

UFR SCIENCES & TECHNIQUES COTE BASQUE

Université de Pau et des Pays de l'Adour

Licence Physique-Chimie

Synthèse de nanoparticules Janus silice et argent

Néron Sylvain

Stage (ou Etude de cas) effectué(e) du 2 avril au 1 juin 2018 à l'IPREM

sous la direction scientifique de Mr Joachim Allouche

"Le présent rapport constitue un exercice pédagogique qui ne peut en aucun cas engager la responsabilité de l'Entreprise ou du Laboratoire d'accueil"

Remerciements

Je tiens à sincèrement remercier monsieur Joachim Allouche, mon maitre de stage qui a toujours été présent lors de celui-ci, et a montré un grand intérêt pour nos expériences et nos questionnements.

Je remercie également mon binôme Antonin Gallois, avec qui j'ai formé un groupe efficace et plein d'idées originales

INTRODUCTION	4
1. PRESENTATION DU STAGE	5
1.1 Présentation de l'IPREM	5
1.2 Objectifs du stage	5
2. LES NANOPARTICULES DE SILICE ET LES NANOPARTICULES JANUS.....	5
2.1 Les nanoparticules de silice	5
2.2 Méthode de synthèse des nanoparticules de silice	7
2.3 Les nanoparticules Janus	9
3. SYNTHÈSE DES NANOPARTICULES JANUS.....	10
3.1 Protocole de synthèse	10
3.2 Etudes des paramètres influençant la formation des patches	12
4. Observations au microscope électronique à transmission (TEM)	21
5. GREFFAGE DE POLYMERES.....	25
1. Protocole	26
2. Analyse des résultats	28
CONCLUSION	29
ANNEXES	29

Introduction

À l'échelle nanométrique, les particules ont des comportements nouveaux qui ne sont pas observés au sein de matériaux massifs. Leur conception ainsi que leur utilisation dans la création de nanomatériaux constitue un domaine de recherche prometteur et en plein essor.

Leur potentiel est énorme, notamment parce que leurs propriétés individuelles et collectives dépendent de leur taille, de leur composition ou de leur forme, et peuvent être finement contrôlées. C'est pourquoi il est nécessaire de mettre en place des stratégies de synthèse capables de produire des nanomatériaux précis de façon reproductible et prédictible afin, à terme, de produire des nanomatériaux toujours plus complexes en terme de structure, de composition et de propriété.

Pendant longtemps, les nanoparticules étaient essentiellement de deux types : les particules homogènes et uniformes en composition chimique et en morphologie et les particules cœur-écorce, des sphères composées de deux matériaux différents arrangés en couches. Les nanoparticules Janus forment une troisième classe, décrite pour la première fois dans les années 90. Elles consistent en des particules possédant une surface non homogène, comme par exemple deux hémisphères de nature différente.

Le travail présenté dans ce stage avait pour but la production de telles particules, la fonctionnalisation d'un de ses hémisphères par un polymère ainsi que l'étude des paramètres importants pouvant amener à une plus grande reproductibilité des particules obtenues.

Dans la première partie de ce stage, nous avons synthétisé par la voie d'un procédé sol-gel des nanoparticules de silice. Ces nanoparticules ont servi comme base à une deuxième étape qui a constitué la plus grande partie de ce stage. Nous avons fait pousser des « patches » d'argent à leur surface, ce qui nous a donné des particules Janus à surface d'argent et silice. De même, ces particules ont servi à une troisième étape dont les résultats ont été moins satisfaisants. Nous avons greffé des polymères sur l'argent pour produire un autre type de Janus hybrides inorganiques organiques.

1. Présentation du stage

1.1 Présentation de l'IPREM

L'IPREM (Institut des sciences analytiques et de physico-chimie pour l'environnement et les matériaux) est une Unité mixte de Recherche CNRS / Université de Pau et des Pays de l'Adour. Il regroupe plus de 200 chercheurs répartis sur trois pôles qui travaillent sur des thématiques de physico-chimie, chimie analytique et microbiologie avec des compétences en sciences analytiques, modélisation, physico-chimie, études des matériaux et réactivité. L'IPREM possède des antennes à Anglet et Mont-de-Marsan.

Ce stage s'est passé dans les laboratoires de l'équipe de physico-chimie.

1.2 Objectifs du stage

Au début du stage, il nous a été présenté un protocole de synthèse des nanoparticules. Les nanoparticules produites suivant cette méthode présentait une grande variabilité et il nous a été demandé d'étudier les différents paramètres pouvant influencer la synthèse, avec pour but final l'obtention de différents protocoles donnant un éventail de nanoparticules de tailles et formes différentes de façon reproductible.

Ce stage avait également pour but de changer, via le greffage de polymères, la surface de ces particules Janus pour leur donner de nouvelles propriétés que nous aurions pu étudier.

Le travail présenté est une étude qualitative à partir de l'étude de clichés pris au microscope électronique.

2. Les nanoparticules de silice et les nanoparticules Janus

2.1 Les nanoparticules de silice

Les nanoparticules de silice sont des nanoparticules homogènes de forme sphériques composées de silice (SiO_2). Ces nanoparticules hydrophiles sont non toxiques, très stables et peuvent être fonctionnalisées par un grand nombre de molécules et polymères. Elles possèdent de grandes applications potentielles dans la médecine et l'industrie. Nous les avons synthétisées sous la forme d'un colloïde, une suspension de nanoparticules dans un solvant.

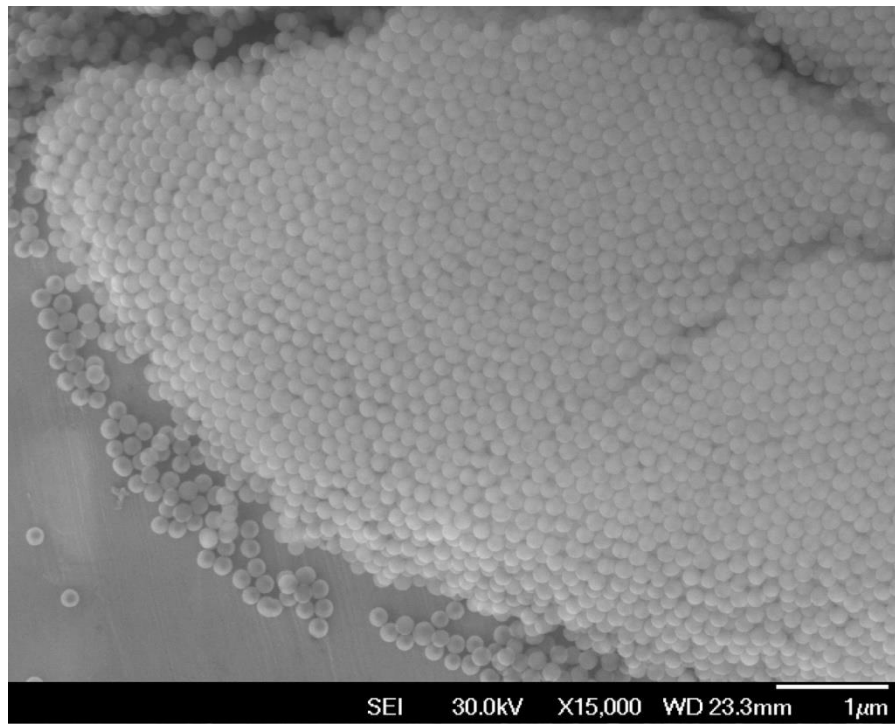


Figure 1 Image au microscope électronique à balayage des nanoparticules de silice synthétisées le 6 avril

Stabilité du colloïde :

La surface de ces particules présente des groupes -OH sensibles au pH. Leur surface est chargée négativement pour des pH forts et positivement pour des pH faibles.

Ces particules possèdent un point isoélectrique, une valeur de pH pour laquelle la surface est neutre. Dans notre cas, ce point isoélectrique se situe à un pH légèrement inférieur à 2. Pour obtenir une solution colloïdale de ces nanoparticules, il faut empêcher que les nanoparticules s'agrègent. Si le pH de cette solution est éloigné du point isoélectrique, la surface de ces nanoparticules est chargée et elles se repoussent.

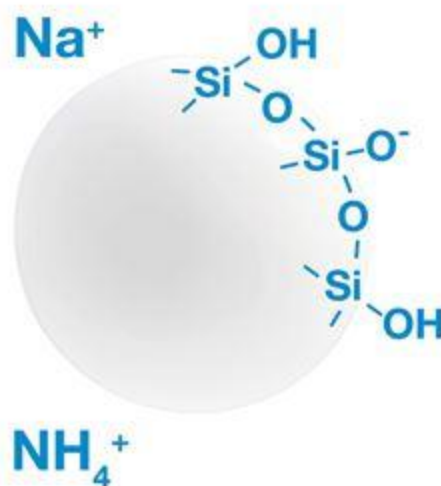


Figure 2 Schémas des charges en surface de la silice

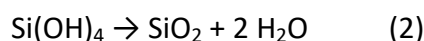
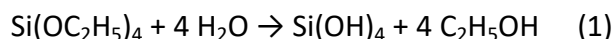
Nous avons conservé nos nanoparticules dans des solutions aqueuses de pH neutre, très supérieur au pH du point isoélectrique, ce qui garantit leur stabilité après leur synthèse.

2.2 Méthode de synthèse des nanoparticules de silice

Nous avons produit nos particules de silice en utilisant le procédé Stöber¹. Ce procédé permet l'obtention de nanoparticules sphériques d'une taille homogène que l'on peut contrôler de façon précise.

Il s'agit d'un procédé sol-gel (on démarre la réaction dans un milieu liquide et on obtient un colloïde, des nanoparticules de silice en suspension dans le solvant), qui repose sur l'hydrolyse par l'eau du tétraéthylorthosilicate (TEOS) en acide silicique comme représenté dans l'Eq. (1). Cette réaction est catalysée en milieu basique.

Dans un second temps, une réaction de condensation entre les molécules d'acide silicique amène à la création de liaisons siloxane Si-O-Si comme représenté dans l'Eq. (2).



Cette réaction entre les molécules d'acide silicique s'apparente à une polymérisation, et on forme de la silice (SiO₂).

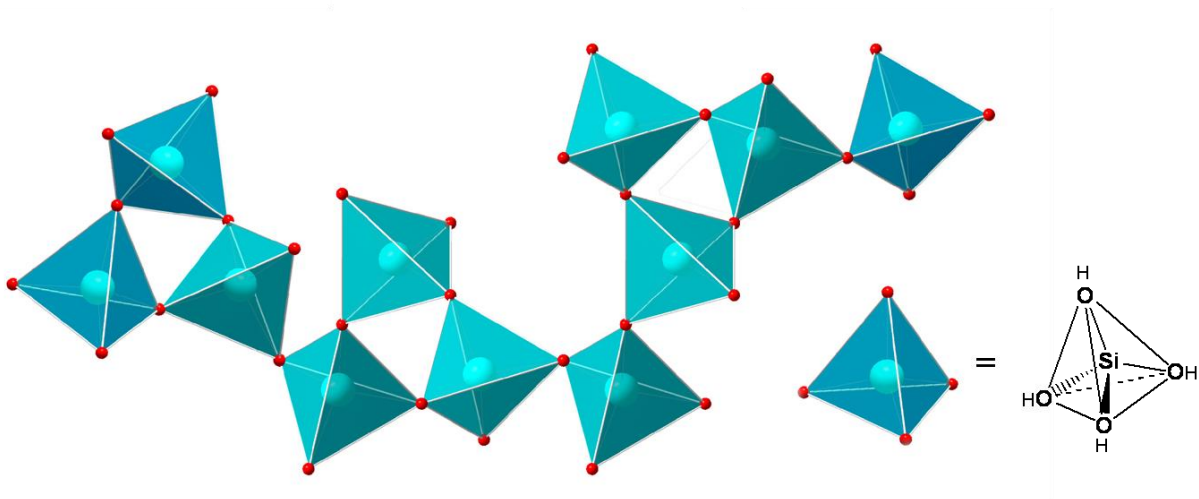


Figure 3 Représentation du réseau de silice SiO_2 formé par la condensation de l'acide silicique. Source Wikipédia

La taille des nanoparticules est déterminée par la compétition entre hydrolyse et condensation. Le modèle de LaMer décrivant leur formation indique que celle-ci se fait en deux étapes :

- Une étape de nucléation limitée dans le temps où l'on forme des petites particules d'une taille de l'ordre du nanomètre qui serviront de site de nucléation pour la suite de la réaction. Plus le nombre de ces sites est important et plus les particules finales seront petites.
- Une étape de croissance sur ces sites de nucléation jusqu'à atteindre un équilibre entre hydrolyse et condensation.

Protocole expérimental :

Pour créer les nanoparticules de silice, on verse dans un récipient sous agitation magnétique 900ml d'éthanol, 72ml d'eau, 36ml d'une solution d'ammoniac à 36%. On ajoute ensuite 54ml de TEOS.

img

Nous avons suivi une recette utilisée lors d'un stage précédent, en nous attendant à obtenir des nanoparticules d'un diamètre de 250nm. Or lors de la première synthèse, le diamètre de celles-ci était de seulement 160nm. Nous avons émis l'hypothèse que l'ammoniac utilisé était vieux et donc moins efficace, et avons relancé deux synthèses avec de plus grandes concentrations de celui-ci. Toutefois, le résultat était semblable, avec des particules de 180nm maximums et de forme moins sphérique. Nous avons alors choisi de garder les nanoparticules produites lors de la première synthèse pour la suite de notre stage, car bien que plus petites, elles restaient valables.

Nous n'avons pas pu expliquer la raison de cet échec, un nouvel essai avec de l'ammoniac neuf plus tard dans le stage n'a pas changé le résultat.

2.3 Les nanoparticules Janus

Les nanoparticules Janus sont des particules présentant une dissymétrie de leurs deux hémisphères au niveau chimique. Il en existe une très grande quantité, tant au niveau de leurs formes, de leur nature chimique que des propriétés que cette asymétrie leur apporte.

propriétés

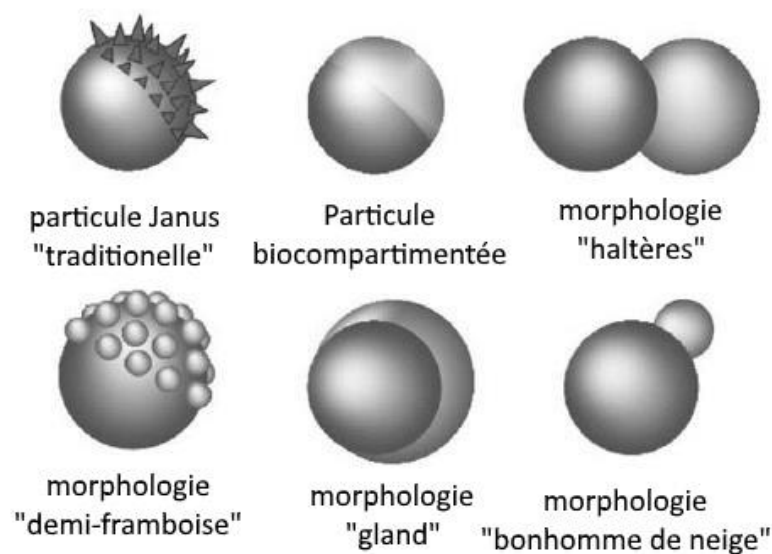


Figure 4 Quelques exemples de particules Janus (les fonctions chimiques sont représentées par des triangles et les particules par des sphères).²

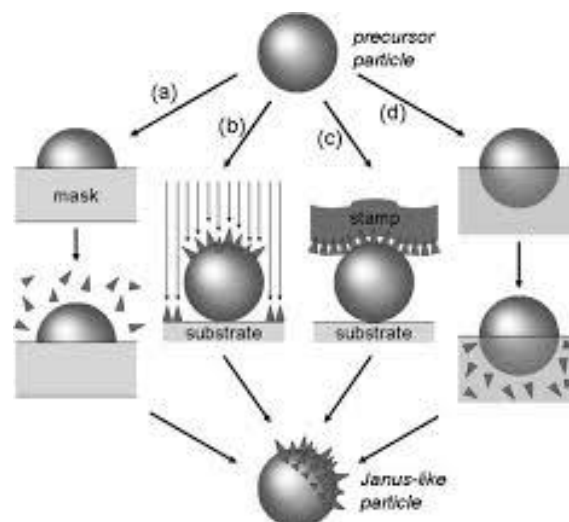


Figure 5 Exemple de quatre techniques permettant de modifier l'un des deux hémisphères d'une particule initialement isotrope : a) technique du masque temporaire, b) utilisation d'un flux réactif directionnel, c) technique d'immersion partielle dans un milieu réactif³

Les méthodes de synthèse de nanoparticules dissymétriques font souvent appel à un environnement dissymétrique. Par exemple, on peut bloquer la nanoparticule à moitié immergée dans une matrice et recouvrir d'un agent chimique la partie émergée. C'est cette méthode qui permet la création des premières particules Janus par une équipe de chercheurs français⁴. Leur collègue, le prix Nobel de physique 1991 Pierre-Gilles de Gennes baptisera ces particules d'après le nom du dieu romain à deux visages Janus lors de sa conférence de remise du prix⁵. Cette méthode est toutefois limitée par la taille de la couche de masquage, on ne peut produire des particules inférieures au micromètre.

Il existe également des techniques de microfluidique, de modification sous un flux réactif orienté, d'impression par microcontact ou d'immersion partielle dans un milieu réactif.⁶

La méthode présentée ici est plus simple. On met en solution les particules de silice et des ions Ag^+ ou le complexe $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ en ajoutant de l'acide ascorbique qui est un réducteur. L'argent est réduit à la surface de la silice mais ne recouvre pas entièrement celle-ci. L'argent forme plutôt des patches et on obtient une particule avec une surface de silice et d'argent.

3. Synthèse des nanoparticules Janus

3.1 Protocole de synthèse

Nous avons utilisé comme matériel des piluliers en verre de 20ml dans lesquels nous avons effectué nos réactions, ainsi que des éprouvettes graduées et des micropipettes pour prélever les volumes. Nous avons à chaque fois plusieurs réactions en cours et nous avons utilisé une plaque avec 12 agitateurs magnétiques.

Dans un premier temps, nous avons suivi un protocole établi à l'avance. On fait réagir dans un pilulier des particules de silice, du nitrate d'argent et de l'acide ascorbique, le tout en milieu aqueux rendu basique par l'ajout de quelques gouttes d'ammoniac. La réaction est immédiate et la solution se colore en quelques secondes au fur et à mesure que l'argent se réduit, pour au final obtenir une solution de couleur grise, noire ou ocre selon la morphologie des particules obtenues.

La solution de nitrate d'argent à 0,25% utilisée ici a été préparée en dissolvant 0,250g d' $\text{AgNO}_{3(s)}$ dans 100ml d'eau déminéralisée.

Pour passer les échantillons au microscope électronique, on prélève un petit volume de chaque solution dans des eppendorf et on effectue trois lavages avec de l'eau à la centrifugeuse pour ne garder que les nanoparticules. Enfin, on dépose une goutte de produit

lavé sur une feuille d'aluminium qui, une fois passée à l'étuve, peut être introduite dans le microscope.



Figure 6 Un eppendorf utilisé pour les centrifugations

Nous avons reporté chaque expérience dans un cahier de laboratoire fourni par l'IPREM. Nous les avons identifiés par une date et un numéro. On y reporte les quantités de chaque produit, l'ordre d'ajout, un temps d'attente s'il y a lieu ainsi que les observations faites au microscope électronique.



Figure 7 Une page du cahier de laboratoire

3.2 Etudes des paramètres influençant la formation des patches

Le protocole initial était le suivant :

Dans un pilulier de 20ml, introduire dans cet ordre :

- 15ml d'eau déminéralisée
- 0,01g d'acide ascorbique (noté AsA pour ascorbic acid)
- 40µl de nanoparticules de silice (lavée à la centrifugeuse)
- 6 gouttes d'ammoniac
- 3ml de nitrate d'argent

En suivant ce protocole, il était difficile d'obtenir des patches d'argent. On obtenait plutôt des nanoparticules d'argent d'un diamètre de 300-500nm.

Nous ne disposions pas d'une théorie expliquant comment se passait la formation de ces patches. Tout au plus nous avons l'hypothèse que la formation de ces patches correspondait à un phénomène de nucléation-croissance en deux étapes, qui explique pourquoi nous avons des patches et pas un recouvrement total. Une ou plusieurs graines d'argent se

forment à la surface de la silice puis croissent jusqu'à former les patches. Toutefois, il n'y a pas d'explication sur les paramètres favorisant le nombre de patches, leur forme et leur taille. Nous avons donc appliqué une méthodologie d'essai et d'erreur, en formulant des pistes de synthèse à essayer.

Nous avons tenté plusieurs pistes :

- Dans un premier temps, nous avons observé ce qui se passait si plutôt que d'ajouter l'argent en dernier, nous ajoutions l'acide ascorbique. Cela a donné de très bons résultats, avec l'apparition de plus de patches, et moins de sphères d'argent non liées à la silice. Nous avons émis l'hypothèse que l'argent chargé positivement s'adsorbe à la surface de la silice qui est chargée négativement, avant d'être réduit par l'acide ascorbique sur la surface.
- Nous avons alors étudié de quelle manière doit être ajouté l'acide ascorbique. Nous avons essayé de l'ajouter au fil du temps goutte à goutte (pour des questions pratiques, nous l'avons dissout dans 5ml d'eau avant l'ajout). Cela a entraîné la formation de patches non sphérique, comme si la lenteur de la réduction de l'argent avait amené la croissance d'un cristal d'argent (figure 8)

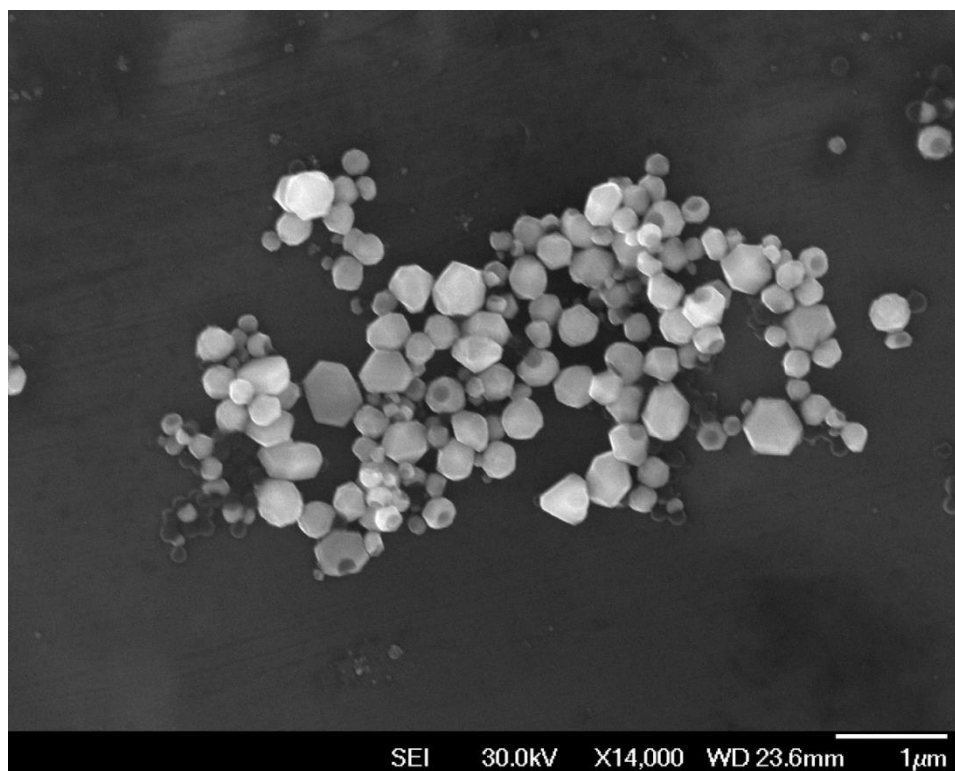


Figure 8 Obtention d'argent facetté 13/04/2018 n°5

- Nous avons donc choisi d'ajouter l'acide ascorbique en une fois, ce qui nous donne des patches sphériques mais toujours avec des particules d'argent et des patches peu nombreux et non homogènes. (Figure 9)

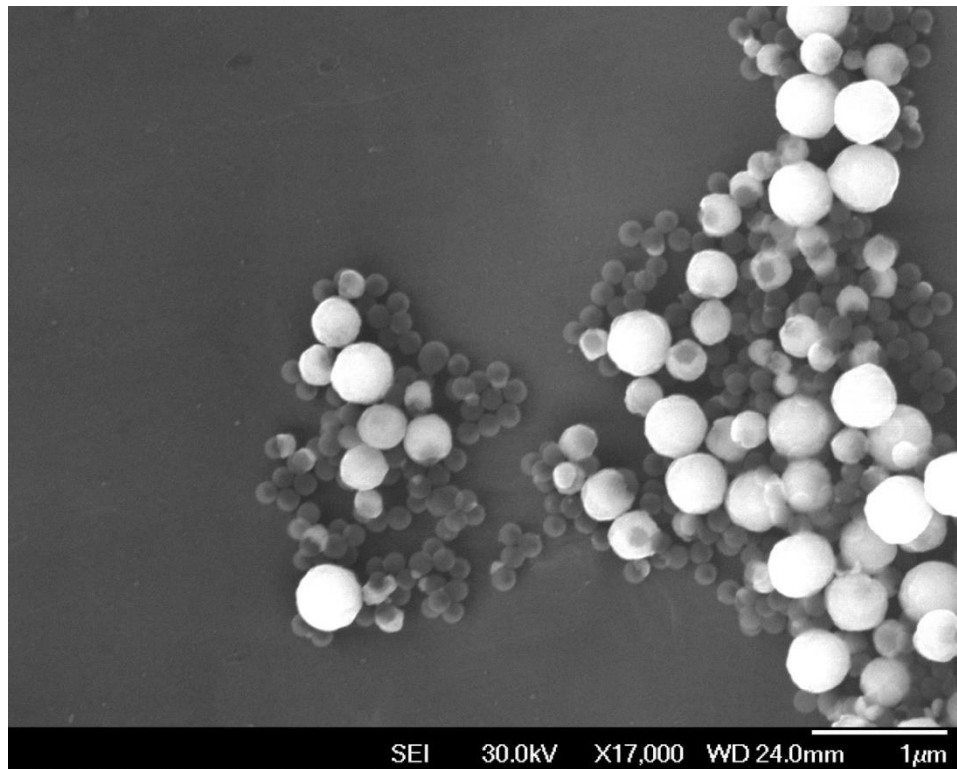


Figure 9 échantillon n°1 13/04/2018

- Nous avons alors attendu un certain temps avant d'ajouter l'acide ascorbique, pour laisser une interaction se faire entre l'argent et la silice. Cela a donné d'excellents résultats, avec l'obtention de patches de taille et forme homogène et en grande quantité. C'est la principale découverte de ce stage, les résultats sont moins aléatoires et on peut reproduire les résultats de manière plus fiable. (fig. 10)

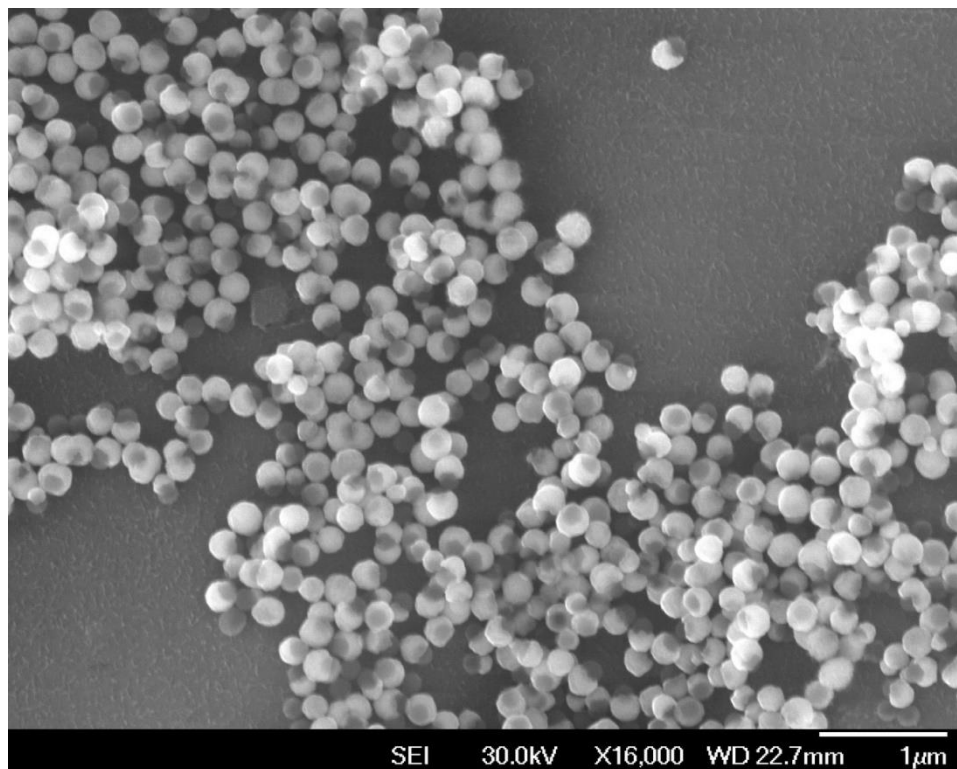


Figure 10 échantillon du 23/04/2018

- Maintenant que nous avons trouvé le moyen de produire ces patches en grande quantité, nous avons voulu chercher le moyen de jouer sur leur taille, le nombre de patches présent sur une nanoparticule et de couvrir la totalité des nanoparticules de silice. Une idée fut de changer la quantité d'argent, avec moins d'argent ou encore un ajout en deux fois : une petite quantité (Fig.11) au début pour former des petits patches et une plus grosse après pour les faire grossir (Fig.12). Cette méthode n'a pas donné de résultat particulièrement intéressant et a été abandonnée.

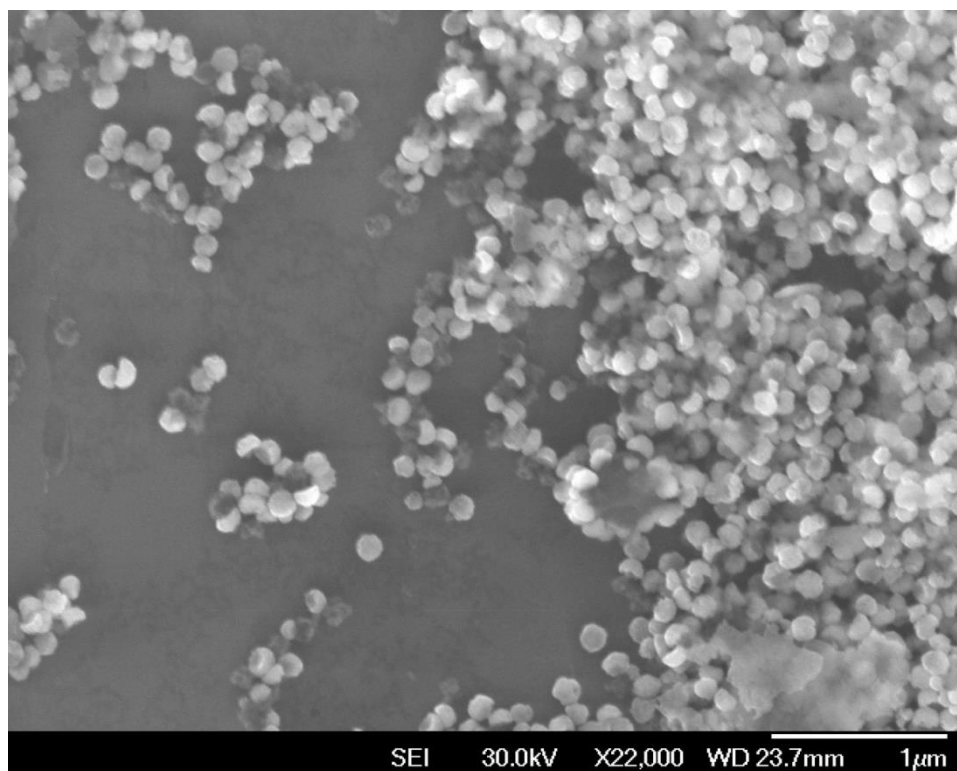


Figure 11 échantillon n°7 27/04/2018

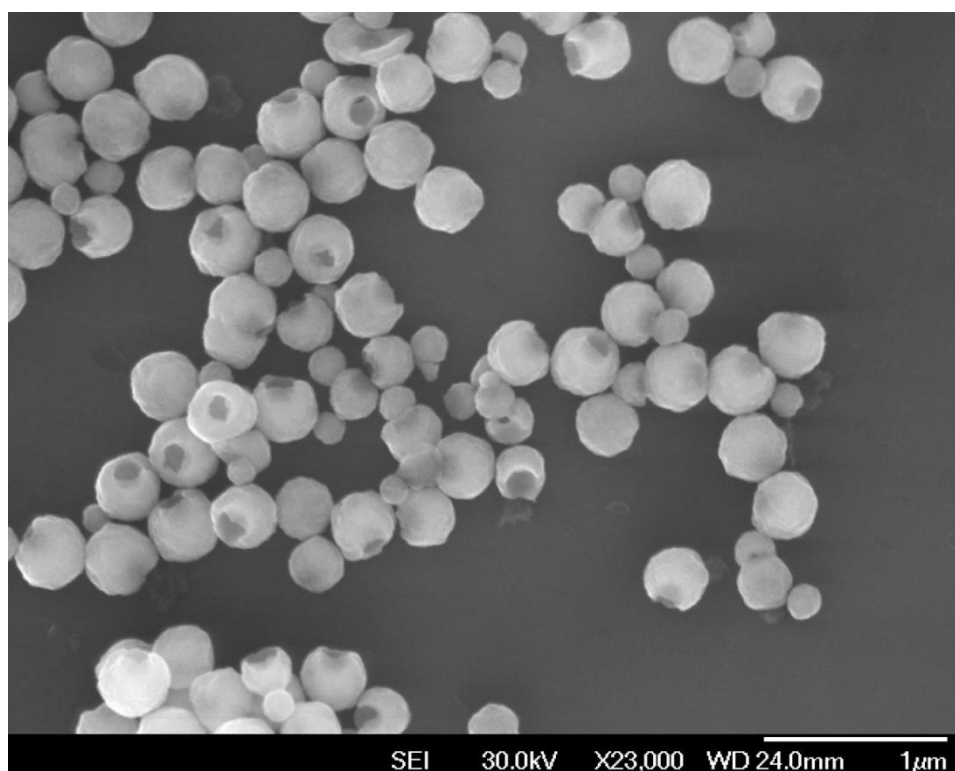


Figure 12 échantillon n°6 27/04/2018

- Nous avons étudié lors de la dernière semaine l'influence de la température sur la réaction. Nous avons utilisé un bain-marie pour effectuer une synthèse à 0°C (Fig.13) et une autre à 60°C (Fig.14).

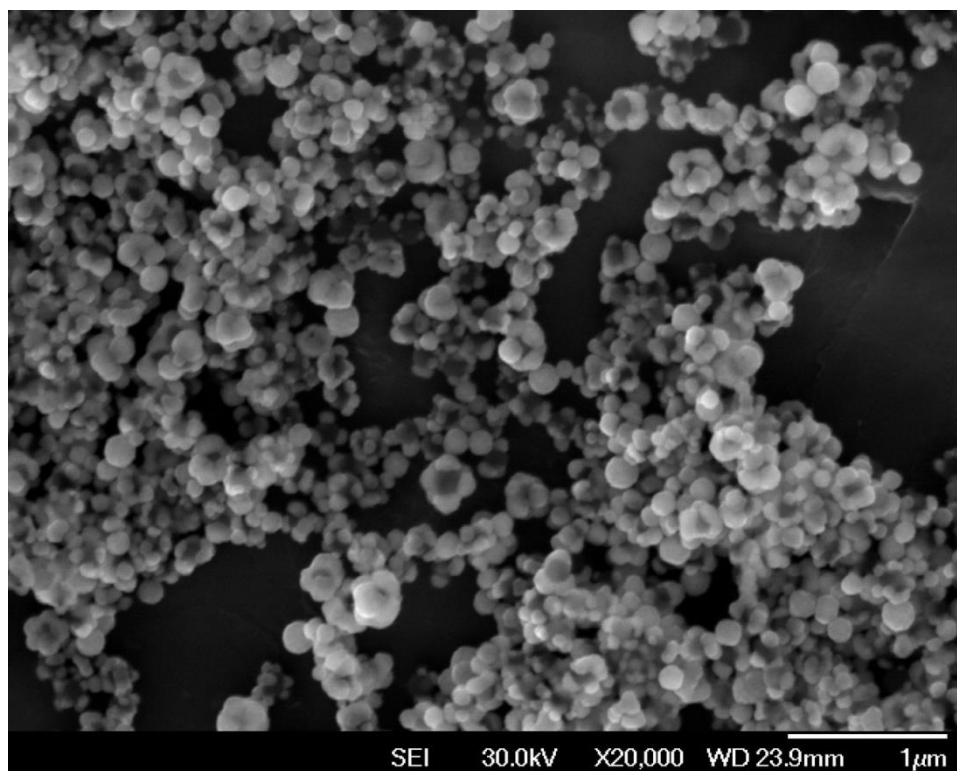


Figure 13 échantillon n°8 25/05/2018

À 60°C, nous avons trouvé une nouvelle manière d'obtenir des multipatches, mais ils sont peu homogènes.

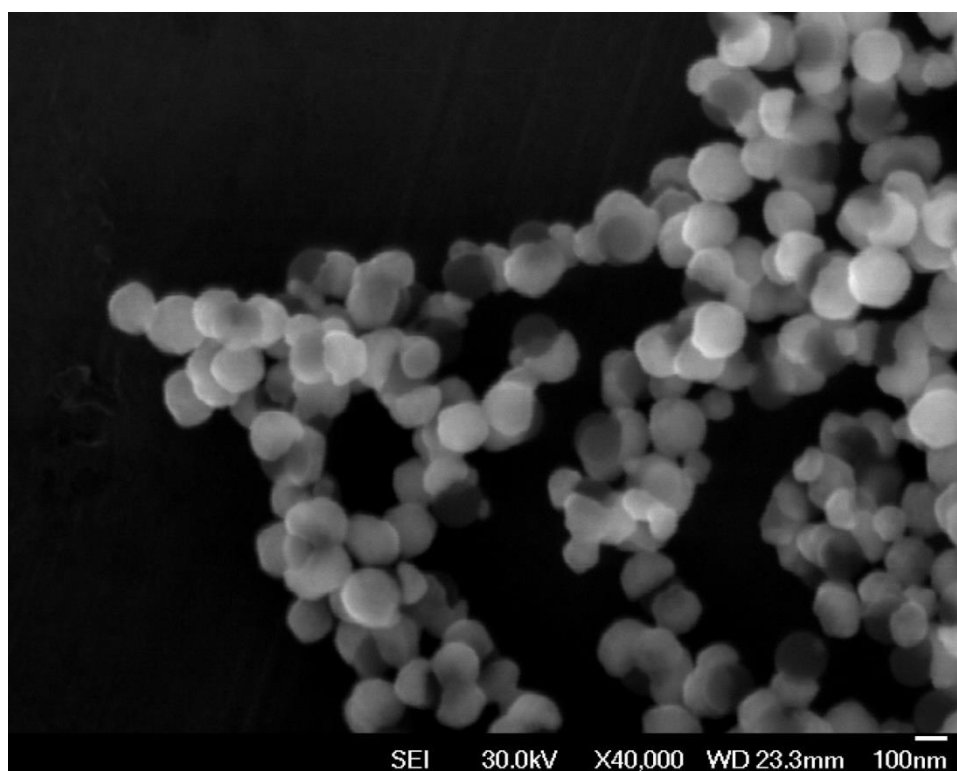


Figure 14 échantillon n°7 25/05/2018

- Nous avons également étudié l'influence du complexe $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ que forme l'argent avec l'ammoniac. Nous avons eu de meilleurs résultats en laissant ce complexe se former à part avant de le faire réagir avec la silice et c'est la méthode que nous avons utilisée durant tout le stage. Cela a donné des patchs plus homogènes et plus nombreux. Toutefois, nous avons voulu vérifier l'importance de ce paramètre en faisant réagir le dernier jour la silice et le nitrate d'argent en l'absence d'ammoniac avant de l'ajouter avec l'acide ascorbique au dernier moment. En faisant réagir des ions argent plutôt que le complexe, on obtient des patchs plus gros et homogènes (Fig. 15). Cela laisse une piste pour de futures études.

Résultats non reproduits :

Il nous est arrivé d'observer des structures auxquelles nous ne nous attendions pas et que nous n'avons pas pu reproduire en relançant une synthèse dans les mêmes conditions.

Nous avons lancé 8 synthèses le 25/04/2018 dont les 3 dernières ont données des multipatches très marqués :

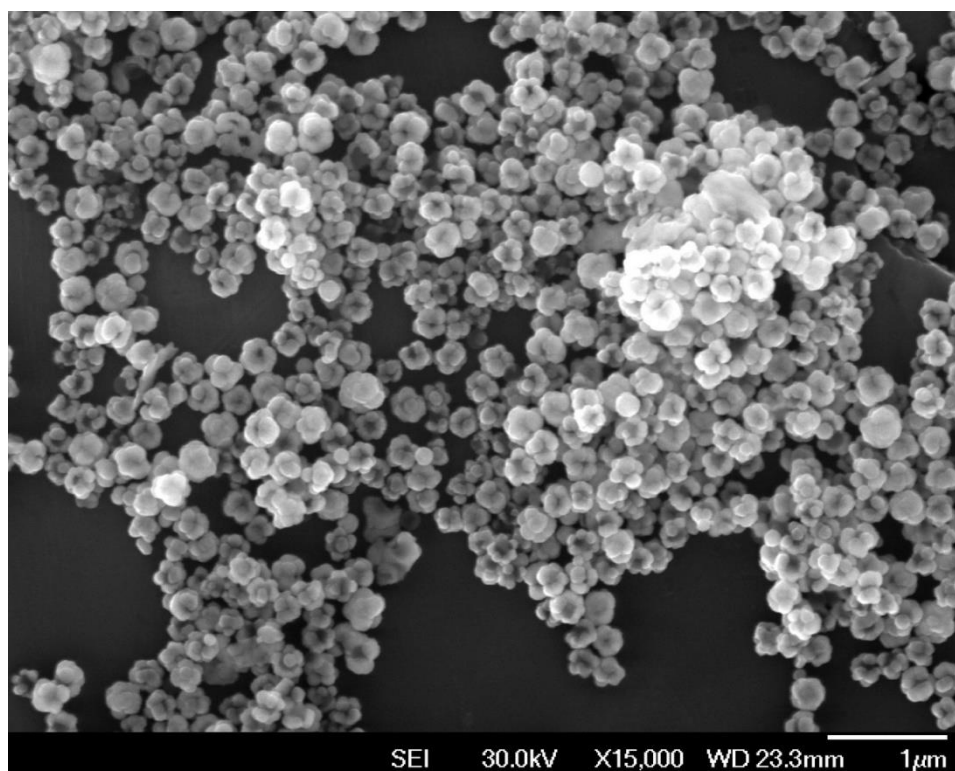


Figure 15 échantillon n°6 du 25/04/2018

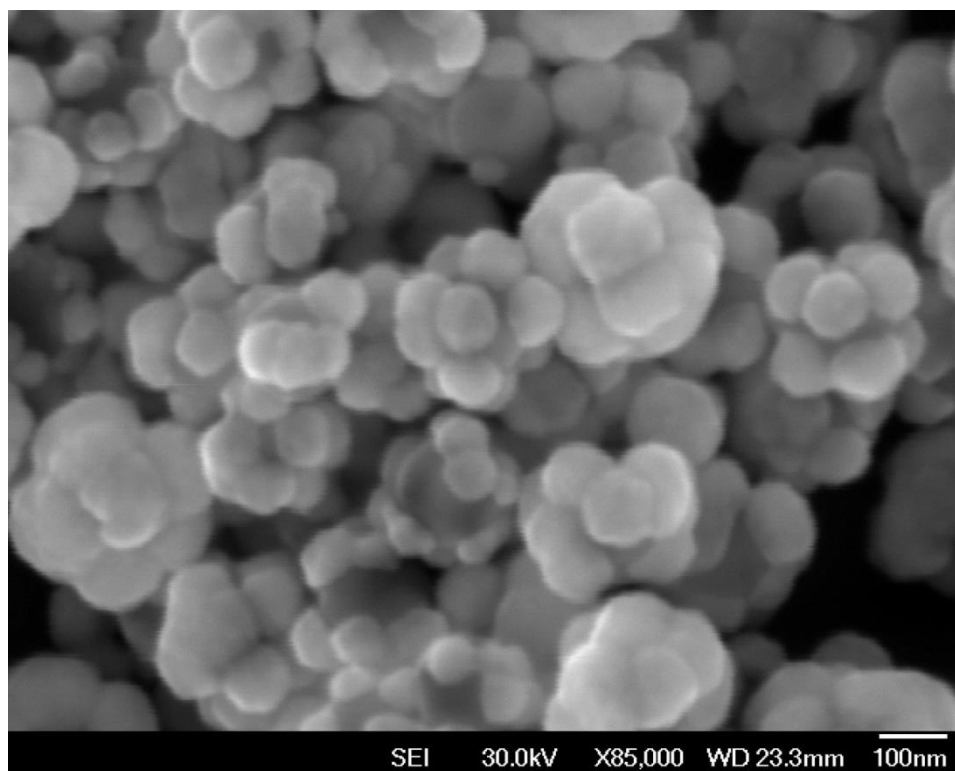


Figure 16 vue rapprochée de l'échantillon n°6 du 25/04/2018

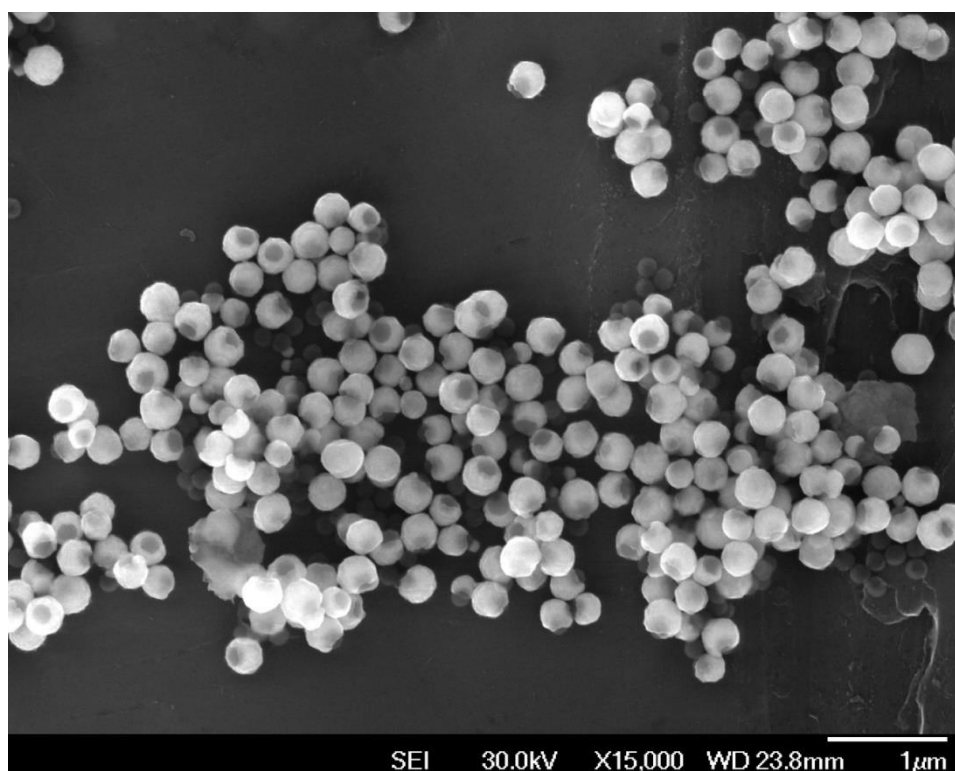


Figure 17 échantillon n°5 du 25/04/2018

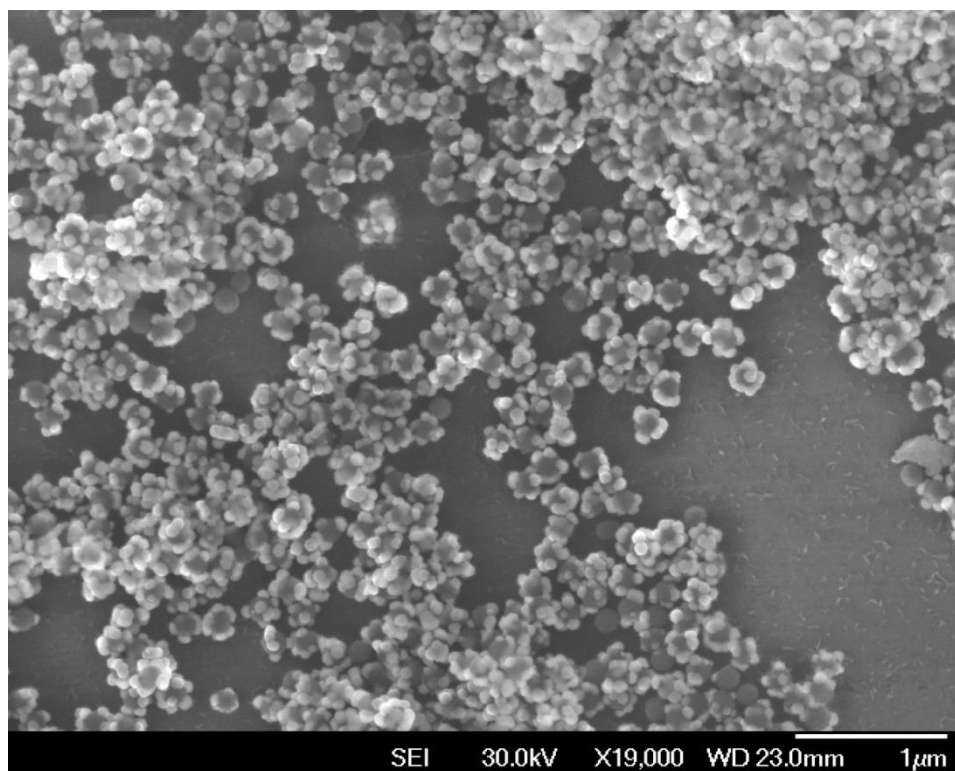


Figure 18 échantillon n°7 du 25/04/2018

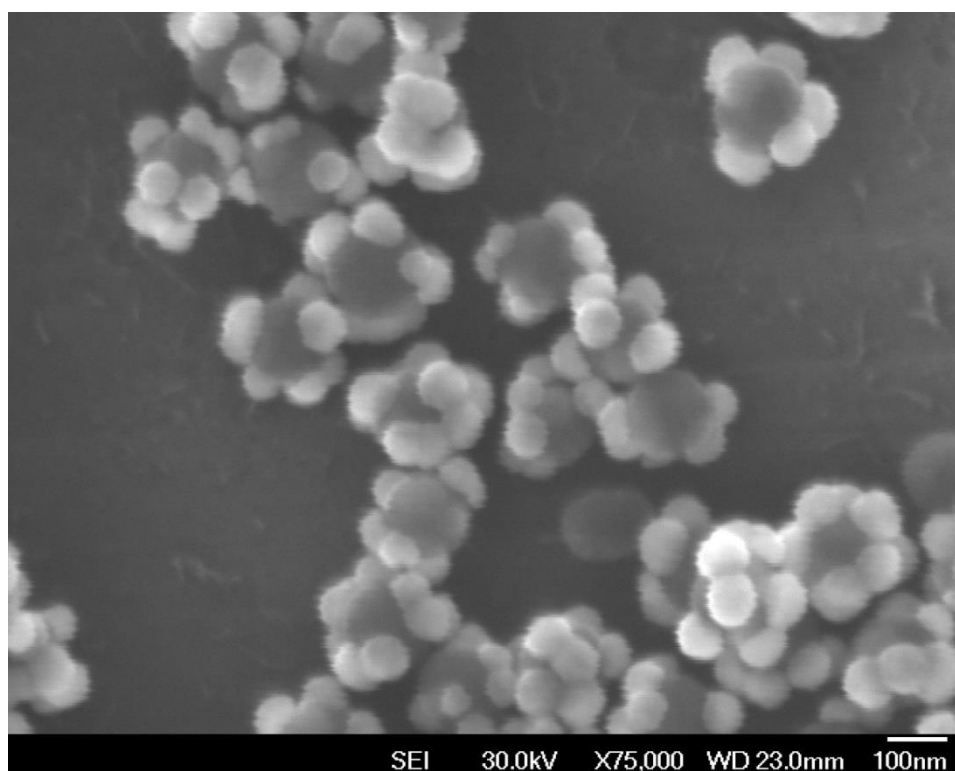


Figure 19 Vue rapprochée de l'échantillon n°7 du 25/04/2018



Figure 20 échantillon n°8 du 25/04/2018

Ces résultats particuliers sont étranges en cela qu'ils ne différaient absolument pas en termes de protocole de nombreuses autres expériences ayant eu lieu avant ainsi que celles qui ont été faite pour retrouver ces résultats après. Nous n'avons pas pu trouver en quoi la synthèse s'était passée différemment des autres et ainsi expliquer ces résultats.

4. Observations au microscope électronique à transmission (TEM)

Nous avons eu l'occasion d'envoyer nos nanoparticules à Lacq dans un TEM, qui nous a fourni de nombreux détails que nous ne pouvions observer sur nos particules auparavant.

Nous avons observé que la surface de silice de nos nanoparticules était très dégradée (Fig. 21, 22 et 23).

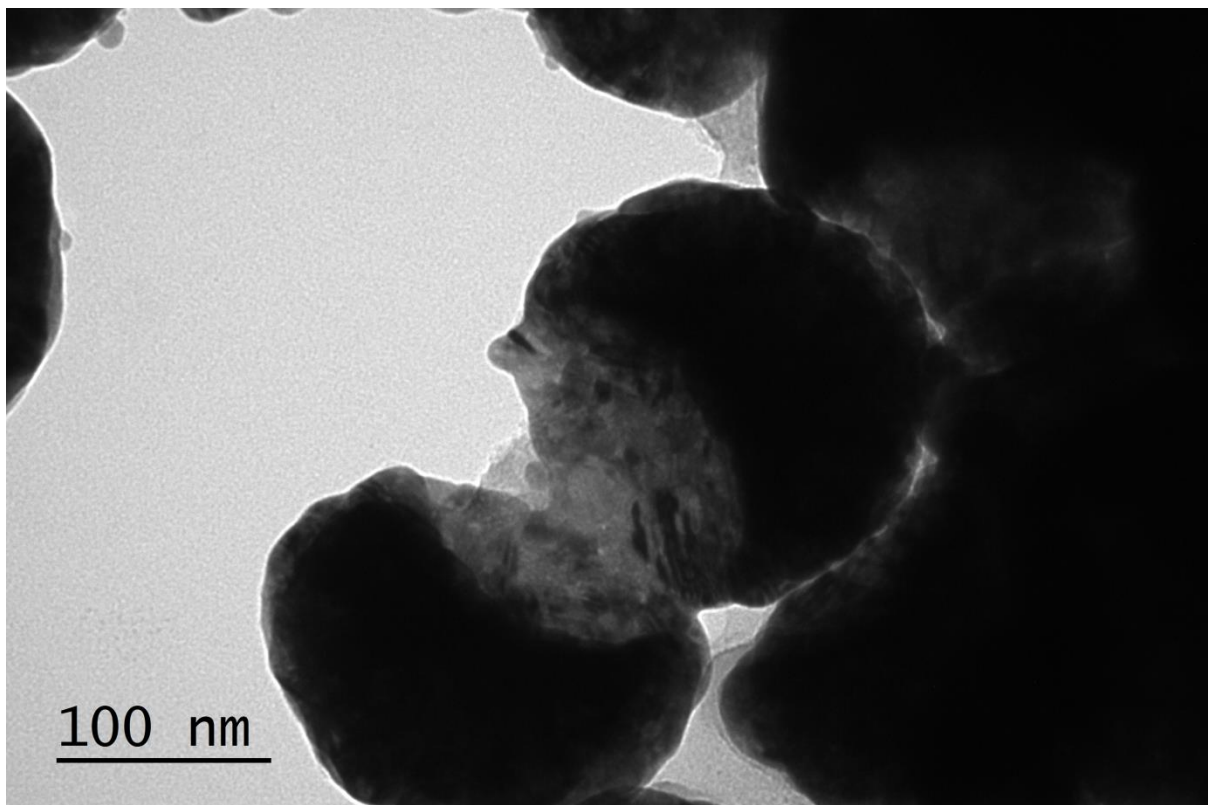


Figure 21 échantillon n°5 du 09/05/2018

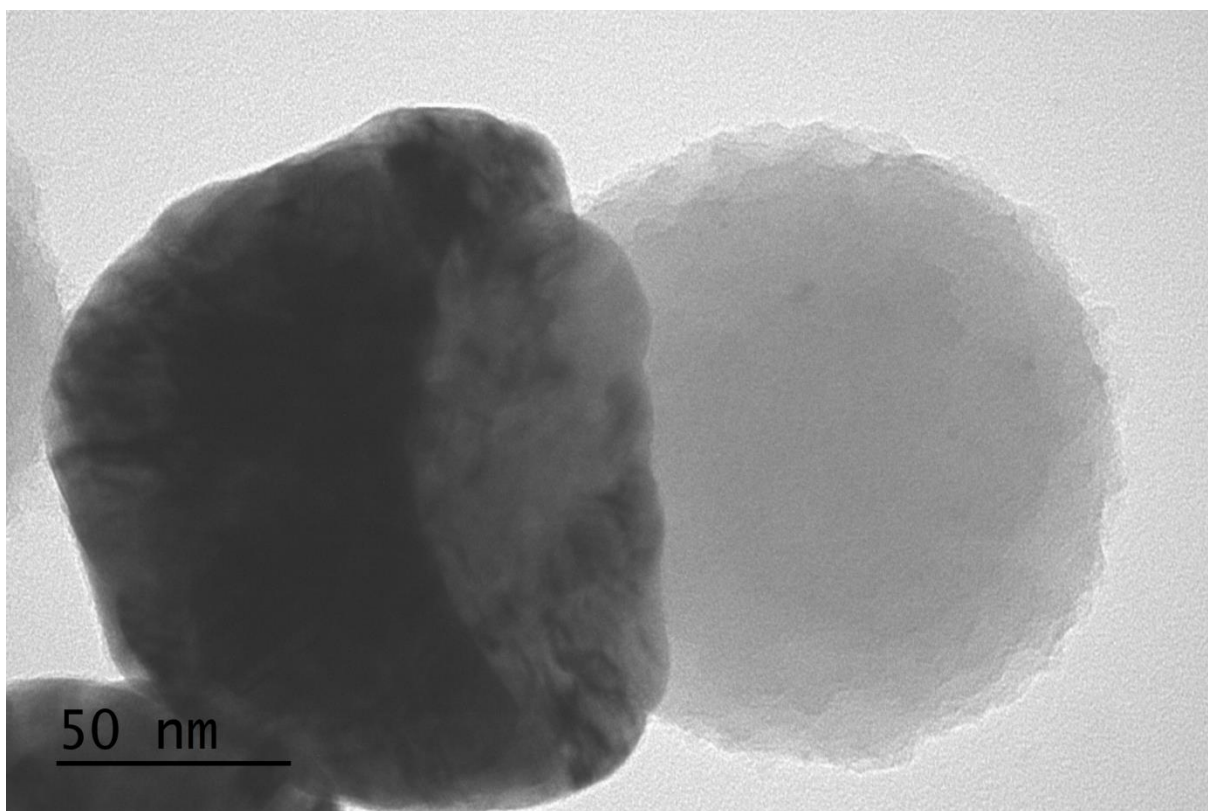


Figure 22 échantillon n°4 du 07/05/2018. On observe que la silice sous le patch a été protégée

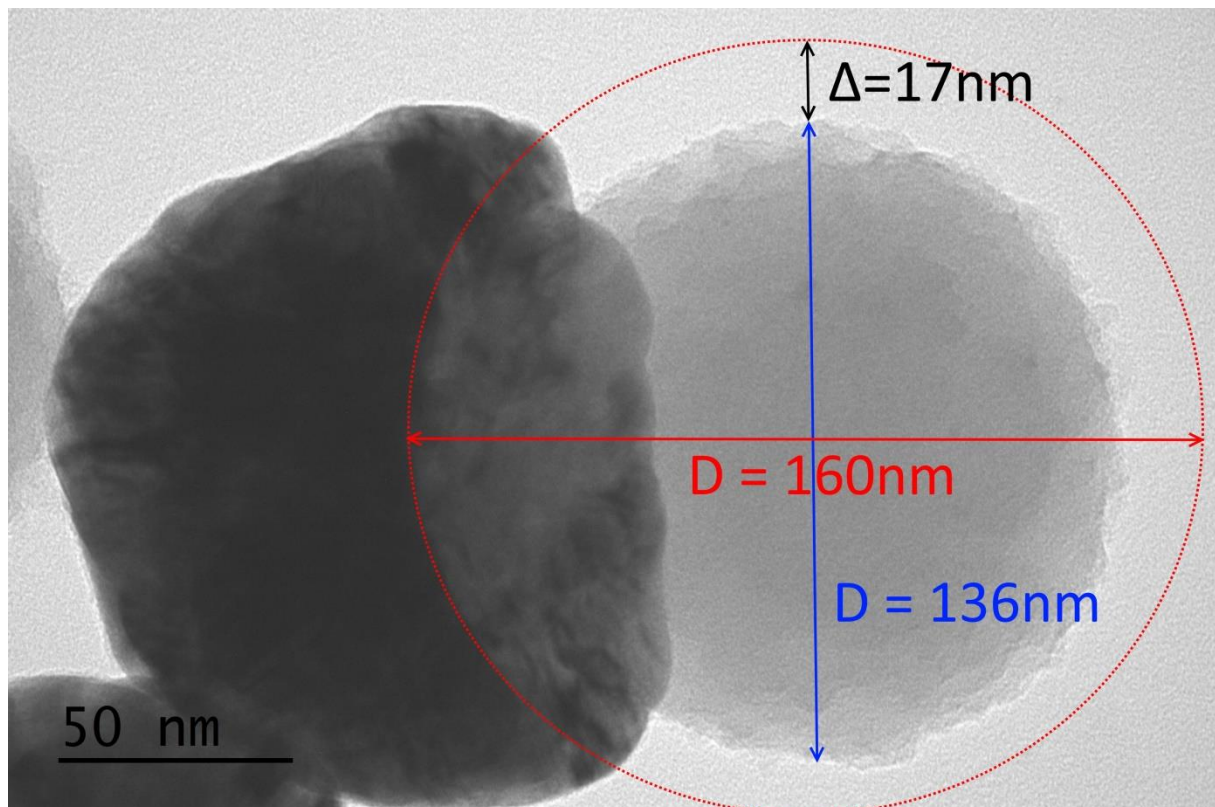


Figure 23 En suivant la courbe de la partie de la silice protégée, on retrouve le diamètre des particules initiales et on peut calculer l'épaisseur dégradée

On attribue cette dégradation à l'hydrolyse de la silice catalysée par l'ammoniac. Lors des synthèses suivantes, on ne laisse la réaction produisant les particules Janus se faire que 10mn avant de les laver.

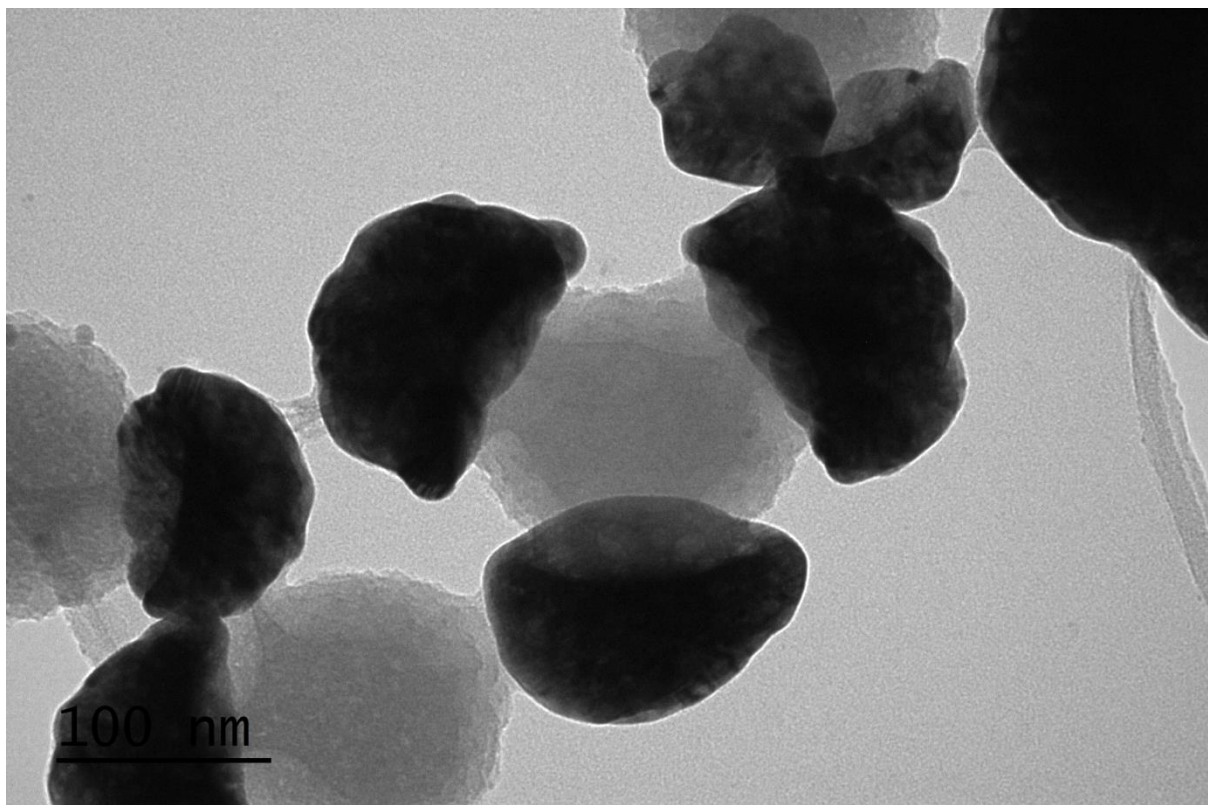


Figure 24 Un triple patch. échantillon n°4 07/05/2018

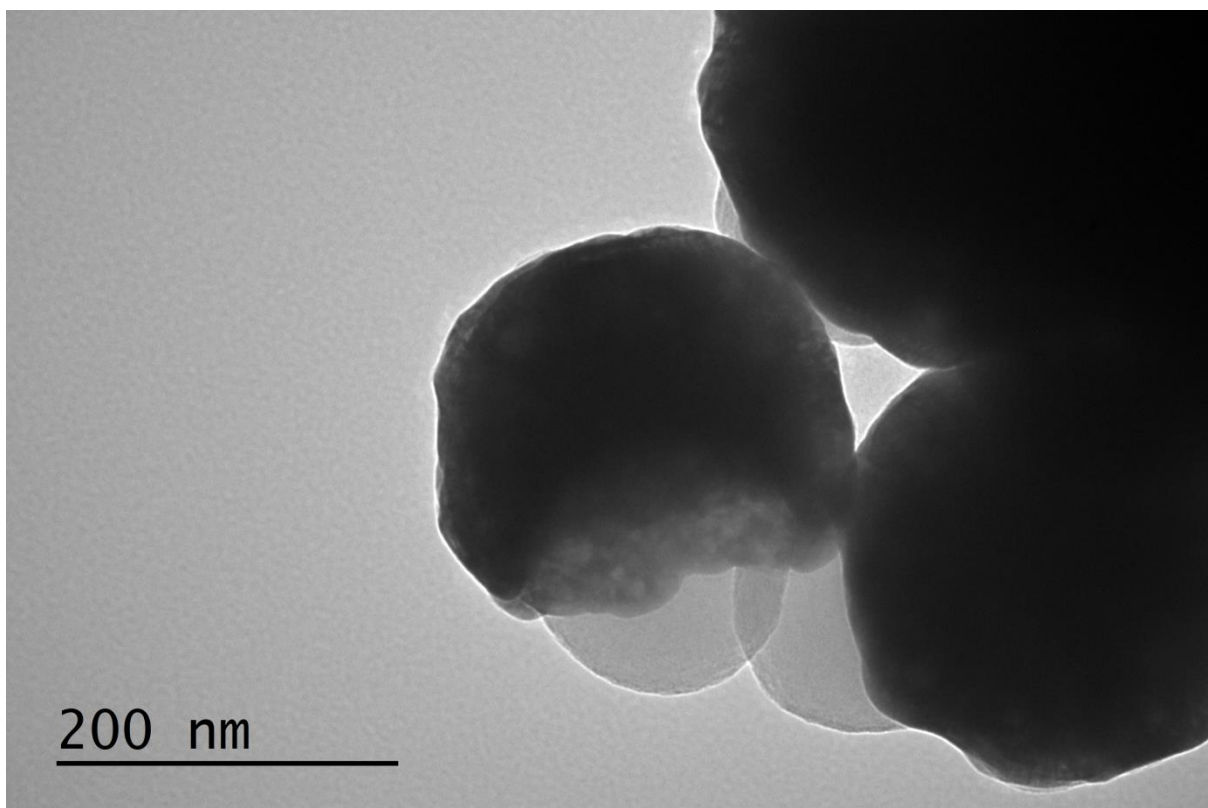


Figure 25 de la silice non abimée 02/05/2018 n°3

5. Greffage de polymères

Pendant les deux dernières semaines de notre stage, nous avons cherché à fonctionnaliser nos nanoparticules Janus, c'est-à-dire à greffer sur leur surface un polymère. On dote le polymère d'un groupement qui va réagir spécifiquement avec une des deux surfaces présentes sur la particule. L'objectif est d'apporter de nouvelles propriétés à nos particules Janus, avec par exemple dans notre cas le greffage d'un polymère hydrophobe sur l'argent donnera, par opposition à la silice hydrophile restée non fonctionnalisée une nanoparticule à la fois hydrophile et hydrophobe (amphiphile).

Nous avons tenté ce greffage avec un polystyrène linéaire de masse molaire moyenne $M_n = 11\,000$ et du poly(3-hexylthiophène) (P3HT) linéaire, qui est un polymère semi-conducteur utilisé entre autres dans les panneaux photovoltaïques organiques. Ces deux polymères se greffent sélectivement sur le patch d'argent grâce à la présence d'un groupement thiol (-S-H) sur l'une de leurs extrémités.

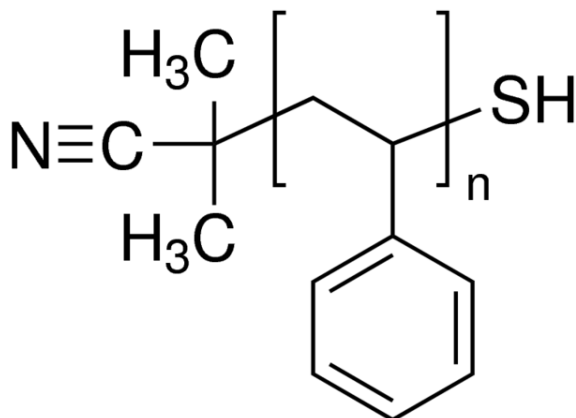


Figure 26 Formule du polystyrène thiol utilisé

Nous avons ajouté du HCl pour accélérer la réaction, mais il n'est pas forcément nécessaire.

Lors des lavages, on cherche à ne garder que les particules Janus greffées et à se débarrasser des polymères et de l'eau. Le problème est que les particules sont désormais amphiphiles et sont à l'interface entre les deux phases. On enlève donc un maximum d'eau avec une pipette Pasteur et on ajoute de l'éthanol en excès. En effet l'eau et le chloroforme sont miscibles dans l'éthanol. Les polymères précipitent dans l'éthanol et cela s'observe dans le cas du P3HT par un changement de couleur, de l'orange vif vers le rouge. On fait des lavages à l'éthanol pour se débarrasser de toute l'eau. On lave ensuite au chloroforme pour enlever les polymères non greffés ainsi que l'éthanol.

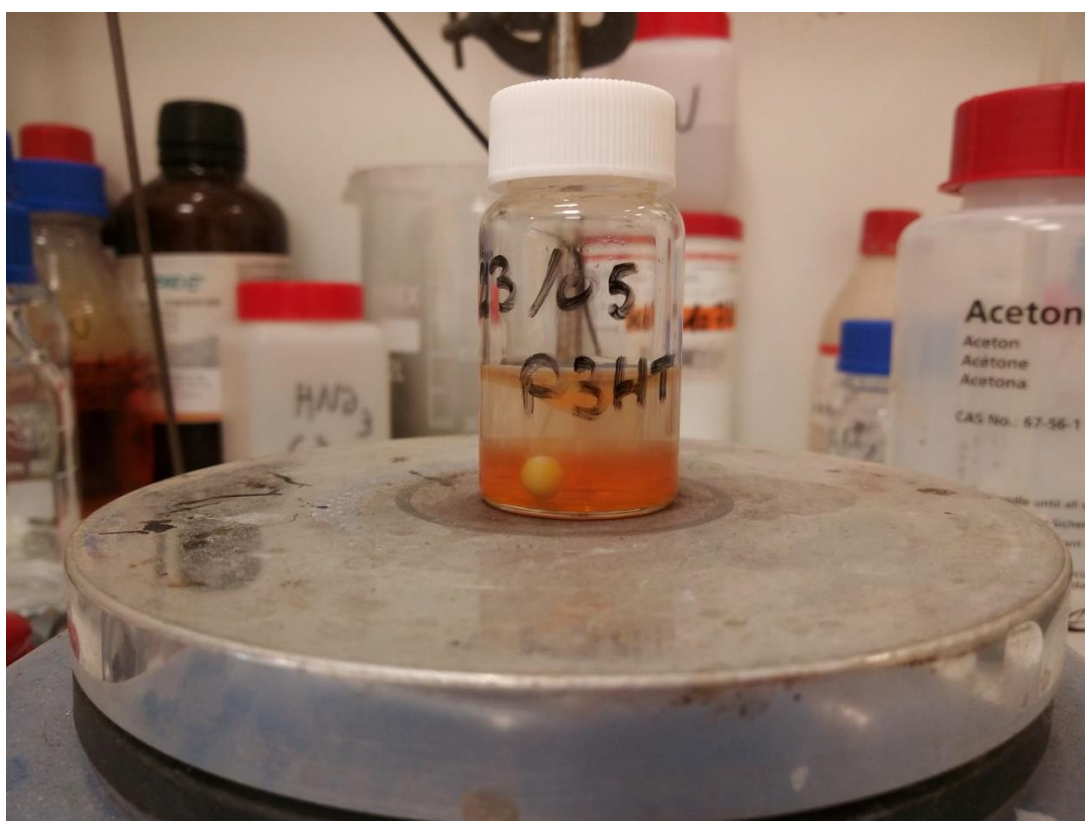


Figure 28 Echantillon avec le polymère P3HT avant agitation. On voit bien la présence des deux phases

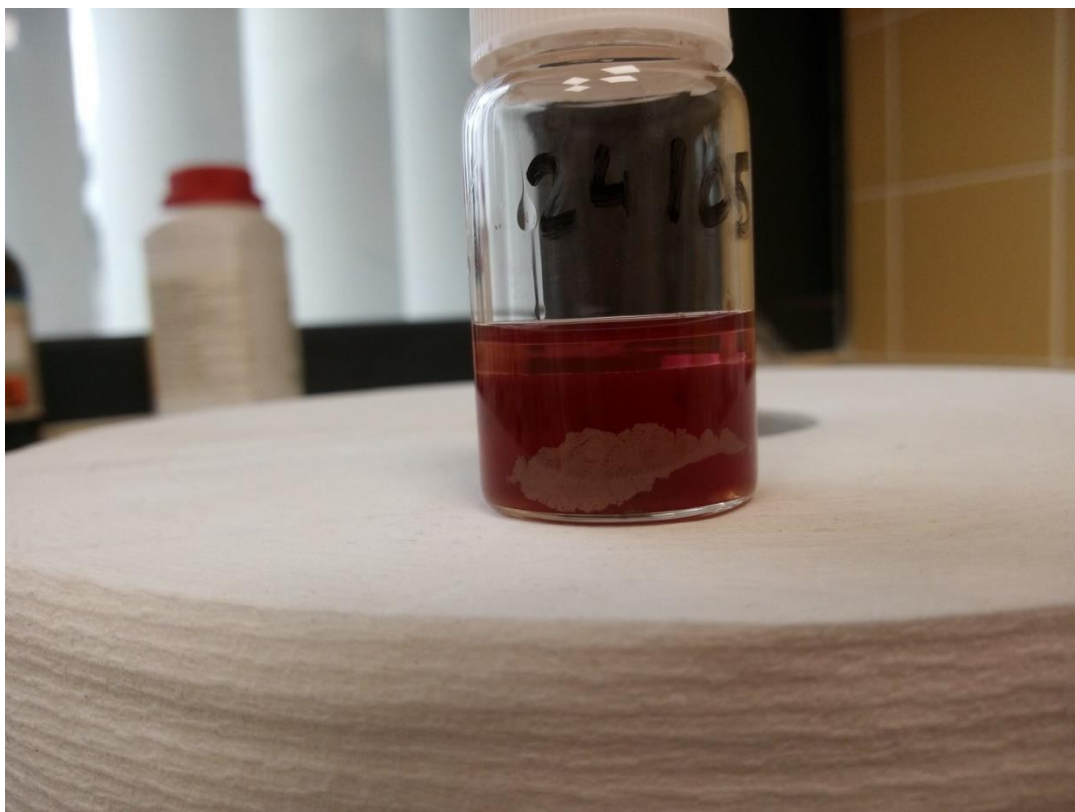


Figure 29 Précipitation du P3HT après l'ajout de l'éthanol

Par la suite, nous avons remplacé le chloroforme par du THF. L'eau et le THF sont miscibles et on évite de mettre beaucoup d'eau pour ne pas faire précipiter les polymères. Le lavage et le même avec les derniers lavages fait au THF.

- 2ml de solution de nanoparticules Janus
- 4ml de THF
- 100µl de polymère
- 2 gouttes de HCl à 38%

2. Analyse des résultats

En analysant les particules Janus produites, il est apparu un certain nombre de problèmes :

- Les nombreuses étapes de lavage entraînent beaucoup de pertes et il faut concentrer le produit des lavages
- En utilisant le chloroforme comme solvant, l'argent quitte les nanoparticules et forme des amas informes. On attribue cela au chloroforme qui oxyderait l'argent.
- En utilisant le THF, c'est la silice qui disparaît, pour des raisons inconnues.

Aucune des greffes de polymères n'a donné de bons résultats. Au lieu d'obtenir des particules Janus avec des polymères sur l'argent, nous n'avons obtenu que des amas de polymère, d'argent ou de silice, et les nanoparticules Janus silice-argent ne tenaient pas le

coup. Ce sera à d'autres stagiaires de faire cette synthèse en essayant d'autres conditions plus douces pour les particules.

Conclusion

Nous avons vu qu'à partir de nanoparticules de silice produites selon le procédé Stöber, il était possible de synthétiser, selon une méthode ne demandant que peu de matériel, des nanoparticules Janus de silice à patches d'argent de façon reproductible. Notre travail a mis en évidence la nécessité de laisser l'argent sous la forme d'ions Ag^+ ou de complexe $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ en contact un certain temps avec les nanoparticules de silice, avant de le réduire avec de l'acide ascorbique.

Nous avons également montré que la difficulté de cette synthèse était le grand nombre de paramètres ayant une influence sur celle-ci (température, concentration des réactifs, état de la surface de silice...). La surface de silice ne doit pas être mise en contact prolongé avec l'ammoniac, sous peine de s'éroder voire de disparaître totalement, ce qui pourrait être une autre manière d'obtenir des particules Janus, en greffant l'argent puis en enlevant la silice pour obtenir des particules Janus à surfaces d'argent et argent-polymères.

Notre travail a mis en avant de nombreuses pistes de recherches, et nous espérons qu'il sera d'une utilité à des chercheurs ou des stagiaires qui continueront l'étude de ces passionnants objets.

Annexes

Annexe 1 : Tableau récapitulatif des volumes utilisés lors de la synthèse des particules Janus les plus réussies

1 :

- 3ml d' AgNO_3 à 0,25%
- 3 gouttes d'ammoniac à 28-30%

1 heure d'attente pour former le complexe $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$

- On ajoute 40 μl de silice lavée
- 10ml d'eau déminéralisée

30 minutes d'attente

- Ajout de 0,01g d'acide ascorbique dans 5ml d'eau

On laisse réagir 10mn et on lave pour éviter que l'ammoniac attaque la silice

2 :

- 3ml d'AgNO₃ à 0,25%
- 40µl de nanoparticules de silice
- 10ml d'eau

30 minutes d'attente

- Ajout de 0,01g d'acide ascorbique dans 10ml d'eau et 3 gouttes d'ammoniac

Annexe 2 : Le microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique qui permet de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Un fin faisceau d'électrons accéléré dans un champ électrique et focalisé par des lentilles magnétiques est projeté sur un échantillon. Les électrons et rayonnements secondaires sont collectés pour connaître la nature et la topographie du point étudié. En balayant la surface, il devient possible d'établir une image de celle-ci.

Annexe 3 : Le microscope électronique à transmission (TEM)

La microscopie électronique en transmission est une technique de microscopie très performante, dans laquelle on collecte les électrons émis par la source qui ont traversé l'échantillon. Ceux-ci réagissent différemment selon sa nature, son épaisseur et sa densité. On peut alors établir une image dans le plan perpendiculaire au faisceau d'électrons, soit une image 2D d'un échantillon 3D.

¹ https://en.wikipedia.org/wiki/St%C3%B6ber_process

² https://www.researchgate.net/profile/Zhaohui_Tong/publication/27535158/figure/fig12/AS:371428089188354@1465566765064/Schematic-representation-of-Janus-and-comparable-particles-86.jpg

³ https://www.researchgate.net/publication/50811953_Les_particules_mettent_les_formes_II_-_Quand_le_dieu_romain_Janus_inspire_les_scientifiques - figure 5

⁴ Casagrande C., Veyssié M., C.R. Acad. Sci. Paris, 1998, 306, p. 1423

⁵ de Gennes P.-G., Nobel lecture, 1991, accessible sur http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1991/genness-lecture.html.

⁶ https://www.researchgate.net/publication/50811953_Les_particules_mettent_les_formes_II_-_Quand_le_dieu_romain_Janus_inspire_les_scientifiques

Abstract

Ce rapport présente la synthèse de nanoparticules, des objets d'une taille de l'ordre du nanomètre, bien spécifiques : les nanoparticules Janus. Les nanoparticules normales sont des objets de toutes tailles et formes mais ne présentent des surfaces que d'une seule nature. Au contraire, la spécificité de ces particules Janus est l'existence de plusieurs surfaces différentes, qui leurs donnent des propriétés uniques. La problématique de ce stage était de découvrir les différents paramètres influençant leur synthèse pour au final pouvoir en créer de manière reproductible, et dans un second temps de greffer des polymères sur l'une des faces pour voir apparaître de nouvelles propriétés. Nous avons utilisé pour cela un microscope électronique et avons réalisés plus de 140 synthèses sur les deux mois de stage. Nous présentons ici nos résultats, notamment un protocole de synthèse modifié et la découverte de nombreux paramètres déterminant le résultat final, tel l'ordre des réactifs, les temps de réaction, les concentrations en réactifs, la nature chimique de l'ion argent utilisé ici ainsi que la température du mélange réactionnel.

This report presents the synthesis of nanoparticles (objects with a size of the order of the nanometer) of very specific nature : Janus nanoparticles. Common nanoparticles come in all kind of shapes and size, but feature only one kind of surface. On the other hand, Janus nanoparticles are specific in that they possess more than one kind of surface, which confer them unique properties with many possible applications. The problem of this internship was to investigate the parameters that influence the synthesis of those particles, and in a second time, to graft polymers on one of the surfaces of those nanoparticles to see new properties appear. During the internship, we used an electron microscope and realized more than 140 syntheses. We present here our results, notably a modified experimental protocol and the study of many important parameters for the synthesis, like the order in which reactants are poured in, reaction times, reactant concentrations, nature of the charged silver specie or the reaction temperature.