



HAL
open science

Synthèse et détermination de la taille de nanoparticules de soufre.

Olivia Bottero, Max Gillet, Enzo Lostuzzo, Matthieu Perianayagom-Mary

► **To cite this version:**

Olivia Bottero, Max Gillet, Enzo Lostuzzo, Matthieu Perianayagom-Mary. Synthèse et détermination de la taille de nanoparticules de soufre.. 2024. hal-04631940

HAL Id: hal-04631940

<https://hal.science/hal-04631940v1>

Submitted on 2 Jul 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Synthèse et détermination de la taille de nanoparticules de soufre

Gif-sur-Yvette : samedi 18 mai 2024

Par **Olivia BOTTERO**, **Max GILLET**, **Enzo LOSTUZZO**, **Matthieu PERIANAYAGOM-MARY**
Université Paris-Saclay, ENS Paris-Saclay, DER de chimie, 91190 Gif-sur-Yvette, France
olivia.bottero@universite-paris-saclay.fr
max.gillet@universite-paris-saclay.fr
enzo.lostuzzo@universite-paris-saclay.fr
matthieu.perianayagom-mary@universite-paris-saclay.fr

Dans cet article, différents paramètres influençant la taille de nanoparticule de soufre colloïdal S sont investigués. En effet, l'action de l'acide chlorhydrique HCl sur du thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ provoque une réaction créant du soufre colloïdale. La taille de ces nanoparticules est mesurée grâce à de la spectrophotométrie UV-visible et DLS (Dynamic Light Scattering). Leur stabilité est également étudiée par zétamétrie. Le temps de réaction, la température et la quantité de thiosulfate de sodium sont des paramètres dont l'influence sera discutée. Cet article s'appuie largement sur l'utilisation de la spectrophotométrie UV-visible et sur des régimes de diffusion notamment celui de Rayleigh. Il peut donc être utilisé pour illustrer le phénomène de diffusion Rayleigh et sa caractérisation par spectrophotométrie.

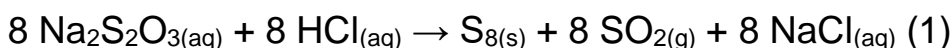
1. Les nanoparticules de soufre.

1.1 Les nanoparticules.

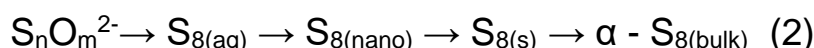
Une nanoparticule est un objet 3D dont chaque direction est de l'ordre du nanomètre. Un tel objet peut être un assemblage de quelques atomes [1]. Leur taille leur confère de nombreuses propriétés très intéressantes comme une grande résistance mécanique et de grandes conductivités électriques et thermiques [2] et leur production est en constante augmentation. Néanmoins elles peuvent également représenter un danger dû à leur taille car elles peuvent facilement pénétrer dans l'organisme. Ce sont également des polluants de tous les milieux (eau, air, sol...). Les nanoparticules peuvent être synthétisées de différentes manières : par synthèse chimique (en phase gazeuse, liquide, solide...), par synthèse physico-chimique ou encore par des méthodes mécaniques ou biologiques. Ces objets sont présents tout autour de nous que ce soit dans l'atmosphère ou dans des objets et ont commencé à être étudiés par les scientifiques surtout depuis les années 1990. Ils représentent donc un véritable enjeu de société. Il est nécessaire de contrôler leur taille lors des synthèses afin d'avoir le contrôle sur leur propriété.

1.2. Les nanoparticules de soufre.

Le soufre colloïdal possède de nombreuses applications en médecine [3]. De ce fait, il est important d'avoir des moyens de contrôler la taille des nanoparticules et de les connaître. Il faut d'abord étudier la réaction de formation des nanoparticules de soufre. La réaction prépondérante (1) est la suivante :



Cette réaction est une version simplifiée car le soufre passe par de nombreux états [4]. En effet, le soufre suit un chemin de réaction (2).



Le soufre dans l'état $\text{S}_{8(\text{nano})}$ est plus gros que le $\text{S}_{8(\text{s})}$ qui est issu de l'effondrement de la structure de $\text{S}_{8(\text{nano})}$ à cause de la tension de surface. Les $\text{S}_{8(\text{s})}$ s'arrangent ensuite suivant une structure nommée $\alpha - \text{S}_{8(\text{bulk})}$, donnant les nanoparticules de diamètre supérieur aux structures précédentes.

1.3. Diffusion de la lumière

1.3.1 Diffusion de Rayleigh

Soit une particule de diamètre R et une onde électromagnétique de longueur d'onde λ . Lorsque la longueur d'onde est très grande devant le diamètre de la particule, un phénomène de diffusion particulier s'opère : la diffusion de Rayleigh. En effet, l'onde électromagnétique interagit avec le nuage électronique de la particule. Ainsi, il apparaît une oscillation du barycentre des charges négatives et donc un rayonnement. Or, la diffusion Rayleigh est caractérisée par une évolution de la puissance transmise en λ^{-4} . Ainsi, si les nanoparticules possèdent un rayon très inférieur aux longueurs d'onde du visible (400-800 nm), nous nous attendons à obtenir des courbes d'absorbance avec une évolution similaire à celle d'une fonction en λ^{-4} lors de la mesure au spectrophotomètre UV-visible. Ce phénomène est également visible à l'œil nu en plaçant une source blanche en face de la solution. La lumière est diffusée par les nanoparticules. On observe donc en sortie de la solution une lumière orange tandis que le bleu s'est diffusé sur le côté (Figure 1).

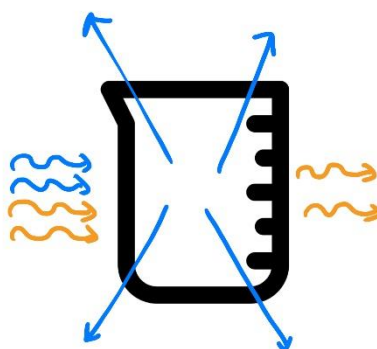
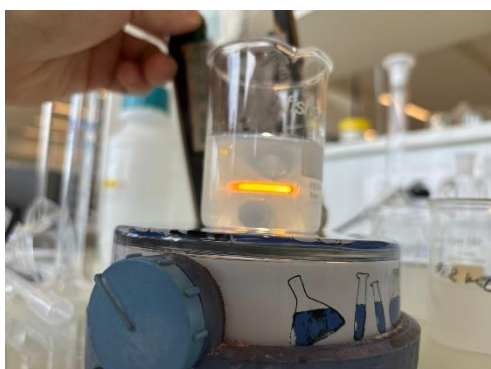


Figure 1 : Diffusion de Rayleigh dans une solution de soufre colloïdal en illuminant la solution avec une lumière blanche.

1.3.2 Diffusion de Mie

Lorsque la taille des nanoparticules augmente et commence à être de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde du rayonnement, la diffusion de Rayleigh disparaît et laisse place à un autre phénomène : la diffusion de Mie. Cette diffusion est beaucoup moins sélective

que la diffusion de Rayleigh et est proportionnelle cette fois à λ^{-1} mais elle est aussi un phénomène de diffusion élastique (c'est à-dire qui conserve la longueur d'onde du rayonnement incident). Contrairement à la diffusion de Rayleigh, la diffusion de Mie est anisotrope (Figure 3).

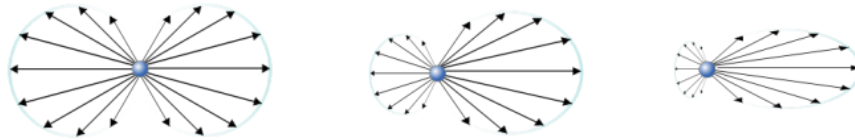


Figure 2. Flèches Indicatrices de rayonnement pour différents types de diffusion avec un rayon venant de la gauche. À gauche, la diffusion de Rayleigh, au centre une diffusion intermédiaire entre Rayleigh et Mie, à droite une indicatrice typique de la diffusion de Mie, avec une diffusion principalement vers l'avant.

Crédit : Sharayanan, CC-BY-SA

2. Synthèse de nanoparticules de soufre.

2.1 Produits

- NaS_2O_3 , thiosulfate de sodium pentahydraté (CAS n°[10102-17-7](#)), R36, R37, R38, S26, S36
- HCl , acide chlorhydrique concentré à 1M (CAS n°[7647-01-0](#)), R34, R37, R38, R41, S26, S36, S37, S39, S45
- Eau Distillée

2.2 Matériel.

- Spectrophotomètre UV-visible
- Cuves de spectroscopie en plastique
- 1 bécher de 100mL
- 1 agitateur magnétique chauffant + 1 barreau aimanté
- 1 Micropipette (10-100 μL)
- Balance 10^{-3}g
- Fiole jaugée de 25 mL

2.3. Mode opératoire.

Introduire 6,20g ($2,5 \times 10^{-2}$ mol) de NaS_2O_3 pentahydraté dans une fiole jaugée de 25mL et compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. Une fois cette solution de thiosulfate à 1 mol. L^{-1} prête, verser ces 25mL dans un bécher de 100mL et y placer un barreau aimanté.

Introduire 20 μ L d'acide chlorhydrique à 1 mol/L et agiter. La solution initialement transparente se trouble (Figure 3). Il s'agit ici de notre expérience de référence notée 25_20_20 (=concentration de thiosulfate 10⁻³ M _volume d'acide(μ L)_température(°C)).



Figure 3 : Solution 25_20_20 après 30 minutes de réaction

Cette expérience a été réalisée pour différentes valeurs de volume en thiosulfate, volume d'acide ou encore de température. Les expériences sont regroupées dans le Tableau 1.

Nomenclature	Concentration en thiosulfate 10 ⁻³ M	Volume en acide (μ L)	Température (°C)
25_20_7	25	20	7
20_20_20	25	20	20
25_20_40	25	20	40
25_20_60	25	20	60
50_20_20	50	20	20
100_20_20	100	20	20
500_20_20	500	20	20

Tableau 1 : Expériences faites et nomenclature associée

Pour les expériences nécessitant un chauffage, chauffer la solution de thiosulfate jusqu'à la température voulue et introduire l'acide tout en chauffant. Au bout de 30 minutes de réaction, utiliser une pipette et placer la solution dans les cuves de DLS, zétamétrie et de spectrophotométrie UV-visible. Faire les mesures.

3.Détermination de la taille des nanoparticules.

3.1. Influence du temps de réaction.

La réaction de référence 25_20_7 est suivie grâce à un spectrophotomètre entre 320 et 820 nm (*Figure 4*). Dès que les réactifs sont mélangés, la solution est placée dans une cuve de spectroscopie et les mesures sont lancées. L'acquisition de chaque spectre prend 45 secondes. Le temps initial $t=0s$ correspond au début des mesures.

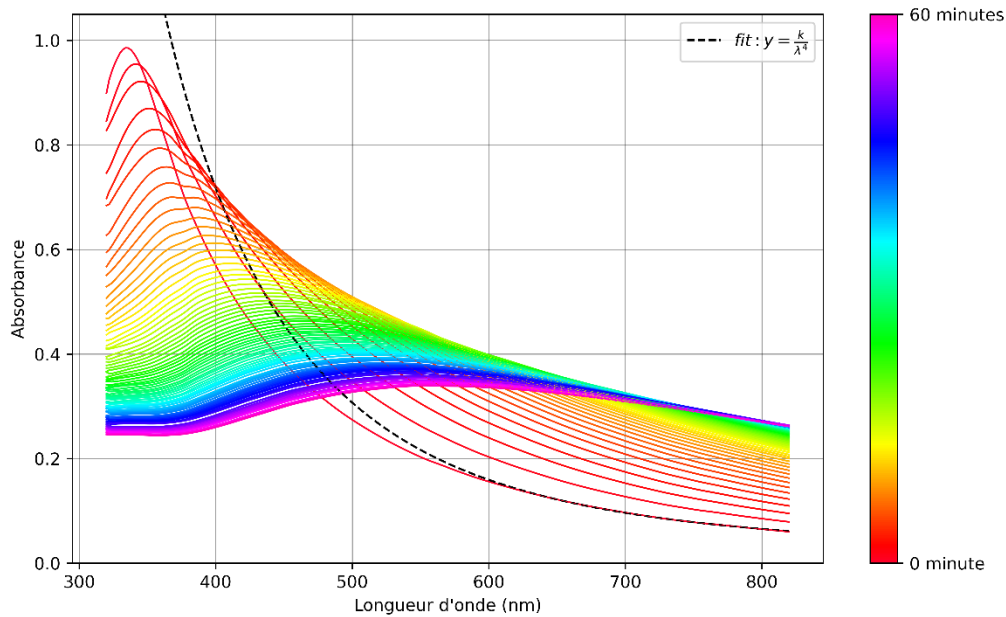


Figure 4 : Absorbance en fonction de la longueur d'onde pour différents temps et fit en λ^{-4} pour le premier temps

On remarque la présence d'un régime de diffusion Rayleigh pour le début de la réaction. En effet, pour les premiers temps de réaction, à de grandes longueurs d'onde, l'absorbance évolue en λ^{-4} caractéristique d'une diffusion Rayleigh. Pour le prouver, un fit a été effectué par la fonction curve fit de la bibliothèque scipy.optimize sur le tracé de l'absorbance après 45 secondes de réaction. Le fit obtenu correspond parfaitement à la courbe pour de grandes longueurs d'onde [550 ; 820] mais diverge de la courbe expérimentale pour de petites longueurs d'onde [320 ; 550]. Or un tel régime prédomine lorsque $\lambda \gg R$. Les nanoparticules possèdent donc pour les premiers temps de réaction un rayon d'environ 100 nm.

Cependant, l'allure caractéristique de la courbe en régime de diffusion Rayleigh disparaît au cours de la réaction pour laisser une nouvelle tendance de courbe. On peut supposer que ce nouveau régime correspond au régime de la diffusion de Mie. La mise en place d'un fit comme pour la diffusion Rayleigh est cependant très difficile car la relation entre l'absorbance et la longueur d'onde est ici très compliquée et fait intervenir de nombreux paramètres difficilement accessibles.

Un tel régime de diffusion s'établit lorsque la taille des nanoparticules est de l'ordre de λ . Pour vérifier l'hypothèse d'un régime de diffusion de Mie pour de grands temps de réactions, un suivi par DLS a été effectué (*Figure 5*). Ce suivi a été fait avec la réaction de référence 25_20_7 et pendant une durée de 40 min.

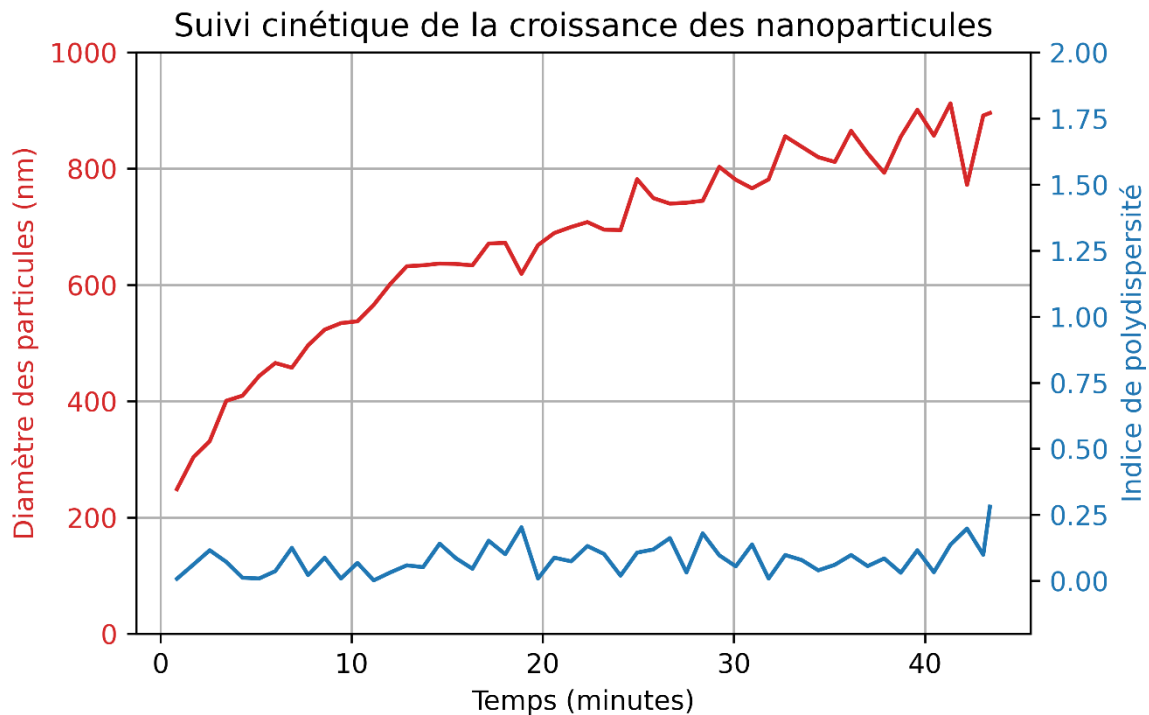


Figure 5 : Diamètre des particules (nm) et indice de polydispersité en fonction du temps de réaction

La taille des nanoparticules augmente avec le temps de réaction. Pour les premiers temps de réaction, les nanoparticules possèdent un rayon de l'ordre de 125 nm comme le spectre d'absorbance le suggérait. Ceci permet d'expliquer la prédominance de la diffusion Rayleigh notamment pour les grandes longueurs d'onde où il est possible de trouver un fit parfait qui diverge pour des longueurs d'onde plus faible.

Elle augmente jusqu'à atteindre un plateau autour de 875 nm. Ceci vient également confirmer l'hypothèse de la disparition d'un régime de diffusion Rayleigh au profit d'un régime de diffusion de Mie.

De plus, l'indice de polydispersité étant constant dans le temps, la distribution spatiale des nanoparticules est constante.

Pour confirmer l'intrication entre la taille des nanoparticules et l'allure des spectres, il est nécessaire de suivre l'absorbance à une longueur d'onde donnée et de comparer avec l'évolution du diamètre des nanoparticules. La longueur d'onde choisie est 800nm. (Figure 6)

Il existe bien un temps de réaction à partir duquel un régime stationnaire est atteint. La réaction prend fin.

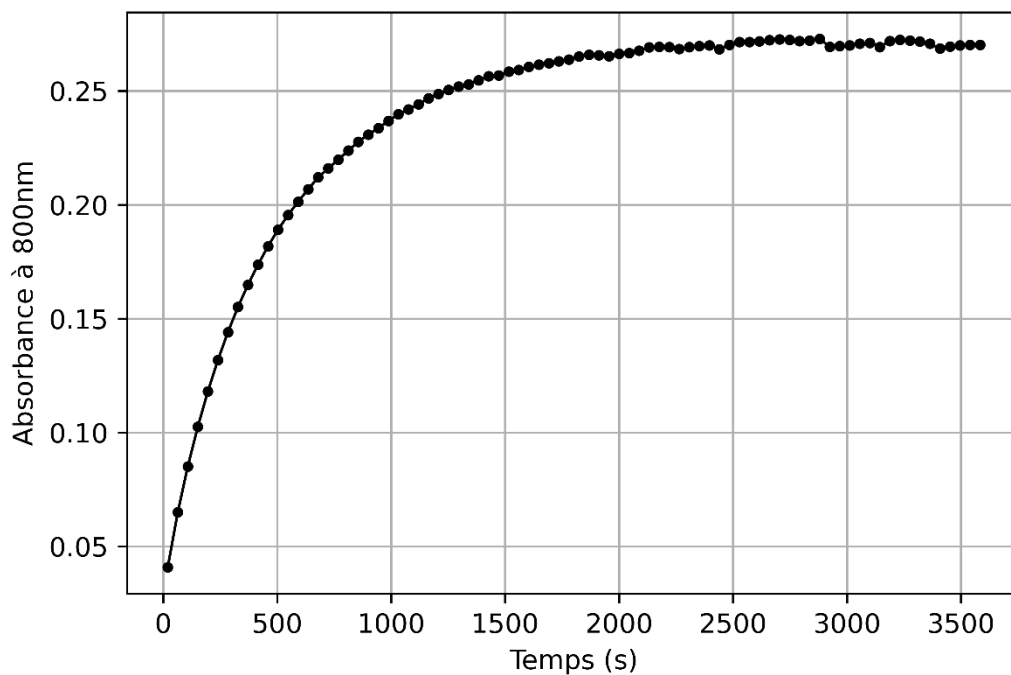


Figure 6 : Absorbance à 800nm de 20_25_20 en fonction du temps

3.2. Influence de la température

Les résultats obtenus sont rangés dans le Tableau 2.

Température (°C)	7	20	40	60
Diamètre (nm)	843	901	1102	1219
Incertitude sur le diamètre (nm)	6	2	4	11
Potentiel Zêta (mV)	-9,14	-8,52	-13,9	-4,36
Incertitude sur le potentiel zêta (mV)	2,26	2,62	7,90	0,93
Longueur d'onde d'absorption maximale(nm)	480	505	620	680
Incertitude sur la longueur d'onde (nm)	1	1	1	1

Tableau 2 : Diamètre des nanoparticules (DLS), potentiel zêta (zétamétrie) et longueur d'onde du maximum d'absorption obtenus pour des échantillons 20_25_T après 30 minutes de réaction.

La température est un paramètre déterminant dans la formation de nanoparticules. En effet, pour un même temps de réaction, les tailles obtenues par DLS changent. Les nanoparticules formées sont plus grandes pour des températures importantes. Lorsque la température augmente, les réactions décrites par (2) sont faites plus rapidement. Ainsi une plus grande quantité de S_8 (bulk) est produite et donc une plus grande taille est obtenue.

Quant à la stabilité des nanoparticules, elle est très faible (Tableau 2). En effet, les nanoparticules S_8 (nano) sont vouées à se transformer en S_8 (aq) puis en α - S_8 (bulk). Ceci est d'autant plus visible pour $T=60^\circ\text{C}$ où le potentiel zêta est proche de 0 mV. Or plus un potentiel zêta est faible, plus la nanoparticule est instable.

De manière générale, on constate que la température permet d'accélérer la réaction. Les longueurs d'onde maximale d'absorption en sont une preuve. Pour la réaction 25_20_7, la longueur d'onde se trouve à 480 nm ce qui est caractéristique des régimes de diffusion Rayleigh (Figure 6). Au contraire, la réaction 25_20_60 possède un maximum à 680 nm caractéristique des régimes de diffusion de Mie (Figure 6).

Ces résultats sont en accord avec la littérature [4]. La formation de nanoparticule de soufre est très fortement impactée par la température.

3.3. Influence de la quantité de thiosulfate

On remarque que la quantité de thiosulfate a une influence sur la taille des nanoparticules (Figure 7). En effet, pour une faible quantité de thiosulfate, l'absorbance est très faible et la diffusion de Rayleigh semble régner comme c'était le cas pour les premières minutes de la réaction de référence. En revanche, lorsque la quantité de thiosulfate augmente, l'allure caractéristique de la diffusion de Rayleigh est perdue. On retrouve l'allure des courbes de la réaction de référence après 30 minutes de réaction.

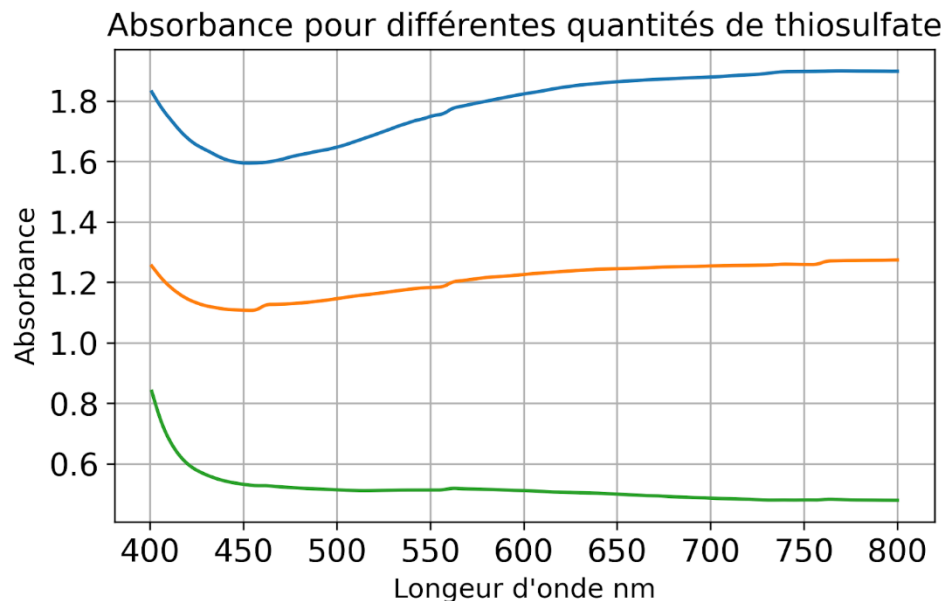


Figure 7 : Influence de la quantité de thiosulfate sur l'absorbance après 10 minutes de réaction. La courbe bleue correspond à $5 \times 10^{-2} M$, orange $10^{-1} M$, verte $5 \times 10^{-1} M$

On remarque que l'absorbance diminue quand la concentration en thiosulfate est élevée. Ce résultat peut paraître contre intuitif mais une forte concentration cause la précipitation du soufre au fond de la cuve. Il y a donc peu de nanoparticules de soufre formées et la solution n'absorbe pas beaucoup. Il est donc important d'utiliser une concentration en thiosulfate adaptée.

CONCLUSION

Au cours de ces expériences, différents paramètres influençant la croissance des nanoparticules ont été étudiés. La température, la concentration en thiosulfate ainsi que le temps de réaction sont des paramètres cruciaux lors de la synthèse de tels objets. Les observations faites de différents phénomènes de diffusion tels que la diffusion de Rayleigh ou de Mie sont également intéressantes à souligner car nous permettent de suivre indirectement le comportement de nos nanoparticules. L'analyse de la croissance des nanoparticules a permis de reconnaître la transition de régime de diffusion : au début, lorsque les particules sont de faible diamètre, c'est la diffusion de Rayleigh qui est prépondérante. Ensuite, lorsque les particules atteignent une taille suffisante, la diffusion de Mie prend le dessus. L'étude des nanoparticules de soufre est un bon moyen d'appliquer les résultats des modèles de diffusion et de comprendre l'influence des facteurs physico-chimiques sur la croissance des nanoparticules.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Nanoparticule. In: *Wikipédia*. ; 2024. Accessed March 24, 2024.
<https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Nanoparticule&oldid=213285237>
- [2] Bon C, Jonathan P, Zimmer S, Yannis C, Emmanuelle CC. Synthèse et détermination de la taille de nanoprismes d'argent. *Bulletin de l'union des physiciens*. 2016;110:1339-1368.
- [3] Lin AN, Reimer RJ, Carter DM. Sulfur revisited. *Journal of the American Academy of Dermatology*. 1988;18(3):553-558. doi:10.1016/S0190-9622(88)70079-1
- [4] Garcia AA, Druschel GK. Elemental sulfur coarsening kinetics. *Geochem Trans*. 2014;15:11. doi:10.1186/s12932-014-0011-z
- [5] Polarisation par diffusion : Mie. Accessed March 27, 2024.
http://sesp.esep.pro/fr/pages_polarisation/diffusion-2.html