

Chimie des matériaux hybrides

M. Clément SANCHEZ, professeur

ENSEIGNEMENT : LA CHIMIE MÉSCOPIQUE : DU NANOMATÉRIAU AU MÉSOCRISTAL

Cours^a

Une introduction à la chimie mésoscopique

Le terme « méso » est issu du grec *mesos* qui signifie médian, au milieu, intermédiaire. L'échelle mésoscopique est intermédiaire entre l'échelle atomique et moléculaire (1-20 Å) et l'échelle micronique, là où débute le monde macroscopique sensible au toucher. Pour fixer les idées, l'échelle mésoscopique se situe entre 2 nanomètres (la taille d'un homme grand divisée par un milliard) et 1 micron (la taille d'une petite bactérie, soit un mètre divisé par un million). La chimie mésoscopique recouvre à la fois la synthèse et l'étude des modes de construction d'objets chimiques ayant des tailles dans cette échelle intermédiaire (2 nm-1 µm), l'assemblage bidimensionnel ou tridimensionnel d'objets bien définis situés dans cette gamme de taille et l'étude des propriétés physiques des matériaux résultants. Ce thème novateur suscite un très fort intérêt à la fois dans les sciences chimiques et physiques. Au niveau fondamental, des études récentes concernant les processus de formation des solides remettent en question les modèles simples de nucléation-croissance actuellement enseignés. Ces recherches démontrent qu'un bon nombre de matériaux en apparence monocristallins peuvent être issus d'un phénomène de cristallisation non classique basé sur une agrégation ordonnée donnant naissance à des mésocristaux dont l'habit ressemble à celui d'un monocristal : ce mécanisme est la mésocristallisation. En fait, les deux modes de croissance par nucléation-croissance ou par mésocristallisation peuvent être concomitants ou séquentiels,

a. Les enregistrements des cours et séminaires sont disponibles en audio et en vidéo sur le site Internet du Collège de France : <http://www.college-de-france.fr/site/clement-sanchez/course-2012-2013.htm> ; <http://www.college-de-france.fr/site/clement-sanchez/seminar-2012-2013.htm> [Ndlr].

même si une étape de « nucléation » permettant la formation des nanobriques nécessaires à la construction du mésocristal est toujours présente dans les premiers instants.

Le monde vivant fabrique et se sert efficacement des mésomatériaux depuis la nuit des temps. La nature est un modèle dans ce domaine puisqu'elle construit de nombreux édifices minéraux ou hybrides (coccolithes, diatomées, biominéraux magnétiques) par légochimie en associant à des objets préfabriqués des nano- ou méso-briques, pour réaliser des méso-ensembles cristallins ou amorphes ordonnés ou souvent à structures hiérarchiques. En particulier, au cours de cette première leçon, nous avons développé l'exemple des biominéraux magnétiques servant de « GPS » à certains micro-organismes (bactéries magnétotactiques) et animaux (pigeon, langouste, lézard, tortue...) qui se servent de l'inclinaison et/ou de l'intensité du champ géomagnétique terrestre pour s'orienter.

Cette leçon introductive a également montré l'intérêt et certaines des propriétés spécifiques des méso-briques dont le chimiste doit maîtriser la synthèse, la taille, la forme, la composition de surface, afin de contrôler les modes d'agrégation et d'organisation permettant d'élaborer des mésocristaux. En particulier, les nano-objets de taille contrôlée, de par leur grand rapport surface sur volume ou *via* leurs propriétés mécaniques (dureté) ou optiques spécifiques (résonance plasmon qui donne sa coloration aux petites particules d'or, confinement quantique qui génère la forte luminescence de certains nanocristaux semi-conducteurs tels que le sulfure de zinc...), sont particulièrement intéressants dans les domaines des sondes et de l'imagerie, de la nano-médecine, des nouveaux catalyseurs, des nouveaux matériaux pour l'énergie. L'or ultradivisé est un matériau extraordinaire utilisé dans des potions et traitements médicaux ainsi que pour ses colorations plasmoniques dans l'Antiquité (coloration des verres), puis au Moyen Âge (vitraux) et au début de l'ère industrielle (rose Cranberry). Après avoir présenté l'or de taille mésoscopique et ses propriétés, nous avons discuté quelques exemples de matériaux situés à l'interface du monde mésoscopique et de nouveaux développements technologiques. Ces exemples concernent plus particulièrement le domaine médical (imagerie, thérapie) ou celui des nouvelles piles et batteries très performantes. Ils ont permis d'illustrer rapidement ce domaine foisonnant.

Après cette introduction, l'ensemble des cours et des séminaires suivants a été dédié à la description et la discussion de ce domaine riche en questions fondamentales, en échanges conceptuels et en applications. Les cinq leçons et séminaires suivants ont mis en évidence, plus spécifiquement, les nouveaux développements en cours ou les recherches nécessaires à la construction « sur mesure » des méso-assemblages fonctionnels de demain.

Quelles sont les nanobriques de la palette du nanochimiste ?

Ce second cours nous a permis d'approfondir le domaine concernant la synthèse des nano- ou méso-objets ayant des formes originales voire complexes (figure 1). En particulier, nous nous sommes focalisés sur les métaux (M) et les métaux nobles (or, argent, palladium), les oxydes métalliques simples (M_xO_y , SiO_2 , Fe_2O_3) et les chalcogénures métalliques (M_xX_y avec $M = Cd, Ag$, et $X = S, Se$). Après avoir évalué et comparé les diverses méthodologies de synthèse basées sur la réduction de sels métalliques, la décomposition de précurseurs organo-métalliques, la condensation hydrolytique ou non, les méthodes par conversion ou échange de

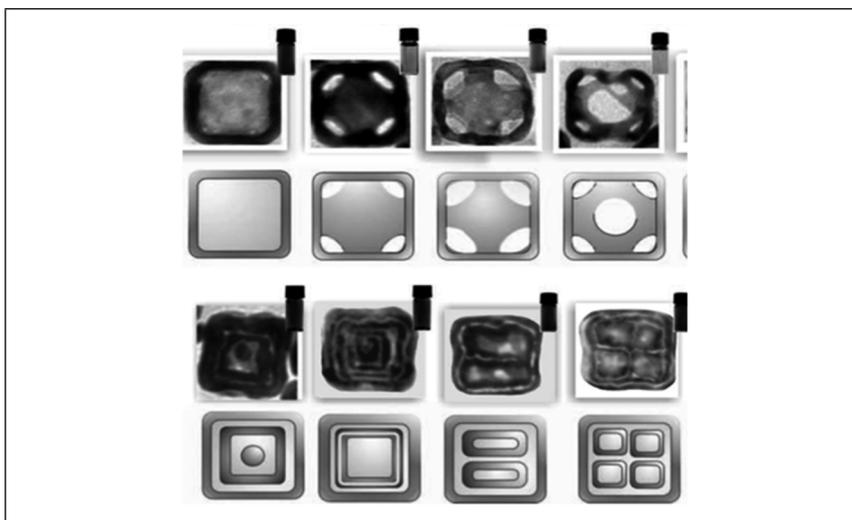


Figure 1 : Quelques-unes des morphologies des méso-objets obtenus.
Nano-structures complexes argent-or-palladium.

Source : E. Gonzalez *et al.*, *Science*, 2010, 334, 1377.

cations (oxydation, déplacement galvanique, effet Kirkendal à l'échelle nanométrique), nous avons centré notre propos sur la synthèse d'homo- ou d'hétéro-structures plus complexes basées pour la plupart sur une ou plusieurs hétéro-nucléations associées dans certains cas à la présence d'une relation d'épitaxie favorable. L'analyse de ce thème met en évidence l'importance de réguler le degré de sursaturation de la solution et de contrôler la diffusion des réactifs. Cette régulation peut être effectuée en sélectionnant la nature des précurseurs et du milieu réactionnel (aqueux, organique, atmosphère oxygénée ou inerte), en contrôlant les concentrations, le mode de mélange, le temps de réaction, la température et le mode de chauffage, conventionnel ou par sollicitations micro-ondes. D'autre part, l'hybridation des objets minéraux en croissance par la présence de substances organiques (ligands, tensioactifs,...) permet de réguler le degré de sursaturation par formation de complexes, de contrôler la taille des objets formés par la présence de ligands, d'adsorbats organiques, de différencier des modes de croissance des faces et de générer des morphologies originales par adsorption différentielle, de modifier les équilibres d'adsorption-désorption des clusters en croissance évitant ainsi l'agrégation irréversible. Nous avons, dans une seconde partie, discuté des principes de construction d'un certain nombre d'objets de nature chimique diverse, sur plusieurs exemples qui peuvent être rassemblés en trois familles : 1) les nanocristaux ayant des structures cœur-couronne simples (métal-silice, métal-métal, cœur creux et couronne métallique ou d'oxyde) ; 2) les nanocristaux ayant des structures plus complexes à base de plusieurs métaux nobles (en hochet, boîte creuse, nano-cages, bouclier, fenêtres,...) ou un cœur avec plusieurs couronnes de compositions différentes ; 3) les mésocristaux hétéro-structurés en forme d'octopodes (CdS, CdSe), d'haltères symétriques (Or-CdS), d'allumettes, (Or-CdS) ou de tiges composées de super-réseaux (CdS-Ag₂S). Nous avons illustré abondamment ce

sujet en présentant de nombreux exemples de nanocristaux obtenus par ces procédés, ainsi que leurs propriétés physiques particulièrement intéressantes pour les domaines de la photonique. Si l'on se limite à des compositions à base de métaux nobles, de chalcogénures métalliques et de certains oxydes simples, nous pouvons conclure qu'aujourd'hui le chimiste sait contrôler la stabilité relative des différents polymorphes, le positionnement des différentes composantes dans les hétérostructures, la direction cristallographique préférentielle de la croissance et donc la forme, l'anisotropie, la composition spatiale d'un bon nombre de nano-objets. Dans ce cadre, hélas encore trop limité, nous pouvons dire que ces nanobriques sont sculptées à l'atome près.

Couplages chimie-procédé : des voies d'accès aux matériaux multi-échelles

Cette leçon illustre l'importance des procédés d'élaboration dans le contrôle de la structure à toutes les échelles des matériaux et par conséquent dans l'optimisation de leurs propriétés. En effet, un matériau ne correspond pas simplement à un composé, ni à une composition chimique. Par exemple, la même composition chimique SiO_2 dénommée silice est le constituant principal du sable, des superbes cristaux formant le quartz, du verre à vitre, de l'élégante frustule protectrice des diatomées. Tous ces matériaux sont constitués d'enchaînements de tétraèdres SiO_4 , mais leurs propriétés diffèrent car ils n'ont pas été élaborés de la même façon et, de ce fait, ils peuvent être cristallisés ou amorphes et leurs « structures fines » sont différentes. Un matériau résulte en effet du couplage entre un composé chimique et un procédé d'élaboration. Les propriétés d'usage d'un matériau et sa robustesse dépendent fortement de la qualité du couplage entre sa chimie et son procédé d'élaboration. Le grand escalier de l'élaboration des matériaux, celui qui permet le passage du monde mésoscopique au monde macroscopique peut être emprunté selon un mode ascendant ou descendant. Le mode descendant consiste à diviser la matière massive ou à la façonner *via* des procédés physiques d'élaboration tels que la mécano-synthèse, l'ablation laser, la gravure ionique, la lithographie ou l'impression au sens large par exemple. Le mode ascendant consiste à construire la matière par assemblage d'objets moléculaires ou nanométriques. Au cours de cette leçon, nous avons présenté une revue du domaine sur la base de quelques exemples pertinents dans lesquels les procédés d'élaboration ascendants ou descendants et la chimie douce sont astucieusement couplés afin de construire des matériaux fonctionnels méso-structurés ou à structures hiérarchiques.

Après une courte introduction portant sur l'élaboration de films poreux méso-structurés, dont les parois peuvent être amorphes ou cristallines, obtenus par chimie douce et simple dépôt, nous avons insisté plus particulièrement sur les stratégies dites « intégratives ». Celles-ci permettent d'accéder à des matériaux à structures hiérarchiques et sont basées sur le couplage entre la chimie douce, la physico-chimie de la matière molle et des procédés d'élaboration très variés. Ces structures multi-échelles peuvent être obtenues en suivant deux voies principales :

- le développement des modes de synthèse de la chimie douce en présence de micelles – qui partitionnent l'espace réactionnel à l'échelle de quelques nanomètres (2-10 nm) –, associée à des gabarits plus volumineux (tels que des billes de latex, des virus, des bactéries, les gouttelettes d'eau du brouillard surplombant une surface sur laquelle un solvant s'évapore, un substrat imprimé à l'échelle du micron mais éliminable, la structure micronique des microémulsions eau-huile, les réseaux

fibreux issus de l'organogélation d'un solvant), et/ou plus généralement à des phénomènes de séparation de phase contrôlés.

– le couplage entre la chimie douce suivant cette première voie et des procédés physiques tels que l'électrofilage, le spray, l'impression jet d'encre, la lithographie optique UV par absorption à deux photons, la gravure ionique réactive.

Au travers de nombreux exemples, nous avons présenté toutes ces stratégies intégratives en illustrant les propriétés des nouveaux matériaux obtenus. Ces derniers sont intéressants pour des domaines d'applications tels que l'optique (cristaux photoniques), l'énergie (matériaux de stockage pour l'hydrogène, membranes pour les piles à combustibles, batteries,...), l'environnement (photocatalyseurs pour éliminer les polluants, catalyseurs pour la pétrochimie, membranes permselectives à transport facilité), le domaine médical et la santé (sondes optiques ou magnétiques, implants, vecteurs, etc.).

Vers des « nanomatériaux exotiques » : borures et nitrures métalliques

Parmi l'abondante littérature concernant les nanoparticules, les borures et phosphures métalliques ne représentent que 2 % des articles publiés. Ces matériaux ont cependant été synthétisés à l'état massif dès les XVIII^e et XIX^e siècles par des équipes allemandes et françaises. En effet, les premiers phosphures sont l'œuvre d'Andreas Margraff et Bertrand Pelletier, alors que près d'un siècle plus tard Léopold Gemlin, C. Decotil et Richard Lassaigne découvraient les borures. Ces matériaux présentent des propriétés remarquables :

– les phosphures de Gallium et d'Indium sont des semi-conducteurs et sont utilisés comme des luminophores accordables en fréquence dans les diodes électroluminescentes ou dans les sondes optiques ; ce sont les fameux « *quantum dots* » ;

– les borures comme MgB₂ sont des supraconducteurs qui sont utilisés comme aimants pour l'imagerie médicale par résonance magnétique (IRM).

Réussir à synthétiser, de façon systématique, des borures et phosphures de nombreux métaux à l'échelle mésoscopique représente un défi important. D'autant plus qu'à cette échelle, ces matériaux « exotiques » devraient présenter des propriétés catalytiques et électrochimiques très intéressantes. Cette leçon présente les efforts récents de synthèse et les stratégies déployées pour élaborer des particules de borures et de phosphures dont la taille correspond à l'échelle mésoscopique (5 nm-100 nm). Ce qui rend difficile ces chimies est la tendance de ces deux non-métaux à former des enchaînements de liaisons B-B ou P-P stables (tendance plus forte pour le bore que pour le phosphore) – ceci est d'autant plus marqué que le rapport non-métal/métal est élevé – et leur faible réactivité vis-à-vis des métaux. Ces particularités associées au fort caractère covalent des liaisons M-P et M-B entraînent des températures de synthèse relativement élevées qui favorisent la croissance des germes et rend donc difficile le maintien des borures et phosphures métalliques dans l'échelle mésoscopique.

Le choix des précurseurs et du milieu réactionnel (liquide, solide, vapeur) afin d'optimiser la gamme de températures permettant d'accéder à ces matériaux sous forme de nanoparticules est donc primordial. En ce qui concerne les borures, nous avons présenté les principales approches utilisées dans la littérature (réactions en phase vapeur réactive, en phase liquide sous pression, en phase solide...) puis centré la leçon sur une toute nouvelle approche développée dans l'équipe. Cette approche est en phase liquide (en milieu sels fondus) sous pression atmosphérique,

avec un borohydrure comme source de bore. Ce procédé simple, évitant les solvants organiques polluants, s'adapte à de nombreux métaux et permet d'obtenir de nombreux borures métalliques ayant des tailles de l'ordre de 10 nm. Leurs propriétés catalytiques, magnétiques et thermoélectriques sont en cours d'étude.

Les phosphures se caractérisent par une chimie moléculaire plus riche. Après avoir décrit et discuté les voies de synthèse plus classiques des phosphures telles que celles utilisant des précurseurs tout-en-un, ou des composés organométalliques et des halogénures de phosphore ou des oxydes de phosphine comme source de phosphore, nous avons centré notre leçon sur une nouvelle voie de synthèse développée au laboratoire en collaboration avec nos collègues de l'École polytechnique. Elle repose sur la réaction d'un précurseur de phosphore soluble dans les solvants non polaires et très réactif, le phosphore blanc, sur des nanoparticules métalliques. Cette voie correspond à une véritable « chimie douce du phosphore » et permet d'obtenir des phosphures de métaux nanométriques de composition, structure, morphologie, très variées, dans des conditions plus douces que par les méthodes traditionnelles, avec un bon contrôle de la composition, de la taille et de la forme des nanoparticules. Certaines des propriétés de ces nouveaux phosphures, récemment reportées comme matériaux d'électrode dans les batteries ou comme catalyseurs d'hydrogénation en remplacement des métaux précieux, sont particulièrement prometteuses. Ces nouvelles voies étant ouvertes, il semble nécessaire qu'un plus grand nombre de chimistes se réapproprient ces matériaux exotiques (borures et phosphures métalliques de petite taille) et exploitent de la façon la plus astucieuse leurs particularités pour répondre aux défis énergétiques et environnementaux de notre siècle, que ce soit dans les filières du photovoltaïque, de la thermoélectricité, des batteries au lithium ou encore de la catalyse.

Mésocristallisation : vers une « chimie supra-nanoparticulaire »

Ce cours décrit les stratégies de synthèse permettant d'accéder aux mésocristaux. Ces mésocristaux résultent de l'assemblage ou de l'agrégation ordonnée de nanoparticules bien calibrées en taille et parfaitement définies en forme. Nous avons dans un premier temps précisé simplement les différences marquantes qui existent entre la cristallisation conventionnelle basée sur la nucléation de germes puis leur croissance par adsorption de monomères présents en solution, et la formation des mésocristaux. Ce dernier processus passe par la stabilisation temporaire de nanobriques bien définies qui s'agrègent selon un processus de collage orienté pour former un supracristal (voir figure 2). Dans une dernière étape, un phénomène de gommage ou de fusion des nanocristallites conduit à la formation d'un édifice monocristallin ou en apparence monocristallin. Lorsque la sous-structure nano-particulaire n'est pas apparente, la mise en évidence de la mésocristallisation est quelque fois difficile. Il faut dans ce cas avoir recours au suivi *in situ* de l'ensemble du processus et analyser toutes les étapes de formation du cristal par microscopie électronique et par diffraction ou diffusion des rayons X.

Des assemblages de nanobriques préformées puis assemblées dans une seconde étape en mésocristaux représentent les milieux modèles en cours d'étude dans de nombreux groupes de recherche. Grâce à la maîtrise des états de la surface des nanoparticules (charge, ligands hydrophiles ou hydrophobes), de la nature du solvant et la température, de la méthode de séchage et la présence éventuelle d'un support, une véritable « chimie supra-nanoparticulaire » est en train de naître, dans laquelle

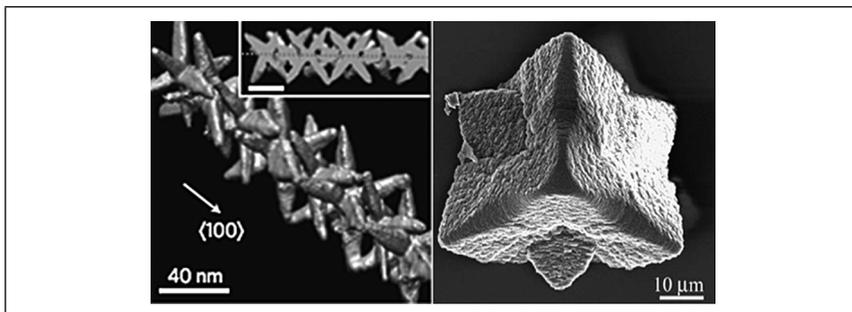


Figure 2 : (2a) Mésos-assemblages d'octopodes nanométriques de CdS (source : Mytza *et al.*, *Nat. Mater.*, 2011, 10, 815) ; (2b) Mésocristal de CaCO_3 obtenu en présence de copolymères PEO22-PNaStS49, polymères anioniques (source : F.C. Meldrum et H. Coelfen, *Chem. Rev.*, 2008, 108, 4332).

les nano-objets, constituant l'assemblage, sont les analogues des atomes des édifices cristallins.

Cette maîtrise des interactions attractives (van der Waals, hydrophobes, solvophobes, liaisons hydrogène, forces capillaires, forces dipolaires, et magnétiques) et répulsives (forces électrostatiques et stériques, forces dipolaires, et magnétiques) fait partie de l'art du chimiste et permet la formation contrôlée d'assemblages mésoscopiques bidimensionnels et tridimensionnels. Ce cours a été illustré avec des exemples très variés allant d'édifices relativement simples (assemblages de cubes ou de sphères) à des édifices plus complexes. Il a été également montré que les stratégies développées étaient très générales quelle que soit la composition et la forme des nanobriques. Afin de mieux mettre en évidence les paramètres gouvernant la réussite des assemblages formant les supracristaux, nous avons tout d'abord présenté des édifices simples formés d'octaèdres d'oxyde de manganèse, de nanoparticule d'argent ou d'or. Puis des assemblées plus complexes formées de latex et de silice de différentes tailles, des méso-réseaux composites formés de nanoparticules de métaux différents, de superbes pavages bi-particulaires constitués de nanocristaux d'halogénures de terres rares ou de chalcogénures métalliques et de métaux ont été présentés. Les propriétés physiques spécifiques et collectives de ces assemblages supra-nanoparticulaires sont encore en cours d'étude. Dans une seconde partie, nous avons décrit des mésocristaux encore plus originaux constitués de superstructures périodiques d'octopodes de sulfure de cadmium enchevêtrés ou de superbes assemblages ordonnés de nanoparticules de sulfure de plomb ayant des morphologies en forme d'étoile. En conclusion, nous avons montré que l'application d'un champ externe (magnétique ou électrique) permettait d'assister très efficacement la formation de mésocristaux tridimensionnels dont les éléments constitutifs sont par exemple des nanoparticules cœur-couronne oxyde de fer-silice.

Les milieux tels que ceux permettant la formation de biominéraux ou les biomorphes ayant des formes finales courbes, sont plus complexes encore, car dans ce cas, au cours de la synthèse, les nanobriques sont générées *in situ* et leur assemblage en mésocristaux est consécutif ou simultané. Ces exemples passionnants ont fait l'objet de la sixième leçon.

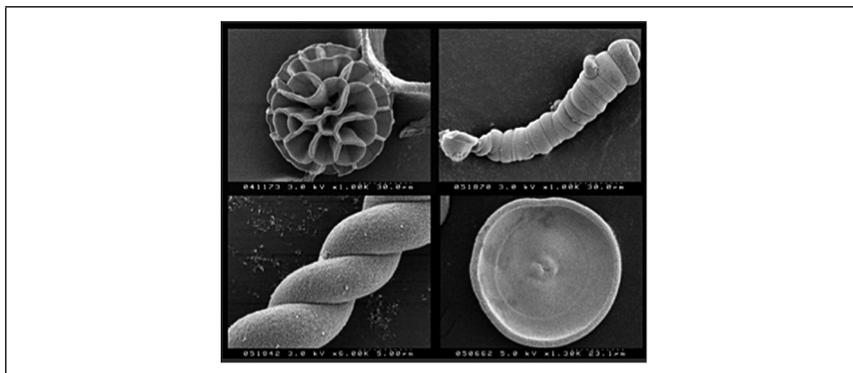


Figure 3 : Fascinants mésocristaux et assemblages mésoscopiques
(Source : M. Kellermeier *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2012, 32, 5123).

Le monde fascinant des mésocristaux

Au cours de cette dernière leçon, nous avons centré notre propos sur des édifices minéraux ou hybrides organo-minéraux ayant à l'échelle macroscopique des formes complexes résultant en partie d'un mode de construction qui a pour intermédiaires des assemblages mésoscopiques ou des mésocristaux. Cette « chimie des formes » est passionnante. Elle permet de synthétiser des matériaux ayant des ultra-structures extraordinaires en forme de bi-tétraèdres encastrés, de chou-fleur, de feuilles, de corail, de vers de terre, etc. (voir figure 3). Nous avons illustré notre leçon à l'aide de deux exemples, dont les mécanismes – bien que non totalement élucidés – ont été étudiés extensivement par différents auteurs *via* de nombreuses techniques de caractérisation.

Le premier exemple concerne l'étude de la croissance de cristaux de fluorohydroxyapatite (FHAP), un phosphate de calcium, composante minérale de l'os compact humain, en présence d'un biopolymère, la gélatine. Le suivi des différentes étapes de formation de ces composites fluoroapatite-gélatine met en évidence une cascade de processus. Dans une première étape, des mésocristaux hybrides constitués de nanocristaux de phosphate de calcium s'assemblent en présence du biopolymère pour former des barreaux hexagonaux précurseurs de structures plus complexes. Ce processus de co-organisation est suivi d'une morphogénèse fractale générée par un empoisonnement de certains sites et dont l'orientation est induite par le champ électrique intrinsèque du barreau hexagonal. Cette croissance dendritique entraîne la formation de structures en chou-fleur, qui, en mode terminal, conduisent à la formation de sphères simples, puis de sphères cœur-couronne. Dans cet exemple, la matière organique présente des fonctionnalités multiples. Elle permet, *via* des processus d'adsorptions sélectives, de modifier les énergies de surface, ce qui définit le nombre et la localisation des sites de nucléation du phosphate de calcium, détermine l'orientation de la croissance cristalline et le mode d'agrégation des nanoparticules de FHAP. C'est cependant le champ électrique de la phase minérale qui est à l'origine de la morphogénèse fractale. La question soulevée par cette étude et communément admise dans de nombreuses communautés

scientifiques est la suivante : les processus de minéralisation nécessitent-ils d'être associés à la matière organique ou biologique pour générer des formes sinueuses, courbes, ou des formes encore plus complexes comme des feuilles, des vers de terre, des hélices ? En d'autres mots, l'observation de minéraux ayant des formes courbes et complexes doit-elle être systématiquement associée à un caractère biotique et donc à une hypothétique présence de vie ?

Le second exemple de cette leçon, la synthèse des biomorphes, infirme cette hypothèse. En effet, les biomorphes sont des systèmes complexes à structures hiérarchiques construits à partir d'une chimie minérale très simple. Ce sont des composites minéral-minéral constitués de carbonate de baryum et de silice. En milieu basique, en présence de silicates, d'un sel de baryum et du gaz carbonique de l'air dissous sous forme de carbonates, la cristallisation de carbonates d'alcalino-terreux MCO_3 ($M = Ba, Sr, Ca$) ayant des formes courbes et variées peut être obtenue en quelques heures. Le mécanisme de formation est complexe et n'a été étudié que pour les biomorphes ayant les formes résultantes les plus simples (feuilles, vers de terre, hélicoïdes, tulipes, etc.). Dans les conditions basiques de la synthèse, il se produit une étape de nucléation du carbonate de baryum qui génère des nanoparticules anisotropes dont la croissance est stoppée par la précipitation de silice sur leur surface. Ces réactions, la précipitation du carbonate et de la silice, sont contrôlées toutes les deux par l'acidité locale du milieu. Elles ont lieu en alternance : un milieu plus basique entraîne la précipitation du carbonate alcalin et donc la consommation des anions carbonates. Le milieu devient alors localement plus acide, ce qui entraîne la formation de silice dont la précipitation provoque une augmentation du pH favorable à la précipitation du carbonate. On observe ainsi une succession de précipitations inhibées, chacune donnant naissance à un ensemble de nanocristaux anisotropes de $BaCO_3$ enrobés d'une fine couche de silice. Ces nanocristaux allongés forment des agrégats mésoscopiques, analogues à ceux observés dans certains cristaux liquides, qui se propagent en fonction du temps sous la forme d'une vague linguiforme. Le suivi en temps réel de l'évolution de ces systèmes par microscopie montre que c'est l'hydrodynamique de cette vague aquo-minérale (formation de lèvres ressemblant à celles observées dans des vagues de surf, de hauteur et de courbure égales ou différentes) et ses vitesses de progression azimutale et longitudinale qui sont à l'origine des formes finales obtenues (feuilles, verres de terre, hélicoïdes).

Pour terminer, nous avons montré que les morphologies de certains biomorphes (totalement minéraux, donc) sont proches de certaines formes vivantes telles que le *G. Ferruginea bacterium*, le protiste Stentor ou le virus Ebola. Évitions donc les conclusions hâtives car les apparences peuvent être trompeuses : les biomorphes sont biomimétiques mais abiotiques. La forme en vers de terre ou en filaments hélicoïdaux observée pour certains minéraux fossiles ne peut donc pas être systématiquement attribuée à la présence d'une forme de vie ancienne.

Références

Quelques références choisies. Se reporter aux références citées en leur sein pour une bibliographie plus approfondie.

H. Cölfen, S. Mann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42, 2350-2365 (2003).

K.J. Lohmann, *Nature*, 464, 1140 (2010).

C. Sanchez, P. Belleville, M. Popall, L. Nicole, *Chem. Soc. Rev.*, 40, 696-753 (2011).

- P.G. Bruce, B. Scrosatti, J.M. Tarascon, *Angewandte Chemie I. E.*, 47, 2930 (2008).
- L. Carbone et P.D. Cozzoli, *Nano Today*, 5, 449-493(2010).
- Y. XIA, *Accounts of Chemical Research*, 41, 12, 1587 (2008).
- E. Gonzalez, J. Arbiol, V. Puntes. *Science*, 334, 1377 (2010).
- P. Alivisatos *et al.*, *Science*, 317, 355 (2007).
- L. Manna *et al.*, *Nanoletters*, 10, 3770 (2010).
- C. Sanchez, L. Rozes, F. Ribot, C. Laberty-Robert, D. Grosso, C. Sassoie, C. Boissiere, L. Nicole, *Comptes Rendus Chimie*, 13, 3 (2010).
- K. Mytza *et al.*, *Nat. Mater.*, 10, 872 (2011).
- S.M. Rupich *et al.*, *Nat. Mater.*, 10, 815 (2011).
- C. Sanchez, C. Boissiere, D. Grosso, C. Laberty and L. Nicole, *Chem. Mater.*, 20, 682, (2008).
- C. Boissière, D. Grosso, A. Chaumonnot, L. Nicole, C. Sanchez, *Adv. Mater*, 1(23), 599 (2011).
- S. Carenco, D. Portehault, C. Boissière, N. Mézailles, C. Sanchez, *Chemical Review*, (2013) [doi : 10.1021/cr400020d].
- G. Singh *et al.*, *Soft Matter*, 7, 3290 (2011).
- C.B. Murray *et al.*, *Nature*, 439, 55 (2006).
- B.A. Grzybowski *et al.*, *Science*, 312, 420 (2006).
- Limin Qi *et al.*, *ACS Nano.*, 4, 4707 (2010).
- Limin Qi *et al.*, *Adv. Mater.*, 18, 359 (2006).
- M. Grzelczak *et al.*, *ACS Nano*, 4, 3591 (2010).
- F.C. Meldrum and H. Coelfen, *Chem. Rev.*, 108, 4332 (2008).
- R. Kneip *et al.*, *Biomaterialization I*, (Ed.) Kensuke Naka (2007).
- S. Busch, U. Schwarz, R. Kniep, *Adv. Funct. Mater*, 13, 189 (2003).
- J.M. García-Ruiz, E. Melero-García, S.T. Hyde, *Science*, 323, 362 (2009).
- M. Kellermeier, H. Cölfen, J.M. García-Ruiz, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 32, 5123 (2012).

SÉMINAIRES

Ingénierie moléculaire de nanoparticules fonctionnelles

12 décembre 2012. *Intervenant* : Bruno Chaudret, directeur de recherche au CNRS, membre de l'Institut, laboratoire de Physique et chimie des nano-objets – UMR 5215 CNRS-INSA-UPS, Toulouse.

Les propriétés de la matière à l'échelle nanométrique ont suscité un intérêt toujours croissant durant ces dernières années à cause des nouvelles propriétés attendues pour des objets de taille intermédiaire entre la molécule et le matériau massif. Ceci donne lieu à de nombreuses études fondamentales dans les secteurs de l'optique, du magnétisme et de la nanoélectronique ainsi que de la catalyse. Pour ces objets de tailles comprises typiquement entre 1 et 10 nm, la chimie de surface est très importante car elle gouverne non seulement les propriétés chimiques mais également les propriétés physiques, notamment optiques et magnétiques.

Les techniques de la chimie organométallique en solution permettent la synthèse dans des conditions très douces de nano-objets qui présentent un état de surface

parfaitement contrôlé. L'adjonction de molécules organiques (ligands) à la surface de ces particules va permettre : i) la stabilisation des particules, ii) l'orientation de leur réactivité chimique, iii) la modulation de leurs propriétés physiques, iv) le contrôle de la forme des particules, v) l'auto-organisation des particules dans des super-réseaux à 2 ou 3 dimensions, voire la cristallisation spontanée de nanoparticules au sein de super-réseaux 3D. Ceci concerne les métaux nobles (Ru, Pd, Pt, Au), les métaux magnétiques (Fe, Co, Ni), le cuivre pour la micro-électronique, les composés des groupes principaux (ZnS, InP, Cd₃P₂, ...) et les oxydes (de fer, cobalt, zinc, étain, indium,...) ainsi que les alliages. Le contrôle de la croissance peut être « cinétique » si l'on joue sur les étapes de nucléation et de croissance, ou « thermodynamique », si l'on utilise un mécanisme de correction qui permet d'obtenir des nanoparticules strictement mono-disperses. Il est ainsi possible de contrôler la croissance de nanoparticules isotropes ou anisotropes : sphères, cubes, bâtonnets, fils, étoiles, oursins, objets fractals et de fabriquer des nano-objets complexes contenant des hétéro-jonctions : par exemple, or sur nano-bâtonnets de cobalt ou cobalt sur nano-bâtonnets de CdSe. Enfin, la croissance de nanoparticules peut-être dirigée au sein d'une matrice organique, inorganique ou de polymères de coordination.

La coordination de ligands à la surface des nanoparticules peut être établie par des méthodes de caractérisation de la chimie organométallique, en particulier la RMN en solution, en phase gaz ou à l'état solide. Ceci a par exemple permis de mettre ainsi en évidence récemment la présence d'hydrures mobiles à la surface de nanoparticules de ruthénium.

Ces objets sont pertinents pour des usages et des applications dans des domaines très différents tels que la catalyse (hydrogénation, échanges H/D, catalyse asymétrique, Fischer-Tropsch), la physique (transport et magnétorésistance) et la micro-électronique (capteurs de gaz, varistances, inductances). De plus, ces objets permettent d'envisager le couplage entre propriétés physiques et propriétés chimiques ou biologiques. Par exemple, le chauffage magnétique de nanoparticules (hyperthermie) permet d'étudier de nouvelles pistes en nano-médecine mais également en catalyse hétérogène.

Le séminaire a présenté l'état de l'art dans le domaine de la synthèse et de la caractérisation de la surface des nanoparticules, notamment par RMN. L'application de ces connaissances au contrôle de la croissance est également présentée, ainsi que quelques projets applicatifs dans divers domaines de la catalyse à la micro-électronique.

Nanomatériaux : risques et innovation

19 décembre 2012. *Intervenant* : Louis Laurent, directeur du département « Recherche et veille » à l'ANSES (Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail), Paris.

Le monde des nanosciences est peuplé de nanoparticules. On appelle ainsi des assemblages d'atomes dont la taille se situe entre un et cent nanomètres, les atomes pouvant être maintenus ensemble par des liaisons chimiques ou par des forces plus faibles. Les nanoparticules peuvent exister sous forme libre, agglomérée où être intégrée dans un matériau dans le but de lui conférer des propriétés intéressantes (mécanique électrique, bactéricide, etc.).

La fabrication des nanoparticules est ancienne, des composés comme le nano-argent, le noir de carbone, la nano-silice étant connus depuis plus d'un demi-siècle. Elles sont désormais produites à raison d'un peu plus de dix millions de tonnes par an, réparties sur quelques milliers d'espèces. On les retrouve de plus en plus fréquemment dans divers produits issus de secteurs variés (sport, maison jardin, automobile, etc.), produits qui font l'objet d'inventaires réguliers par diverses organisations (cf. www.anec.eu et www.beuc.eu).

Au début des années 2000, on s'est interrogé sur les effets sur la santé de telles particules. Ont contribué à ce questionnement des cas comme celui de la toxicité de l'amiante (dont la production atteignit cinq millions de tonnes en 1975 avant de décroître et dont on connaît les effets sur la santé) ou celui des particules fines présentes dans l'atmosphère, lesquelles ont un effet avéré sur la santé (accroissement du risque de maladies cardio-vasculaires). Se pose alors la question des risques associés aux nanoparticules, que celles-ci s'échappent d'un matériau du fait de son usure ou soient produites lors d'une combustion. Comme c'est le cas pour les substances chimiques, les nanoparticules peuvent pénétrer dans le corps par différentes voies, notamment l'ingestion ou l'inhalation, et affecter la santé.

De nombreuses études ont été menées sur des cellules. On observe clairement des effets tels que la pénétration des particules ou la formation d'espèces réactives de l'oxygène qui les endommagent. De même, on observe sur des modèles animaux des phénomènes de transport dans le corps, des mécanismes d'élimination, et des effets tels que des phénomènes d'inflammation au niveau des poumons. L'une des difficultés auxquelles se heurtent les travaux de toxicologie est le fait que, contrairement aux substances chimiques, les nanoparticules ne sont pas des objets identiques et que leur effet dépend de la méthode de fabrication voire de leur « histoire ». Cela rend pour l'instant difficile la confrontation entre les résultats, et surtout leur généralisation.

Les nanoparticules ont, en une dizaine d'années, acquis un statut particulier, à côté de celui des substances chimiques. L'enjeu est désormais d'intégrer cette « nouvelle espèce » dans la réglementation, à l'instar de ce qui a été fait pour les substances chimiques. Le séminaire a présenté la situation actuelle du monde des nanomatériaux en termes de normes et de risques.

Techniques de nanofabrication : comment descendre en dessous des 10 nm ?

9 janvier 2013. *Intervenant* : Dominique Mailly, directeur de recherche CNRS, Laboratoire de photonique et de nanostructures, Marcoussis.

L'industrie des semi-conducteurs a, depuis la deuxième moitié du XX^e siècle, mené une recherche effrénée pour réduire la taille des composants de ces circuits. Cette diminution permet d'augmenter la fréquence de travail par la diminution des temps de transit et d'accroître la densité de composants multipliant ainsi la puissance de calcul. Au cours de ce séminaire, j'ai décrit les principales technologies mises en œuvre pour arriver à ces desseins. J'ai montré notamment comment la lithographie optique, que l'on croyait limitée à la reproduction des structures de l'ordre de la longueur d'onde utilisée, peut désormais atteindre une taille jusqu'à presque dix fois plus petite que la longueur d'onde. Néanmoins, pour les prochaines générations de circuits intégrés, de nouvelles techniques optiques utilisant des longueurs très courtes,

des X mous aux X durs, sont désormais explorées. J'ai décrit ces techniques et pointé les difficultés à les mettre en œuvre. J'ai également présenté d'autres techniques de lithographie qui permettent de descendre en dessous de 10 nm (le diamètre d'un cheveu humain est de l'ordre de 50 000 nm), qui utilisent des faisceaux de particules chargées comme les électrons ou les ions. On a vu que, pour l'instant, ces techniques ne peuvent pas répondre aux exigences en termes de production de masse, nécessaires à l'industrie des semi-conducteurs. Elles permettent néanmoins de fabriquer des transistors dont la largeur de grille peut être inférieure à 10 nm, ce qui prouve que le silicium a encore quelques années devant lui. Elles sont également largement utilisées par la communauté scientifique qui n'a pas les contraintes de rendement de l'industrie des semi-conducteurs. Ces technologies dites *top-down* ont permis l'essor des nanosciences car elles permettent non seulement de fabriquer des objets extrêmement petits, mais également de construire un ensemble de structures qui permettent de mesurer individuellement une nanostructure. Elles sont par exemple très utiles pour les chimistes qui utilisent la synthèse pour fabriquer leurs nano-objets, technique dite *bottom-up*, et qui, généralement, n'ont accès qu'aux propriétés collectives de leurs nanoparticules. J'ai indiqué quelques pistes possibles pour rendre ces techniques compatibles avec les exigences industrielles.

Enfin, j'ai parlé de la technique de nano-impression, une alternative très économique aux techniques précédentes qui permet une grande résolution avec un débit important, mais qui nécessite encore de lourds développements technologiques. C'est néanmoins une technique envisageable pour reproduire des nanostructures simples sur de grandes surfaces avec des applications importantes en photovoltaïque, matériaux intelligents,...

J'ai conclu ce séminaire en décrivant les techniques de transfert qui permettent de graver en respectant la règle de dessin de la lithographie. Ce sont les techniques de gravures ioniques réactives qui peuvent atteindre de très grands rapports d'aspect tout en maintenant des flancs très verticaux.

Sculpter à l'atome près : un voyage au cœur des nanoparticules de très petite taille

16 janvier 2013. *Intervenant* : Benoit Dubertret, directeur de recherche CNRS, Laboratoire de physique et d'étude des matériaux, ESPCI, Paris, France.

La synthèse de particules inorganiques avec une taille ne dépassant pas quelques nanomètres a connu récemment des progrès considérables. Les premières synthèses permettant d'obtenir des tailles de nanoparticules avec des dispersions de taille < 5 % datent de 1993, et ont été obtenues avec des nanoparticules de semi-conducteurs. Depuis, ce type de synthèse a été généralisé à beaucoup d'autres nanomatériaux cristallins. Il est maintenant possible de contrôler la forme (sphère, bâtonnet, plaquette), la composition, la structure cristalline et la chimie de surface de nanoparticules inorganiques avec précision. Ces nanoparticules inorganiques formées de quelques centaines à quelques milliers d'atomes ont des propriétés physiques ou chimiques que l'on ne retrouve ni dans les molécules individuelles ni dans le matériau massif.

Ce séminaire a présenté les progrès en synthèse et les nouvelles propriétés de ces nanoparticules à travers quelques résultats que nous avons obtenus au sein de l'équipe nanomatériaux quantiques de l'ESPCI. On a en particulier montré qu'il est

maintenant possible de synthétiser en solution des nanoplaquettes de semi-conducteur atomiquement plates, avec une épaisseur contrôlée à l'atome près. Ces nanoplaquettes sont fluorescentes et émettent avec une pureté de couleur inégalée jusqu'à présent. On a aussi discuté de la possibilité de synthétiser en solution des nanoparticules avec une géométrie cœur/coquille, à la fois sur des cœurs sphériques ou des nano-plaquettes. Ces structures cœur/coquille ont des propriétés de fluorescence fortement améliorées. Pour terminer a été présenté un court aperçu des applications possibles des nanoparticules de semi-conducteurs qui vont de l'imagerie *in vivo* en biologie, aux composants optoélectroniques comme les cellules photovoltaïques, ou les diodes électroluminescentes.

Exploration du nano-monde en trois dimensions

23 janvier 2013. *Intervenant* : Professeur Ovidiu Ersen, Institut de physique et chimie des matériaux de Strasbourg.

Les méthodes de synthèse actuelles permettent de réaliser des nano-objets et des nanomatériaux toujours plus complexes, avec des propriétés parfois inattendues. La compréhension de l'origine de ces nouvelles propriétés, intéressante du point de vue fondamental, est indispensable à la recherche d'applications nouvelles. Une corrélation précise doit donc être établie entre la méthode de synthèse et les propriétés d'intérêt qui sont imposées par différents types de paramètres physico-chimiques. Si l'on prend comme exemple le domaine de la catalyse, le comportement d'un catalyseur constitué d'une phase active et de son support dépend de leurs structures, de leurs compositions chimiques, de la distribution spatiale de leurs composants et de l'interaction support-catalyseur. La caractérisation à l'échelle du nanomètre de particules uniques s'impose, afin de s'affranchir des effets de moyenne des études d'ensembles de particules. Cependant, la plupart des techniques d'imagerie et de spectroscopie utilisées jusqu'à récemment reposent sur l'analyse d'une projection de l'objet sur un plan, où toutes ces informations sont intégrées en épaisseur.

Pour résoudre les caractéristiques de nano-objets dans les trois dimensions de l'espace, il faut pouvoir reconstruire leurs volumes à partir des observations projetées. La solution est d'utiliser la tomographie électronique, qui consiste à reconstruire le volume d'un objet à partir d'une série de ses projections enregistrées en microscopie électronique sous divers angles. De nos jours, elle est devenue un outil indispensable pour l'étude des nanomatériaux, grâce en partie au grand nombre de modes compatibles avec une approche tomographique : champ clair en TEM, utilisé surtout pour les matériaux amorphes ou faiblement cristallisés ; champ sombre annulaire en STEM, un mode incohérent approprié à l'étude des matériaux cristallins et dans lequel l'intensité est proportionnelle au numéro atomique moyen. Très récemment, les derniers progrès en instrumentation ont permis la mise en place de la tomographie TEM analytique qui combine l'approche tomographique à l'imagerie filtrée en énergie. Il s'agit d'une technique doublement sélective (au caractère 3D de l'objet et à sa composition chimique), qui permet d'obtenir des cartographies 3D des éléments en utilisant une série de projections contenant l'information chimique.

Pour illustrer les potentialités d'étude de l'imagerie 3D par tomographie électronique, différents types d'étude ont été présentées. Par exemple, dans le mode champ clair, une étude quantitative de la distribution spatiale des nanoparticules métalliques sur

un support de nanotube de carbone. En mode STEM-HAADF, la détermination de la cristallographie de surface des particules de Pd (taille 5 nm), ainsi que l'étude de leur arrangement dans des super-réseaux ont été présentées. Finalement, pour la tomographie analytique que nous avons implémentée avec une résolution approchant le nanomètre, l'étude de la localisation spatiale de l'azote dans des nanotubes de carbone dopés, ou encore la détermination de la distribution spatiale de silice et d'alumine dans un support de catalyseur mixte, ont été détaillées à titre illustratif. Les perspectives de développement de différentes techniques d'imagerie 3D nanométrique et leur apport sur l'étude des nanomatériaux ont été également présentées.

Des nanocristaux pour construire de nouvelles mésostructures

30 janvier 2012. *Intervenant* : Pr Christophe Petit, Université Pierre et Marie Curie, Laboratoire matériaux mésoscopiques et nanométriques, UMR CNRS 7070.

De nos jours, les nanocristaux inorganiques (surtout métalliques) sont largement étudiés dans le but de développer de nouveaux procédés et/ou dispositifs en chimie, biologie ou physique. La compréhension de leurs propriétés spécifiques et l'exploration de leurs applications potentielles sont les deux grandes forces qui pilotent l'élaboration de ces nouveaux nanomatériaux. Il est donc important d'avoir accès à des méthodes qui permettent de fabriquer des particules à l'échelle nanométrique, et, avec un bon contrôle de la taille, de la forme et de la composition. En effet, c'est uniquement ainsi que l'on peut former des supercristaux en trois dimensions ou des assemblées en deux dimensions à longue distance et contrôler les propriétés physico-chimiques des nanocristaux.

Nous avons vu dans cet exposé l'utilisation des méthodes chimiques (colloïdale et métal-organique) pour produire des nanocristaux métalliques (Ag, Pt, Co, CoPt, ferrite...) ayant des propriétés physiques spécifiques (optique ou magnétique) en nous concentrant sur le contrôle de leur taille, forme et composition. Ces nanocristaux sont des briques élémentaires qui nous permettent d'élaborer, par auto-assemblage, de nouveaux matériaux nanostructurés présentant des propriétés optiques ou magnétiques spécifiques.

Ce séminaire a ainsi résumé quelques avancées dans ce domaine en insistant sur l'importance du contrôle de la synthèse des nanobriques qui constituent les méso-édifices.

RECHERCHE

L'équipe, intitulée « Matériaux hybrides et nanomatériaux », dirigée et animée par Clément Sanchez, est l'une des trois équipes du laboratoire de Chimie de la matière condensée de Paris (UMR UPMC-Collège de France-CNRS 7574, directeur Clément Sanchez). Les travaux de l'équipe se déroulent le long de quatre axes de recherches concertées (ARC) principaux qui sont la synthèse de nanomatériaux inorganiques, les nanomatériaux pour l'énergie, l'élaboration de matériaux hybrides à composante polymère et l'étude des couplages chimie-procédés, et dont les animateurs sont respectivement : C. Chanéac, C. Laberty, L. Rozes et D. Grosso. Nous décrivons ici quelques faits marquants de la période juin 2012-juin 2013 obtenus dans chacun des ARC – les collègues cités dans l'ARC étant ceux ayant participé aux travaux illustrés. La liste de toutes les publications est présentée à la fin de la partie recherche.

Nanomatériaux inorganiques

C. Chanéac, D. Portehault, S. Carenco, C. Sanchez

Nous allons illustrer notre activité dans cet ARC *via* nos approches moléculaires des nanomatériaux. Plus particulièrement, nous allons développer la synthèse et mise en forme d'oxydes nanométriques sous-stœchiométriques originaux. Les synthèses par réaction entre des précurseurs moléculaires sont souvent les plus adaptées pour la fabrication et la mise en forme à faible coût de matériaux à structure, nanostructure et porosité contrôlées. Ces approches sont essentiellement consacrées à des oxydes (métaux ou éléments du bloc p de la classification périodique), stables à l'air et souvent abondants naturellement, ainsi que des métaux ou chalcogénures, tandis que les composés déficients en oxygène sont moins fréquemment abordés. L'absence d'équivalent parmi les oxydes stœchiométriques pour ces systèmes en termes de propriétés (catalyse, supraconductivité, semi-conduction, dureté, conversion énergétique, etc.) indique que des avancées significatives doivent être réalisées pour leur fabrication. En particulier, l'obtention de nano-objets de ces familles de composés pourrait ouvrir la voie à de nouvelles propriétés et applications concernant la maîtrise de l'énergie, la transmission et le stockage de l'information. Les approches moléculaires, en raison de leur flexibilité, comptent parmi les voies les plus prometteuses, et permettent d'élaborer des procédés de mise en forme afin de façonner à loisir des matériaux à base de nouvelles compositions. De plus, la combinaison raisonnée d'objets de taille nanométriques et des techniques de mise en forme peut engendrer une variété inégalée de matériaux à structures hiérarchiques, c'est-à-dire présentant une organisation à plusieurs échelles.

C'est dans cette approche intégrant synthèse, mise en forme et étude de propriétés que s'inscrit le travail initié depuis quelques années dans l'équipe nanomatériaux hybrides et nanomatériaux du laboratoire CMCP, portant sur les oxydes sous-stœchiométriques nanostructurés. En particulier, les efforts du groupe se sont portés depuis deux ans sur les oxydes de titane. Contrairement aux phases stœchiométriques, les oxydes de titane non stœchiométriques, aussi nommés phases de Magnéli du titane, sont de bons conducteurs électroniques. Alors que les dioxydes nanostructurés correspondants sont bien connus à l'heure actuelle et sont déjà sur le marché pour une vaste gamme d'applications, les phases de Magnéli sont moins abordées, malgré l'intérêt déjà reconnu des phases « massives » correspondantes comme électrodes résistantes à la corrosion ou comme supports catalytiques. La raison de ce faible engouement apparent réside dans un constat simple : la synthèse de ces composés à l'échelle nanométriques est extrêmement difficile car elle requière des conditions dures de températures (1000-1400°C) et d'atmosphère (hydrogène), et seuls quelques groupes se sont attelés à surmonter ce défi.

Notre équipe fait partie de ces précurseurs et a développé une approche combinant la chimie sol-gel et la chimie des matériaux hybrides afin de proposer une voie de synthèse innovante. La technique est basée sur l'élaboration d'un gel hybride entre un alcoxyde de titane – espèce moléculaire – et un polymère organique – espèce macromoléculaire. Lors du chauffage sous atmosphère inerte, ce mélange passe par différentes étapes : une dispersion de nanoparticules de TiO_2 dans le polymère est d'abord formée, puis le polymère est dégradé en carbone et conduit à un composite contenant des nanoparticules TiO_2 dans une matrice carbonée, enfin le carbone réduit partiellement les nanoparticules de TiO_2 en phases de Magnéli TiO_{2n-1} .

L'ajustement des proportions entre les réactifs dans le mélange initial permet d'ajuster les propriétés rhéologiques du mélange, et donc d'envisager la mise en forme *via* différentes techniques. Ainsi, des gels monolithiques conduisent à une poudre, qui peut ensuite être compactée par frittage flash pour l'étude des propriétés concernant la conversion thermoélectrique de l'énergie. Une autre possibilité consiste à fabriquer des fibres par extrusion électro-assistée du mélange. La calcination conduit à la formation des nanoparticules de phases de Magnéli au sein des fibres initiales. Les propriétés électriques des fibres uniques peuvent alors être étudiées, apportant ainsi un système original pour l'étude de l'influence de la nanostructuration sur les propriétés de transport de micro-systèmes mono-dimensionnels.

Références : Portehault D., Maneeratana V., Candolfi C., Oeschler N., Veremchuk I., Grin Y., Sanchez C., Antonietti M., « Facile General Route Toward Tunable Magnéli Nanostructures and Their Use as Thermoelectric Metal Oxide/Carbon Nanocomposites », *ACS Nano*, 2011, 5, 9052-9061 ; Maneeratana V., Portehault D., Chaste J., Mailly D., Sanchez C., Antonietti M., en cours de soumission.

Nanomatériaux et énergie

C. Laberty, V. Maneeratana, D. Portehault, C. Sanchez

Cet axe de recherche s'organise autour de trois thèmes principaux, les matériaux hybrides pour le transport d'espèces chargées, les matériaux inorganiques pour la conversion et le stockage de l'énergie, et l'élaboration de composites hybrides contenant des organismes du vivant pour la conversion de l'énergie. C'est, plus particulièrement, les activités associées au second thème que nous illustrerons cette année.

Dans le contexte actuel de la mise en œuvre de ressource propre et durable pour produire de l'énergie, la photo-électrolyse de l'eau permettrait de produire de l'hydrogène avec des taux d'impuretés très inférieurs à ceux obtenus, par exemple, dans le cas de la décomposition de ressources fossiles. Ce taux d'impureté est très important puisque l'hydrogène produit sera, par la suite, utilisé dans des piles à combustible pour produire de l'électricité et de l'eau. Néanmoins, le dispositif électrochimique qui permet seulement à partir du soleil et de l'eau de produire de l' H_2 n'existe pas à notre connaissance. C'est pourquoi, depuis quelques années, de nombreux travaux de recherche dans la littérature sont orientés vers la conception d'un photo-électrolyseur. Ces travaux portent entre autre sur les matériaux qui sont capables d'absorber la lumière solaire, et de photo-oxyder ou photo-réduire l'eau, mais aussi sur des complexes moléculaires souvent de formulation proche de celle que nous trouvons dans les organismes vivants capables d'absorber la lumière et de photo-oxyder ou photo-réduire l'eau. La combinaison de ces différentes approches moléculaires et « matériaux » devrait permettre la conception de photo-électrodes efficaces capables d'absorber le rayonnement solaire et de réaliser les réactions de décomposition de l'eau. Dans ce contexte, le Collège de France, *via* les chaires des processus biologiques et de chimie des matériaux hybrides, présente tous les atouts pour proposer des solutions innovantes et pertinentes dans la conception de photo-électrodes pour la photo-électrolyse de l'eau.

Les travaux ont portés, tout d'abord sur les oxydes de fer. Nous avons choisi de travailler avec ces oxydes car ils sont peu coûteux, abondants et peu toxiques. Nos travaux ont débuté par la synthèse, la caractérisation de couches minces, méso-

structurées à base d'hématite, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (cf. [1]). Ces films sont synthétisés par le procédé sol-gel. Un sol contenant les sels inorganiques et des molécules tensioactives est préparé à température ambiante, puis déposé par la méthode de *dip-coating* sur des substrats transparents conducteurs. Les conditions de dépôts (température, taux d'humidité, vitesse de retrait) sont contrôlées afin d'obtenir des films homogènes sur toute la surface du substrat (6 cm^2). Les films déposés sont constitués de sels inorganiques répartis autour de micelles formées par le tensioactif. Ces films hybrides sont ensuite chauffés de façon à initier la cristallisation de l'oxyde et à éliminer le tensioactif, laissant place à un réseau poreux. Après calcination à $500\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 1 h sous air, les films cristallins sont constitués de particules de taille nanométrique, qui définissent un réseau de pores interconnectés. Ces films présentent tous les attributs pour être de bons matériaux d'électrodes : i) une surface spécifique élevée pour une densité de sites actifs importante ; ii) un réseau de pores connectés pour permettre une bonne pénétration de l'électrolyte ; iii) des particules de taille nanométrique et percolées pour faciliter le transport des charges. Dans le cas de l'application envisagée, l'épaisseur des films est un paramètre très important pour l'absorption de la lumière. Cette dernière est contrôlée par les conditions de dépôt, la physico-chimie du sol et le nombre de dépôts successifs.

Les films synthétisés sont testés comme photo-anodes à différents pH (13 et 8). Nous avons choisi de travailler avec des pH de 8 dans le but de caractériser l'électrode dans les conditions de fonctionnement du dispositif électrochimique final. Les films synthétisés à basse température ($500\text{ }^\circ\text{C}$), présentent une activité faible dans les deux conditions de pH étudiés. Seuls les films calcinés à haute température ($700\text{ }^\circ\text{C}$) conduisent à des photo-courants proches du mA/cm^2 . Ces valeurs sont comparables à celles obtenues dans la littérature pour des groupes de référence dans le domaine (Sivula et Graetzel, EPFL). Néanmoins, ce traitement à haute température entraîne le dopage, non contrôlé du film. En effet, des analyses de surface (XPS) et de volume des films (EDX) mettent en évidence la présence d'étain dans les films.

Dans le cas des films calcinés à basse température, les courbes de variation du courant en fonction de l'éclairement à un potentiel donné présentent une allure particulière qui traduit des phénomènes de recombinaison électron-trou. Ces phénomènes apparaissent d'autant plus dans ces films nano-structurés que les défauts de surface sont importants. Afin de limiter ce phénomène de recombinaison, la surface du film de fer est décorée par un catalyseur à base d'oxyde de cobalt. Ce catalyseur permet de stabiliser les trous dans un état énergétique plus favorable, facilitant la réaction d'oxydation de l'eau.

Ce catalyseur est synthétisé en collaboration avec la chaire de Chimie des processus biologiques. Il s'agit d'un oxyde de cobalt amorphe. L'addition d'oxyde de cobalt à la surface de la couche de fer méso-structurée conduit à une électrode photo-active. Les courants obtenus, dans ce cas, sont de $0,1\text{ mA}/\text{cm}^2$ à $\text{pH} = 13$ et $40\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ à $\text{pH} = 8$. Pour améliorer ces photo-courants, plusieurs approches sont actuellement menées : i) l'augmentation de la conductivité électrique de cette couche de fer par différents dopages (Nb, Ti, Si,...) ou ii) la limitation des phénomènes de photo-corrosion par le dépôt de films protecteurs (SiO_2 , Al_2O_3 ,...).

Parallèlement à cette étude, nous avons également travaillé sur la mise au point de films minces, nano-structurés, conducteurs et transparents à base d'oxyde d'indium et d'étain (ITO) (cf. [2]). L'objectif est de réaliser un support conducteur, nano-structuré, dans le but de développer des photo-électrodes hybrides. Ici, le film

sert de support à un complexe moléculaire greffé en surface capable d'absorber et de catalyser la réaction de réduction de l'eau.

Ces films sont synthétisés, comme précédemment, par le procédé sol-gel dans lequel des molécules tensioactives sont additionnées. En effet, ces films présentent des surfaces spécifiques élevées, ce qui devrait permettre de greffer une quantité importante de complexes. Après un traitement thermique sous atmosphère contrôlée (5 % H₂/N₂), les films sont cristallins, poreux et conducteurs. Un complexe de ruthénium est ensuite greffé à leur surface. Nous constatons que la densité de complexe greffé dépend de l'épaisseur du film, de sa nanostructure et de ses propriétés de conduction. Après optimisation de ces différents paramètres, une densité de greffage de $3,5 \times 10^{-9}$ mol.cm⁻² est obtenue. Cette valeur est largement supérieure (d'un facteur 100) à celle obtenue dans le cas de support commercial, plan d'ITO. Enfin, des études électrochimiques en présence d'accepteur d'électron en solution nous ont permis d'obtenir des photo-courants de l'ordre de 50 μA.cm⁻², validant l'approche menée. Les travaux actuels portent sur d'autres supports pour la conception de photo-cathodes efficaces. Il s'agit d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO). Contrairement aux oxydes d'ITO, ces oxydes présentent une conductivité électrique plus élevée et une stabilité plus importante dans une large gamme de pH.

Références : [1] W. Hamd, S. Cobo, J. Fize, G. Baldinozzi, W. Schwartz, M. Reymermier, A. Perreira, M. Fontecave, V. Artero, C. Laberty-Robert, C. Sanchez, « Mesoporous alpha-Fe₂O₃ thin films synthesized via the sol-gel process for light-driven water oxidation », *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14 (38), 2012, 13224-13232 ; [2] W. Hamd, M. Chavarot-Kerlidou, J. Fize, G. Muller, A. Leyris, M. Matheron, E. Courtin, M. Fontecave, C. Sanchez, V. Artero and C. Laberty-Robert, « Dye-sensitized nanostructured crystalline mesoporous tin-doped indium oxide films with tunable thickness for photoelectrochemical applications », *J. Mater. Chem. A*, 1, 2013, 8217-8225.

Matériaux hybrides à composantes polymères

L. Rozes, L. D'Arras, F. Pottier, C. Sassoie, F. Ribot, C. Sanchez

Depuis plusieurs années, nos études portent sur la construction sur mesure de matériaux hybrides à composante polymère à partir de nano-objets calibrés (nanoparticules ou oxo-clusters métalliques). Cette année, parmi les recherches associées à cet axe, nous avons sélectionné deux résultats principaux ; l'un concerne l'élaboration de polymères de coordination du Titane à propriétés optiques ajustables et le second décrit le début d'une étude concernant les matériaux hybrides autoréparables construits *via* une approche bio-inspirée.

Le premier MOF (*Metal organic framework*) titane-dicarboxylate nommé MIL-125 a été publié en 2009 en collaboration avec l'Institut Lavoisier. Ce matériau hybride peut être décrit comme étant constitué d'oxo-clusters de titane, liés les uns aux autres de façon périodique par des ligands organiques tels que l'acide téréphtalique et ses dérivés aminés. L'assemblage régulier des sous-unités organique-inorganique conduit à des matériaux de surfaces spécifiques élevées (> 1500 m².g⁻¹). Cette grande porosité associée aux propriétés intrinsèques du métal (en particulier la photosensibilité du titane) confère au matériau des propriétés uniques dans le domaine de l'adsorption ou de la catalyse.

En modifiant la nature chimique du connecteur organique, il est possible d'obtenir des phases iso-structurales ; c'est en effet le cas lors de l'utilisation de ligands téréphtalates qui portent des groupements amine —NH_2 . La présence de ces groupements au sein de la structure induit une baisse de la porosité mais permet de modifier les propriétés d'absorption du matériau, en termes de sélectivité et de capacité d'absorption, et permet d'avoir des sites privilégiés pour une étape de post-fonctionnalisation du MOF. Nous avons récemment, en collaboration avec l'équipe du Pr Fontecave, élaboré des hybrides iso-structuraux au MIL125 avec un taux d'amination variable. La distribution homogène des groupements —NH_2 au sein de la structure permet d'envisager un post-greffage contrôlé sans réduction drastique du volume poreux. D'autre part, ces matériaux à ligands mixtes présentent de faibles *gaps* optiques à partir de faibles taux d'amination (2,6 eV vs 3,6 eV pour l'homologue non aminé). De ce fait, ces matériaux tout en gardant une porosité accessible aux molécules invitées (les polluants, les réactifs,...), absorbent la lumière dans la partie visible du spectre électromagnétique, ce qui présente un intérêt certain pour des applications en photo-catalyse dans le visible tout en gardant une porosité accessible aux substrats. Cet effet bathochrome a été clairement mis en évidence par simulation numérique (collaboration C. Mellot et M. Fontecave) qui s'ajuste parfaitement aux données expérimentales. De plus, le calcul permet également de prédire un choix de ligands organiques pour cibler dans un second temps la synthèse de composés hybrides (multi)fonctionnels.

De nombreux matériaux de la nature cicatrisent, s'auto-réparent, se régèrent sur une échelle de temps allant de l'heure à plusieurs mois. Nous n'avons commencé à étudier le domaine des matériaux hybrides autoréparables que très récemment. En suivant une démarche bio-inspirée, nous avons analysé les concepts et expériences reportés dans la littérature concernant les bio-hybrides autoréparables tels que ceux constituant le byssus des moules. Le byssus est un bio-hybride avec des propriétés mécaniques extraordinaires. C'est un matériau à la fois très extensible, dur et bon absorbant des chocs. Les bio-polymères hybrides autoréparables possèdent des zones élastiques, des zones réticulantes et des zones sacrificielles dans lesquelles des liaisons chimiques plus faibles présentent une dynamique notable. Cette dynamique leur permet de se briser et de se reformer facilement. Riches de ces enseignements, nous avons mis en place un modèle simple bio-inspiré de matériaux hybrides autoréparables. Pour cela, nous avons élaboré des systèmes hybrides organiques-inorganiques dynamiques à base de polymères élastomères de type polyacrylates (zone élastique). Les chaînes macromoléculaires sont liées les unes aux autres (ou réticulées) par des entités de petite taille à caractère minéral : des clusters oxo-métalliques cationiques de l'étain (zones rigides). Le caractère élastomère de la composante organique de l'hybride conduit à une déformation élastique du matériau, c'est-à-dire une déformation réversible. L'interface entre les clusters et le polymère représente la zone sacrificielle. C'est la dynamique de cette interface, associée à la mobilité due aux propriétés élastomères du polyacrylate qui permet l'autoréparation en quelques jours de ces matériaux hybrides. Leur étude est en cours, des résultats plus complets seront présentés dans notre prochain rapport.

Références : C.H. Hendon, D. Tiana, M. Fontecave, C. Sanchez, L. D'arras, C. Sassoie, L. Rozes, C. Mellot-Draznieks, A. Walsh, « Engineering the optical response of the familiar MIL-125 metal organic framework through functionalized linkers », *Journal of the American Chemical Society*, 2013 [doi: 10.1021/

ja405350u] ; F. Pottier, A. Guinault, S. Delalande, C. Sanchez, F. Ribot, L. Rozes, « Legochemical Approach to New hybrid organic-inorganic Dynamers with Efficient Self-Healing Properties », *Chemical Communication*, soumis.

Interface chimie-procédé

D. Grosso, A. Caretero, G. Drisko, T. Fontecave, C. Boissière, C. Sanchez

Les activités de cet axe de recherche concernent l'élaboration de matériaux nano-structurés par combinaison de la chimie sol-gel avec des procédés de mise en forme par évaporation, ainsi que le développement de techniques de caractérisation, *in situ* en temps résolu, spécifiques aux films minces. Cette année, je tiens en particulier à présenter rapidement deux faits marquants : le premier concerne l'étude de la stabilité des vecteurs hybrides pour la galénique, le second est une première et concerne l'élaboration par chimie douce et traitement thermique contrôlé de films de quartz mésoporeux épitaxiés sur silicium.

En ce qui concerne la galénique, nous avons plus particulièrement abordé l'étude de la stabilité de vecteurs thérapeutiques poreux à base de silice. Les particules sub-micrométriques mésoporeuses à base de silice hybride sont des matériaux très intéressants pour le relargage de médicament. La porosité de ces systèmes permet d'accueillir des molécules thérapeutiques et de les relarguer avec une cinétique contrôlée par la méso-structure et la chimie de surface des pores. L'objectif est *in fine* de modifier la composition du vecteur afin de favoriser une dissolution contrôlée générant une toxicité minimale en milieu biologique. Cette année nous avons développé une méthodologie fiable d'étude de la stabilité hydrolytique des matériaux mésoporeux à base de silice utilisés pour le relargage de médicament. L'approche explorée s'est principalement focalisée sur l'utilisation de l'ellipsométrie qui permet de suivre en temps réel et en milieu liquide contrôlé la dynamique des échanges de matière dans un film de structure connue, et ainsi de mesurer la thermodynamique globale d'un matériau méso-structuré donné. Elle représente un progrès considérable par rapport à la technique *ex situ* utilisée précédemment car elle a permis de s'affranchir des rinçages et séchages de films poreux qui introduisent des artefacts importants dans les mesures de stabilité. Cette étude de fond a porté à la fois sur les dégradations de références mésoporeuses à base de silice ou d'hybrides et sur la dégradation et le relargage conjoints de matériaux chargés en médicament. Les résultats issus de cette nouvelle méthode analytique sont intrinsèquement intéressants : dépendance en température de la dégradation – moindre dans le cas des hybrides que pour la silice pure –, contrôle de la dégradation du vecteur chargé en médicament par le contrôle de l'interaction médicament-paroi. Afin de mieux comprendre les mécanismes présidant à la moindre susceptibilité thermique de la dégradation des matériaux hybrides, un travail de modélisation a été initié pour explorer la structuration de l'eau en surface d'une silice pure et d'une silice méthylée. Les résultats obtenus confirment qualitativement que les variations de comportements thermiques observés sont reliées en partie au nombre et à la dynamique du réseau de liaison hydrogène des molécules d'eau interfaciales. Nous avons ensuite montré que l'analyse des dégradations de vecteurs chargés en médicament est possible avec cette même technique. Dans un contexte plus général, la méthode ellipsométrique *in situ* peut également être utilisée pour caractériser la dynamique des échanges de matières de revêtements fins (couches anti-réfléctives, revêtements anticorrosion, etc.) soumis à un stress liquide.

L'effet piézoélectrique découvert par les frères Curie en 1880 est la propriété que possèdent les matériaux non centro-symétriques comme le quartz- α de se polariser électriquement sous l'action d'une contrainte mécanique et, réciproquement, de se déformer lorsqu'on leur applique un champ électrique. Cette propriété trouve un très grand nombre d'applications dans l'industrie et la vie quotidienne, depuis le commun allume-gaz jusqu'aux résonateurs piézoélectriques, capteurs de pression ou d'accélération, actionneurs piézoélectriques, micro-générateurs, transformateurs piézoélectriques, etc. Les applications à forte valeur ajoutée telles que les filtres de fréquence en électronique ou bien les balances acoustiques de très haute précision nécessitent la réalisation de films minces monocristallins de quartz- α de très haute pureté qui sont actuellement réalisés par un coûteux et délicat procédé de découpe et de polissage de monocristaux synthétiques, puis par leur intégration au sein de dispositifs électroniques dédiés.

Six ans d'efforts de recherche se sont concrétisés cette année par le développement d'une méthode de fabrication de couches minces de quartz- α mono-orientées et épitaxiées sur substrat de silicium par méthode sol-gel. En profitant de la grande souplesse de mise en forme des silices sol-gel, de notre connaissance des phénomènes de dévitrifications contrôlées, et d'un mécanisme complexe de sélection cinétique de phases cristallines en croissance, nous sommes parvenus à contraindre et à maîtriser la croissance de quartz- α sous forme de films denses épitaxiés, mais également sous forme de films texturés de réseaux périodiques macroporeux ou mésoporeux, piézoélectriques et épitaxiés également. Cette avancée dans le domaine des films minces, qui a été brevetée puis reportée le 17 mai 2013 dans la revue *Science*, peut être considérée comme un progrès majeur car elle permet d'intégrer directement et à bas coût le matériau piézoélectrique au sein du substrat de prédilection de la micro-électronique qu'est le silicium. La très grande souplesse de mise en forme des matériaux sol-gel permet en outre de localiser très précisément la taille, la forme et la texture poreuse de ces couches, leur conférant une intégration facilitée au sein des systèmes, et permettant de miniaturiser considérablement les composants piézoélectriques (passage de cristaux de quelques dizaines de microns difficiles à manipuler à quelques dizaines de nanomètres). Ces spécificités ouvrent des champs de recherches et d'applications très prometteurs. Les attentes les plus évidentes concernent à la fois le domaine des capteurs intelligents basés sur la modulation des ondes acoustiques, la microélectronique moderne (développements de dispositifs pour la micro-électromécanique), le stockage d'information *via* une nouvelle génération de matériaux multi-ferroïques, etc.

Références : T. Fontecave, C. Sanchez, T. Azais et C. Boissiere, « Chemical Modification As a Versatile Tool for Tuning Stability of Silica Based Mesoporous Carriers in Biologically Relevant Conditions », *Chemistry of Materials*, 24 (22), 4326 (2012) ; A. Carretero-Genevri, M. Gich, L. Picas, J. Gazquez, G.L. Drisko, C. Boissiere, D. Grosso, J. Rodriguez-Carvajal, C. Sanchez, « Soft Chemistry Based Routes to Epitaxial α -Quartz Thin Films with Tunable Textures », *Science*, 340 (6134), 827 (2013).

CONFÉRENCES ET SÉMINAIRES INVITÉS

6th *European Silicon Days*, Lyon (septembre 2012) : « Soft chemistry based routes to silica based nanostructured inorganic and hybrid materials ».

ISIS Symposium « From Nanochemistry to Functional Materials », Strasbourg, France, (octobre 2012) : « Molecular design of inorganic and hybrid nanomatériaux ».

International Conference: Colloids 2012, IFPEN, Reuil-Malmaison, France (octobre 2012) : « Nanostructured inorganic and hybrid materials : An integrative scientific domain where chemistry, physics, life sciences and engineering meet ».

International Hybrid Conference III, Sorrento, Italie, (mars 2013) : « From Nanostructured to Hierarchically Structured Functional Inorganic and Hybrid Solids ».

Frontiers of silica research 2013, Chalmers University, Gothenburg, Suède, (mars 2013) : « Molecular design and some properties of nanostructured porous silicates and hybrid silicates ».

Symposium on Hybrid Materials, American Chemical Society meeting, New Orleans, États-Unis (avril 2013) : « Integrative approaches to nanostructured and hierarchically structured materials ».

RICIS, 5th Iberian Meeting on Colloids and Interfaces, San Sebastian, Espagne (juin 2012) : « Molecular engineering of Inorganic and Hybrid Nanostructured Materials ».

Journée en l'honneur de Daniel Duprez, Poitiers, France (novembre 2012) : « Ingénierie moléculaire de nanomatériaux et de matériaux nanostructures ».

Konstanz University, Baden-Württemberg, Allemagne (juillet 2012) : « Bottom-up Approaches to Functional Nanostructured Inorganic and Hybrid Materials ».

CSIC Madrid, Madrid, Espagne (juillet 2012) : « Designed Construction of Functional Nanostructured Inorganic and Hybrid Materials ».

Shanghai Jia Tong University, Chine (octobre 2012) : « Bioinspired and biomimetic approaches to advanced inorganic and hybrid materials ».

Wuhan University of Technology, Chine (octobre 2012) : « Molecular Engineering of Inorganic and Hybrid Organic-Inorganic Materials ».

Wuhan University of Technology, Wuhan, Chine (octobre 2012) : « Bio-inspired hybrid materials : present and future ».

Wuhan University of Technology, Wuhan, Chine (octobre 2012) : « Soft chemistry based routes to nanostructured hybrid materials ».

Université de Paris VII, département de chimie, Paris, (juin 2012). « Quelques stratégies d'élaboration de Matériaux Inorganiques et Hybrides Nanostructurés ».

CHEMOCH, ENS, Lyon, (septembre 2012) : « Molecular Engineering of Nanostructured and Hierarchically Structured Functional Solids ».

ENSCP-Paristech, Paris (novembre 2012) : « Matériaux minéraux et hybrides bio-inspirés ».

« *Demain...vers une chimie choisie* » : *La chimie source de matériaux innovants*, ENS, Lyon (décembre 2012) : « Biomimetism, a source of inspiration for the design of advanced inorganic and hybrid materials ».

Journées de la section de chimie, Académie des sciences, Paris (décembre 2012) : « Des nanomatériaux aux matériaux à structures hiérarchiques ».

Conférences du CLAS Collège de France, Paris (mars 2013) : « La nature : une source d'inspiration pour la science des matériaux ».

Journée en l'honneur de Marc Drillon, Strasbourg (juin 2013) : « Vers une chimie intégrative bio-inspirée ».

Séminaire CInaM, Marseille (juin 2013) : « Vers une chimie intégrative bio-inspirée : des matériaux nanostructurés aux structures hiérarchiques ».

Séminaire IPCMS, Strasbourg (juin 2013) : « Integrative Chemistry : from Nanostructured to Hierarchically Structured Functional Solids ».

PUBLICATIONS

Probing properties, stability and performances of hierarchical mesoporous materials with nanoscale interfaces, G. Baldinozzi, G. Muller, C. Laberty-Robert, D. Gosset, D. Simeone and C. Sanchez, *Journal of Physical Chemistry C*, 116, 7658 (2012).

Nickel phosphide nanocatalysts for the chemoselective hydrogenation of alkynes, S. Carencio, A. Leyva-Perez, P. Concepcion, C. Boissiere, N. Mezailles, C. Sanchez and A. Corma, *Nano Today*, 7, 21 (2012).

Improving the Li-Electrochemical Properties of Monodisperse Ni₂P Nanoparticles by Self-Generated Carbon Coating, S. Carencio, C. Surcin, M. Morcrette, D. Larcher, N. Mezailles, C. Boissiere and C. Sanchez, *Chemistry of Materials*, 24, 688 (2012).

Influence of structure and organic-inorganic phase interactions on coating mechanical properties in the ternary Goethite : Poly(HEMA) : Silica System, N. Chemin, L. Rozes, C. Chanéac, S. Cassaignon, E.L. Bourhis, J.P. Jolivet, E. Barthel and C. Sanchez, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2675 (2012).

Sol-gel process to prepare Ytria-Stabilized Zirconia powders and thin films. Application to SOFCs, E. Courtin, P. Boy, C. Rouhet, L. Bianchi, E. Bruneton, N. Poirot, C. Laberty-Robert and C. Sanchez, *Journal of Material Chemistry*, soumis (2012).

One-Pot Aerosol Route to MoO₃-SiO₂-Al₂O₃ Catalysts with Ordered Super Microporosity and High Olefin Metathesis Activity, D.P. Debecker, M. Stoyanova, F. Colbeau-Justin, U. Rodemerck, C. Boissière, E.M. Gaigneaux and C. Sanchez, *Angewandte Chemie International Edition*, 51, 2129 (2012).

Nanoporous Piezo and Ferro Electric Thin Films, P. Ferreira, R. Hou, A. Wu, M. Willinger, P. Vilarinho, J. Mosa, C. Laberty-Robert, C. Boissiere, D. Grosso and C. Sanchez, *Langmuir*, 28 (5), 2944 (2012) [doi : 10.1021/la204168w].

Sol-Gel Route to Zirconia-Pt-Nanoelectrode Arrays 8 nm in Radius : Their Geometrical Impact in Mass Transport, O. Fontaine, C. Laberty-Robert and C. Sanchez, *Langmuir*, 28, 3650 (2012).

Nanocrystalline N-doped ceria porous thin films as efficient visible-active photocatalysts, A.B. Jorge, Y. Sakatani, C. Boissiere, C. Laberty-Robert, G. Sauthier, J. Fraxedas, C. Sanchez and A. Fuetes, *Journal of Materials Chemistry*, 22, 3220 (2012).

Understanding crystallization processes of NiO/Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-δ} sol-gel processed thin films for the design of efficient electrodes: an in situ thermal ellipsometry analysis, G. Muller, C. Boissiere, D. Grosso, A. Ringuède, C. Laberty-Robert and C. Sanchez, *Journal of Materials Chemistry*, 22, 9368 (2012).

Luminescence properties of pHEMA-TiO₂ gels based hybrids materials, L. Museum, P. Gorbovyj, M. Traore, A. Kanaev, L. Rozes and C. Sanchez, *Journal of Luminescence*, 132, 1192 (2012).

Mesoporous α-Fe₂O₃ thin films synthesized via the sol-gel process for light-driven water oxidation, W. Hamd, S. Cobo, J. Fize, G. Baldinozzi, W. Schwartz, M. Reymermier, A. Pereira, M. Fontecave, V. Artero, C. Laberty-Robert and C. Sanchez, *Physical chemistry and chemical physic*, 14, 13224 (2012).

Nanostructured ceria based thin films (≤ 1 μm) as cathode/electrolyte Interfaces, J. Hierso, P. Poy, K. Valle, J. Vulliet, F. Blein, C. Laberty-Robert and C. Sanchez, *Journal of Solid State Chemistry*, 197, 113 (2012).

Nano Design of Alumina Supported Monometallic Catalysts : A Promising Way to Improve the Selective Hydrogenation of Poly-Unsaturated Hydrocarbons, C. Thomazeau, T. Cseri, L. Bisson, J. Aguilhon, D. Pham Minh, C. Boissière, O. Durupthy and C. Sanchez, *Topics in catalysis*, 55, 690 (2012).

Revisiting the Molecular Roots of a Ubiquitously Successful Synthesis : Nickel(0) Nanoparticles by Reduction of [Ni(acetylacetonate)₂], S. Carencio, S. Labouille, S. Bouchonnet,

C. Boissière, X.-F. Le Goff, C. Sanchez and N. Mezaillles, *Chemistry – A European Journal*, 18, 14165 (2012).

Electron Microscopy Study of Porous and Co Functionalized BaTiO₃ Thin Films, P. Ferreira, A. Castro, P.M. Vilarinho, M.G. Willinger, J. Mosa, C. Laberty, C. Sanchez, *Microscopy and Microanalysis*, 18, 115 (2012).

Optimized Sol-Gel Routes to Synthesize Ytria-Stabilized Zirconia Thin Films as Solid Electrolytes for Solid Oxide Fuel Cells, E. Courtin, P. Boy, C. Rouhet, L. Bianchi, E. Bruneton, N. Poirot, C. Laberty-Robert, C. Sanchez, *Chemistry of Materials*, 24 (23) (2012).

Chemical Modification As a Versatile Tool for Tuning Stability of Silica Based Mesoporous Carriers in Biologically Relevant Conditions, T. Fontecave, C. Sanchez, T. Azais, and C. Boissiere, *Chemistry of Materials*, 24 (22), 4326 (2012).

Tunable Multifunctional Mesoporous Silica Microdots Arrays by Combination of Inkjet Printing, EISA, and Click Chemistry, O. De Los Cobos, B. Fousseret, M. Lejeune, F. Rossignol, M. Dutreilh-Colas, C. Carrion, C. Boissiere, F. Ribot, C. Sanchez, X. Cattoen, M.W.C. Man, and J.O. Durand, *Chemistry of Materials*, 24 (22), 4337 (2012).

Metal-Dependent Interplay between Crystallization and Phosphorus Diffusion during the Synthesis of Metal Phosphide Nanoparticles, S. Carenco, Y. Hu, I. Florea, O. Ersen, C. Boissiere, N. Mezaillles, and C. Sanchez, *Chemistry of Materials*, 24 (21), 4134 (2012).

Green Microwave Synthesis of MIL 100(Al, Cr, Fe) Nanoparticles for Thin-Film Elaboration, A.G. Marquez, A. Demessence, A.E. Platero-Prats, D. Heurtaux, P. Horcajada, C. Serre, J.S. Chang, G. Ferey, V.A. de la Pena-O'Shea, C. Boissiere, D. Grosso, and C. Sanchez, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 32, 5165 (2012).

Macrocellular Pd@ionic liquid@organo-Si(HIPE) heterogeneous catalysts and their use for Heck coupling reactions, N. Brun, P. Hesemann, G. Laurent, C. Sanchez, M. Birot, H. Deleuze and R. Backov, *New Journal of Chemistry*, 37, 157 (2013).

Luminescence properties of ZrO₂ mesoporous thin films doped with Eu³⁺ and Ag_n, M. Leroy, T. Cardinal, V. Jubera, C. Aymonier, M. Treguer-Delapierre, C. Boissiere, D. Grosso, C. Sanchez, B. Viana, and F. Pelle, *Microporous and Mesoporous Materials*, 170, 123 (2013).

Green scalable aerosol synthesis of porous metal-organic frameworks, A.G. Marquez, P. Horcajada, D. Grosso, G. Ferey, C. Serre, C. Sanchez, and C. Boissiere, *Chemical Communications*, 49 (37), 3848 (2013).

Towards nanoscaled gold phosphides: surface passivation and growth of composite nanostructures, S. Carenco, I. Florea, O. Ersen, C. Boissiere, N. Mezaillles, and C. Sanchez, *New Journal of Chemistry*, 37 (4), 1231 (2013).

Soft Chemistry Based Routes to Epitaxial α -Quartz Thin Films with Tunable Textures, A. Carretero-Genevri, M. Gich, L. Picas, J. Gazquez, G.L. Drisko, C. Boissiere, D. Grosso, J. Rodriguez-Carvajal, C. Sanchez, *Science*, 340 (6134), 827 (2013).

Better Fuel Cell Cathode/Electrolyte Interfaces Through the Design of Nanostructured Ceria Based Buffers, J. Hierso, P. Boy, K. Vallé, J. Vulliet, F. Blein, C. Laberty-Robert and C. Sanchez, *Journal of Solid State Chemistry*, 197, 113 (2013).

Pt-Nanoelectrode Array Synthesized Through the Sol-Gel Process : Evaluation of Their Sensing Capability, J. Mosa, A. Carretero-Genevri, D. Grosso, C. Laberty -Robert, C. Sanchez, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 17, 1099 (2013).

Fractal Inorganic-Organic Interfaces in Hybrid Membranes for efficient Proton Transport, V. Maneerathana, J. Bass, T. Azais, A. Patissier, K. Valle, M. Maréchal, G. Gébel, C. Laberty-Robert and C. Sanchez, *Advanced Functional Materials*, 23, 2872-2880 (2013).

Legochemical Approach to New hybrid organic-inorganic Dynamers with Efficient Self-Healing Properties, F. Potier, A. Guinault, S. Delalande, C. Sanchez, F. Ribot, L. Rozes, soumis.

Engineering the optical response of the familiar MIL 125 metal organic framework through functionalized linkers, C.H. Hendon, D. Tiana, M. Fontecave, C. Sanchez, L. D'arras, C. Sassoie, L. Rozes, C. Mellot-Draznieks, A. Walsh, *Journal of the American Chemical Society*, 2013 [doi : 10.1021/ja405350u].

Publications vers un public élargi

Metal phosphides : a revival at the nanoscale, S. Carencio, C. Boissiere, N. Mezaillies et C. Sanchez, *Actualité chimique*, 362, 22 (2012).

« Chimie des matériaux hybrides », C. Sanchez, *Cours et travaux du Collège de France : Résumés 2011-2012*, Collège de France, 2013.

BREVETS

Procédé de préparation d'un matériau sphérique à porosité hiérarchisée comprenant des particules métalliques piégées dans une matrice méso-structurée, A. Chaumonnot, F. Colbeau-Justin, C. Boissiere, A. Bonduelle et C. Sanchez, Institut Français du Pétrole – IFP, Université Pierre et Marie Curie – UPMC, FR2969514 ; WO/2012/085358 (2012).

Matériau sphérique comprenant des nanoparticules métalliques piégées dans une matrice oxyde méso-structurée et son utilisation comme catalyseurs dans les procédés du raffinage, A. Chaumonnot, F. Colbeau-Justin, C. Boissiere, A. Bonduelle et C. Sanchez, Institut français du pétrole – IFP, Université Pierre et Marie Curie – UPMC, Centre national de la recherche scientifique – CNRS, FR2969511 ; WO/2012/085354 (2012).

Procédé de préparation d'un matériau sphérique à porosité hiérarchisée comprenant des nanoparticules métalliques piégées dans une matrice à base de silicium, A. Chaumonnot, F. Colbeau-Justin, C. Boissiere, A. Bonduelle et C. Sanchez, Institut français du pétrole – IFP, Université Pierre et Marie Curie – UPMC, Centre national de la recherche scientifique – CNRS, FR2969513 ; WO/2012/085356 (2012).

Matériau sphérique à base d'hétéropolyanions piégés dans une matrice oxyde méso-structurée et son utilisation comme catalyseurs dans les procédés du raffinage, A. Chaumonnot, F. Colbeau-Justin, C. Boissiere, C. Sanchez, A. Daudin, A. Bonduelle, B. Guichard, K. Marchand, E. Devers and D. Uzio, Institut français du pétrole – IFP, Université Pierre et Marie Curie – UPMC, Centre national de la recherche scientifique – CNRS, FR2969509 ; WO/2012/085355 (2012).

THÈSES

Frédéric Colbeau-Justin : *Design de nouveaux catalyseurs par incorporation d'hétéropolyanions dans une matrice méso-structurée*, soutenue en septembre 2012.