ou synthétisés in-situ par des réactions d’hydrolyse et condensation de précurseurs inorganiques au sein d’une matrice organique est alors une voie très souvent usitée. Ainsi, des études relative à la compréhension des phénomènes de rayure et d’abrasion ont été développées grâce, notamment au développement de nouveaux instruments d’analyse plus performants et fiables, permettant une observation plus fine à l’échelle micro et nanométrique[8].

2.3 Domaine de l’optique

2.3.1 Coloration de verres ou d’autres matériaux

L’inclusion de Nanoparticules d’or dans les verres a déjà été utilisée pour colorer des objets décoratifs au IVe siècle de notre ère. C’est le cas de la fameuse coupe de Lycurgus , visible au British Museum à Londres ,qui contient des Nanoparticules d’or et d’argent, de telle sorte que cette coupe apparaît violacée en transmission (source lumineuse derrière la coupe), tandis qu’elle diffuse des reflets verts quand la source lumineuse est située du même cote que l’observateur (Figure 1.4).



Figure 1.5 : Coupe de Lycurgus. A gauche éclairée en réflexion et à droite en transmission[4].

Plus récemment, la firme Nippon Paint a proposé d’inclure des Nanoparticules d’or dans des peintures automobiles. De même Baccarat, dans sa collection de cristal *Véga* , a inclus des Nanoparticules d’or pour donner une coloration rouge-rubis profonde (Figure 1.5) [4].



Figure 1.6 : Verres de couleur «Rubis » de la collection Véga chez Baccarat, couleur obtenue par incorporation de nanoparticules d'or dans la matrice vitreuse. [4]

2.3.2 Vers les biocapteurs

En plus de leurs propriétés de brillance qui les rendent détectables dans des milieux biologiques, les Nanoparticules d'or sont des candidats très intéressants pour des applications de détection grâce à leurs propriétés optiques importantes. La grande sensibilité de l'absorption plasmonique face à des changements de l'environnement local des Nanoparticules d'or permet de les utiliser comme capteurs colorimétriques. Un changement de couleur ou du signal UV-Visible peut s'observer en modifiant la distance inter-particules (liaisons avec certaines molécules, modification de la constante diélectrique du milieu) qui affecte directement la position spectrale de la résonance plasmonique. On obtient ainsi une information très localisée autour de la Nanoparticule par le biais d'une mesure spectroscopique assez simple à mettre en œuvre[4].

2.4 Applications en catalyse

Après la démonstration, par Masatake Haruta (Japon) en 1987, de la capacité des petites Nanoparticules d'or à catalyser la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone, et ce même à température ambiante, les Nanoparticules d'or sont devenues le centre d'une grande activité scientifique. Elles ont démontré des propriétés catalytiques à l'égard de nombreuses réactions chimiques, telles que l'oxydation des alcools en acides ou en aldéhydes, la formation de peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée), l'hydrogénation sélective des liaisons C-C et N-O. Ces propriétés vis-à-vis d'un certain nombre de molécules dépendent de quelques paramètres parmi lesquels on peut citer : [4]

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

spécifique capable de fournir une interaction forte avec les particules.

Et aussi la purificateurs d'air et d'eau photocatalytiques, meilleure activité, sélectivité et durée de vie dans la transformation chimique et les cellules à combustible, précurseur pour un nouveau type de catalyseur. [3]

2.5 Les nanotubes de carbone

Le carbone existe sous deux formes: le graphite et le diamant. La différence réside dans l'agencement des atomes de carbone. Pour le graphite, la disposition de l'ensemble des atomes se présente sous forme de feuillet, où chaque atome est lié à trois atomes voisins.

Pour le diamant, le nombre de voisins liés monte à quatre, deux dans le plan au-dessus et deux dans le plan en dessous; d'où l'extrême résistance du diamant. En 86, des chercheurs trouvent dans les suies formées par arc électrique entre électrodes carbone une nouvelle molécule, le C₆₀. La différence avec la structure du graphite réside dans le fait que le feuillet qui ne comporte que 60 atomes se referme sur lui-même à la manière d'un ballon de soccer. En 91, Sumio Iijima de la société NEC au Japon trouve par hasard, toujours dans les suies de la décharge de l'arc électrique, les fameux nanotubes de carbone. Cette fois-ci encore, le feuillet d'atome se referme sur lui-même, mais à la manière d'un long tube. Dans cette structure, chaque atome d'un bord est relié à un atome de l'autre bord. Le tube peut mesurer aussi peu que 1.5 nm de diamètre mais sa longueur peut atteindre plusieurs micromètres[3].

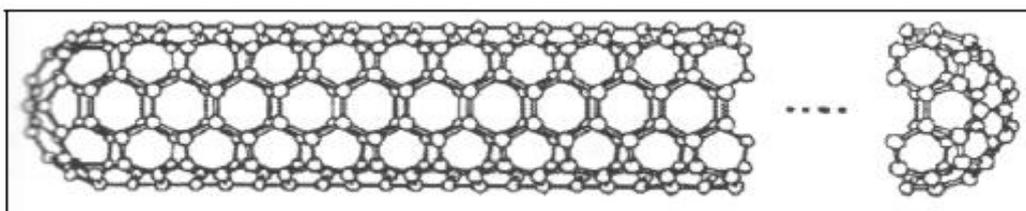


Figure 1.7 : Agencement des atomes de carbone dans un nanotube [3]

Les nanotubes sont soit métalliques, soit semi-conducteurs. Ceci est déterminé par la chiralité, la manière avec laquelle le feuillet d'atomes de carbone se referme sur lui-même.

Le nanotube métallique jouit d'une conductivité électrique hors-pair, due au fait que le nanotube est un cristal parfait, sans impuretés ni défaut, et aussi sans effet de bord (le feuillet se refermant sur lui-même). Un résultat en laboratoire a montré que le nanotube de carbone peut transporter jusqu'à 30 microampères, ce qui correspond à une densité électrique d'un milliard d'ampères par centimètre carré .

Une autre force des nanotubes de carbone vient de leurs propriétés mécaniques améliorées : une résistance mécanique six fois supérieure à celles de fil d'acier. Ceci est dû à la qualité de la structure atomique qui empêche toute propagation de défaut, source de déformation plastique. En soumettant le tube à un effort mécanique, il peut se plier mais retrouve sa forme initiale en l'absence de contrainte. Plusieurs applications profitant de ces propriétés ont déjà été mises au point. Notamment, des chercheurs ont pensé à se servir de nanotubes pour constituer le canal d'un transistor MOSFET. Le tube repose sur une plaque de silicium oxydé et relie la source et le drain[3].

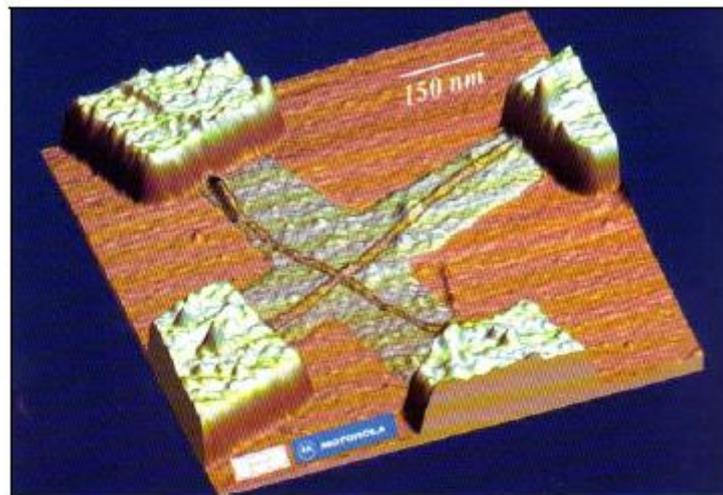


Figure 1.8 : Nanotubes de Carbone auto-assemblés sur une surface de silice fonctionnalisée[3].

Les nanotubes de carbones fabriqués commercialement sont produits à partir d'hydrocarbures à faible poids moléculaire, dans leur phase gazeuse au cours d'une réaction catalysée. Le diamètre extérieur du tube est approximativement 10 à 15 nanomètres. Le diamètre intérieur est approximativement de 5 nanomètres. Les nanotubes sont en général long de quelques dizaines de microns. Ceci donne un rapport d'aspect de l'ordre de 100 à 1000. Les ordres de grandeur des nanotubes sont plus petits que ceux des fibres de carbone et sont morphologiquement distincts des agrégats familiers et nodulaires de charbon. Les nanotubes de carbone sont produits à partir de matières premières de pureté chimique élevée dans des conditions d'opération rigoureuses. Ils sont donc employés dans les applications où la propreté est une condition critique. Toutes ces raisons contribuent au coût de production des nanotubes très élevé : 1500\$/kg[3].

2.6 La nanopoudre de fer

Le problème de dépollution est plutôt épineux et représente des sommes colossales. Une nanopoudre produite à partir de fer, un des métaux les plus abondants sur terre, s'avère être un outil particulièrement efficace pour nettoyer le sol et les eaux souterraines souillés. Cette nouvelle est issue de la publication du 3 septembre 2003 du *Journal of Nanoparticle Research* où l'ingénieur environnementaliste Wei-xian Zhang résume le fruit de huit ans de recherche, en partie financée par la NNI.

Le pouvoir nettoyant du fer provient de sa propriété d'oxydation. Selon les résultats des recherches de Zhang, quand le fer s'oxyde en présence de contaminants comme le trichloroethene, les dioxines ou les PCBs, ces molécules organiques entrent en réaction et se brisent en simples composés carboniques beaucoup moins toxiques. Le même phénomène s'observe aussi pour les métaux lourds tels que le nickel, le mercure et même l'uranium que le fer en oxydation va réduire en une forme insoluble qui reste dans le sol plutôt que de parcourir la chaîne alimentaire. Ce qui fait que de plus en plus de compagnies intègrent du fer en poudre à leurs déchets industriels avant de les jeter dans la nature. Malheureusement, ce procédé n'est pas très utile en ce qui concerne les polluants déjà en présence dans le sol et l'eau. C'est là que les propriétés des nanoparticules de fer se démarquent. À cause de la taille extrêmement réduite des particules des nano poudres par rapport aux poudres conventionnelles, leur surface de contact collective est accrue et les propriétés catalytiques en sont améliorées (de l'ordre de 10 à 1000 fois meilleures). Ces poudres peuvent donc être intégrées directement au cœur de sites industriels contaminés.

Une fois en place, ces poudres pourront suivre le courant des eaux souterraines et opérer leur décontamination. Cette solution présente l'avantage d'être à la fois efficace et beaucoup moins coûteuse que celle qui consiste à pelleter la terre pour la traiter. Autre avantage des nanopoudres, la petite taille des nanoparticules de fer (entre 1 et 100 nanomètres) leur permet de s'intégrer à la terre sans en être prisonnier de ses particules.

Les tests en laboratoire et sur le terrain ont confirmé que le traitement aux nanopoudre peut drastiquement réduire le niveau des contaminants dans les sites pollués en un jour ou deux et les élimine complètement en quelques semaines jusqu'à ce que le site pollué rencontre les standards fédéraux en matière de qualité des eaux souterraines.

Les tests montrent également que ces poudres restent actives dans la terre pour une période de six à huit semaines ou jusqu'à ce que les restes soient dissous dans l'eau souterraine; après quoi ce fer sera indissociable du fer naturellement présent dans le sol.

Finalement, la nanopoudre de carbone proposée Zhang coûtait 500\$ le kilogramme en 1995 au moment du début de l'étude et coûte maintenant 40 à 50\$ par kilogramme.

Sachant que décontaminer 100 mètres carrés requière 11.2 kg, on peut prévoir un avenir prometteur aux nanopoudres dans le marché des décontaminants de sols pollués[3].

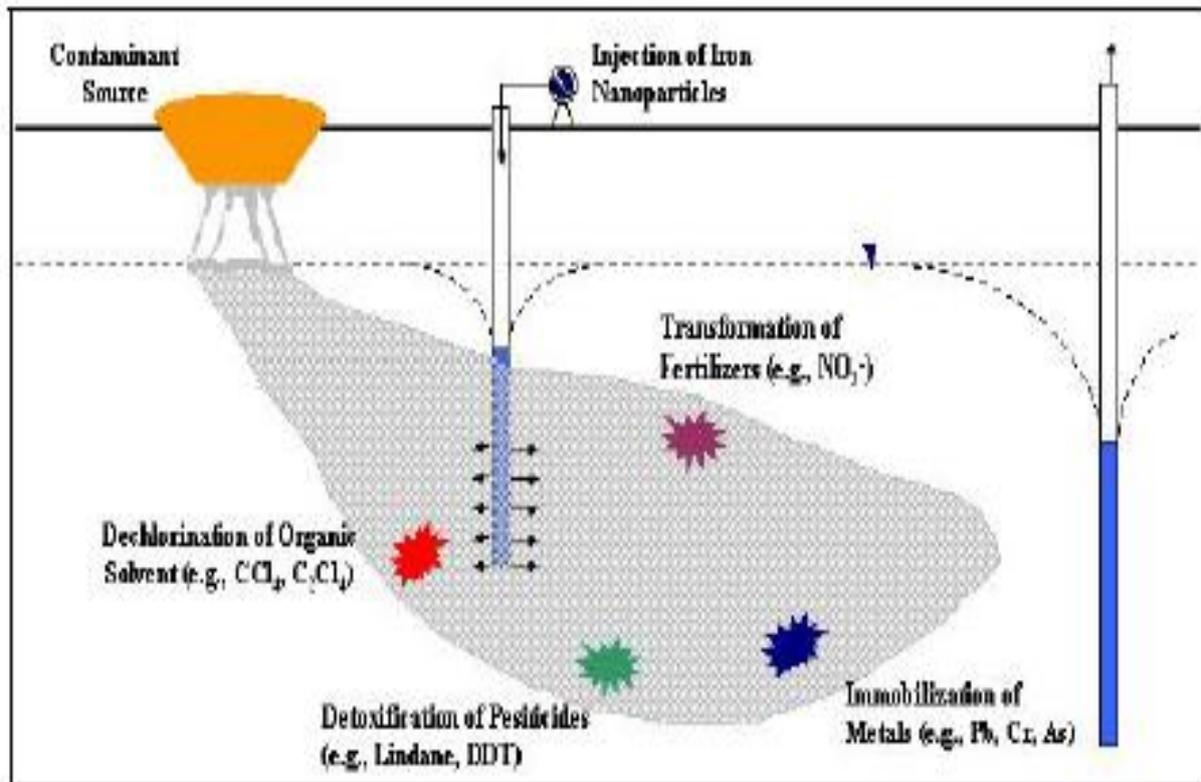


Figure 1.9 : Décontamination de sols pollués par les nanopoudres de fer [3].

2.7 Nanoparticules d'or en biomédicales : diagnostic, thérapie et toxicité

Une description exhaustive de l'utilisation des Nanoparticules d'or dans le domaine de la biologie et de la thérapie serait excessive, car ce domaine de recherche progresse très rapidement ces dernières années. Le cancer est considéré aujourd'hui par l'organisation mondiale de la santé (OMS) comme l'une des principales causes de mortalité dans le monde. Plusieurs axes de recherche sur le cancer se tournent vers l'utilisation des nanoparticules d'or pour le dépistage et le traitement de cette maladie (Figure 1.9). Seules quelques applications, considérées comme très prometteuses, seront détaillées. L'essentiel de ces applications est recensé dans la publication de Boisselier et Astruc[4].

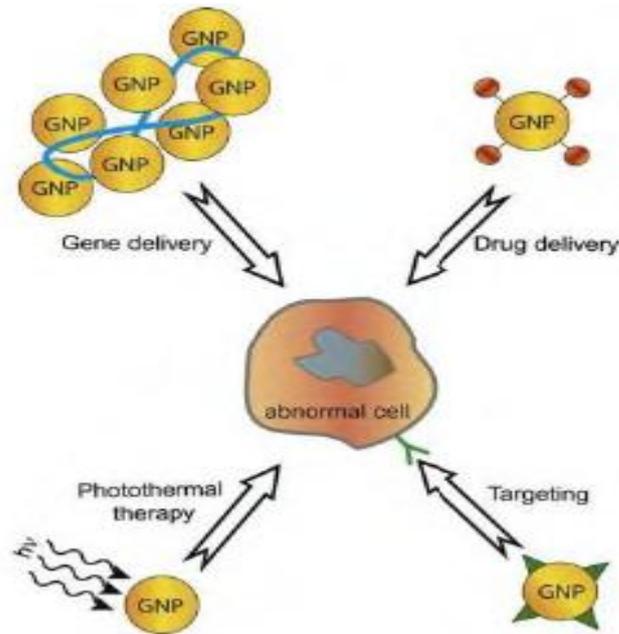


Figure 1.10 : Schéma représentant les différentes applications médicales des nanoparticules d'or[4].

2.7.1 Agents de contraste pour la localisation des tumeurs

Les nanoparticules d'or sont détectées par plusieurs techniques essentiellement basées sur leur interaction avec la lumière. En effet, les particules d'or sont considérées comme de bon agent de contraste, puisqu'elles absorbent et diffusent la lumière. En plus des interactions avec la lumière visible, les interactions avec les électrons et les rayons X peuvent aussi être utilisées pour leur visualisation. Les particules d'or diffusent de façon efficace les rayons X et fournissent ainsi un contraste dans l'imagerie des rayons X[4].

2.7.2 Radio sensibilisation par des nanoparticules d'or

Parmi les traitements conventionnels des cancers, la radiothérapie occupe une place de choix, qu'elle soit pratiquée seule ou en combinaison avec une chimiothérapie. Cette pratique consiste à irradier la tumeur par des radiations ionisantes, qui sont la plupart du temps des rayons X ou des électrons produits par des accélérateurs linéaires. Même si les radiations sont appliquées localement, sur la tumeur, elles touchent inévitablement des tissus sains situés à proximité de la zone à traiter, y générant des dommages irréversibles. Limiter la dose reçue limiterait les effets secondaires, et il est connu qu'adjointre un traitement qui permet d'introduire à proximité

de la tumeur des éléments a numéro atomique élevé, par exemple l'or, augmente localement la dose d'irradiation administrée a la tumeur[4].

2.7.3 Thérapie par photo thermie

La thérapie anticancéreuse par hyperthermie permet l'ablation de tumeurs par chauffage, par exemple à l'aide de lasers. A nouveau ces traitements entraînent des lésions irréversibles dans les tissus sains traversés par le laser, d'autant plus importants que la puissance du laser est forte. Pour diminuer la puissance du laser appliqué, un traitement préalable, par exemple l'administration de Nanoparticules d'or, peut y être associée. En effet la lumière qu'elles absorbent est rapidement convertie en chaleur, qui augmente l'hyperthermie générée localement par le laser[4].

2.7.4 Chimie de surface des nanoparticules d'or et vectorisation

En couplant a la surface des Nanoparticules d'or un ligand spécifique, il est possible de diriger la NP vers des cellules tumorales plutôt que vers les cellules saines. De même chaque organe est constitué de cellules qui présentent à leur surface des récepteurs spécifiques, on peut alors imaginer amener les Nanoparticules d'or à ces organes en y couplant un ligand pour ce récepteur.

Si enfin ces Nanoparticules ciblées sont recouvertes d'un médicament, on dit alors que le médicament est vectorisé par la NP d'or (Figure1.10) [4].

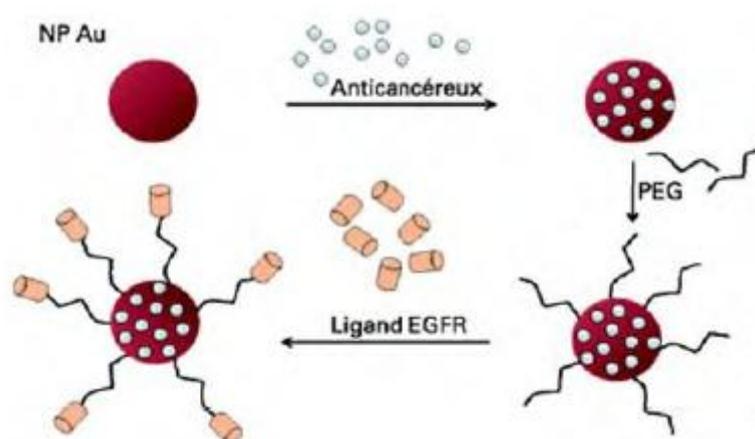


Figure 1.11 : Fonctionnalisation de Nanoparticule d'or par facteur de croissance épidermique (EGFR) [4].

2.7.5 Toxicité des nanoparticules d'or

Etant biocompatible, l'or colloïdal est utilisé depuis longtemps en thérapie. Cependant, de nombreuses applications utilisant des Nanoparticules d'or émergent, des incertitudes subsistent quant à leur possible impact sur les organismes vivants. Plusieurs études montrent que la toxicité des Nanoparticules d'or dépend de leur forme et de leur taille : les nanobatonnets d'or seraient plus toxiques que les nanosphères d'or[4] .

3. Conclusion :

Les nanotechnologies représentent sans nul doute le nerf de la prochaine révolution technologique. En émergence depuis la fin des années 90, leurs percées vont bouleverser tous les champs technologiques et scientifiques. Les nanotechnologies et les nanosciences ont la particularité scientifique par rapport aux autres champs que celles-ci opèrent à des dimensions nanométriques où la matière que l'on manipule présente de nouvelles propriétés jusqu'alors inconnues. Par ailleurs, le succès de recherches dans le domaine des nanotechnologies ne peut résulter que de la convergence des efforts de plusieurs acteurs opérant dans différentes disciplines scientifiques et technologiques (informatique, mathématiques, génie, chimie, physique, biologie, etc.).

Les différentes applications en nanotechnologies ont été regroupées en trois principaux champs: les nanomatériaux, la nanoélectronique et les nanobiotechnologies. Les nanomatériaux représentent le domaine d'application le plus prometteur en matière de commercialisation à court terme. En effet, en agissant sur la taille des particules composant les matériaux conventionnels, on est capable d'en améliorer les propriétés mécaniques et ce sans le besoin d'expliquer les principes physiques à la base de l'apparition de ces propriétés.

CHAPITRE II :

Etat de l'art des méthodes de réalisation des nanoparticules

Introduction :

Dans ce chapitre, nous présentons un état de l'art des méthodes de réalisation des nanoparticules .

En effet, Il y a deux approches pour la synthétisation des nanoparticules :

- Approche physique.
- Approche chimique.

1. Différentes formes des nanoparticules :

Les nanoparticules, si elles se présentent généralement sous une forme sphérique (donc isotrope), peuvent également adopter d'autres formes géométriques plus anisotropes comme des cubes, des bâtonnets, des octaèdres ou des octaèdres tronqués, etc... . Ces formes n'auront pas la même réactivité que la forme sphérique, avec l'exemple du bâtonnet qui présente une forte anisotropie et qui pourrait donc voir ses propriétés devenir également anisotropes (en magnétisme notamment).

Dans le domaine de la catalyse, certains groupes ont étudié la différence de réactivité qui peut exister entre une face et un coin de la nanoparticule. La forme dépend fortement de la cristallinité du métal. Si l'on forme des colloïdes amorphes, les particules sont généralement sphériques. Des particules mono ou poly-cristallines adoptent plutôt des formes facettées.

Pour obtenir des formes particulières, il faut en général utiliser une méthode de réduction lente et préparer des cristaux de taille raisonnable (les particules de plus petites tailles n'ont pas encore de forme définie).

Pour contrôler la forme des particules, on utilise une molécule qui va s'adsorber spécifiquement sur une face, et donc modifier la vitesse de croissance dans une direction particulière. Par exemple, une molécule qui va s'adsorber spécifiquement sur la face [100] d'une particule va conduire à la formation de bâtonnets ou de plaquettes. Ces structures sont obtenues par une inhibition de la croissance de certaines faces .[10]

1.1 Les formes des nanoparticules d'or :

L'or n'a pas fini de nous étonner : outre la formes sphérique , les atomes d'or peuvent s'associer et adopter des formes variées (étoiles , cubes, pyramides...) aux applications prometteuses.

Alors que l'on sait préparer des nanoparticules d'or sphériques depuis une centaine d'années, cela fait moins de 20 ans que l'on a réussi à synthétiser des nanoparticules d'or, de forme non sphériques. Récemment, les scientifiques ont découvert que ces objets pouvaient être utilisés pour des applications aussi variées que le traitement du cancer ou la filtration des rayons solaires.

Au début des années 90, les chimistes pensaient connaître quasiment toutes les propriétés des nanoparticules d'or sous formes sphériques. Nul n'imaginait découvrir de nouvelles propriétés liées au changement de formes.

Pourtant, dans les années 90, les techniques de synthèse basées sur la réduction de sels menées au sein de milieux confinés révélèrent la possibilité de former des nanoparticules aplaties, cubique, allongées...[24]

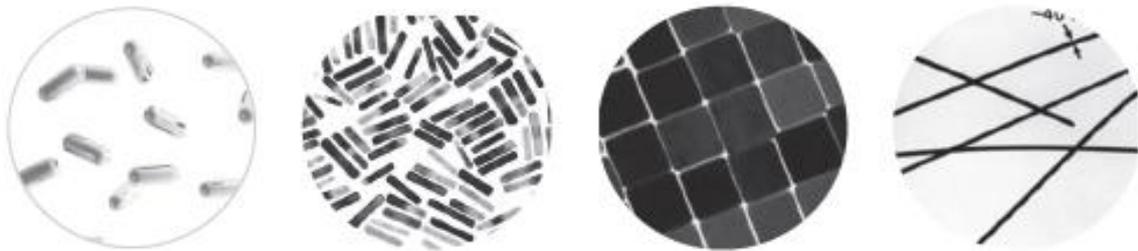


Figure 2.1 : Images de microscopes électronique (Echelle 3 μ m = 15nm) [24]

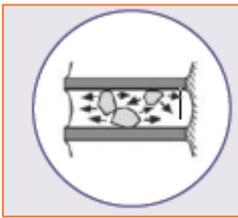
Il s'écoula encore quelques années avant que l'on ne trouve un moyen de produire ces nanoparticules, en quantité suffisantes pour étudier leurs propriétés, ce qui amena la découverte d'autres formes.[24]



Figure 2.2 : Photographies de nanoparticules d'or que l'on imaginait même pas observer il y a 30 ans ! [24]

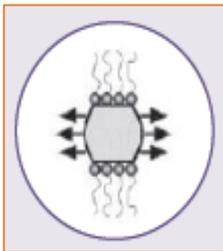
1.2 La nanoconstruction

A l'heure actuelle, trois méthodes, dérivées de la chimie en solution, permettent la synthèse d'objets non sphériques de très petites dimensions, pour un faible coût financier. Ces méthodes, dites « bottom-up », partent des atomes pour construire les nanostructures. En général, ces nanostructures sont des particules en suspension ou déposées sur une surface. Elles sont adaptées à des fabrications industrielles. [24]



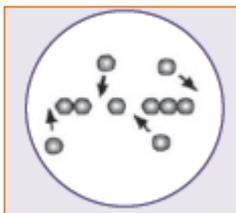
1.2.1 Approche « nanomoule »

Cette méthode est assez simple. Il suffit de mettre en présence les précurseurs (des ions or et des molécules de réducteur) au sein d'un « moule » non sphérique. Lorsque le réducteur agit, puis s'associe en adoptant la morphologie du moule.



1.2.2 Approche « greffage chimique »

Son principe est basé sur la transformation de réactifs capables de former des atomes d'or en présence d'un agent spécifique (ex : molécule organique) ayant pour rôle d'induire une croissance dirigée. Cet agent se « colle » à la surface de faces spécifiques de particules d'or en croissance. Il régule la vitesse de croissance de ces faces et les empêche de se développer. Ainsi, des particules en forme de bâtonnets, de cubes ou à 4 bras peuvent être obtenues.



1.2.3 Assemblage contrôlé de nanosphères

Des nanostructures allongées peuvent être réalisées à partir de nanosphères en suspension dans un solvant. Par exemple, en répandant une telle solution sur une surface possédant des marches et en laissant évaporer le solvant, les nanoparticules s'associent en une structure à une dimension (une ligne)

1.3 Des nanopépites non sphériques aux multiples applications

Les applications des nanoparticules d'or, non sphériques, sont nombreuses et extrêmement prometteuses, en médecine (destruction de cellules cancéreuses, délivrance de médicaments (cf poster « nanoparticules d'or comme outil thérapeutique »)), en électronique, en optique. Selon leurs formes, les nanostructures non sphériques absorbent la lumière dans un domaine de longueurs d'onde allant du visible au proche infra-rouge. La vivacité de leurs couleurs en fait

des éléments optiques novateurs par exemple pour créer des revêtements décoratifs, des peintures ou enduits à effets spéciaux...[24]

Les nano-objets, non sphériques, ont potentiellement d'autres applications insoupçonnées. D'un point de vue de la furtivité, des nanoparticules triangulaires, associées à des nanobilles de verre et organisées à grande échelle, sont capables de détourner la lumière et de faire disparaître des objets ordinaires de taille supérieure à 0,1 millimètre. Des premiers prototypes ont été déjà réalisés mais on est encore loin de la célèbre cape d'invisibilité d'Harry Potter... [24]



Figure2.3 : Couleurs d'une série de nanobâtonnets d'or de tailles différent. [24]

2. Différentes méthodes de réalisation des nanoparticules :

Les nanoparticules peuvent être synthétisées selon différentes approches. Il convient de partager les nanoparticules produites selon la méthode ascendante ou la méthode descendante. Par l'approche ascendante (*bottom-up*), les nanoparticules sont construites atome par atome ou molécule par molécule. Plusieurs stratégies sont possibles pour faire de tels matériaux : la synthèse chimique, l'auto-assemblage et l'assemblage par positionnement individuel en sont les principales. La synthèse chimique est bien connue et permet la production de nanoparticules en très grandes quantités alors que l'assemblage par positionnement individuel des atomes requiert des méthodologies de microscopie très peu productives. L'auto-assemblage réfère aux techniques de production dans lesquelles les atomes ou les molécules s'organisent elles-mêmes pour former une structure ordonnée à l'échelle nanométrique. La formation de cristaux à partir d'une solution sursaturée est un exemple d'auto-assemblage où une production de masse est envisageable.

Dans l'approche descendante (**top-down**), une grande structure est graduellement sous-dimensionnée jusqu'à atteindre des dimensions nanométriques. La gravure à l'eau forte, l'ingénierie de précision, la lithographie et le broyage sont des approches courantes. Plusieurs de ces techniques sont couramment utilisées en salle blanche dans l'industrie électronique où les conditions de production et de santé et sécurité du travail sont normalement bien contrôlées. [13]

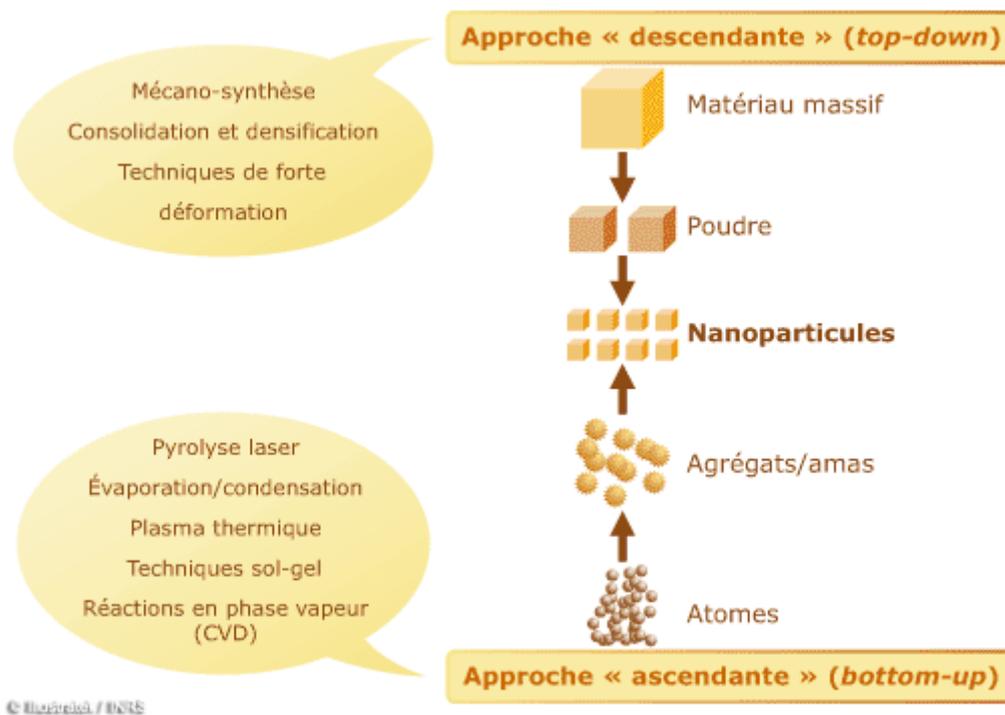


Figure 2.4 : Approche ascendante et approche descendante. [12]

Les procédés actuels permettant l'élaboration de nano-objets sont classés en deux grandes catégories:

- Élaboration par voie physique.
- Élaboration par voie chimique.

2.1 Approche ascendante 'bottom up' :

2.1.1 La voie physique

L'élaboration de nanoparticules peut être réalisée par l'action de micro-ondes ou à partir d'une phase vapeur extraite d'un matériau source par chauffage (fusion en creuset ou sans creuset, pyrolyse laser) ou par bombardement.

L'ablation laser, la décharge plasma ou la décomposition catalytique sont des techniques plus spécifiquement utilisées dans la fabrication de nanotubes de carbone. Enfin, des couches minces d'épaisseur nanométrique peuvent être réalisées par PVD (Physical Vapor Deposition). [12]

2.1.1.1 Méthode laser pulsé

Cette méthode a été utilisée dans la synthèse des nanoparticules d'argent. Une solution AgNO_3 et un agent réducteur sont mélangés à l'aide d'un dispositif mélangeur « blenderlike », dans lequel y a un disque solide en rotation dans la solution. Ce disque est soumis aux impulsions d'un faisceau laser. Sous l'effet de ces impulsions, le nitrate d'argent et l'agent réducteur réagissent dans les zones de surfaces du disque irradiées donnant des particules d'argent qui peuvent être séparées de la solution par centrifugation. La taille des particules est contrôlée par l'énergie du laser et la vitesse de rotation du disque. Cette méthode peut donner de 2 à 3 g/mn[14].

2.1.1.2 Ablation laser

La technique PLD (Pulsed Laser Deposition) a permis d'obtenir des films minces de bonne qualité dans divers matériaux. L'énergie utilisée pour l'ablation est apportée par l'impact d'un faisceau laser de puissance élevée, généralement un laser UV impulsionnel (laser excimère ou laser YAG). L'interaction laser-cible se traduit par une éjection brutale de la matière sous forme d'un panache de plasma de différentes espèces qui se condensent et se déposent sur un substrat chauffé placé face à la cible. Il se forme alors sur le substrat un film amorphe, poly cristallin ou épitaxie selon les énergies des espèces, la température et la nature du substrat. Les mécanismes mis en jeu lors de l'ablation des matériaux ont été largement étudiés et discutés de manière

détaillée dans la littérature [15,16]. Cette technique présente l'inconvénient d'être très directive, ce qui impose de travailler avec des échantillons de petites dimensions.

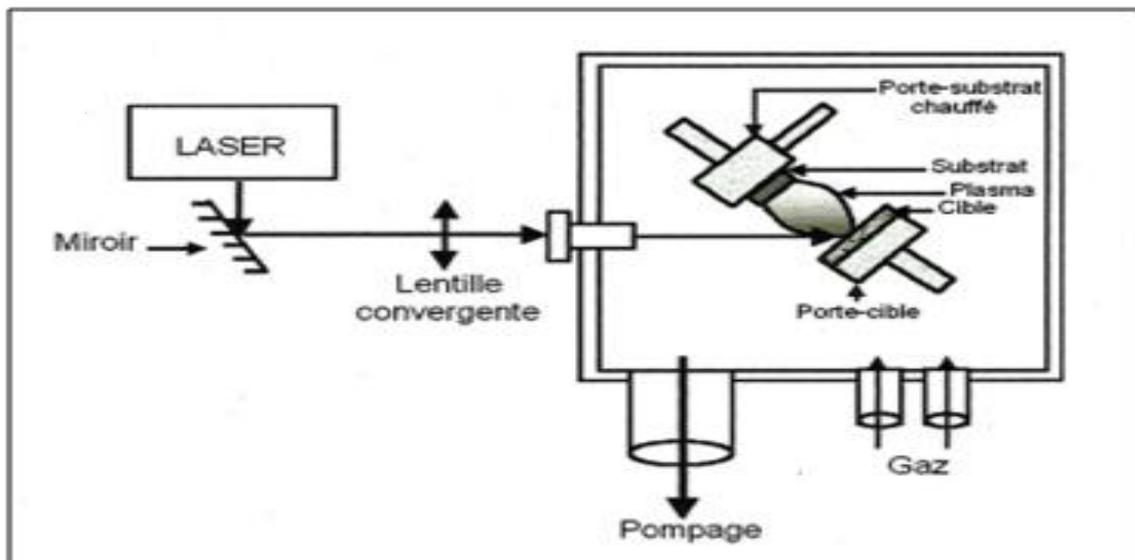


Figure 2.5 : Le dispositif d'ablation laser [25]

2.1.1.3 Implantation ionique

L'implantation ionique est largement utilisée pour élaborer des nanoparticules piégées dans une matrice. Elle consiste à bombarder un matériau avec des ions accélérés à une certaine énergie (10-100 keV). Ces ions sont projetés sur une cible dont la température peut être contrôlée. Une forte fluence d'implantation permet de provoquer la nucléation de particules dans une région proche de la surface. Plusieurs éléments ont été implantés dans une matrice de silice ou de verre tels que (Si, Co, Ni, Zn) [17].

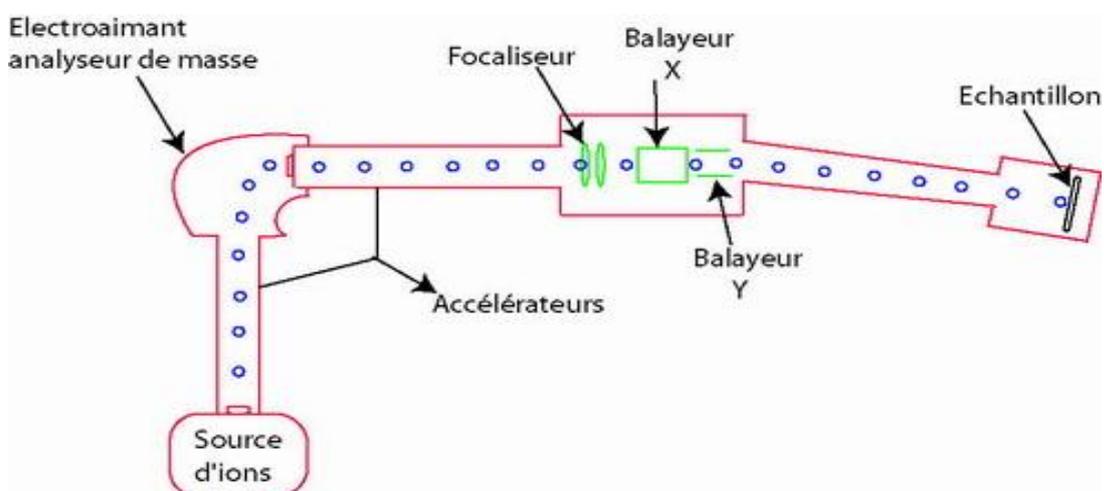


Figure 2.6 : Implanteur conventionnel [25].

2.1.1.4 Pyrolyse laser

Parmi les différentes méthodes de synthèse de nano-objets, la pyrolyse laser se distingue par sa souplesse et la variété des composés qu'elle peut produire. Son principe repose sur l'interaction en jet croisé entre l'émission d'un laser IR (CO_2) et un flux de réactifs dans un réacteur sous atmosphère contrôlée. Le transfert d'énergie résonant provoque une élévation rapide de température dans la zone de réaction, les précurseurs sont dissociés et une flamme apparaît dans laquelle se forment les nanoparticules qui subissent ensuite un effet de trempe en sortie de flamme.

Les poudres sont entraînées par un flux gazeux dans une zone où elles seront collectées selon les mélanges de précurseurs introduits dans le réacteur une grande variété de poudre a été synthétisée (Si, TiO_2). Les applications potentielles de ces nano-poudres sont très diverses citons par exemple la catalyse [18].

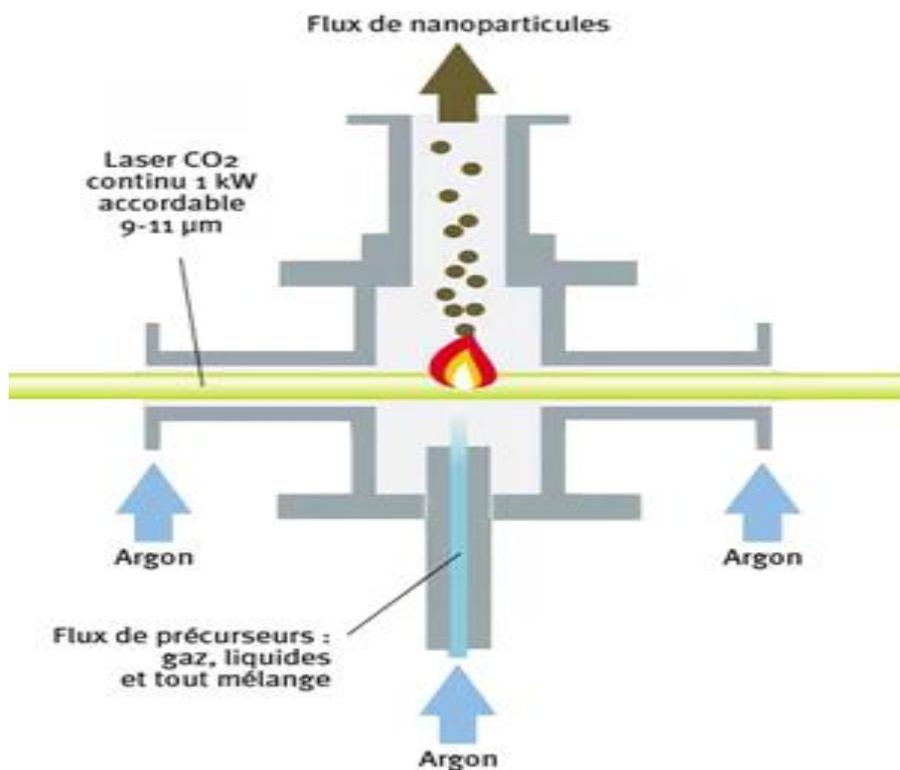


Figure 2.7: Schéma de principe d'un réacteur de pyrolyse laser [19].

2.1.2 La voie chimique

Les techniques de fabrication par voie chimique les plus couramment utilisées sont : La méthode sol-gel, les réactions en milieu liquide et les réactions en phase vapeur CVD.

2.1.2.1 Sol gel

Le terme sol-gel correspond à l'abréviation « solution-gélification ». Brièvement, un « sol » est une suspension colloïdale d'oligomères dont le diamètre est de quelques nanomètres seulement. Par la suite, on peut faire évoluer ce « sol », par le biais de réactions chimiques, en un réseau à viscosité infinie, appelé « gel ».

Cette méthode est un procédé de « chimie douce » en solution liquide permettant l'élaboration de nombreux composés inorganiques ou hybrides organique/inorganique dans une large variété de structures telles que des films minces, des fibres optiques, des verres monolithiques ou encore des nano poudres calibrées, nanoparticules [20].

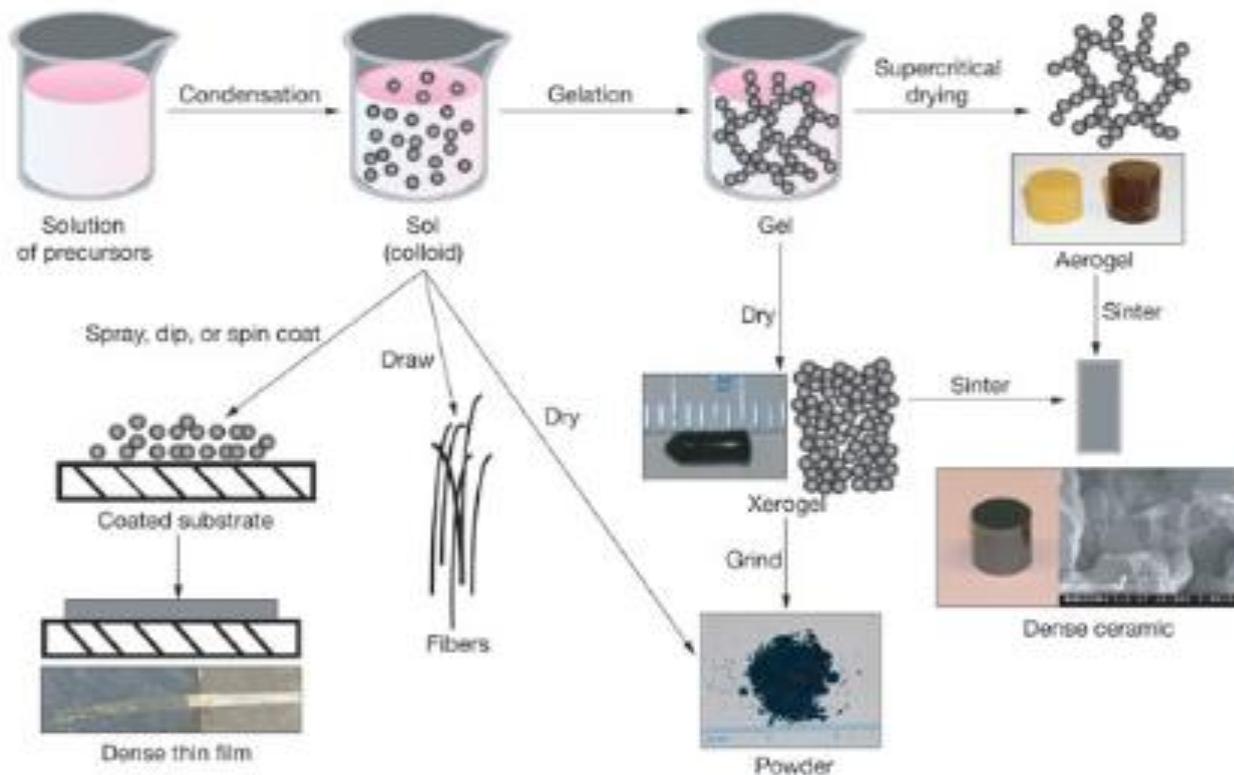


Figure 2.8: Schéma de la méthode sol gel [21]

2.1.2.2 Dépôt chimique en phase vapeur

Le dépôt-vapeur ou CVD (Chemical Vapor Deposition) est une méthode de dépôt de films minces, à partir de précurseurs gazeux. La CVD est un procédé utilisé pour produire des matériaux solides de haute performance, et de grande pureté. Ce procédé est souvent utilisé dans l'industrie du semi-conducteur pour produire des couches minces. Dans un procédé CVD typique, le substrat est exposé à un ou plusieurs précurseurs en phase gazeuse, qui réagissent et/ou se décomposent à la surface du substrat pour générer le dépôt désiré. Les expériences effectuées par cette technique ont permis la synthèse d'un grand nombre de nano-objets de diverses formes, tels que les nano fils de Si , GeO_2 , Ga_2O_3 et de bâtonnets de ZnO [22] .

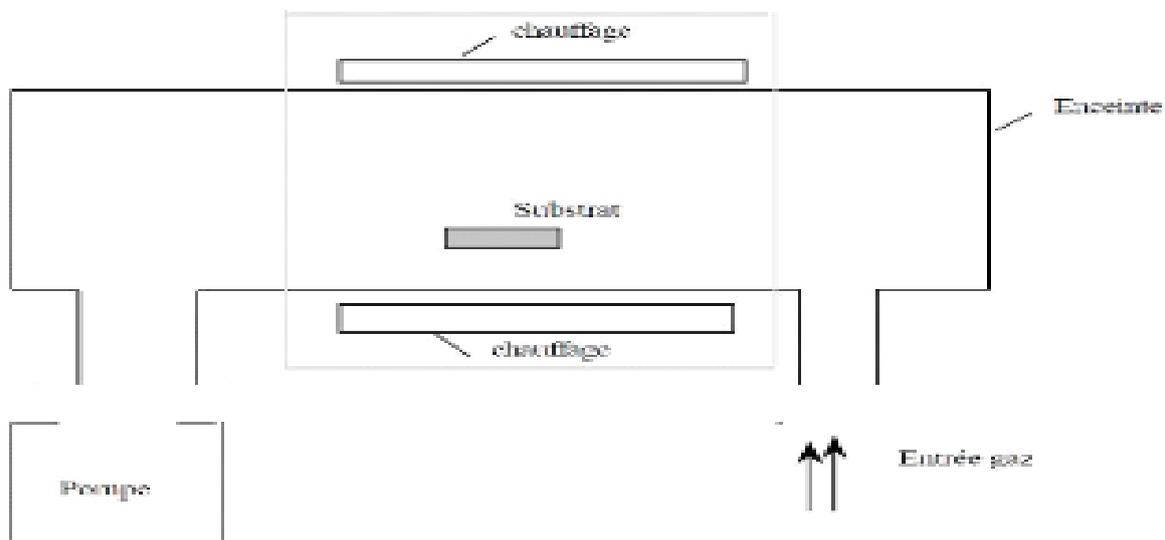


Figure 2.9 : Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique (CVD) dans un réacteur à parois chaudes [23].

2.2 Approche descendante 'top down'

2.2.1 La voie physique

2.2.1.1 Les procédés mécaniques d'attrition

Seuls procédés d'approche descendante, les procédés mécaniques par broyage ou par attrition partent de larges particules et les fractionnent jusqu'à obtenir des dimensions nanométriques.

L'attrition consiste donc en une réduction mécanique de la taille du matériau à l'aide de frottement et d'impacts à haute énergie.

La poudre à traiter est insérée à l'intérieur d'un récipient contenant des billes de plus grande taille servant d'agent de broyage. Par différents mécanismes, une grande énergie est fournie à ces billes et la poudre se trouvant prise entre deux de ces billes lors d'une collision entre celles-ci est successivement déformée plastiquement et élastiquement puis fracturée en plusieurs morceaux.

Le procédé mécanique d'attrition peut être utilisé pour plusieurs objectifs différents tels la réduction de la taille des particules, la transformation en une structure amorphe, la croissance de la taille des particules, la modification de la forme des particules, le mélange ou la formation d'alliage entre deux matériaux, l'agglomération entre des particules ou pour modifier ou changer les propriétés du matériau. Cependant, l'objectif principal de l'attrition est la réduction de la taille des particules. La réduction des dimensions des matériaux par broyage est un procédé industriel bien connu permettant de produire des matériaux de plus en plus fins avec des capacités de production relativement élevées. La production des particules les plus fines était connue sous l'appellation de micronisation. La production de particules de dimensions nanométriques est appelée broyage ultrafin ou nano dimensionnement et est normalement effectuée en voie humide.

Les particules obtenues par broyage peuvent présenter des caractéristiques nanométriques à deux niveaux différents. Premièrement, les particules elles-mêmes peuvent être de taille nanométrique. Par contre, ceci n'est possible que dans certaines conditions particulières et pour certains matériaux spécifiques comme les céramiques très fragiles. Dans tous les cas, la distribution de taille des particules est relativement large comparativement à celles que l'on peut rencontrer dans les différentes approches ascendantes et les procédés mécaniques d'attrition ne sont généralement pas utilisés pour produire des nanoparticules.

Les poudres produites par les procédés mécaniques d'attrition sont surtout recherchées pour la structure cristalline des particules. Les particules produites par ce procédé présentent une structure hautement cristalline dont la taille des cristaux est souvent entre 1 et 10 nanomètres bien que la taille des particules soit encore de l'ordre de plusieurs microns. Les matériaux présentant une structure nanocristalline comportent des avantages importants au niveau de la dureté, de la résistance aux fractures et de la ductilité à basse température comparativement aux matériaux dont les cristaux sont de l'ordre du micron [13].

2.2.1.2 La formation de colloïdes

Cette méthode consiste à casser un bloc de matière jusqu'à obtenir la taille voulue. C'est la méthode 'physique dite de 'top down'. Elle nécessite un appareillage assez sophistiqué, mais l'un des avantages est la possibilité de produire de grandes quantités de particules. Malheureusement, les expériences montrent qu'il est très délicat d'obtenir des particules de taille calibrée.

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

La synthèse des nanoparticules métalliques s'effectue aujourd'hui par deux principales approches résumées sur la figure 2.4, il s'agit de l'approche «top-down» et de l'approche «Botton-up».

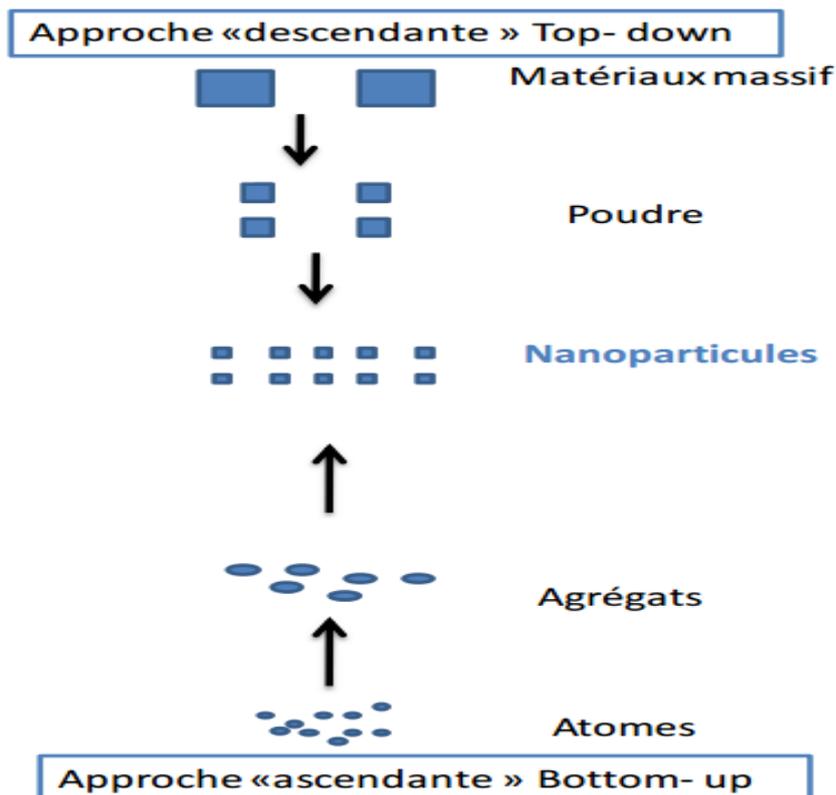


Figure 2.10: l'approche «top-down» et de l'approche «Botton-up» d'élaboration des nanoparticules [22]

3.1 Synthèse des nanoparticules par approche «top-down»

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

3.1.1 Procédés d'élaboration des nanoparticules par voie physique

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

Les méthodes physiques offrent une plus grande variété de matrices hôtes et la possibilité de contrôler plus facilement la taille, la forme et l'environnement local des nanoparticules. Cependant, elles nécessitent un appareillage plus lourd et ne permettent la plupart du temps que la synthèse des matériaux sous forme de films minces. La synthèse des nanoparticules par voie physique peut s'effectuer partant de précurseurs solides, liquides ou gazeux [26].

3.1.2 La mécanosynthèse

La mécanosynthèse est un procédé de la métallurgie des poudres. Comme son nom l'indique, il consiste à utiliser l'énergie mécanique pour réduire la taille de grain du matériau. C'est un processus qui consiste à broyer des poudres métalliques afin de réduire la taille des particules. Cette méthode ne permet pas de contrôler la taille et la morphologie des particules car les structures sont graduellement fractionnées jusqu'à l'obtention des particules de dimensions nanométriques. Les particules obtenues par cette méthode ont une taille comprise entre 0,5 et une dizaine de microns. Cette technique est très élaborée et nécessite énormément de temps, de plus l'efficacité et le rendement ne sont pas toujours au rendez-vous [27].

3.1.3 La lithographie

La lithographie consiste à dupliquer un motif de plus en plus petit dans une couche de résine polymère photosensible déposée à la surface d'un substrat. La résine est par la suite exposée à un rayonnement (UV, X...) ou à un faisceau de particules chargées (électrons, ions). Contrairement aux méthodes des poudres, la lithographie permet de contrôler plus facilement la morphologie et l'organisation des nano-objets sur une surface. Bien que cette approche permette de contrôler avec précision la taille, la forme et la position des structures, la qualité des structures nanométriques réalisées n'est pas toujours optimale à cause des défauts (cristallin) générés lors de l'élaboration. De plus, le temps d'élaboration est long et l'inconvénient majeur est sa limite de résolution du fait notamment des problèmes de diffraction liés à la longueur d'onde du rayon utilisé (X ou UV.) [28-29].

3.2 Synthèse des nanoparticules par approche «Bottom-up»

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

Les procédés d'élaboration des nanomatériaux par approche « bottom-up » reposent de façon générale sur des voies de transformation physique et chimique. Les voies de transformation chimique regroupées sous la dénomination de « chimie des colloïdes » sont particulièrement riches tant par le nombre important de composés qui ont pu être synthétisés que par la souplesse des procédés permettant de faire varier un grand nombre de paramètres. Etant donné qu'aucune tendance générale ne se dégage de ces méthodes, il est par conséquent important de déterminer la meilleure méthode de synthèse [22] .

3.2.1 Procédés d'élaboration des nanoparticules par voie physique**3.2.1.1 La pyrolyse laser**

C'est une méthode de synthèse permettant d'obtenir des particules dont la taille est de l'ordre de 10 à 50nm de diamètre avec une dispersion en taille étroite. Son principe repose sur l'interaction entre les jets croisés d'un faisceau laser infrarouge CO₂ et un flux de réactifs

dans un réacteur sous atmosphère contrôlée. Le transfert d'énergie provoque une élévation de température dans la zone de réaction entraînant la dissociation des précurseurs et la formation des nanoparticules. Les précurseurs peuvent être gazeux ou liquides. Dans le cas d'un liquide, le précurseur est injecté dans le réacteur sous forme d'aérosol. Le rendement chimique peut aller jusqu'à 90% dans le cas des précurseurs gazeux. Parmi les différentes méthodes de synthèse des nanoparticules, la pyrolyse laser se distingue par sa souplesse et la variété des composés qu'elle peut produire tant en termes de composition chimique que de morphologie et de cristallinité. Cette méthode est utilisée pour produire des nanoparticules sphériques d'une pureté extrême de faible diamètre, de faible distribution de tailles et avec un faible taux d'agglomération [30-31].

3.2.1.2 La synthèse par dépôt de vapeur chimique (CVD)

Le procédé CVD est probablement l'approche bottom-up la plus utilisée aujourd'hui pour la préparation des nanotubes, des nanofils et des nanoparticules. Son principe repose sur la décomposition d'un précurseur gazeux qui adhère et s'accumule sur un substrat (plaquette de silicium ou lamelle de quartz). En général, un catalyseur est déposé à la surface du substrat permettant ainsi d'activer la réaction chimique entre le substrat et le précurseur gazeux [32].

3.2.2 Procédés d'élaboration de nanoparticules par voie chimique (colloïdale)

Ce sont les méthodes les plus anciennes utilisées pour la préparation de dispersions nanométriques dans les matrices. La première utilisation de la méthode colloïdale remonte à Faraday qui dès 1857 a préparé des colloïdes d'Au. Les méthodes colloïdales permettent de préparer de grandes quantités de produits et sont adaptées à la production de nanoparticules. Ces méthodes sont basées sur des principes assez simples bien qu'il reste difficile de contrôler certaines réactions de façon uniforme. Elles présentent l'avantage

d'être assez peu coûteuse et nécessite moins d'énergie que les autres procédés de synthèse de nanoparticules. Ce sont également les plus simples à mettre en œuvre et sont à la base d'une grande partie de la production des nanomatériaux. Parmi elles, on distingue en général : Les réductions (chimique, l'électrochimie, la sonochimie, photochimie ...), les méthodes classiques (sol-gel) et la décomposition thermique de composés métalliques en milieux aqueux ou organiques en présence de tensio-actifs, de ligands ou de polymères [22].

3.2.2.1 La réduction

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

i. La réduction chimique

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

Sel métallique + Solvant + Réducteur + Surfactant

Dans ce schéma, le sel est le précurseur contenant le métal, le solvant peut être aqueux ou organique (polyol, toluène par exemple) et doit être polaire c'est-à-dire posséder un moment dipolaire assez élevé pour pouvoir rompre les liaisons du sel et le dissoudre. Le réducteur est choisi pour réduire les espèces métalliques dissoutes afin qu'elles précipitent en particules métalliques et en ce qui concerne le surfactant, il joue le rôle d'agent protecteur des particules métalliques en s'adsorbant à la surface des particules permettant ainsi d'éviter qu'elles s'agglomèrent. La morphologie ainsi que la distribution en taille des nanoparticules sont contrôlés par les paramètres tels que la cinétique de réduction.[22]

ii. Réduction électrochimique

Cette voie de synthèse consiste à réduire des sels métalliques en solution au contact d'une électrode en appliquant une différence de potentiel inférieur au potentiel au repos du métal. La figure 2.12 représente un schéma expérimental de réduction électrochimique d'un métal en présence d'agent stabilisant. Les ions métalliques sont réduits à l'anode pour former des atomes qui vont s'agréger pour formés des nanoparticules. Cette méthode implique des conditions contraignantes telles que l'utilisation des ultrasons et d'un courant d'électrolyse constant. Dans ces conditions, il est difficile de contrôler l'uniformité des nanoparticules. Ainsi les particules obtenues par cette méthode sont de formes quelconque et possède une grande dispersion de taille [33-34].

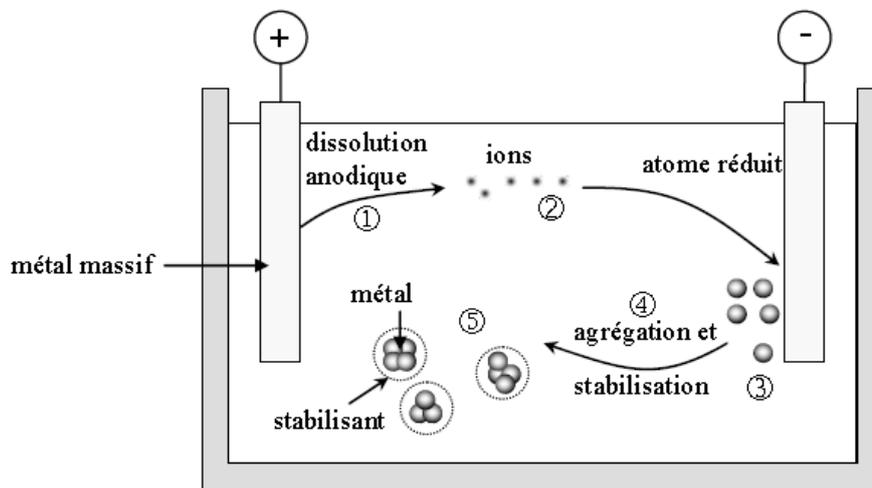


Figure 2.12: Formation électrochimique des colloïdes métalliques [35]

iii. Synthèse par méthode «Template» (moule)

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

La figure 2.13 représente le principe de préparation de particules par la méthode template et peut être résumée de la manière suivante : Tout d'abord, une faible quantité de métal est pulvérisé sur la membrane de façon à former un film conducteur qui recouvre

l'une des faces de la membrane. Une fois le film conducteur formé, le remplissage des pores de la membrane peut alors être effectué soit par synthèse chimique, électrochimie, injection haute pression de sels fondus, immersion ou par sol gel. La croissance des nanomatériaux s'effectue par la suite par électrochimie à partir du film conducteur qui joue ici le rôle d'électrode. Les nanoparticules ainsi formées sont récupérées après dissolution de la membrane et sont facilement dispersées dans divers solvants. Bien que cette méthode permette d'obtenir des nanoparticules possédant une faible distribution en taille, il subsiste néanmoins quelques inconvénients dont les plus importants sont l'élimination de la membrane et le faible rendement obtenu par cette méthode [36-37].

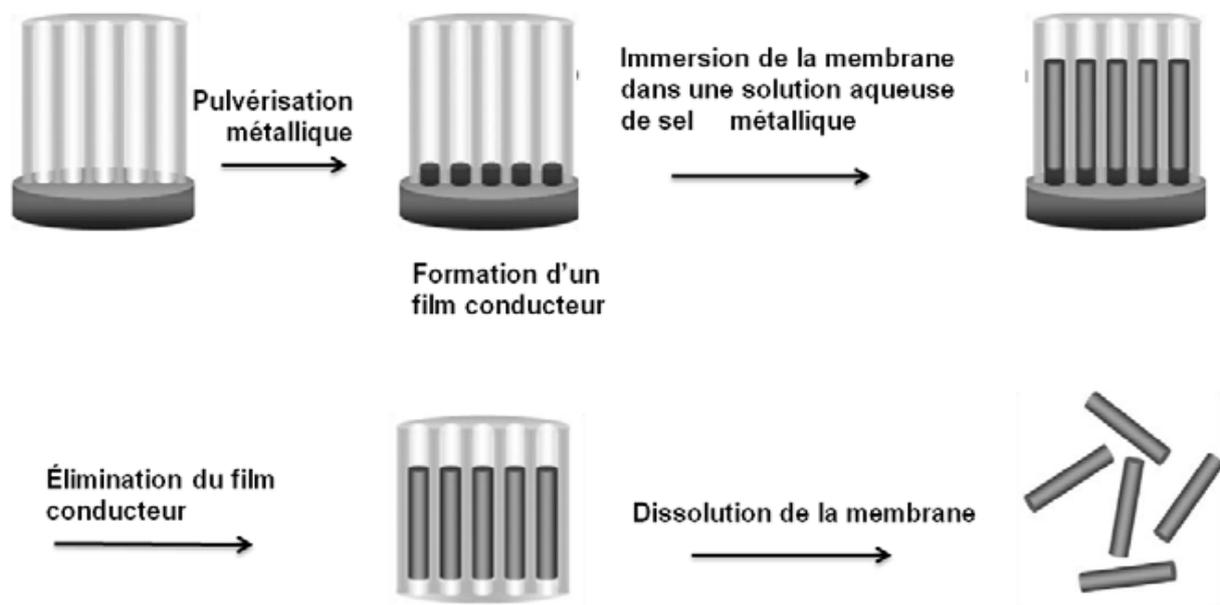


Figure 2.13: Schéma représentatif de la formation des nanotubes et nanofils par méthode template [22]

3.2.2.2 Le procédé sol- gel

C'est une méthode permettant d'obtenir des nanoparticules colloïdales en phase liquide. Elle a été développée pour la production de nanomatériaux et pour les revêtements. Ce procédé est principalement utilisé pour la production des nanoparticules d'oxydes métalliques et de nanopoudres composites. Le principal avantage de la méthode sol-gel repose sur le fait que c'est un procédé basse température et de plus, il permet l'accès aux matériaux hybrides organiques-inorganiques. Les principaux précurseurs utilisés dans ce procédé sont les alcoxydes métalliques ($\text{Ti}(\text{OC H})$, $\text{Si}(\text{OC H})$), les chlorures et les nitrates [38-39].

3.2.2.3 La décomposition chimique

Les précurseurs métalliques les plus souvent utilisés sont des complexes organométalliques. La décomposition thermique de ces précurseurs métalliques induit la séparation entre les atomes métalliques et la partie organique du précurseur. La solubilité des atomes diminue fortement entraînant la sursaturation du milieu ce qui conduit à la précipitation des particules. Cette méthode évite l'emploi d'agents réducteurs. Cependant, le facteur limitant de cette méthode est la température nécessaire à la décomposition car celle-ci entraîne une restriction au niveau des stabilisants et des solvants pouvant être employés. Les stabilisants les plus souvent utilisés sont les polymères. Ces derniers permettent de contrôler la taille des nanoparticules au cours de la croissance [40-41].

les synthèses par réduction chimiques permettent d'obtenir par des conditions réactionnelles et des stratégies très variables des particules ayant la même morphologie. De même, des particules possédant une grande variété de morphologie peuvent également être obtenues sous certaines conditions de synthèse. Les traces de solvant organique ou de molécules toxiques aux alentours des nanoparticules limitent parfois leur utilisation dans certains domaines d'applications. De nos jours, on se dirige beaucoup plus vers une chimie verte c'est-à-dire une chimie qui utilise peu ou pas du tout de produits toxiques et nocifs pour l'environnement. C'est dans cette optique que des chercheurs ont mis au point des méthodes de synthèse de nanoparticules métalliques s'inspirant des systèmes biologiques.[22]

Conclusion :

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

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

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

CHAPITRE III :

Techniques Expérimentales

Introduction

Dans ce chapitre, nous proposons de réaliser par voie chimique des nanoparticules d'or de formes sphériques. Ces particules ont été obtenues par réduction du H₂AuCl₄ par l'agent réducteur Tri- sodium citrate déshydraté (Na₃C₆H₅O₇·2H₂O) et ce en nous basant sur les travaux scientifiques.

Aussi, nous présentons un bref aperçu des techniques de caractérisations utilisées : (UV-Visible et proche Infra-rouge).

I. TECHNIQUES D'ANALYSES ET DE CARACTERISATIONS

1. Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie ou spectrométrie ultra-violet est une technique mettant en jeu les photons dont la longueur d'onde est dans le domaine des UV (200-400nm), du visible et jusqu'au proche infrarouge (750-1400nm). Un spectromètre mesure la lumière absorbée par une solution (échantillon) à une longueur d'onde donnée [22].

1.1 Principe de fonctionnement du spectrophotomètre :

Dans une molécule, les transitions électroniques UV-visibles mettent en jeu les énergies les plus importantes de la chimie (environ de 13000 à 50000 cm⁻¹ soit 160 à 665 kJ·mol⁻¹). L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu est celui des énergies de liaison des molécules et ces rayonnements peuvent parfois provoquer des ruptures de liaisons. Plus généralement, ils provoquent des **transitions électroniques** entre les différents niveaux d'énergie des molécules [43].

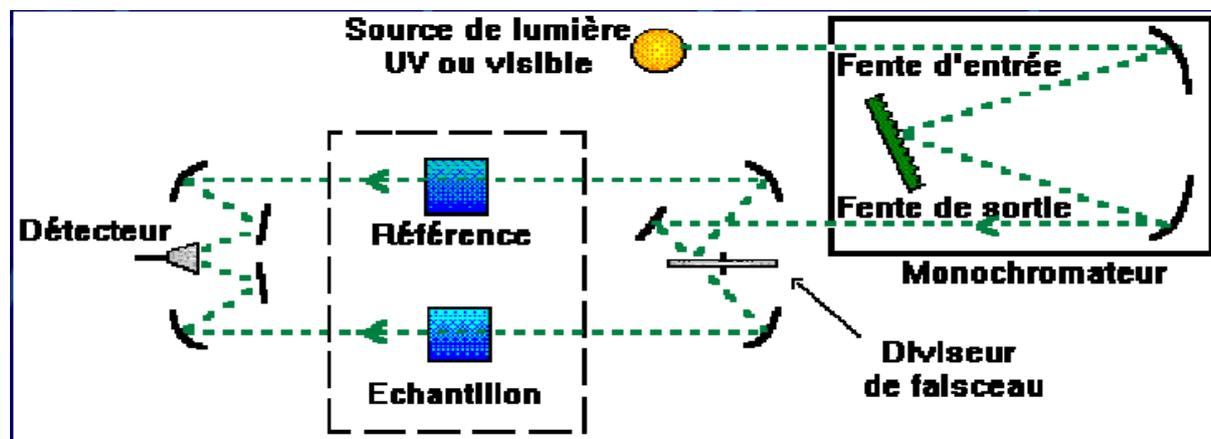


Figure 3.1 : Schéma de fonctionnement du spectromètre UV-Visible [22].

Les organes communs aux spectrophotomètres sont:

□ **La source (lampe polychromatique)** qui émet un faisceau de lumière en direction du monochromateur. Dans la région de l'UV (190 à 400nm), la source est une lampe à deutérium. Une lampe à filament de tungstène est utilisée pour la région allant de 300 à 800nm[22].



Figure3.2 :Lampe polychromatique[42].

□ **Le monochromateur (réseau + fente)** permet de disperser le rayonnement polychromatique provenant de la source et d'obtenir des radiations monochromatiques. Le réseau (système dispersif) décompose la lumière et dévie les rayons suivant leur longueur d'onde. La fente (système sélectif) permet d'isoler une radiation lumineuse de longueur d'onde donnée. Cette radiation est dirigée vers le détecteur.

Dans le cas d'un spectromètre à double faisceau, la source passe par le monochromateur puis est partagée en deux faisceaux : l'un dirigé vers le compartiment contenant la référence et l'autre dirigé vers le compartiment de l'échantillon[22].

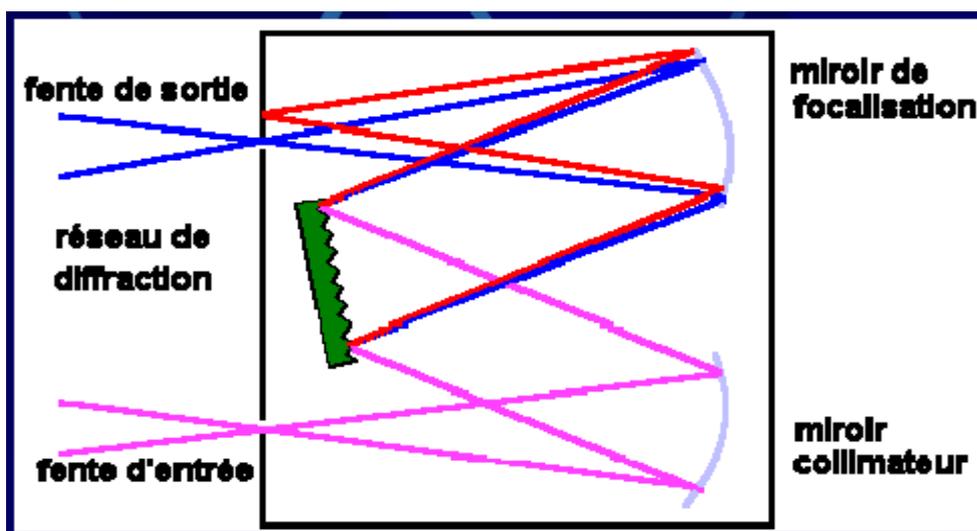


Figure3.3 :Le monochromateur[42].

□ **Cuves** : [22]

- Contient soit l'échantillon soit la solution de référence.
- Longueur définie : 5, 10, 20, 40 ou 50 mm.
- Doit être transparente aux radiations du domaine d'étude.
- En UV : les cuves en quartz, ni en verre ni en plastiques.

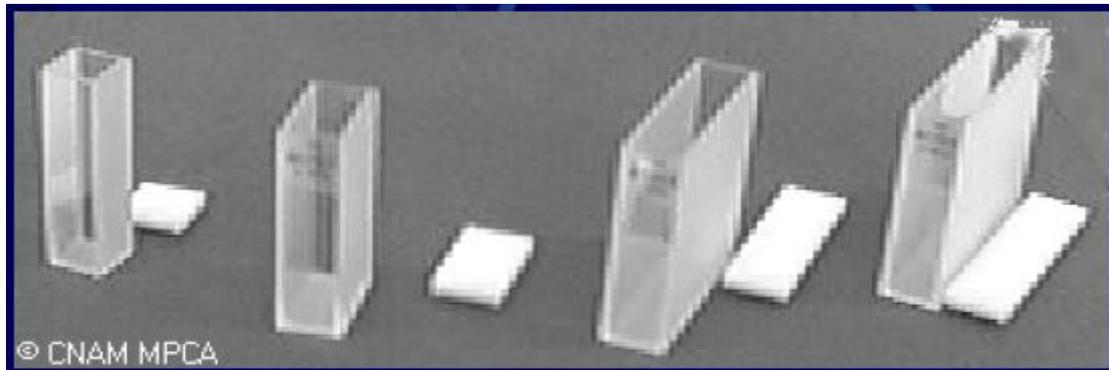


Figure 3.4 : Cuves [42].

□ **Le détecteur ou photodétecteur** constitué d'un tube photomultiplicateur est un élément photosensible (en général une diode) qui convertit la lumière reçue en courant. En effet, le flux lumineux transmis par la solution (d'intensité inférieure au faisceau incident car les molécules de la solution en ont absorbé une partie) est dirigé vers le photodétecteur qui fournit au détecteur électronique un courant électrique proportionnel à la quantité de photons du flux lumineux conducteurs) plus sensibles. Le détecteur est relié à un enregistreur qui permet de tracer un spectre d'absorption de l'échantillon à analyser[22].

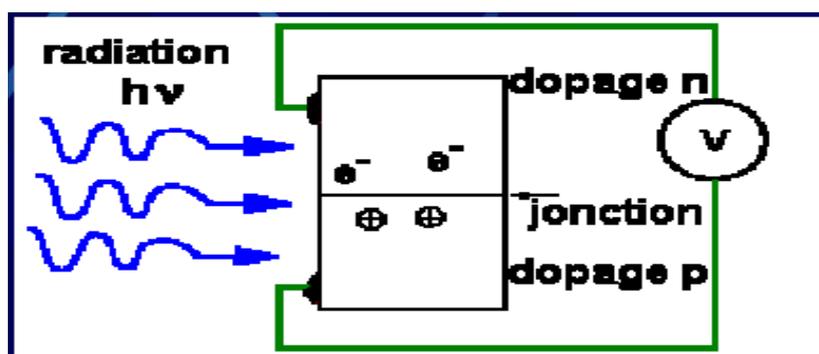


Figure 3.5 : Le détecteur[42].

Pour nos travaux, nous nous sommes servis du spectromètre JASCO V-570.

1.2 LOI D'ABSORPTION DE LA LUMIERE - LOI DE BEER-LAMBERT

Soit une lumière monochromatique traversant une solution absorbante de concentration C contenue dans une cuve d'épaisseur l [43].

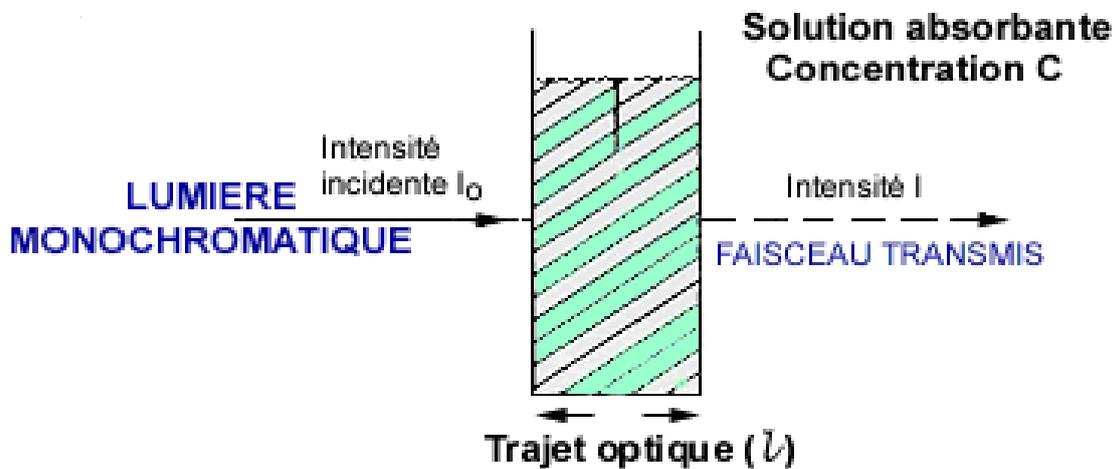


Figure 3.6: Schéma d'une cellule d'absorption.

Une partie de ce rayonnement sera absorbée par l'échantillon et une partie sera transmise. Bouguer, Lambert et Beer ont étudié les relations qui existent entre I_0 et I [43] : **l'intensité d'une lumière monochromatique traversant un milieu où elle est absorbée décroît de façon exponentielle :**

$$I = I_0 e^{-klC}$$

- I_0 est l'intensité de la lumière incidente.
- I est l'intensité après passage à travers la cuve contenant la solution (intensité transmise).
- l est la distance traversée par la lumière (épaisseur de la cuve) (en cm).
- C est la concentration des espèces absorbantes.
- k est une constante caractéristique de l'échantillon.
- Cette équation peut se réécrire $\log(I_0/I) = klC/2.3 = \varepsilon l C$.
- $\log(I_0/I)$ est appelé **absorbance (A)**.
- $I/I_0 = T$ est la **transmission**.
- **% T** est la **transmittance**.
- ε est le **coefficient d'extinction molaire** ; c'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée. Si C est la molarité, ε est en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

On obtient alors la relation connue sous le nom de **loi de Beer-Lambert** :

$$A = -\log T = \epsilon l C$$

Validité de la loi de Beer-Lambert :

La loi de Beer-Lambert s'applique pour des radiations monochromatiques et sa validité est bonne lorsqu'on travaille avec des solutions suffisamment diluées pour ne pas modifier les propriétés des molécules (association, complexation ...) [43].

1.3 ALLURE D'UN SPECTRE D'ABSORPTION :

L'ordonnée peut être A, T, ϵ ou $\log \epsilon$. L'abscisse est la longueur d'onde ou moins souvent le nombre d'onde. Le spectre présente très peu de bandes comparativement au spectre IR mais leur allure est beaucoup plus large [43].

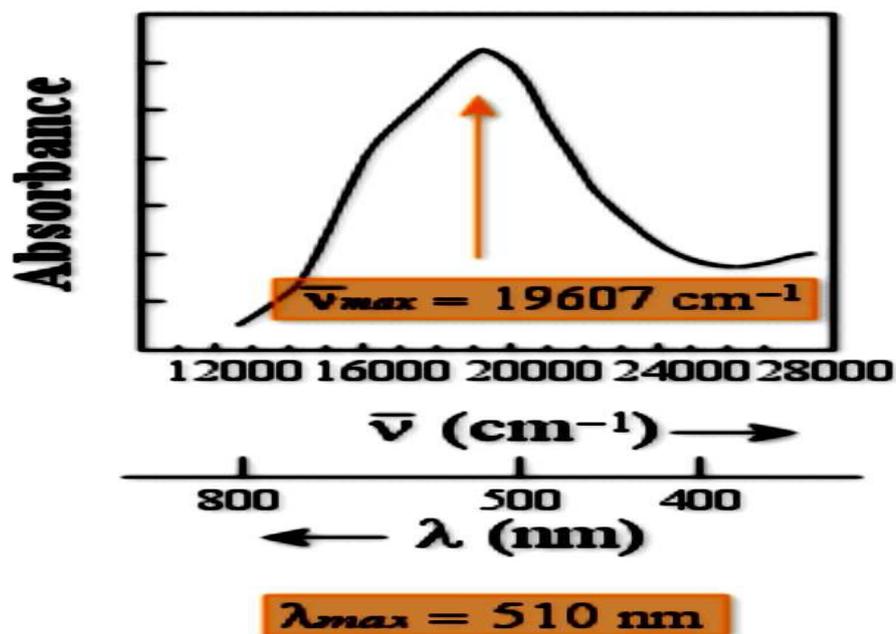


Figure 3.7: Allure d'un spectre d'absorption [43].

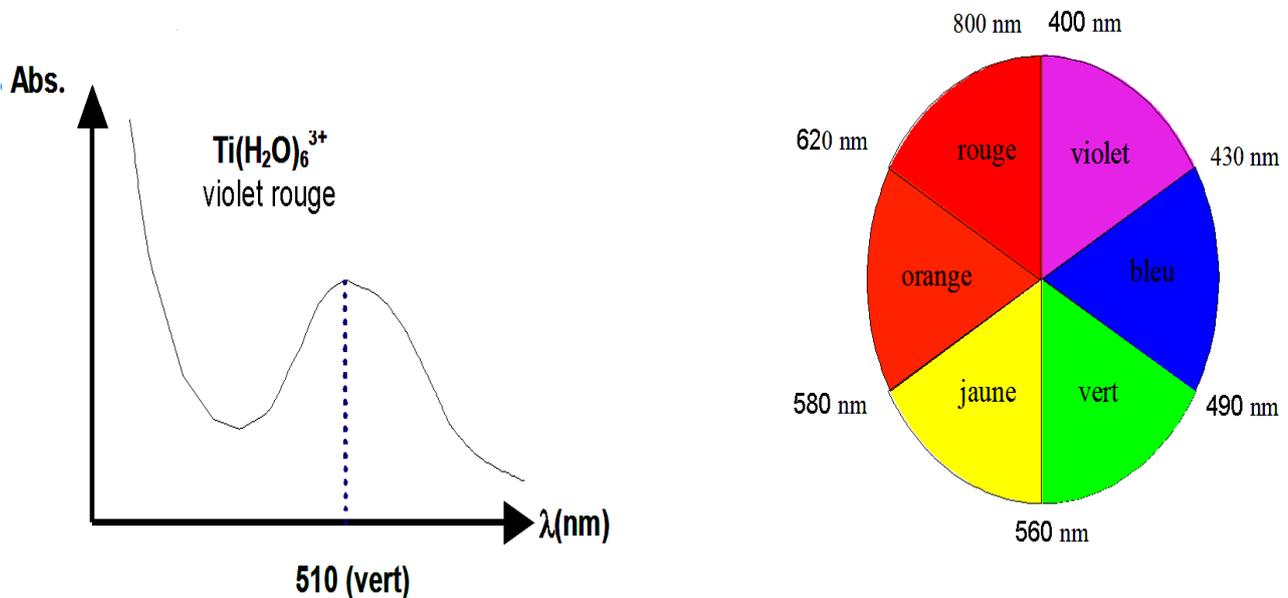
La bande d'absorption, observée dans le domaine de l'UV-visible, est caractérisée par sa position en longueur d'onde λ_{max} , nm (ou en nombre d'onde, cm^{-1}) et par son intensité liée au coefficient d'extinction molaire ϵ_{max} [43].

La position du maximum d'absorption correspond à la longueur d'onde de la radiation qui provoque la transition électronique.

REMARQUE : Absorption et couleur

La couleur d'un composé est le complémentaire de ce qu'il absorbe (violet/jaune, bleu/orange, vert/rouge)[43].

Exemple : Le complexe $Ti(H_2O)_6^{3+}$ est rouge-violet et absorbe dans le vert [43]..



II. La synthèse de nanoparticules d'or

II.1 Notions sur la réduction chimique:

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

1 .La réduction

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

1.1 La réduction chimique

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

Sel métallique + Solvant + Réducteur + Surfactant

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

- *Réduction par les alcools (synthèse polyol)*

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

- *Réduction par le citrate et l'hydrazine*

La réduction d'un sel d'Or par le citrate de sodium en solution aqueuse est la méthode la plus connue. Développée un siècle après la synthèse de Faraday, elle est mise au point pour la première fois en 1951 par Turkevich *et al* [44]. Elle permet de produire des nanoparticules sphériques via la réduction de l'acide tetrachloraurique (HAuCl₄) par le citrate. La beauté de cette méthode réside dans sa simplicité et dans le fait qu'elle permet d'obtenir très facilement des colloïdes stables et monodisperses d'Or par réduction *in situ* de sels d'or en solution aqueuse à une température de 100°C. Dans cette synthèse, le citrate joue à la fois le rôle de réducteur et d'agent de surface car il prévient l'agrégation en introduisant une charge à la surface des particules. La poursuite des travaux sur la synthèse des nanoparticules d'Or résultant de la réduction de sel d'Or par le citrate a été effectuée par Frens [45]. C'est ainsi qu'en 1973, il a montré qu'il était possible de contrôler la taille moyenne des particules en faisant varier le ratio « concentration de sel d'or » sur « concentration du citrate » ([HAuCl₄]/[citrate]). Ainsi, en réduisant la quantité de citrate utilisée lors de la synthèse, on réduit la quantité d'ions citrate nécessaire pour la stabilisation des particules entraînant l'agrégation des petites particules en grosses particules jusqu'à ce que la surface devienne assez grande pour être recouverte par les ions citrates existant.

L'hydrazine (N₂H₄) est une base faible ayant des propriétés réductrices. En présence d'ions métalliques, elle s'associe à ces derniers pour former des complexes. L'hydrazine a par exemple été utilisée pour la préparation de nanoparticules d'Or [46], d'Argent [47], de CdSe [48] et de Ni [49]. La procédure d'oxydoréduction visant à utiliser l'hydrazine comme réducteur est facile et peu coûteuse. De plus, l'hydrazine est oxydée en N₂ pendant la réduction, et est donc considérée comme un réducteur « propre » [50]. Cependant, la littérature concernant les mécanismes de réduction des ions métalliques en présence d'hydrazine est peu développée.

▪ Réduction par les borohydrures

Les borohydrures sont des réducteurs très forts et sont par conséquent de bons candidats pour réduire les ions métalliques. Cependant, il est très difficile de contrôler la taille des particules du fait de la cinétique rapide de la réaction. La méthode de synthèse la plus connue est celle développée par Brust *et al* [51] pour la synthèse de nanoparticules d'Or stabilisées par les thiols. La synthèse des nanoparticules en utilisant le toluène comme solvant s'est inspirée du système biphasique réalisée par Faraday en 1861 [64], et fut mise au point en 1993 par Giersig *et al* [52]. Elle permet d'obtenir des nanoparticules monodisperses en tailles et de formes bien contrôlées. En général, les particules obtenues par cette méthode ont une taille inférieure à 10nm. En 1994, Brust *et al* mettent au point une méthode de synthèse de

nanoparticules d'Or dans du toluène connue aujourd'hui sous le nom de synthèse de Brust [51]. Elle permet d'obtenir des particules protégées par une monocouche de thiol suivant une procédure simple au cours de laquelle la réduction chimique du sel s'effectue dans un système biphasique (HO + Toluène) en présence d'un surfactant et d'un thiol. La phase aqueuse contient le sel d'or et le réducteur (NaBH_2aq) tandis que la phase organique est constituée de toluène, d'un agent de transfert (le plus souvent le bromure de tétraoctylammonium (TOAB)) et d'un agent de surface (fig.3.6). Les particules ainsi obtenues sont très stables et possèdent une taille moyenne comprise entre 1.5 et 5.3nm. Elles sont également très solubles dans la plupart des solvants polaires. Les thiols fixés à la surface des nanoparticules d'Or assurent non seulement la stabilité des nanoparticules mais permettent aussi d'ajuster les propriétés des nano-hybrides résultantes. La méthode de Brust peut aussi être utilisée pour la synthèse de nanoparticules d'Or stabilisées par les amines. Pour cela, il suffit alors de remplacer l'alkyl thiol par une amine lors de la synthèse [53]. En remplaçant les thiols par les amines primaires, on obtient des particules de taille entre 5 et 15nm de diamètre. Dans cette synthèse, la taille des particules dépend ici du ratio entre le sel d'Or et l'agent de surface (amine ou thiol). Étant donné que les amines primaires sont d'agents réducteurs assez puissants pour engendrer la nucléation des nanoparticules, la formation des particules est observée même en l'absence de NaBH_4 [54].

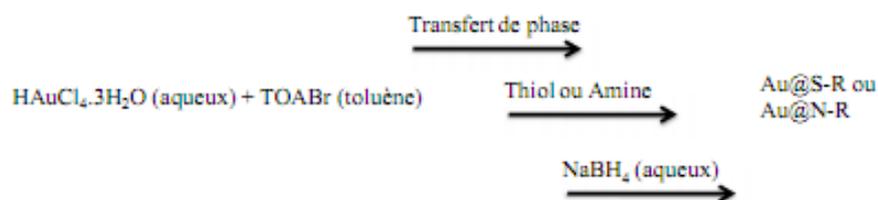


Figure3.8: Schéma de synthèse des nanoparticules d'Or selon la méthode de Brust.

1.2 Réduction chimique en milieu micellaire (nanoréacteurs)

Les micelles servent ici de moules pour la synthèse des nanoparticules puisque la forme des nanoparticules obtenues dépend de la forme des micelles initiales utilisées. Les particules ainsi obtenues sont stabilisées par la couche de surfactant. En solution, les surfactants forment des micelles dont la structure dépend du solvant et de la concentration en surfactant. La figure 3.7 ci-dessous représente quelques exemples de structures micellaires.

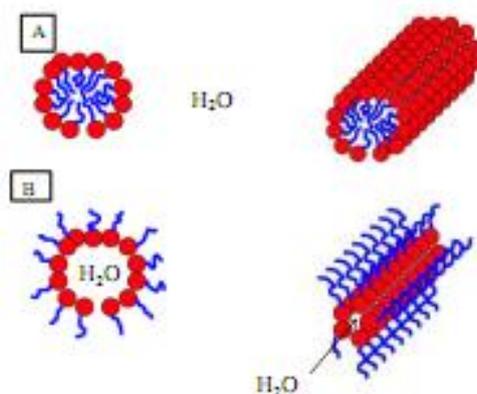


Figure 3.9: Schéma représentatif des micelles directes (A) et inverses (B) de forme sphérique et cylindrique.

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

La synthèse en milieu micellaire inverse s'effectue lorsqu'on est en présence d'une forte concentration en solvant organique et faible quantité d'eau. Les nanoparticules métalliques sont obtenues en ajoutant une solution aqueuse de réducteur à une microémulsion dont la phase aqueuse contient le sel métallique. La taille de la micelle inverse est directement liée à la quantité d'eau solubilisée au cœur de la micelle. Le contrôle de la taille des nanoparticules se fait à travers la variation de différents paramètres de synthèse tels que le ratio entre les différents réactifs et le rapport W ($[H_2O]/[\text{surfactant}]$). La taille des nanoparticules croît avec l'augmentation de la taille de la micelle inverse (la taille de la micelle dépend du nombre et de la taille des molécules amphiphiles). En fonction des conditions expérimentales utilisées, il est également possible de contrôler la forme des nanoparticules [55-56].

1.3 Réduction par irradiation micro-ondes, radiolyse, photochimie et sonochimie

Lors des réactions de réduction par radiolyse, photolyse et sonochimie, des molécules excitées sont produites en solution formant ainsi des électrons et/ou des radicaux qui vont ensuite réduire les ions métalliques. Pour la radiolyse et la photochimie, les irradiations électromagnétiques produisent des espèces réductrices qui vont à leur tour réagir avec les précurseurs pour former des nanoparticules. La grande différence entre la radiolyse et la photolyse repose sur la nature des espèces réductrices provenant du solvant (eau en général) dans le cas de la radiolyse ou du soluté dans le cas de la photolyse. Cependant, la radiolyse présente un inconvénient majeur car elle nécessite l'utilisation d'un accélérateur de particules [57].

Pour la réduction par photochimie, la réaction se déroule dans l'eau ou l'éthylène glycol par irradiation continue d'ondes UV. Elle permet de synthétiser des nanoparticules par photo irradiation d'une solution de sel métallique en présence de poly (vinyle alcool) (PVA) ou de polyvinylpyrrolidone (PVP) [98-99]. Au cours de cette réaction, le sel d'or absorbe la lumière UV et génère un état électronique excité et réagit avec le réducteur. Le sel métallique est réduit graduellement en ion pour ensuite former les atomes. Ces atomes vont jouer le rôle de site de nucléation pour la croissance des nanoparticules. Le polymère régulateur de surface (PVP ou PVA) se lie à la surface des particules l'isolant des ions, de l'agrégation et stoppant ainsi par la même occasion la croissance des particules. Le polymère pourrait avoir des interactions sélectives entre les différents plans cristallins de la nanoparticule favorisant ainsi la croissance suivant une direction tout en réduisant la croissance dans une autre direction. Ainsi, il devient possible de contrôler la taille et la forme des particules en variant les concentrations du sel métallique et du polymère [58-59].

La sonochimie est la chimie assistée ou provoquée par l'effet des ultrasons. Un liquide soumis à un passage d'ondes sonores développe des microcavités dont le volume augmente et diminue alternativement selon la fréquence du champ appliqué. Puisque les échanges de chaleur entre ces microcavités et le milieu sont relativement lents, il s'y développe des températures et des pressions très élevés. Ils sont par conséquent des sièges de réactions bien particulières mettant en œuvre des radicaux et des espèces excités qui vont réduire le précurseur métallique [60-61]. La sonochimie est une méthode attractive pour la préparation de nanoparticules métalliques en présence de polymères tels le PVP et le PEG jouant ici le rôle de stabilisant [62-63].

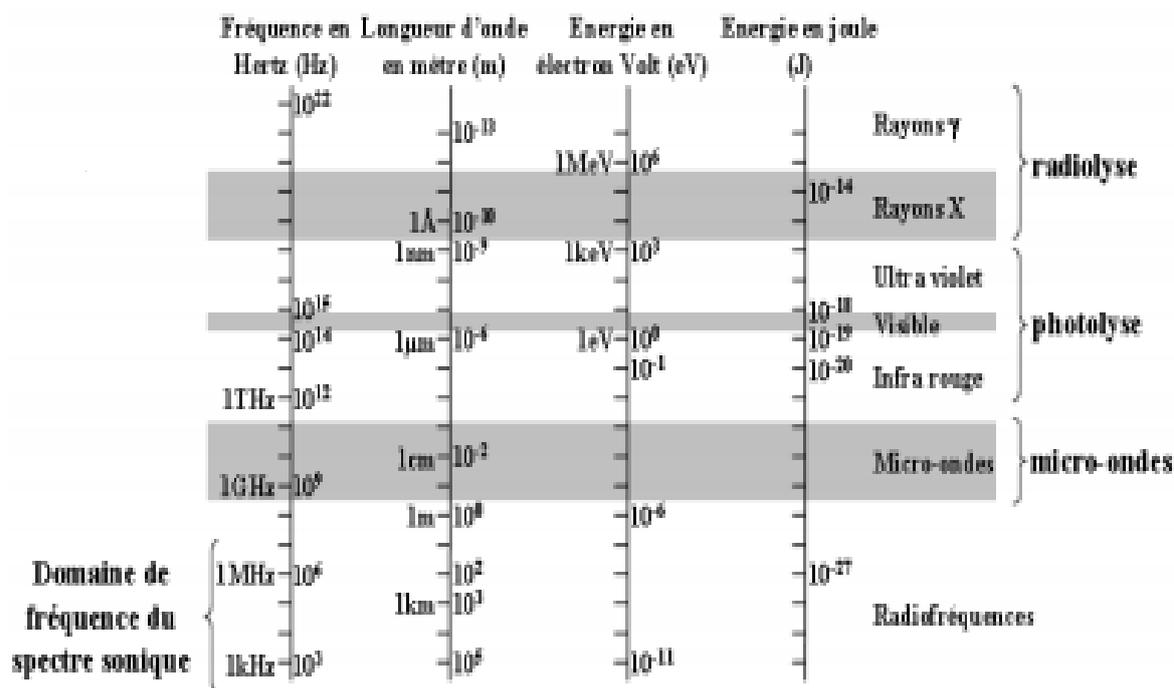


Figure 3.10: Spectre électromagnétique et énergies mises en jeu en radiolyse, photolyse et sono chimie

II.2 La synthèse chimique de nanoparticules d'or

1. Protocole:

A. Nettoyage/ Préparation du matériel utilisé :

- Avant tous il faut faire les étapes de sécurité qui sont :

Le tablier, les lunettes, le masque et les gants.

- Rincer toute la verrerie à l'eau pure, l'acétone et après avec l'eau distillée avant de commencer, on fait séché et après on pose sur la table toute la verrerie et les produits qu'on veut utiliser et on va voir par la suite la liste de matériels utilisés.

B. Liste de matériels utilisés et machine:



Figure 3.11: Vue générale des différents équipements utilisés lors de la synthèse des nanoparticules d'or

Tableau 3.1 : Différents équipements utilisés lors de la synthèse des nanoparticules d'or

<p>50 ml fiole d'Erlenmeyer ou bécher (un b�cher est plus efficace pour les tests laser).</p>	
<p>Barre d'agitation</p>	
<p>�prouvettes graduées 10ml, 25 ml, 50ml, 100ml</p>	
<p>Un agitateur magnétique chauffante</p>	
<p>Pointeur laser</p>	

Balance de précision	
Eau distillée	
Tri- sodium citrate dehydrate ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	
Hydrogène Tétrachloroaurate ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	
Pissette	

Spatule	
Les seringues	

C. Préparation des solutions chimiques :

On a comme solution ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) de 10 mM et on nécessite : 20 ml de 1,0 mM ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) prélevé d'un Bêcher de 50 mL remplie de hydrogène tétrachloroaurate.

On ajoute le 20 ml de 1,0 mM ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) à un Bêcher de 50 mL ou erlenmeyer est posé sur une plaque chauffante d'agitation. Ajouter une barre d'agitation magnétique et porter la solution à ébullition.

pour préparer cette solution on fait dilué ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) de $C_1 = 0,01 \text{ mol/l}$ on a :

$$C_1 = 0,01 \text{ mol/l} , V_1 = ? , C_2 = 1,0 \text{ mM} = 0,001 \text{ mol/l} , V_2 = 50 \text{ ml} = 0,05 \text{ l}$$

D'après la loi de dilution:

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

$$\text{A.N } 0,01 \cdot V_1 = 0,001 \cdot 0,05 \longrightarrow V_1 = (0,001 \cdot 0,05) / 0,01 = 5 \text{ ml}$$

donc : $V_1 = 5 \text{ ml}$

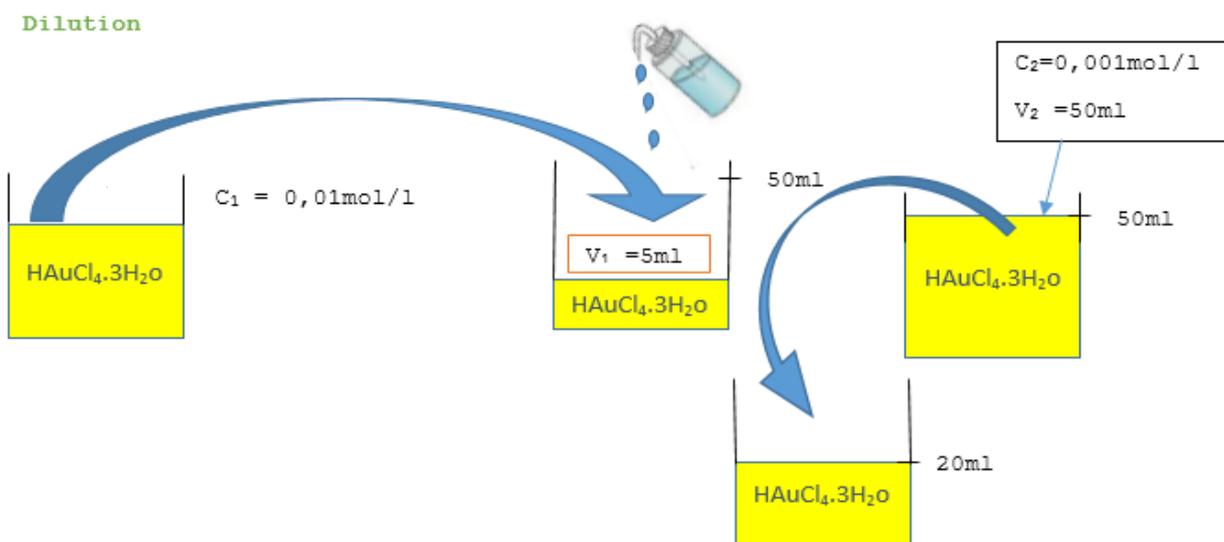


Figure 3.12 :Schéma descriptif représente procède chimique(dilution).

Chauffer la solution avec un agitation rapide jusqu'à elle commence à bouillir à $T=100^\circ\text{C}$, sa prendre a pe pré 10 min , ajouter rapidement 2 ml d'une solution à 1% de sel trisodique dihydrate de citrate , $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et après deux minute la couleur sa change complètement du jaune au violé.

pour préparer cette solution on calcule la masse :

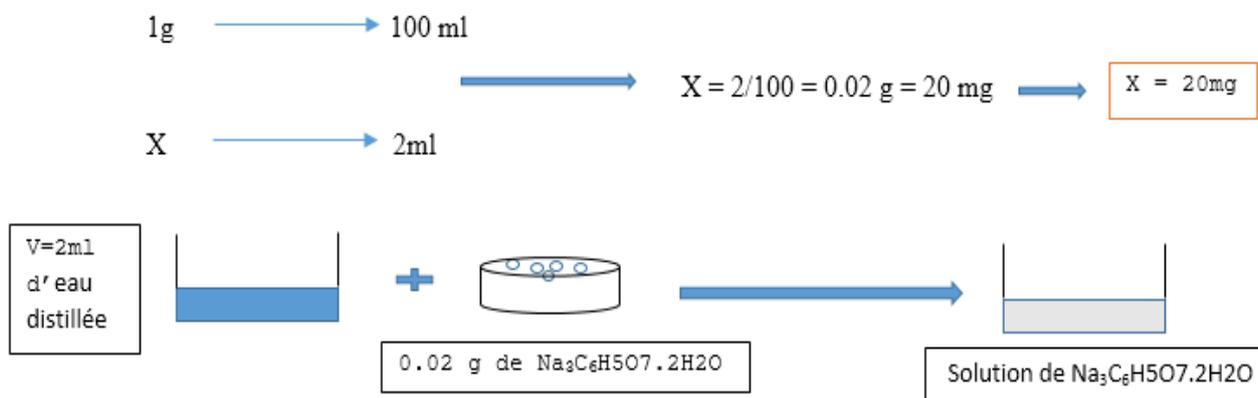


Figure 3.13 :Schéma descriptif représente procède chimique.

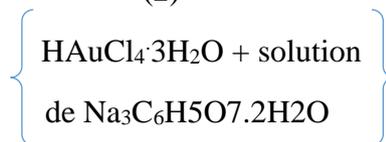
Le sel d'or se forme progressivement à mesure que le citrate réduit l'or (III). Retirer du feu lorsque la solution a tourné devient violé ou 14mn profonds est écoulé .



(1)



(2)



(3)

nanoparticules d'or
(AuNPs)

la réaction chimique de citrate qui réduit l'or (III) est :



à la fin de l'expérience et après qu'on a retiré du feu la solution qui devient violé on peut ajouter une solution de NaCl : on dissoudre au moins 0,5 g de NaCl dans 10 ml d'eau distilléet on utilise seulement 1ml du cet solution dans le 20 ml de nanoparticules d'or pour arrêter les réaction chimiques.

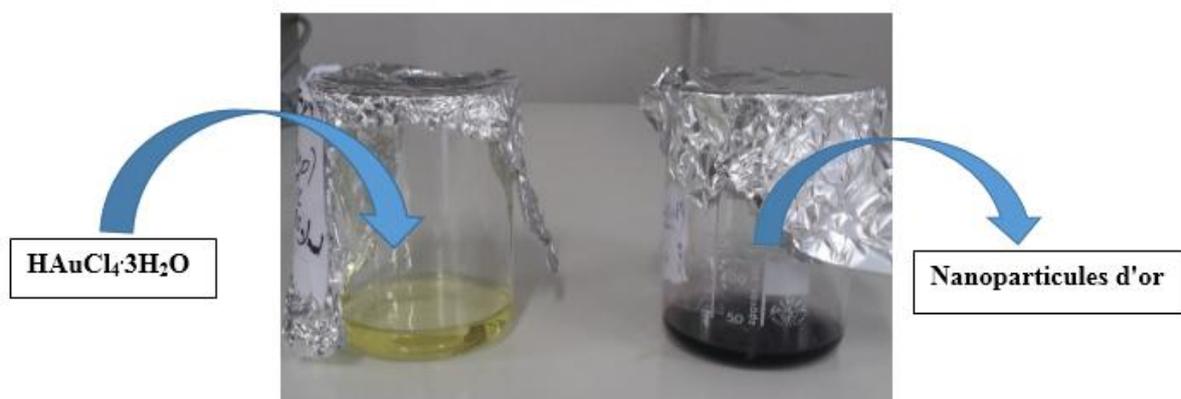


Figure3.14 :Image représente la solution avant et après réaction chimique

2. Résultats et discussions :

- SPECTRE D'ABSORBANCE DE NANOPARTICULES D'OR :

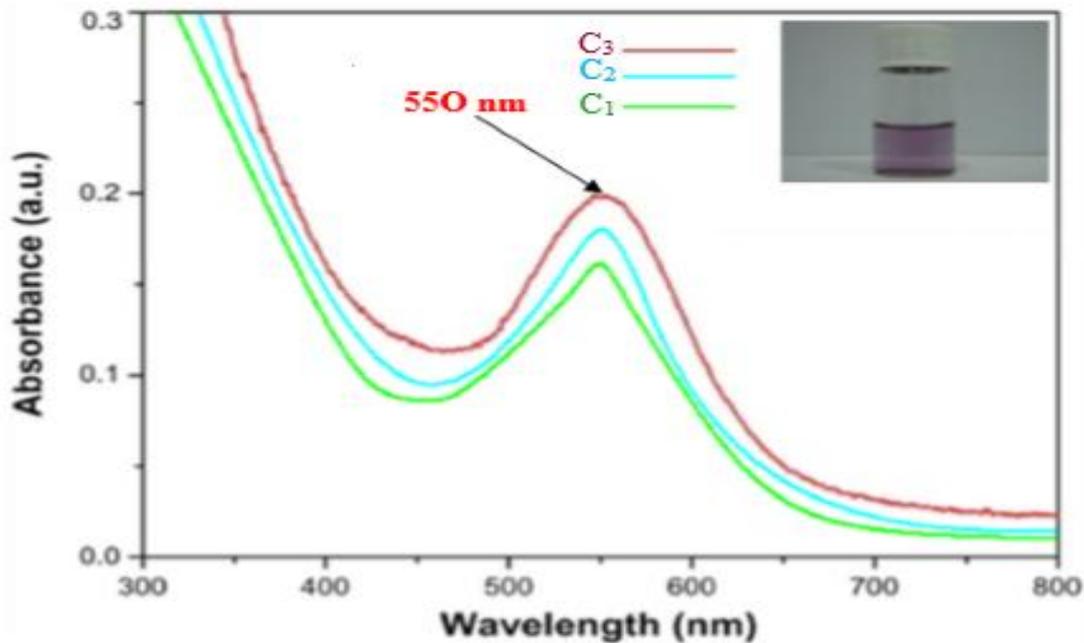


Figure 3.15 :Le spectre d'absorption des différentes solutions de nanoparticules d'or préparée.

La Figure (3.15), représente le spectre d'absorption des différentes solutions préparée, nous remarquons trois courbes de même allures qui possèdent un pic à 550 nm (spectre visible).

Nous remarquons un léger décalage (shift) vers la droite de l'ordre de 3 nm, entre les pics des trois courbes.

Ceci s'explique par le nombre croissant des nanoparticules d'or (solution finale) qui évolue proportionnellement avec la concentration des solution de départ. Donc une incidence directe sur l'interaction solution/lumière. Plus la concentration est importante, plus le spectre d'absorbance des nanoparticules évolue vers le jaune.

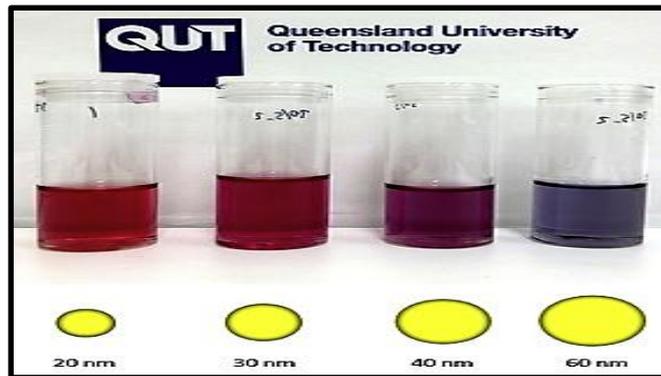


Figure 3.16: Exemple des différentes solutions de nanoparticules d'or préparée en fonction de différentes concentrations de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Conclusion :

Dans cette partie nous avons choisi d'utiliser la méthode par réduction chimique car celle-ci reste plus adaptée aux différentes applications visées dans cette étude (voir la partie précédente). En effet, on a réalisés des nanoparticules d'or en suivant un processus chimique rigoureux et basée sur des travaux scientifiques citée auparavant. On a préparé trois solutions de différentes concentrations (C1, C2, C3). Cette démarche nous permet d'observer l'influence de la concentration de l'or sur les propriétés optiques de la solution obtenue. Pour ce faire, on a caractérisé nos échantillons par spectrophotométrie (UV- Visible et proche Infrarouge).

En observant la figure obtenue, Figure (3.15), représentant le spectre d'absorption des différentes solutions préparée, nous remarquons trois courbes de même allures avec un pic à 550 nm. Aussi, nous constatons un léger décalage (shift) vers la droite de l'ordre de 3 nm, entre les pics des trois courbes (figure 3.16).

Ceci s'explique par le nombre croissant des nanoparticules d'or (solution finale) qui évolue proportionnellement avec la concentration des solutions de départ. Donc une incidence directe sur l'interaction solution/lumière.

Conclusion générale

Conclusion générale :

Les nanoparticules métalliques font l'objet d'un intérêt croissant dans divers domaines de sciences et de technologies, car ces particules individualisées possèdent bien souvent des propriétés différentes de leurs équivalents agglomérés. Ils possèdent des propriétés physiques, chimiques spécifiques différentes de celles de l'état massif dont l'intérêt est non seulement dans leurs applications technologiques mais aussi elle constitue un modèle d'étude fondamental de croissance de la matière.

Au cours de ce travail, notre but était l'élaboration des nanoparticules d'or par voie chimique. Et on a caractérisé nos échantillons par spectrophotométrie (UV- Visible et proche Infra-rouge). Dans ce manuscrit, un premier chapitre consacré à l'historique des nanoparticules et l'étude bibliographique qui nous montre que les nanoparticules d'Au trouvent des applications dans un large domaine d'applications.

Dans le chapitre 2, comme nous le montre l'étude bibliographique développée dans ce chapitre, les nanoparticules métalliques trouvent des applications dans un large domaine d'applications. En fonction des applications visées, elles peuvent être obtenues par diverses méthodes présentant des avantages et des inconvénients.

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

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

Dans le chapitre 3, nous avons présenté les produits chimiques utilisés, le protocole de préparation des échantillons, aussi nous avons choisi d'utiliser la méthode par réduction chimique car celle-ci reste plus adaptée aux différentes applications visées dans cette étude. En effet, on a réalisés des nanoparticules d'or en suivant un processus chimique rigoureux et basée sur des travaux scientifiques citée auparavant. On a préparé trois solutions de différentes concentration (C1, C2, C3). Cette démarche nous permet d'observer l'influence de la concentration de l'or sur les propriétés optiques de la solution obtenue. Pour ce faire, on a caractérisé nos échantillons par spectrophotométrie (UV- Visible et proche Infra-rouge).

En observant la figure obtenue, Figure (3.14), représentant le spectre d'absorption des différentes solutions préparée, nous remarquons trois courbes de même allures avec un pic à 550 nm. Aussi, nous constatons un léger décalage (shift) vers la droite de l'ordre de 3 nm, entre les pics des trois courbes.

Ceci s'explique par le nombre croissant des nanoparticules d'or (solution finale) qui évolue proportionnellement avec la concentration des solution de départ. Donc une incidence directe sur l'interaction solution/lumière.

BEBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

[1]:<http://tout-sur-la-nanotechnologie.e-monsite.com>

[2]:<http://www.cnanoidf.org>

[3]:© 2004 Dina Feigenbaum, Albert Nsamirizi, Bernard Sinclair-Desgagné, Les Nanotechnologies : leurs bénéfices et leurs risques potentiels, CIRANO et HEC Montréal, 2020 rue Université, 25^e étage, Montréal, Québec, Canada, H3A 2A5, courriel : dina.feigenbaum@cirano.qc.ca.

[4]:Amine MEZNI, Synthèse et Caractérisation de Nanoparticules Métalliques Vers la Nanomédecine, Thèse de Doctorat de L'Université de Toulouse, Le 21 Novembre 2013, p28-32.

[5] :BELFENNACHE Djamel Eddine, élaboration et étude de nanoparticules Au/TiO₂ ET Ag/TiO₂, Mémoire Présenté pour obtenir le Diplôme de Magister en Physique, UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE , P5-6

[6]: Daniel Lebeau, Aperçu de recherche sur les nanotechnologie document d'information, Bibliothèque nationale du Québec, Juin 2011

[7] :http://cordis.europa.eu/result/rcn/92227_fr.html

[8]:HOUEL Amélie, Thèse revêtements polyester hybrides organiques – inorganiques par voie sol-gel Ecole doctorale matériaux de Lyon , 10 May 2013, P46

[9] :<http://www.newglasstech.com>

[10] :A. Des forges «Nucléation et croissance de nanoparticules métalliques dans une matrice organique poreuse : application à la catalyse», Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, (2004).

[11] :Souad KENDOULI, Préparation et fonctionnalisation de quelques nanostructures sous forme de nanofibres, MEMOIRE DE MAGISTER, UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE, LE : 12 / 01/2012

[13] :C. Ostiguy, « Les nanoparticules Connaissances actuelles sur les risques et les mesures de prévention en santé et en sécurité du travail », Thèse de magister, Université Toulouse, (2005).

[14] : P.C. Poole, F.J. Owens «Introduction to Nanotechnology» Wiley – Interscience Eds., New Jersey (2003).

[15] : Y.L. Liu, M. K. Shipton, J. Ryan, Anal. Chem., 79 (6), 2221 (2007).

[16] : W.J. Parak, W. J. Parak, D. Gerion, T. Pellegrino, Nanotechnology, 14 (7), 15 (2003).

[17] : C. D'ORLEANS, thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur. Strasbourg 1 (2003).

- [18] : K. Okuyama, I. W. Lenggoro, N. Tagami, *J. Mater. Sci.*, 32, 1229 (1997).
- [19]:[<http://www.memoireonline.com/favicon.png>]
- [20] : C. J. Brinker and G. W. Scherrer «Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel Processing» Academic press (1990).
- [21] : <http://www.memoireonline.com/favicon.png>
- [22] :Diane DjoumessiLekeufack, Synthèse et fonctionnalisation des nanoparticules d'or pour des applications en optique : perspective en photocatalyse, Diplôme de Doctorat, Université Claude Bernard -Lyon I, 2010. French.
- [23] : <http://www.memoireonline.com/11/10/4074/Realisation-dun-capteur-de-gaz-MOX138.png>
- [24]: A.LeBeulze, M. Spuch-Calvar, J. Majimel, M. Tréguer-Delapierre, « ETONNANTES NANOPÉPITES », ICMCB-CNRS, Université Bordeaux 1 ,2008.
- [25] :<http://fr.wikipedia.org>
- [26] :Swihart. M.T., *Curr. Opin. Coll. Int. Sci.*, 2003, 8, 127-133.
- [27] :Guérard. D. and Janot. R., *J. All. Comp.*, 2002, 333, 310-315.
- [28] :Buckmaster.R, Hanada. T, Kawazoe. Y, Cho. M-W, Yao. T, Urushihara. N and Yamamoto. A., *Nano Lett.*,2005, 5, 771-776.
- [29] :Asoh.H, Arai.F and Ono.S., *Electrochem. Commun.*,2007, 9, 535-539..
- [30] :Combemale. L, Leconte. Y, Portier. X-P, Herlin-Boime. N and Reynaud.C., *J. Alloys and Compounds*, 2009, 483, 468-472.
- [31]: Grimes. C.A, Qian. D, Dickey. E. C, Allen. J. L and Eklund. P. C., *J. Appl. Phys.*,2000,87, 5642-5644.
- [32] : Chopra. N, Bachas. L. G and Knecht. M. R., *Chem. Mater.*,2009, 21, 1176-1178.
- [33] :Abdelmoti. L. G and Zamborini. F. P., *Langmuir*, 2010, 26, 13511-13521.
- [34] : Yin. B, Ma. H, Wang. S and Chen. S., *J. Phys. Chem. B.*,2003, 107, 8898-8904
- [35] : Pileni. M. P., *Langmuir*,1997, 13, 3266-3276.
- [36]:Martin.C. R., *Science*,1994, 266, 1961-1966.
- [37] :Liu. J, Duan. J. L, Toimil-Molares. M. E, Karim. S, Cornelius. T. W, Dobrev. D, Yao. H. J, Sun. Y. M, Hou. M. D, Mo. D, Wang. Z. G.and Neumann. R., *Nanotechnology*, 2006, 17, 1922-1926.
- [38] : Mackenzie. J. D and Bescher. E. P., *Acc. Chem. Res.*, 2007, 40, 810-818.
- [39]:Mutin. P. H and Vioux. A., *Chem. Mater.*, 2009, 21, 582-596.

- [40] :Dahal. N, Chikan. V, Jasinski. J and Leppert. V.J., Chem. Mater., 2008, 20, 6389- 6395.
- [41] :Bardaji. M, Uznanski. P, Amiens. C, Chaudret. B and Laguna. A., Chem. Commun.,2002, 598-599.
- [42] :X.Bataille, ENCPB, 2002
- [43] :Um5a_fsr/ Filière SMC/ S4/ Module 14/ Cours de Spectroscopie/ Chapitre III/ F.GUEDIRA
- [44] :Turkevich. J, Stevenson. P. C and J. Hillier., Discuss. Faraday. Soc.,1951, 11, 55.
- [45] :Frens.G., Nature Phys. Sci.,1973, 241, 20.
- [46] :Kawasaki. H, Nishimura. K and Arakawa.R., J. Phys. Chem. C.,2007, 111, 2683-2690.
- [47] : Khan. Z, Al-Thabaiti. S A, El-Mossalamy. E. H and Obaid. A Y., Coll. Surf. B: Biointerfaces,2009, 73, 284-288.
- [48] :Kalasad. M. N, Rabinal. M. K and Mulimani. B. G., Langmuir,2009, 25, 12729-12735.
- [49] : Wu. Z. G, Munoz. M and Montero. O., Adv. Powder. Techn., 2010, 21, 165-168.
- [50] : Khanna. P. K, Gokhale. R, Subbarao. V. V. V. S, KasiVishwanath. A, Das. B. K and Satyanarayana. C. V. V., Materials Chemistry and Physics,2005, 92, 229-233.
- [51] :Brust. M, Walker. M, Bethell. D, Schiffrin. D. J. and Kiely. C. J., Chem. Commun., 1994, 801.
- [52] :Giersieg. M, Mulvaney.P., Langmuir, 1993, 9, 3408
- [53]:Leff. D. V, Brandt. L. and Heath. J. R., Langmuir, 1996, 12, 4723-4730.
- [54] :Hiramatsu.HandOsterloh. F. E., Chem. Mater., 2004, 16, 2509-2511.
- [55] :Tanford.C., J. Phys. Chem. C., 1972, 76, 3020-3024.
- [56] :Khanal. A, Inoue. Y, Yada. M and Nakashima. K., J. Am. Chem. Soc.,2007, 129, 1534-1535.
- [57] :Meyre. M-E, Tréguer-Delapierre. M and Faure. C., Langmuir,2008, 24, 4421-4425
- [58] : Han. M. Y and Quek. C. H., Langmuir, 2000, 16, 362-367.
- [59] :Pietrobon. B and Kitaev. V., Chem. Mater.,2008, 20, 5186-5190.

[60] :Okitsu. K, Mizukoshi. Y, Bandow. H, Maeda. Y, Yamamoto. T and Nagata. Y.,
Ultrason.Sonochem., 1996, 3, S249-S251.

[61] :Suslick. K. S, Hammerton. D. A and Cline. R. E., J. Am. Chem. Soc.,1986, 108, 5641-
5642.

[62] :Nemamcha. A, Rehspringer. J-L and Khatmi. D., J. Phys. Chem. B.,2006, 110, 383-
387.

[63] :Su. C-S, Wu. P-L and Yeh. C-H., J. Phys. Chem. B., 2003,. 107, 14240-14243.

[64] :Faraday.M., Philos. Trans. R. Soc.,1861, 151, 183.

ملخص:

الذهب قد فتن الرجال به دائما بسبب لونه الأصفر البراق، ندرته وقدرته على المناورة. يتم وضع علامة على التاريخ من خلال وجودها من العصور القديمة حتى الوقت الحاضر. ومع ذلك، فإن جزيئات الذهب النانومترية الحجم والخصائص المدهشة التي تختلف تبعاً لحجم وشكل والبيئة من هذه الجسيمات النانوية. أنها تجد تطبيقات في كثير من المجالات المختلفة. اليوم، تغطي جزيئات الذهب العديد من ردود الفعل للمصلحة البيئية والصناعية، مثل تفاعلات الأكسدة، وردود الفعل الهيدروجين أو الهدرجة، رد فعل الغاز والمياه. ومع ذلك، فإن الخطوة الأساسية هي تخليق جزيئات الذهب فرقت جيداً والأحجام التي تسيطر عليها. تحقيقاً لهذه الغاية، وضعت العديد من التقنيات.

في الفصل الأول من هذا المخطوط نقدم إعداد أدبيات نانوجزيئات الذهب التي أعلن عنها في الأدبيات بينما كان يحاول تسليط الضوء على مزايا وعيوب كل منها. كما سيتم تضمين تذكير للتقنيات توصيف الرئيسية (NP) الذهب في هذا القسم باهتمام خاص على توصيف بواسطة الأشعة فوق البنفسجية مرئية التحليل الطيفي للصلب التي ستكون موضوع عملنا. في الفصل الثاني من الباب التجريبي، وصفنا طريقة منطوق تخليق جزيئات الذهب كيميائياً وصفاً للتقنيات توصيف استخدام أي أشعة فوق البنفسجية قيس التحليل الطيفي

الكلمات المفتاحية: نانو جزيئات الذهب ، التركيب الكيميائي ، الأكسدة الإرجاعية ، أشعة فوق البنفسجية قيس التحليل الطيفي

Résumé :

L'or a depuis toujours fasciné les hommes par son aspect jaune et brillant, sa rareté et sa maniabilité. L'histoire est marquée par sa présence de l'Antiquité jusqu'à nos jours. Cependant, les particules d'or à échelle nanométrique possèdent des propriétés étonnantes qui varient en fonction de la taille, la forme et l'environnement de ces nanoparticules. Elles trouvent des applications dans des domaines très variés. Aujourd'hui, les nanoparticules d'or couvrent de nombreuses réactions à intérêt environnemental et industriel, comme les réactions d'oxydations, les réactions d'hydrogénations ou déshydrogénations, la réaction du gaz à l'eau. Toutefois, l'étape clé est la synthèse de nanoparticules d'or bien dispersées et de tailles contrôlées. A cet effet, de nombreuses techniques ont été mises en point.

Dans le premier chapitre de ce manuscrit nous présentons une recherche bibliographique de préparation des nanoparticules d'or reportées dans la littérature tout en essayant de mettre en évidence les avantages et inconvénients de chacune d'entre elles. Un rappel des principales techniques de caractérisation des (NP) d'or sera également inclus dans cette partie avec un intérêt particulier à la caractérisation par spectroscopie UV-Visible du solide qui fera l'objet de notre travail.

Dans le second chapitre consacré à la partie expérimentale, nous allons décrire la méthode opératoire de synthèse des nanoparticules d'or par voie chimique ainsi qu'un descriptif des de la techniques de caractérisation utilisées à savoir la spectroscopie UV-Visible.

Mots clé : les nanoparticules d'or ,synthèse chimique , oxido réduction, spectrophotométrie(UV-Vis)

Abstract:

Gold has always fascinated us by his yellow and shiny, rarity and maneuverability. The history is marked by its presence from antiquity to the present. However, the gold particles Nanoscale have surprising properties which vary depending on the size, form and the environment of these nanoparticles. They find applications in many different fields.

Today, the gold nanoparticles cover many reactions to environmental and industrial interest, such as oxidation reactions, dehydrogenation reactions or hydrogenation, the reaction of water gas. However, the key step is the synthesis of well-dispersed gold nanoparticles and sizes controlled. To this end, many techniques have been developed.

In the first chapter of this manuscript we present a literature preparation of gold nanoparticles reported in the literature while trying to highlight the advantages and disadvantages of each. A reminder of the main characterization techniques (NP) gold will also be included in this section with particular interest to the characterization by UV-visible spectroscopy of the solid which will be the subject of our work.

In the second chapter the experimental section, we describe the operative method of synthesis of gold nanoparticles chemically and a description of the characterization techniques used ie UV-Vis spectroscopy.

Key words: gold nanoparticles, chemical synthesis, oxido reduction, spectrophotometry(UV-Vis)

