

Synthèse de nanoprismes d'argent

Léo Corne

April 2022

Source : JCE Synthesis and Study of Silver Nanoparticles
BUP n°988 p1339 : Synthèse et détermination de la taille de nanoprismes d'argent

1 Protocole

1.1 Produits

- AgNO₃ solide
- NaBH₄ solide
- Acide nitrique dilué
- NaCl solide
- Citrate de sodium solide
- H₂O₂ à 30 volumes
- KBr solide

1.2 Matériel

- Spectrophotomètre UV-vis
- Cuves en verre
- Fioles jaugées de 50 et 100 mL
- Erlenmeyer de 25 mL
- Micropipette de 1000-5000 µL
- Micropipette de 10-100µL

1.3 Préparation de solution

1. Préparer une solution d'AgNO₃ (M = 169.87 g/mol) à 3.75×10^{-4} mol/L, en plaçant **6.4 mg** d'AgNO₃ dans une fiole jaugée de 100 mL et compléter avec de l'eau distillée
2. Préparer une solution de citrate de sodium (M = 294.10 g/mol) à 1.75×10^{-2} mol/L, en plaçant **0.18 g** de citrate de sodium dans une fiole de 50 mL et compléter avec de l'eau distillée
3. Préparer une solution de H₂O₂ à 5.0×10^{-2} mol/L, en plaçant **2.0 mL** de H₂O₂ à 30 volumes (changer si ce n'est pas le bon volume) dans une fiole de 100 mL et compléter avec de l'eau distillée
4. Préparer une solution de KBr (M = 119.0 g/mol) à 1.0×10^{-3} mol/L, en plaçant **12 mg** de KBr dans une fiole de 100 mL et compléter avec de l'eau distillée
5. Préparer une solution de NaBH₄ (M = 37.8 g/mol) à 5.0×10^{-3} mol/L, en plaçant **9.4 mg** de NaBH₄ dans une fiole de 50 mL et compléter avec de l'eau distillée. *Doit être fraîchement préparée*

1.4 Préparation des échantillons

Préparer les solutions suivantes dans des erlenmeyers de 25 mL, sous agitation.

1. **S₀ (avec H₂O₂, sans KBr)** : Mélanger 2.0 mL de citrate de sodium et 5.0 mL d'AgNO₃. Puis ajouter 5.0 mL d'H₂O₂, et enfin 2.5 mL de NaBH₄ (micropipette). *On observe un changement de couleur progressif.* Attendre entre 3 et 5 min (pas plus) pour faire le spectre UV-vis entre **300 et 900 nm**.
2. **S₁ à S₅ (avec H₂O₂ et X µL de KBr)** : Effectuer le même protocole que pour S₀, en rajoutant X µL de KBr :
 - S₁ : 10 µL de KBr
 - S₂ : 20 µL de KBr
 - S₃ : 30 µL de KBr
 - S₄ : 50 µL de KBr
 - S₅ : 100 µL de KBr

Eviter d'attendre trop longtemps avant les mesure de spectre. Acquérir le spectre UV-vis entre **300 et 900 nm**.

3. **S₆ et S₇ (sans H₂O₂, avec ou sans KBr : Nanosphères)** : Effectuer le même protocole que S₀ sans H₂O₂ : on obtient S₆. Effectue le même protocole que S₅ sans H₂O₂ : on obtient S₇ Acquérir le spectre UV-vis entre **300 et 900 nm**.

Solution	Citrate de sodium (mL)	AgNO ₃ (mL)	H ₂ O ₂ (mL)	KBr (µL)	NaBH ₄ (mL)	Couleur
S ₀	2.0	5.0	5.0	0	2.5	Bleue
S ₁	2.0	5.0	5.0	10	2.5	Violet
S ₂	2.0	5.0	5.0	20	2.5	Orange
S ₃	2.0	5.0	5.0	30	2.5	Jaune-orange
S ₄	2.0	5.0	5.0	50	2.5	Jaune
S ₅	2.0	5.0	5.0	100	2.5	Jaune vif
S ₆	2.0	5.0	0	0	2.5	Jaune vif
S ₇	2.0	5.0	0	100	2.5	Jaune or

Table 1: Résumé des volumes ajoutés dans chaque solution

Remarques :

- Ne pas attendre plus de 10 min avant de faire les spectres UV-vis. De préférence, attendre le même temps pour chaque solution.
- Il n'est pas exclu que d'autres couleurs que celles attendues apparaissent; LE problème peut venir d'une solution de KBr trop concentrée.

2 Exploitation

2.1 Nanoparticules d'argent

Nanoparticules : Les nanosciences ont pour étude des objets dont la longueur selon une dimension est inférieure à 100 nm. Parmi les premiers nanomatériaux connus par le public, on peut citer des applications des nanotubes de carbone.

Nanoparticules : toutes les dimensions sont inférieurs à nm. L'intérêt est pour l'instant principalement d'étendre notre connaissance de la matière. mais on peut citer les quantum dots comme applications prometteuse.

On a utilisé des nanoparticules d'or et d'argent dans les vitraux des églises, dans la poterie, puis au XIX^{ème} siècle dans l'industrie pharmaceutique.

Pour l'argent : La méthode la plus courante est de réduire les ions Ag⁺ par NaBH₄, en présence d'un stabilisant (ici le citrate de sodium). Le citrate de sodium a ici le double rôle de stabilisant et de régulateur de pH, pH=7-8 (il va réagir avec l'acide nitrique formé). H₂O₂ est un oxydant qui façonne les particules sous forme de prisme (sans, ce sont des sphères). KBr permet de contrôler la taille des nanoparticules, car l'anion bromure se lie très fortement à la surface des nanoparticules (forte valeur de pKs de AgBr)

Il existe d'autres méthodes à l'aide de micro-ondes, en fluide supercritique, avec des polymères dendritiques, etc.



Figure 1: Couleurs obtenues dans le BUP pour les différentes solutions

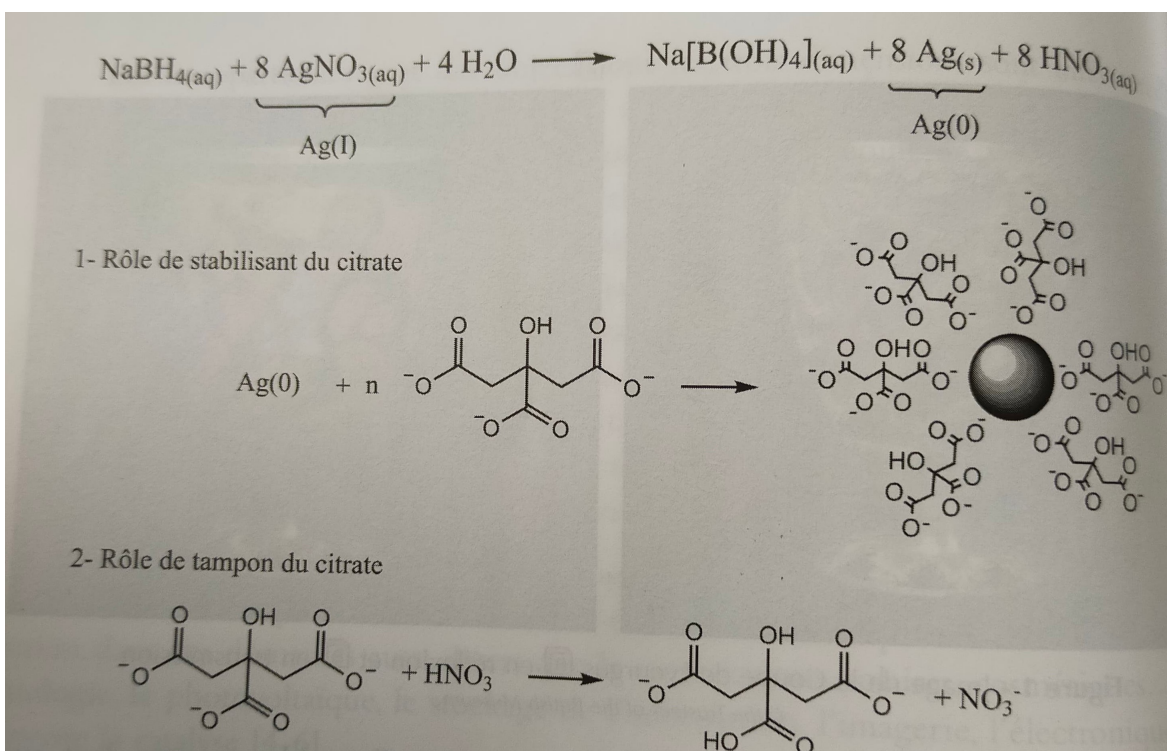


Figure 2: Equations de la réaction

2.2 Résonance Plasmon

Lorsqu'une particule métallique est soumise à un champ électromagnétique dont la longueur d'onde est plus grande que la taille des particules, tous les électrons libres de la bande de conduction subissent le même champ, et oscillent collectivement et en phase (à l'aide d'une force de rappel)

La fréquence de résonance plasmon dépend de la nature du métal, et se situe dans le visible pour l'or et l'argent.

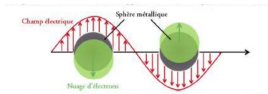


Figure 3: Schéma de la résonance plasmon

2.3 Etude des courbes

Pour obtenir la taille des nanoprismes, on utilise les maxima d'absorption. Il faut utiliser une courbe d'étalonnage car il n'existe pas de relation de calcul simple (on peut obtenir des données théoriques à l'aide du logiciel MiePlot pour prédire les spectres suivant la taille). On observe que lorsque la taille augmente, le maximum d'absorption se décale vers le rouge, et la bande s'élargit. Une bande qui s'élargit est synonyme d'une augmentation de la polydispersité. Plusieurs bandes supposent plusieurs types de populations de nanoparticules majoritaires. Des données complémentaires en DLS peuvent être effectuées pour confirmer l'étude.

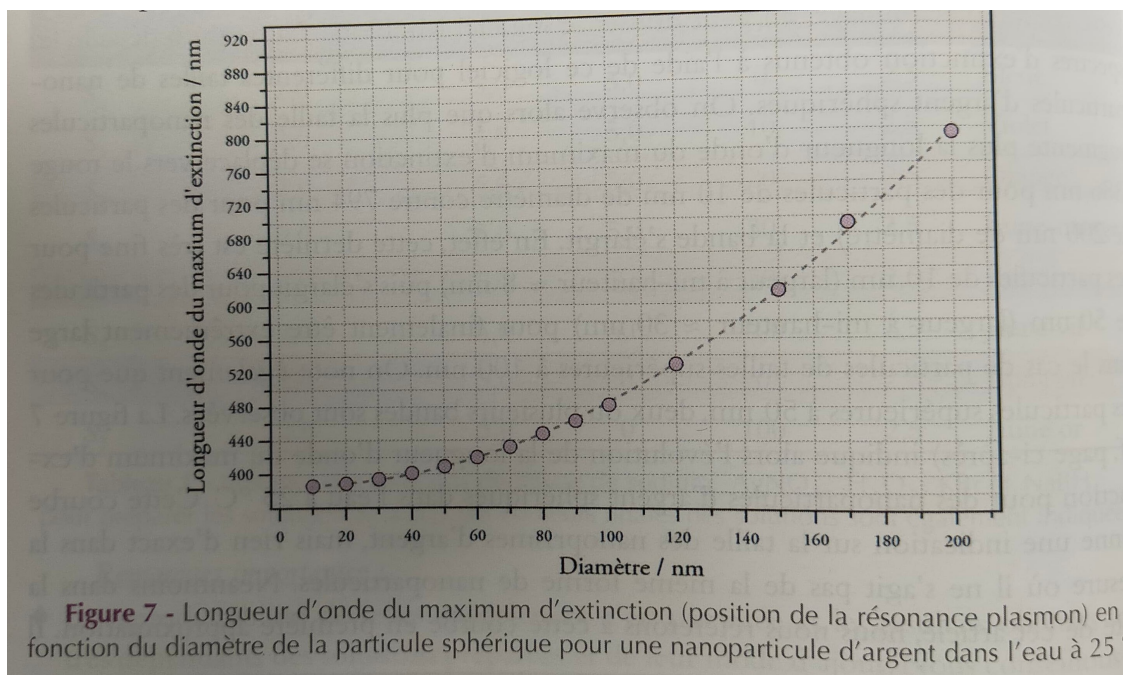


Figure 7 - Longueur d'onde du maximum d'extinction (position de la résonance plasmon) en fonction du diamètre de la particule sphérique pour une nanoparticule d'argent dans l'eau à 25 °C

Figure 4: Courbe d'étalonnage pour relier la taille à la longueur d'onde (BUP)

L'ajout croissant de KBr limite la taille des nanoparticules.

Solution	Taille des particules (nm)	Polydispersité	Type de particules
S ₀	10-150	Très forte	Prisme
S ₁	50-100	Forte	Prisme
S ₂	10-50	Moyenne	Prisme
S ₅	10-30	Faible	Prisme
S ₆	10-20	Très faible	Sphère
S ₇	10-20	Très faible	Sphère

Table 2: Tailles des particules selon le BUP (peut varier pendant la manipulation)