



Fiche :

Synthèse et détermination de nanoparticules d'or (*BUP n°952 p.327*)

Table des matières

1	Introduction	1
2	Protocole	1
2.1	Liste des réactifs :	1
2.2	Protocole	2
3	Autour de la manipulation	3
3.1	La réaction	3
3.2	Complément culturels	3
3.3	Complément scientifiques	3
3.3.1	Résonance plasmon	4
3.4	Mécanisme de croissance des nanoparticules	4

1 Introduction

Cette manipulation permet de synthétiser et de caractériser des nanoparticules d'or. Ces particules présentent des propriétés d'absorption dépendantes de leur taille. Cette manipulation peut constituer l'introduction aux élèves aux nanoparticules. C'est une manipulation qui peut être faisable à un niveau L2/L3. Elle rentre dans plusieurs montages, dont le **MC5**.

Gestes manipulateurs :

- Préparation de solutions/dilution
- Réalisations de spectres UV-Vis
- Ajout de NaCl
- Traitement de données

2 Protocole

2.1 Liste des réactifs :

- KAuCl_4 , tétrachloroaurate (III) de potassium
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{Na}$, citrate de sodium tribasique dihydraté
- Eau distillée
- Solution aqueuse de NaCl saturé
- Acide nitrique

Réactif	Masse molaire ()	Masse	Quantité	Équivalent
KAuCl_4	378	76		1
citrate de sodium tribasique	258 (sans eau)	masse volumique 1,7 g/ml		

2.2 Protocole

1. Préparer une solution de KAuCl_4 à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ dans l'eau en ajoutant **76 mg** de KAuCl_4 dans une *fiolle jaugée de 20 mL* en complétant par de l'eau.
2. Préparer 30 mL d'une solution de citrate de sodium à 1% en masse dans un *erlenmeyer de 50 mL*.
3. Mettre dans un *ballon tricol de 25 mL* introduire **0,7 mL** de la solution d'or et ajouter **9,3 mL** d'eau distillée. *Indication : solution couleur jaune pâle.*
4. Mettre la solution sous agitation et chauffer à ébullition sur plaque chauffante avec $T = 423 \text{ K}$.
5. Ajouter à la micropipette, **0,5 mL** de la solution de citrate de sodium. *Observation : on observe des changements de couleur, jaune, violet et rouge bordeaux (voir Fig.1) .*

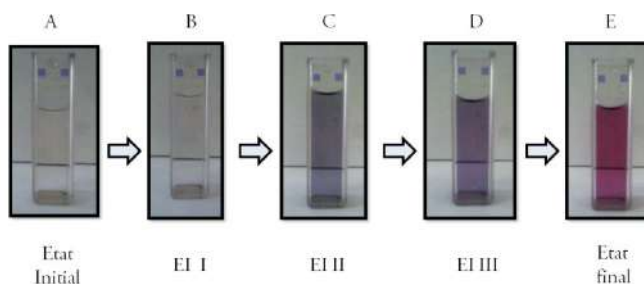


FIGURE 1 – Changements de couleurs observables pour la solution 1

6. **Faire le spectre des intermédiaires en prélevant 1 mL à chaque fois**
7. L'état final a une couleur rouge bordeaux. Une fois cette couleur atteinte, récupérer la solution, diluer par 10 (1 ml dans 10ml d'eau distillée).
8. Réaliser le spectre d'extinction UV-Vis entre 400 et 800 nm. Le blanc est fait avec de l'eau. **NE PAS JETER LE PREMIER RESULTAT**
9. Refaire le même protocole en ajoutant **0,1 mL** de solution de citrate. La couleur finale est ici le violet (voir Fig.2).

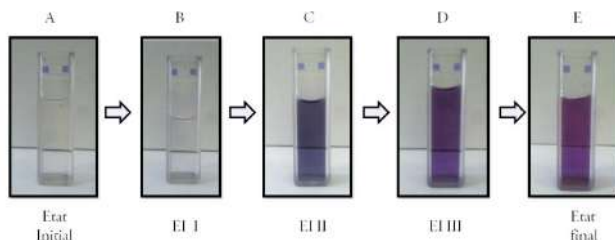


FIGURE 2 – Evolution de la couleur pour la solution 2

10. Prélever **1 mL** de l'échantillon 1 (rouge) **qui n'a pas été jeté** et ajouter **environ 2 mL** d'eau distillée. Ajouter quelques gouttes de NaCl saturé. *Indication : apparition d'une couleur bleue.* (voir Fig.3)

ATTENTION : Pour être sûr qu'il ne reste aucune impureté ou germe dans les béchers/erlen/fioles utilisés dans la synthèse de nanoparticules, les **nettoyer préalablement à l'acide nitrique** (de même pour les agitateurs).

Caractérisation et exploitation : Utilisation des spectres UV-vis (voir Fig.4 grâce à une droite d'étalonnage réalisée dans le protocole initial, calcul des coefficients d'extinction molaires.

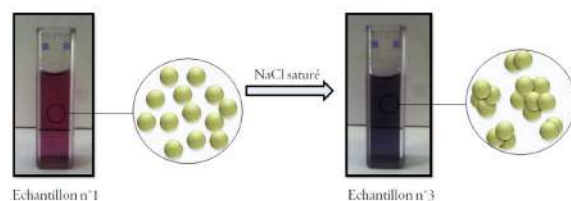


FIGURE 3 – Changement de couleur pour la troisième solution

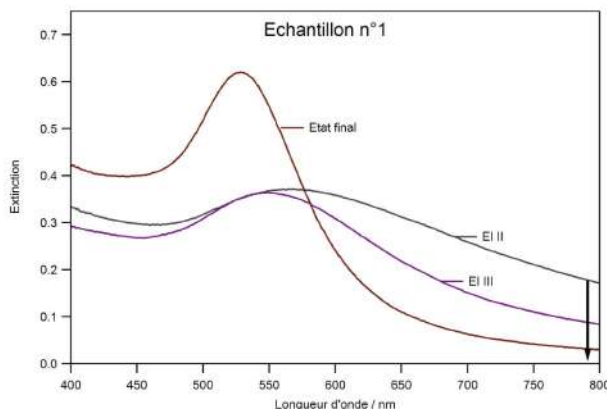
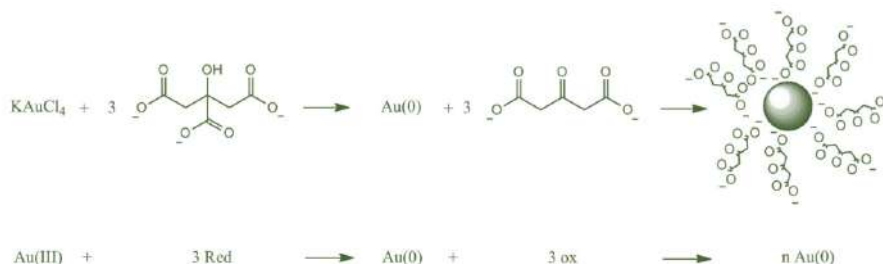


FIGURE 4 – Spectres UV-Vis

3 Autour de la manipulation

3.1 La réaction

FIGURE 5 – Schéma de principe de la synthèse de nanoparticules d'or par la méthode de Turkévitch - **BUP**

3.2 Complément culturels

Pour les compléments culturels notamment sur les utilisations historiques des nanoparticules d'or ou la résonance plasmon voir [l'article original](#).

Notions importantes à avoir au minimum :

- On parle de particules dont la taille est comprise en-dessous de 100 nm dans les trois directions de l'espace.
- Utilisations dans de nombreux domaines. Notamment, on peut avoir la réduction catalytique du CO sur des nanoparticules d'or pour la dépollution.
- Dans l'histoire on en retrouve tôt, avec le vase de lycurgue, nanoparticules d'or. Penser aux vitraux de la cathédrale de Chartres.

3.3 Complément scientifiques

Importants :

- On parle ici de spectre d'extinction : il y a à la fois de la diffusion et de l'absorption.

- L'étalement des bandes d'absorption est principalement dû à la polydispersité de ces particules qui peuvent être du à l'ajout de citrate, voir mécanisme.
- La longueur d'onde maximale d'absorption est proportionnelle à la taille de la particule.
- Il y a d'autres types de diffusion : diffusion de Mie et diffusion Rayleigh.

3.3.1 Résonance plasmon

Attention, cet effet n'apparaît que pour les métaux. Pour les semi-conducteur, un effet similaire existe mais il ne porte pas le même nom. En bref, cet effet apparaît lorsqu'on place une nanoparticule métallique est bombardé

FIGURE 6 – Résonance plasmon

par un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde λ , avec λ bien supérieur à la taille des nanoparticules. Les électrons de la bande de conduction se mettent à osciller en phase. Lorsque le nuage d'électron est déplacé par rapport aux noyaux métalliques il se crée une force de rappel due à l'interaction coulombienne. Lorsque la fréquence λ correspond à la fréquence propre du système le phénomène de résonance plasmon apparaît. Tous les métaux n'ont pas des résonances dans le visible, seulement l'or, le cuivre et l'argent.

Si on avait des molécules d'autres formes, on aurait d'autres bandes d'absorption qui correspondraient aux autres directions de vibrations. Attention si les particules sont trop grosses il va y avoir de la diffusion de Mie. Si elles sont trop petites alors ça ne dépend plus de la taille. Le logiciel Mieplot pour voir la taille des nanoparticules en fonction de la longueur d'onde d'absorption.

3.4 Mécanisme de croissance des nanoparticules

Le mécanisme de croissance classique est celui de Lamor-Dinnegar. Si on regarde la concentration en fonction du temps on a une courbe comme présentée dans la Fig. 7.

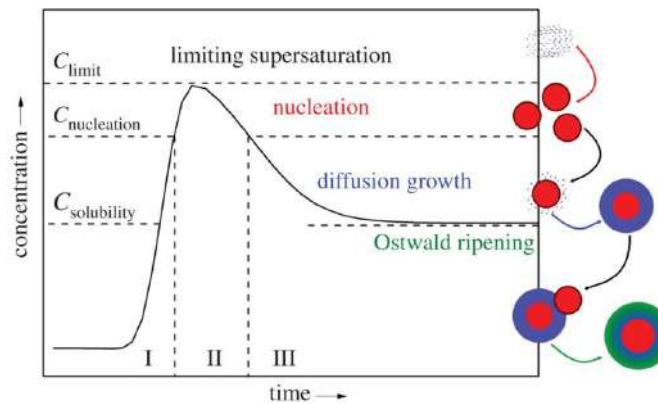


FIGURE 7 – Modèle de Dinnegar de croissance des nanoparticules

La première phase est la phase de nucléation. Ensuite il y a le burst de nucléation et enfin la croissance. A la fin il y a le murissement d'Ostwald. On ne fait des germes qu'au début. Tout dépend des premiers instants. Si on ajoute trop lentement alors on crée de la polydispersité. Cette nucléation dépend de la température. Une manière de déterminer la monodispersité est la DLS.