

# ANNUAIRE du **COLLÈGE DE FRANCE** 2016 - 2017

Résumé des cours et travaux

117<sup>e</sup>  
année



COLLÈGE  
DE FRANCE  
— 1530 —

# CHIMIE DES MATÉRIAUX HYBRIDES

Clément SANCHEZ

Membre de l'Institut (Académie des sciences),  
professeur au Collège de France

---

Mots-clés : chimie, biologie, médecine, matériaux, carbone

---

La série de cours « Carbones et matériaux carbonés : du design aux applications » est disponible, en audio et/ou en vidéo, sur le site internet du Collège de France (<https://www.college-de-france.fr/site/clement-sanchez/course-2016-2017.htm>) ainsi que le colloque qui lui est associé (<https://www.college-de-france.fr/site/clement-sanchez/symposium-2016-2017.htm>).

## ENSEIGNEMENT

COURS – CARBONES ET MATÉRIAUX CARBONÉS : DU DESIGN AUX APPLICATIONS

### **Cours 1 – Histoire « du carbone aux carbonés »**

Au cours de cette leçon d'introduction, nous avons tout d'abord analysé et décrit dans un contexte très général l'histoire de l'élément carbone et des matériaux carbonés. L'élément carbone découvert par Antoine Lavoisier en 1772 est principalement produit par nucléosynthèse dans les étoiles géantes rouges par fusion de trois noyaux d'hélium. Il est le quatrième élément le plus abondant dans l'Univers après l'hydrogène, l'hélium et l'oxygène. Sur Terre, il est principalement (à hauteur de 99,95 %) piégé sous la forme de minéraux tels que la craie, le carbonate de calcium. Sa structure électronique et son électronégativité lui ouvrent de nombreuses possibilités d'hybridation et d'association avec d'autres éléments, ce qui est source d'une très grande richesse structurale que l'on retrouve dans les nombreuses molécules et architectures organiques ainsi que d'une grande variété de matériaux carbonés (les carbonés). De ce fait, le carbone est l'élément essentiel à la construction des structures de la vie ; le corps humain, par exemple, en contient 18 %. Nous avons ensuite établi les liens entre l'élément carbone et les carbonés en suivant deux voies

principales : l'une littéraire et l'autre géologique. La première voie nous a permis de redécouvrir le livre de Primo Levi, *Le Système périodique*<sup>1</sup>, dans lequel, sous la plume de l'auteur, docteur en chimie, l'élément carbone parcourt un voyage à la fois chimique et littéraire, depuis la craie jusqu'à la matière biologique constituant le cerveau. Celui-ci déclenche l'acte d'écrire avec un crayon à papier dont la mine est constituée d'un composite à base de carbone graphite. Nous avons ensuite décrit la formation des matériaux carbonés naturels (tourbe, lignite, houille, anthracite, etc.) qui débuta au Carbonifère en suivant des phénomènes de diagenèse, puis des processus de métamorphisme. Les conditions géologiques extrêmes (hautes pressions et hautes températures) entraînent la cristallisation de ces matériaux carbonés principalement sous les formes cristallines de structure diamant ou graphite. Nous avons ensuite décrit l'histoire des matériaux carbonés dans l'humanité, en partant du geste de l'artiste préhistorique qui utilisait la couleur noire du carbone pour la réalisation de fresques et de dessins jusqu'à l'avènement récent des nanotechnologies, utilisant alors de nouveaux matériaux carbonés tels que les nanodiamants, les fullérènes, les nanotubes de carbone et les graphènes. Ce long voyage à travers le temps nous a permis de retracer le rôle majeur des divers charbons et carbonés qui ont été utilisés depuis 3750 av. J.-C. jusqu'à nos jours comme filtres, adsorbants, source d'énergie (machine à vapeur, chauffage industriel et domestique, gaz d'éclairage, centrales de production d'électricité, etc.) ou en tant que composés impliqués dans la synthèse des matériaux métalliques issus des industries lourdes (sidérurgie, métallurgie de l'aluminium, etc.). La science du carbone n'a quant à elle débuté réellement qu'au XVIII<sup>e</sup> siècle et s'est développée au cours des deux siècles suivants. Elle s'est construite à la fois grâce à des projets d'applications (filtres, décolorants, conducteurs de courant pour lampe à incandescence, coke dans les hauts-fourneaux, fontes et aciers, etc.) et fondamentaux (théorie de l'adsorption, analyse structurale, diagrammes de phase métal-carbone, découverte des nouveaux carbonés et étude de leurs propriétés physiques, etc.). Le carbone a réellement été le vecteur des révolutions industrielles qui ont eu lieu vers la fin de notre deuxième millénaire. Ces vingt dernières années ont été une période passionnante pour le domaine des matériaux carbonés ; leurs découvertes ou redécouvertes ont attiré l'attention et l'imagination de nombreux chercheurs dans le monde entier. D'énormes efforts de recherche et de développement ont été consacrés aux études de ces nouveaux allotropes du carbone (nanodiamants, fullérènes, nanotubes de carbone, graphènes, etc.). Les résultats obtenus ont considérablement étendu notre compréhension de la science fondamentale à l'échelle nanométrique et créé des opportunités pour les technologies futures. En effet, ces nouveaux nanomatériaux carbonés – avec des structures tri-, bi-, mono- ou zéro dimensionnelles issus des laboratoires de recherche – ne semblent pas être en reste par rapport à leurs prédécesseurs, leurs propriétés (électroniques, mécaniques, densité, etc.) exceptionnelles soulevant un grand nombre de questions fondamentales et ouvrant déjà la voie à de nombreuses possibilités d'applications dans les domaines de l'énergie, de l'environnement, des sciences et technologies de l'information et de la communication, et de la santé.

---

1. Primo Levi, *Le Système périodique* [1975], Paris, Albin Michel, 1987.

## Cours 2 – Carbones diamants : du macro au nano

Le carbone de structure diamant est un matériau présentant des propriétés exceptionnelles. Partant de l'échelle macroscopique et allant jusqu'à l'échelle nanoscopique, nous avons présenté les différents diamants synthétiques, leurs modes de synthèse et leurs propriétés. Les diamants naturels sont formés dans le craton sous des pressions et températures élevées ( $P = 43\,000$  atmosphères,  $T = 1\,000\text{-}1\,500$  °C) et datent, pour la plupart, de l'âge archéen ( $-2,5$  milliards d'années). La grande majorité des diamants ont cristallisé entre 150 et 250 km de profondeur et ce sont les éruptions volcaniques kimberlitiques qui les ont amenés vers la surface terrestre. C'est une pierre précieuse en carbone exploitée depuis 6 000 ans en Inde puis au Brésil et en Afrique. Au cours du XX<sup>e</sup> siècle, le développement et l'usage des diamants à l'échelle industrielle ont été rendus possibles *via* l'obtention de diamants synthétiques obtenus par des procédés à hautes pressions et hautes températures. Ces diamants, obtenus par synthèse à l'échelle macroscopique (tailles micrométrique ou millimétrique) ont des propriétés mécaniques, thermiques, acoustiques et optiques exceptionnelles, en particulier leur très grande dureté et leur très faible coefficient de frottement, qui permettent leur utilisation dans les forets de perçage dans l'industrie pétrolière du gaz, les outils de coupe, de broyage, de polissage, dans les microsystèmes électromécaniques ainsi que dans les scalpels chirurgicaux pour la chirurgie ophtalmique et neurologique. Sa bonne conductivité thermique permet au diamant synthétique d'apporter une contribution précieuse dans tous les types d'applications électroniques et électriques où l'accumulation de chaleur peut détruire des circuits délicats ou altérer gravement les performances. Ses propriétés acoustiques font du diamant un élément essentiel dans les haut-parleurs à haute performance. Ce matériau possède la bande spectrale la plus large : elle va de l'ultraviolet à l'infrarouge lointain et des micro-ondes aux ondes millimétriques. De ce fait, il est souvent employé pour la production de fenêtres optiques et d'optique laser. Le diamant est aussi utilisé pour le traitement électrochimique industriel et domestique de l'eau. En particulier les anodes en diamant synthétique permettent d'obtenir de l'ozone sur une échelle adaptée aux habitations.

Pouvoir générer des diamants de taille nanométrique ouvre des perspectives nouvelles et intéressantes. Les particules nanométriques de diamant ont été produites pour la première fois par détonation en URSS dans les années 1960, mais elles sont restées essentiellement inconnues du reste du monde jusqu'à la fin des années 1980. À partir de la fin des années 1990, un certain nombre de percées importantes ont conduit à un intérêt accru pour ces nanoparticules, qui sont maintenant connues sous le nom de nanodiamants. De nombreuses voies de synthèse de nanodiamants sont aujourd'hui accessibles. Les plus utilisées sont la technique par explosion, par ablation laser, par broyage de poudres de diamant micrométriques fabriquées par synthèse haute pression et haute température statique dans des presses hydrauliques, le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma, la synthèse en autoclave à partir de fluides supercritiques, la chloration des carbures, l'irradiation ionique du graphite, l'irradiation électronique des oignons de carbone et la cavitation ultrasonique. *Via* certains de ces procédés, des suspensions colloïdales de particules de diamant individuelles – avec des diamètres de 4-5 nm – sont devenues disponibles, ce qui permet une mise en forme aisée de ces nanomatériaux. De nouvelles techniques de purification respectueuses de l'environnement ont été développées. Elles permettent de produire à faible coût de grands volumes de poudres de

nanodiamants de haute pureté avec une chimie de surface contrôlée. Enfin, le nanodiamant s'est avéré moins toxique que d'autres nanoparticules de carbone et présente des propriétés de photoluminescence uniques associées à des défauts cristallographiques dans le réseau cristallographique de structure diamant. Par conséquent, les nanodiamants sont actuellement considérés pour des applications dans les domaines de la médecine.

Les nanodiamants ont d'excellentes propriétés mécaniques et optiques, des surfaces élevées et facilement fonctionnalisables. Nous avons passé en revue la synthèse, la structure, les propriétés, la chimie de surface et les transformations de phase des nanodiamants. En particulier, nous avons discuté du contrôle rationnel des propriétés mécaniques, chimiques, électroniques et optiques des nanodiamants à travers le dopage dans la masse ou en surface, ou l'introduction de groupes fonctionnels. Ces nanodiamants ont un large éventail d'applications potentielles dans la tribologie (polissage ultime), le traitement quantique de l'information, la catalyse hétérogène, l'électrocatalyse, les capteurs magnétiques, la délivrance de principes actifs, la bio-imagerie ainsi que dans la séparation et purification de protéines. En particulier, des progrès récents dans l'administration de médicaments à base de nanodiamants dans les secteurs orthopédique, dentaire et ophtalmique soulignent leur applicabilité thérapeutique. Sous la forme de nanocomposites avec des polymères, ces matériaux offrent également des perspectives intéressantes en ingénierie tissulaire. Cette vaste gamme d'applications potentielles pour les nanodiamants continue à stimuler la recherche dans ce domaine. Une meilleure compréhension de leur structure et de leur chimie de surface doit conduire à un meilleur contrôle de leurs propriétés, et contribuera également à augmenter les volumes de fabrication, éventuellement à des niveaux qui surpasseront ceux des fullerènes et autres nanomatériaux carbonés.

### Cours 3 – Fullerènes et composés dérivés

Au cours de cette troisième leçon, nous avons analysé l'histoire des fullerènes, puis décrit et discuté leurs propriétés chimiques, les structures obtenues à l'état moléculaire ou à l'état solide et leurs propriétés physiques. Certaines superbes ultrastructures à base de fullerènes obtenues par des procédés contrôlés de précipitation-agrégation ont également été présentées.

Les fullerènes sont des oligomères carbonés dans lesquels les carbones sont hybridés  $sp^2$  comme ceux formant les plans graphitiques et qui forment un polyèdre convexe de forme globalement sphérique ou ovoïdale. Des études spectroscopiques ont montré que les nuages de gaz des étoiles géantes rouges contiennent des molécules carbonées, des oligomères, analogues à des chaînes de formule  $C_n$ . Afin d'identifier ces molécules  $C_n$ , il fallait trouver des conditions en laboratoire simulant la formation de ces oligomères. En 1985, Harold W Kroto, Robert F. Curl et Richard Smalley font, au cours de simulations en laboratoire dans les conditions physiques nécessaires à la formation des étoiles géantes rouges, une découverte étonnante : la vaporisation d'une cible en graphite par un laser dans une enceinte remplie d'hélium conduit à la formation d'oligomères carbonés mis en évidence par spectrométrie de masse. La présence de molécules carbonées de masse moléculaire 720 est observée mais en quantité trop faible pour permettre une caractérisation complète et correcte. Sur la base de cette donnée et de la masse atomique du carbone (12), la formule  $C_{60}$  est proposée ( $12 \times 60 = 720$ ). En utilisant cette simple donnée et en s'inspirant de la

structure de la biosphère (ancien pavillon américain) construite par l'architecte Buckminster Fuller pour l'exposition de Montréal en 1967, Harry Kroto propose une structure sphérique pour la molécule de  $C_{60}$  baptisée fullerène  $C_{60}$ . La structure proposée correspond à un polyèdre (Icosaèdre tronqué). Chaque fullerène forme une classe unique de molécules sphériques contenant un système d'électrons  $\pi$  conjugué. Il est composé d'un réseau fermé d'hexagones et de pentagones fusionnés. Ce principe de construction est une conséquence du théorème d'Euler qui indique que, pour la fermeture de chaque réseau sphérique par  $n$  hexagones, douze pentagones sont nécessaires, à l'exception de  $n = 1$ . La présence des pentagones permet l'introduction de la courbure et nécessite que les atomes de carbone soient pyramidés, ce qui va entraîner, pour ces composées sphéroïdaux, des réactivités différentes par rapport à celle des molécules aromatiques conventionnelles. Plus simplement, la structure du  $C_{60}$  est semblable à celle d'un ballon de football composé de vingt panneaux hexagonaux et de douze panneaux pentagonaux. Les travaux et procédés développés par Wolfgang Krätschmer et Donald Huffman ont permis de caractériser plus finement et donc d'établir sans ambiguïté la structure de ces nouveaux allotropes du carbone. En effet, la production de grandes quantités de suies contenant des fullerènes par un procédé sous hélium utilisant la création d'un arc électrique entre deux électrodes en graphite permet la production de quantités suffisantes de fullerènes et donc leur purification et caractérisation par spectrométrie de masse, résonance magnétique nucléaire et diffraction des rayons X. La structure du  $C_{60}$  est non seulement confirmée, mais peu à peu la famille des fullerènes s'agrandit d'une poignée de nouveaux composés polyédriques ( $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{78}$ ,  $C_{86}$ ,  $C_{90}$ ,  $C_{100}$ ...  $C_{540}$ ). La découverte des fullerènes a ouvert une nouvelle ère en chimie car elle a bouleversé l'hypothèse traditionnelle selon laquelle la chimie organique polyaromatique doit se faire essentiellement sur des molécules planes. La fonctionnalisation de ces nouvelles molécules est une étape absolument nécessaire afin de les intégrer dans des dispositifs sous la forme de matériaux fonctionnels. Cette demande a permis de générer une chimie organique très riche que nous avons décrite à travers de nombreux exemples.

Les fullerènes peuvent être fonctionnalisés par des réactions de couplage, des cyclo-additions, des réactions de Prato ou de Wudl et d'autres modifications chimiques effectuées essentiellement sur les doubles liaisons carbone-carbone situées entre les hexagones. Les nombreuses recherches effectuées depuis une trentaine d'années ont donné naissance à une large palette de structures originales dans lesquelles le fullerène est fonctionnalisé à l'extérieur de la sphère (exohédrique) ou à l'intérieur pour former des composés endohédriques. Plus récemment, des hétérofullerènes tels que  $C_{59}B$ ,  $C_{58}BN$ ,  $C_{60}H_{36}$ ,  $C_{60}F_n$  ou des analogues du bore tels que  $B_{40}$  ont pu être obtenus.

Le couplage entre des fullerènes fonctionnalisés, des complexes de coordination et des interactions supramoléculaires permet de construire non seulement des structures très originales, mais aussi des machines moléculaires dans lesquelles le piégeage dans ou le relargage depuis des cages chimiques supramoléculaires du ballon de  $C_{60}$ , peuvent être activés par des sollicitations physiques (température, lumière, etc.) ou chimiques (variations de pH, d'état d'oxydation d'un complexe, nature du solvant, etc.). Après l'étude de ces aspects moléculaires, dans une seconde partie de la leçon, nous nous sommes intéressés aux fullérites qui sont des structures cristallines composées de briques fullerènes. L'état solide ouvre d'autres perspectives très intéressantes. En effet, il est possible de combler les vides interstitiels de ces

structures solides avec des petites molécules ou avec différents métaux alcalins (Li, K, Na, etc.), alcalino-terreux (Be, Ba), ou des lanthanides, ce qui modifie notablement les niveaux d'énergie et donc les propriétés électroniques des matériaux obtenus. En particulier des matériaux supraconducteurs ayant des températures critiques entre 18K et 40K ont pu être ainsi obtenus. En raison de sa taille, de sa forme et de ses propriétés physicochimiques, le fullerène  $C_{60}$  constitue une brique de construction utile et versatile pour former diverses nanostructures fonctionnelles ordonnées. La dernière partie de ce cours a été consacrée à l'étude des processus d'assemblages interparticulaires et d'agrégation à base de fullerènes fonctionnalisés ou hybridés. Cette recherche établie sur des précipitations interfaciales liquide-liquide contrôlées permet de développer une véritable physico-chimie des formes. En raison de la faible solubilité du  $C_{60}$  dans de nombreux solvants, la formation des cristaux est couplée à un phénomène de sursaturation. C'est la différence entre les solubilités du  $C_{60}$  fonctionnalisé dans un anti-solvant et dans un meilleur solvant qui est la force motrice du processus d'auto-assemblage puis de la cristallisation. Ces solubilités sont bien entendu modulables, soit par fonctionnalisation ou par la présence d'additifs, soit en ajustant les paramètres du procédé (volumes respectifs du solvant et du non-solvant, température de vieillissement, dimensionnalité du solvant, etc.). Un véritable zoo d'ultrastructures originales en forme de fleurs, de roses des sables, de tubules, d'oursins, de nids d'abeilles peut être ainsi créé sur mesure.

Dans la toute dernière partie de cette leçon, nous avons illustré les travaux plus appliqués concernant les matériaux à base de fullerène. À ce jour, les fullerènes trouvent des applications dans divers domaines tels que la préparation de nouveaux matériaux pour les dispositifs de l'électronique moléculaire et les capteurs, les dispositifs pour la spintronique et le photovoltaïque, les matériaux mésomorphes cristallins liquides ainsi que des matériaux pour des applications médicales telles que la délivrance de médicaments, l'imagerie, la thérapie photodynamique et la radiothérapie. Leur capacité d'accepteurs et la forte mobilité de leurs porteurs de charge ont conduit à l'utilisation des fullerènes dans les dispositifs de l'électronique organique tels que les transistors à effet de champ et les cellules solaires. En effet, un grand nombre des travaux dans lesquels des fullerènes fonctionnalisés par greffage de transporteurs de trous, ou de transporteurs d'électrons, sont incorporés dans des dispositifs concernent le photovoltaïque organique. En associant un oligomère semi-conducteur accepteur d'électrons (polythiophène, PEDOT) à des fullerènes donneurs d'électrons, des jonctions « p-n » à l'échelle moléculaire ont pu être réalisées. Malgré les très gros progrès effectués (les rendements des cellules solaires organiques atteignent les 10 %), la découverte de nouveaux matériaux tels que les graphènes et les pérovskites hybrides organiques-inorganiques a fortement diminué les chances de succès des fullerènes dans la grande bataille du photovoltaïque.

#### **Cours 4 – Nanotubes de carbones**

Au cours de ce quatrième cours, nous avons étudié les nanotubes de carbone, en analysant leurs structures, leur histoire scientifique, leurs modes d'élaboration, la chimie qui leur est associée, leurs processus de purification et de séparation et leurs propriétés physiques. Les nanotubes de carbone (NTC) sont des nanomatériaux qui peuvent être décrits comme résultant de l'enroulement d'un feuillet graphitique (plan de type graphène) sur lui-même. Cet enroulement donne naissance à trois grands types de nanotubes de carbone (chaise, zigzag, hélicoïdal-chiral) dont les propriétés

électroniques sont respectivement métalliques (NTC chaise) ou semiconductrices (NTC chiral, NTC zigzag). Les NTC correspondent souvent à des mélanges mais selon les modes de synthèse, l'obtention de nanotubes de carbone monoparois ou multiparois (*single-walled carbon nanotubes* [SWCNT] ou *multi-walled carbon nanotubes* [MWCNT]) peut être plus ou moins privilégiée. Les nanotubes de carbone à simple paroi (SWCNT) sont des cylindres creux de carbone avec des diamètres de l'ordre du nanomètre, des longueurs allant de dizaines de nanomètres au centimètre, et ils ont des murs qui font une couche atomique d'épaisseur. Les nanotubes de carbone multiparois (MWCNT) sont formés de quelques dizaines de cylindres concentriques avec un espacement inter-couche régulier périodique de l'ordre de 0,36 nm. Selon le nombre de couches, le diamètre interne des MWCNT diverge de 0,4 nm jusqu'à quelques nanomètres et le diamètre extérieur varie de 2 nm à 30 nm. Les deux extrémités des NTC sont généralement en forme de dôme car fermées et coiffées par des demi-molécules de fullerènes (autre allotrope du carbone dont la structure est celle d'un ballon de football à panneaux hexagonaux et pentagonaux). L'existence des NTC dans des matériaux très anciens a été récemment mise en évidence dans des épées constituées d'aciers de Damas datant de l'Inde ancienne. Cette découverte alimente l'hypothèse selon laquelle ces lames réputées devaient leurs caractéristiques exceptionnelles à la présence de nanotubes de carbone. L'histoire scientifique des NTC (MWCNT) est plus récente. Dès le début des années 1950, de nombreux auteurs ont mentionné la présence de fils ou de tubes de carbone observés par microscopie. Ces observations ont été solidement confirmées entre 1973 et 1976. Cependant, ce domaine de recherche n'a quantitativement débuté qu'en 1991 avec la publication dans *Nature* du Japonais Sumio Iijima. C'est sans aucun doute l'effet combiné de la publication d'un bon article dans un grand journal multidisciplinaire, d'un sujet qui entrainait en résonance avec la découverte des fullerènes et une certaine maturité, ou un certain intérêt, de la société pour les nanotechnologies qui a généré le raz-de-marée scientifique et technologique associé au NTC. Le cas des NTC est cependant plus compliqué qu'il n'y paraît car ce ne sont pas des molécules bien définies. Les NTC ont des structures, des masses, des dimensions différentes et, par conséquent, des propriétés différentes. D'autres part, leur polydispersité conduit également à des propriétés non uniformes et difficilement prévisibles. La fabrication de matériaux homogènes nécessite le contrôle non seulement des blocs de construction individuels mais aussi de l'architecture au niveau supérieur auquel les motifs élémentaires s'assemblent. En raison de ces complications, la fabrication de structures macroscopiques fonctionnelles pouvant pleinement utiliser les propriétés exceptionnelles des NTC individuels a été difficile. En effet, la plupart des développements technologiques nécessitent des performances prévisibles et uniformes, et par conséquent un grand nombre de stratégies de recherche ont été centrées sur la chimie afin de préparer, en particulier, des SWCNT avec des diamètres, longueurs, chiralités et propriétés électroniques parfaitement définis. Afin d'étudier leurs propriétés et de les incorporer dans des dispositifs ou dans des matériaux, il est donc très important de séparer, sélectionner et classer les différents types de NTC. Nous avons dans un premier temps exploré les deux voies principales de synthèse des NTC, en commençant par les voies qui utilisent des hautes températures telles que l'évaporation du graphite ( $T > 3\ 200\ ^\circ\text{C}$ ), les synthèses par arc électrique ( $T > 1\ 700\ ^\circ\text{C}$ ) ou par ablation laser ( $T > 1\ 200\ ^\circ\text{C}$ ), puis en finissant par les méthodes qui utilisent des températures intermédiaires ( $T = 600\text{-}900\ ^\circ\text{C}$ ) telles que l'électrolyse en sels fondus et le dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma (PA-CVD).

Cette dernière méthode, en présence de catalyseurs sélectionnés, permet d'obtenir des taux de 96 % en SWCNT dont plus de 90 % sont semi-conducteurs. Ces méthodes sont très prometteuses mais encore coûteuses, relativement lentes et, malgré tout, elles ne permettent pas encore d'obtenir un système totalement pur. L'analyse des systèmes obtenus étant une étape primordiale dans tout développement, nous avons, dans un second temps, brièvement analysé les différentes méthodes permettant de déterminer la structure et le degré de dispersion des NTC. Elles comprennent les microscopies à effet tunnel et électronique, les spectroscopies (par exemple, absorbance optique, photoluminescence et Raman) et des mesures électriques. Parmi celles-ci, la spectroscopie Raman permet de faire une première analyse rapide et fiable des systèmes à base de NTC. Nous avons ensuite décrit les différents modes de fonctionnalisation des NTC. Les postmodifications chimiques des nanotubes de carbones peuvent s'effectuer à l'extérieur ou à l'intérieur, selon des modes de fonctionnalisation covalents ou non covalents. Elles peuvent être classées en trois catégories :

- des greffages covalents sur les parois latérales, sur des sites défectueux ou sur les extrémités ouvertes ;
- l'adsorption de tensioactifs, l'encapsulation ou l'enrobage non covalent du NTC par un polymère hydrosoluble en utilisant par exemple des interactions non covalentes ;
- l'insertion de motifs moléculaires à l'intérieur des SWNT.

Ces fonctionnalisations exo- ou endohédrales ou le greffage de fonctions externes permettent aussi de moduler les propriétés physiques et chimiques des NTC.

Ces dernières années, des progrès notables ont été réalisés pour atteindre une production à grande échelle et économiquement acceptable des SWNT monodisperses. En l'absence d'une percée vraiment révolutionnaire, il semble que la solution optimale aujourd'hui soit d'associer les techniques de croissance sélective mentionnées plus haut et des méthodes astucieuses de tri postsynthétiques. Les méthodes de purifications et de tri sont essentiellement fondées sur la dissolution des NTC en présence d'additifs adsorbés (essentiellement de molécules tensioactives ou des polymères), suivis de lavages puis de filtrations. La séparation des différents types de NTC, en particulier les SWCNT, se fait soit par des techniques chromatographiques (exclusion de taille, échanges d'ions, perméation de gel) ou d'électrophorèse (sur gel, capillaire) sous un courant continu ou alternatif, soit par ultracentrifugation en utilisant un gradient de densité ou un champ faible.

Dans la dernière partie de cette leçon, nous avons présenté une sélection d'exemples illustrant les nombreuses propriétés remarquables des SWNT. Les NTC ont une très haute résistance à la traction, une grande flexibilité et élasticité, ils sont légers (densités : NTC 1,35 ; acier 7,8 ; aluminium 2,7 ; kevlar 1,45), possèdent un faible coefficient de dilatation thermique et des conductivités électronique et thermique élevées, et se caractérisent par une anisotropie très élevée. Ces propriétés ont inspiré une vaste gamme d'applications telles que les transistors à effet de champ, les portes logiques, les nano-interconnexions électriques, les mémoires, les films conducteurs, les sources d'émission de champ, les émetteurs infrarouges, les capteurs, les sondes de microscopie à balayage, les dispositifs nanomécaniques, les renforts mécaniques, les éléments de stockage d'hydrogène et les supports catalytiques. En particulier, les CNT ont été utilisés dans les technologies des écrans plats, en tant que source d'émission d'électrons qui viennent frapper des luminophores à trois couleurs pour produire une image couleur. Ils sont aussi utilisés « purs » ou sous la forme de

nanocomposites à base de polymères. On trouve les NTC dans de nombreux articles de sports, mais aussi dans les coques de bateaux, les blindages électromagnétiques, les batteries, les cellules solaires, les supercondensateurs, les filtres à eau, etc. Pour l'anecdote, l'engin spatial JUNO utilise un blindage en NTC contre les décharges électrostatiques. Une application susceptible d'être mise en œuvre à court terme et à plus grande échelle est l'utilisation de nanotubes de carbone comme charges pour contrôler les propriétés électriques des systèmes polymères. En effet, dans certaines applications, les NTC pourraient remplacer les charges conductrices conventionnelles dans la formulation de plastiques conducteurs.

Malgré ces premiers succès, la maîtrise de la chimie des nanotubes de carbone reste l'élément capital qui permettra une application généralisée de ce matériau étonnant. La capacité d'une production fiable et de très grand volume – en 2016 la production annuelle des NTC était de l'ordre de 10 000 tonnes – à un prix peu élevé de nanotubes synthétisés d'une manière plus sélective sont les trois facteurs qu'il faudrait encore optimiser afin de permettre la commercialisation à grande échelle des technologies à base de nanotubes de carbone.

### **Cours 5 et 6 – Les graphènes : matériaux du futur ? Chimie, procédés, propriétés**

Les deux dernières leçons ont été consacrées à un thème de recherche particulièrement d'actualité en science des matériaux : le graphène. En effet, au cours de l'année 2016, ce sujet a donné lieu à plus de 25 000 publications et brevets. Cette forte augmentation de l'intérêt des communautés scientifiques pour le graphène au cours des dernières années est liée à plusieurs facteurs : ses propriétés remarquables, le prix Nobel de physique décerné à André Geim et Konstantin Novoselov en 2010, son potentiel important d'application et le fort soutien économique des agences de financement et en particulier de l'Europe. Pour mieux comprendre la structure du graphène, il nous faut décrire simplement celle du graphite, matériau carboné noir qui est utilisé dans les mines de crayon à papier. Du reste, le nom « graphite » est dérivé du mot grec *graphein* qui signifie « écrire ». La structure du graphite est analogue à celle d'un mille-feuille dont chaque couche est constituée d'un réseau infini d'hydrocarbures aromatiques polycycliques. Le graphène correspond à l'une de ces feuilles une fois isolée. Il peut donc être défini soit comme étant une couche bidimensionnelle composée uniquement d'atomes de carbone arrangés en hexagone, à la façon d'un motif de nid d'abeille, soit comme le membre final de taille infinie de la série des hydrocarbures cycliques aromatiques bien connus : benzène (1 cycle), naphthalène (2 cycles), anthracène (3 cycles), tétracène (4 cycles), coronène (7 cycles), ovalène (10 cycles)... graphène (très grand nombre de cycles). Par extension, le terme « graphène » est souvent utilisé pour désigner une variété de compositions allant de la monocouche d'atomes de carbone à quelques couches (2 à 5). Le nombre de couches graphéniques ainsi que leur nature sont souvent précisées dans la littérature, et en fonction des matériaux obtenus, les termes « graphène monofeuillet », « graphène multifeuillet », « oxyde de graphène » ou « oxyde de graphène réduit » sont utilisés. Toutes ces appellations définissent les membres principaux de la famille des graphènes.

Si l'on retrace l'histoire scientifique des graphènes, on s'aperçoit qu'elle prend naissance dès les années 1840. Depuis cette date, de nombreux auteurs ont exploré les procédés d'intercalation oxydante de petites entités chimiques dans le graphite. L'oxydation et l'exfoliation du graphite conduisant à la formation d'oxyde de

graphite puis d'oxyde de graphène qui peut être réduit, dans une dernière étape, afin d'obtenir un graphène qui reste souvent défectueux. Dès les années 1940, une série d'analyses théoriques réalisées par P.R. Wallace suggéraient que ces monocouches – si elles étaient isolées et pures – pouvaient présenter des caractéristiques électroniques extraordinaires. Des matériaux proches du graphène, dérivés de l'oxyde de graphite, ont été rapportés vers la fin des années 1960, et les articles issus de la communauté associée à la science des surfaces décrivent entre 1968 et 1975 des dépôts d'hydrocarbures polycycliques aromatiques déposés sur des métaux ou des monofeuillets graphitiques (du graphène donc), ou obtenus par sublimation du silicium à partir de films de carbure de silicium. L'exfoliation micromécanique du graphite permettant d'obtenir des feuillets de graphène, de grande qualité fut initiée en 1999 et se concrétisa en 2004 par la méthodologie dite « du scotch » développée par Andre Geim et Konstantin Novoselov. En effet, lorsqu'une surface de graphite pyrolytique est pressée contre une surface de scotch, puis retirée, de minces flocons de graphène peuvent être isolés et observés par microscopie optique. Ils peuvent ensuite être sélectionnés afin de permettre l'étude des propriétés physiques de monofeuillets de graphène largement exempts de la présence significative de groupes fonctionnels et donc d'une très grande pureté. C'est l'étude des propriétés de ce graphène qui a jeté les bases d'une recherche passionnante soulevant des défis importants avec une grande pertinence technologique.

Les propriétés physiques (électrique, optique, mécanique, etc.) du graphène sont exceptionnelles. En effet, le comportement des électrons dans le graphène est très différent de celui des électrons dans les autres solides conducteurs. Dans le graphène, tout se passe comme si les électrons avaient une masse nulle et se déplaçaient à une vitesse proche de celle de la lumière. Les électrons dans ce matériau ont à la fois un comportement quantique et relativiste et se déplacent avec des mobilités gigantesques. Le graphène présente aussi un effet Hall quantique à température ambiante. Les feuillets de graphène sont légers (le papier est mille fois plus lourd), flexibles, quasiment transparents, et possèdent une résistance à la rupture cent fois supérieure à celle d'une couche d'acier de la même épaisseur. Ce matériau possède à ce jour la meilleure conduction thermique ; il est vingt fois meilleur conducteur de chaleur que la feuille d'aluminium. L'étude de ce matériau très original supposait la reconstruction de la théorie des solides afin de pouvoir mesurer et interpréter la plupart de ses propriétés.

Ces nouveaux matériaux sont très prometteurs et ont déjà de nombreux domaines d'application tels que l'informatique et la communication, l'affichage, l'énergie, le photovoltaïque, l'aéronautique, l'automobile, l'environnement, la santé, la sécurité... En particulier, les graphènes sont des matériaux très attractifs pour l'électronique rapide haute fréquence et les résonateurs. Les graphènes sont des conducteurs transparents particulièrement intéressants pour des dispositifs électroniques flexibles (écrans tactiles et écrans souples). Une société en Asie produit déjà des écrans souples de 30 pouces ( $\approx 75$  cm) transparents et conducteurs par dépôt CVD. Dans le domaine de l'énergie, des prototypes de batteries et de supercondensateurs dont l'un des composants est le graphène ont déjà été élaborés et testés. Des composites ultra-légers et conducteurs à base de graphène ont permis d'élaborer des encres et des papiers. D'autres applications dans les domaines de l'automobile, de l'aviation sont également en cours de développement. Les excellentes propriétés mécaniques de ces matériaux ont été mises à profit dans la réalisation de gilets de protection et de blindages. Les graphènes sont aussi utilisés dans l'élaboration de membranes

sélectives et de tamis moléculaires, de capteurs chimiques et biochimiques. Ces matériaux étant biocompatibles, les graphènes hybridés sont testés pour le diagnostic et le traitement de maladie graves en nanomédecine ou comme composants dans des revêtements antibactériens ou anti-champignons. Des transistors à base de graphènes pour la bioélectronique et les prothèses neuronales ont été récemment élaborés. Ils permettent de restaurer des capacités endommagées telles que l'audition et la vision ou peuvent aider à trouver des solutions pour le traitement des handicaps moteurs ou des pathologies cérébrales. L'exploitation de ces nombreuses propriétés est cependant encore limitée par la production du graphène.

En effet, bien que l'exfoliation micromécanique demeure une méthode importante pour produire du graphène « vierge » de très grande qualité dans le but de réaliser des études fondamentales en physique, cette méthode se caractérise par une faisabilité à petite échelle et un fort coût. La préparation du graphène en quantités relativement importantes (quelques grammes ou plus) ou mis en forme sur des substrats plans de grande dimension reste encore difficile. Le développement des dispositifs commerciaux à base de graphène est donc dominé de ce fait par l'optimisation du quator chimie/procédé/qualité/coût. La chimie des graphènes est en plein développement. Il s'agit de produire du graphène avec la qualité et les propriétés nécessaires pour une application ciblée, en privilégiant les systèmes versatiles qui permettront l'ajout sur mesure d'autres fonctionnalités. Les propriétés des graphènes obtenus dépendent des procédés d'élaboration qui ont des coûts et des capacités de production variables. Ils doivent optimiser le coût en énergie et la transférabilité technique. La maîtrise du transfert et de l'intégration du graphène dans les dispositifs sans dégradation fait aussi partie des défis qui doivent être relevés. Dans ce contexte, nous avons analysé les différentes approches chimiques et physiques permettant d'obtenir des graphènes et illustré les propriétés des dispositifs résultants sur la base d'une littérature très récente.

On distingue deux grandes voies dans les méthodes de synthèse et les procédés permettant l'obtention des graphènes : la voie descendante (*top-down*) au cours de laquelle on va fractionner la matière afin d'obtenir des feuillets de graphènes de différentes compositions (graphène, oxyde de graphène, oxyde de graphène réduit) et la voie ascendante (*bottom-up*) au cours de laquelle le graphène est construit par assemblage de petites entités atomiques ou moléculaires. Les stratégies *top-down* mettent en jeu l'exfoliation micromécanique du graphite (scotch), la sublimation du silicium à partir de SiC avec contrôle par épitaxie (rendement faible, fort coût, pureté élevée, substrats très coûteux, procédé haute température), l'exfoliation en phase liquide du graphite ou de l'oxyde de graphite assistée ou non par ultrasons, électrochimie, ou par malaxage à fort cisaillement (bonne faisabilité à grande échelle, faible coût, pureté faible, densité de défauts élevée, dans certains cas une étape de réduction chimique est nécessaire), l'ouverture (dézippage) de nanotubes de carbone ou de fullerène (rendement élevé, pureté élevée, potentiellement à faible coût, essais au niveau du laboratoire uniquement). Les nombreuses stratégies mettant en jeu des processus d'exfoliation assistés chimiquement nécessitent la réduction des oxydes de graphène généralement obtenus en graphène. Les stratégies *bottom-up* mettent en jeu des dépôts chimiques en phase vapeur (CVD) sur un métal comme le nickel, le cuivre ou le cobalt (faisabilité à grande échelle récemment démontrée, coût élevé, pureté élevée, procédé haute température), la synthèse macromoléculaire en solution ou sur substrat (rendement élevé, pureté élevée, essais au niveau du laboratoire, potentiellement à coût raisonnable).

## COLLOQUE – CARBONES ET MATÉRIAUX CARBONES : DU DESIGN AUX APPLICATIONS

Le colloque s'est déroulé le 24 février 2017 au Collège de France.

**Les carbones dopés par de l'azote synthétisés à partir de ressources durables : nouveaux matériaux pour la catalyse et le stockage de l'énergie**

Markus Antonietti (directeur à l'institut Max-Planck, Max Planck Institute of Colloids and Interfaces, Potsdam, Allemagne)

Les nanostructures de carbone qui sont dopées avec l'élément azote (« dopé N ») ont des propriétés très particulières, parmi lesquelles une résistance élevée à l'oxydation et une conductivité électronique élevée. Ces matériaux carbonés peuvent être fabriqués par condensation thermique de liquides ioniques, mais également à partir de polymères ioniques mis sous la forme de fibres et de films. Il y a une dizaine d'années, nous avons découvert que ces carbones sont des électrocatalyseurs très puissants, même lorsqu'ils sont dépourvus de métaux, et peuvent catalyser un certain nombre de réactions importantes à l'échelle planétaire telles que la réduction de l'oxygène ou la conversion de l'eau gazeuse en acide formique. De plus, ces matériaux sont également des supports très favorables à l'ajout de nanocatalyseurs métalliques. Les effets observés sont attribués à la présence d'hétérojonctions très efficaces. Comme ces carbones dopés avec de l'azote peuvent également être fabriqués à partir de déchets de biomasse à des prix plutôt intéressants, cette conférence présente également des applications de ces matériaux dans le domaine du stockage de l'énergie, en particulier centrées sur leur utilisation comme supercondensateurs ou comme électrodes pour les batteries lithium-soufre et métal-air. Dans ce cadre, la stabilité inhabituelle de ces matériaux ainsi que leurs performances électrocatalytiques peuvent être favorablement instrumentalisées.

**Récentes avancées sur la compréhension du transport/adsorption des ions d'un électrolyte dans les carbones nanoporeux ; applications aux supercondensateurs**

Patrice Simon (université Toulouse-III-Paul-Sabatier, CIRIMAT UMR CNRS)

Complémentaires aux batteries, les supercondensateurs permettent de délivrer ou stocker de forts pics de puissance pendant plusieurs secondes. Ils stockent les charges par adsorption réversible des ions d'un l'électrolyte (sous courant électrique) à la surface de carbones poreux. Dans cet exposé, nous avons montré comment le contrôle de la structure poreuse de matériaux carbonés peut améliorer de façon drastique les performances électrochimiques par confinement des ions dans des pores sub-nanométriques (< 1nm). Le couplage de techniques électrochimiques classiques et avancées (microbalance à quartz par exemple) avec la RMN *in operando* a permis de proposer un mécanisme expliquant l'augmentation de capacité observée dans les pores nanométriques. Ces travaux permettent d'envisager la réalisation de supercondensateurs et de micro-supercondensateur de plus grande densité d'énergie, élargissant ainsi leur champ d'application. D'un point de vue fondamental, ils mettent en lumière la complexité du mécanisme de charge de la double couche électrochimique dans les milieux confinés de taille sub-nanométrique.

### **Graphène et matériaux bidimensionnels : propriétés électroniques, transitions de phases et dispositifs**

Abhay Shukla (Institut de minéralogie, de physique des matériaux et cosmochimie, université Pierre-et-Marie-Curie, Sorbonne Universités)

L'essor des matériaux 2D depuis la découverte du graphène tient aux propriétés exceptionnelles qui se révèlent à l'échelle parfaitement bidimensionnelle. Ces propriétés peuvent être modifiées dans des dispositifs appropriés pour créer de nouvelles phases électroniques. Elles peuvent également être utilisées pour fabriquer des dispositifs avec des performances remarquables. Nous avons illustré ces possibilités avec quelques exemples. Les interactions intercouches des matériaux lamellaires sont modifiées dans des échantillons bidimensionnels ultra-minces et peuvent être mesurées par la spectroscopie Raman. Ainsi, dans le MoS<sub>2</sub>, on voit une évolution continue des modes de compression-extension et de cisaillement qui peut être comprise par le biais d'un modèle très simple de chaîne linéaire finie. Ce même matériau, intrinsèquement semi-conducteur, peut être dopé électrostatiquement dans un dispositif du type transistor à effet de champ pour changer la concentration de porteurs de charges et les propriétés électroniques. Nous provoquons ainsi une transition à une phase métallique, puis à une phase supraconductrice à basse température. Un dernier exemple montre un dispositif photoconducteur hybride réalisé avec un empilement de plusieurs couches du semi-conducteur InSe et une couche de graphène, avec un gain d'efficacité considérable. Le graphène sert de couche de transport de charge générée efficacement par absorption de la lumière dans le InSe.

### **La microscopie électronique, outil d'étude de la dynamique des réactions catalytiques : applications aux matériaux carbonés**

Ovidiu Ersen (Institut de physique et de chimie des matériaux de Strasbourg, université de Strasbourg et CNRS, Institut universitaire de France, USIAS Fellow)

L'analyse quantitative de la structure 3D et du comportement dynamique spontané ou sous contrainte des nanostructures carbonées est une étape essentielle pour la compréhension de leurs propriétés physico-chimiques et de leur comportement réactif en atmosphère contrôlée. Ceci nécessite la détermination des conditions d'activation des processus atomiques tels que la diffusion et la dissolution des atomes de carbone, la dissociation des molécules carbonées, leur recombinaison et conversion en d'autres composés. Dans ce contexte, les techniques de microscopie électronique environnementale, fondées sur l'utilisation des cellules fermées, permettent d'étudier ces nanostructures en atmosphère gazeuse, à pression atmosphérique et haute température, tant à l'échelle spatiale de l'atome qu'à l'échelle temporelle du processus d'intérêt. Le suivi *in situ* de la synthèse des nanomatériaux carbonés, à partir de précurseurs de carbone, et de leur restructuration en présence d'un catalyseur métallique est ainsi possible, ce qui permet d'optimiser leurs propriétés et d'envisager de nouvelles structures en fonction de l'application visée. Plusieurs études *in situ* en temps réel réalisées par microscopie environnementale sont présentées, en relation avec les processus activés par l'environnement et/ou la température : le transfert d'une masse nanométrique métallique par électromigration,

la nanostructuration du graphène multifeuillet par voie catalytique et l'étude de la cinétique de croissance des nanotubes de carbone.

### **Impact potentiel des nanocarbones sur la santé et l'environnement**

Emmanuel Flahaut (directeur de recherche CNRS, CIRIMAT UMR CNRS, Toulouse)

Les nanotubes de carbone (NTC) sont souvent la figure emblématique des nano-objets. Ils sont vantés par les uns pour leurs propriétés physico-chimiques hors du commun et décriés par les autres pour leur toxicité potentielle. Il n'en demeure pas moins que ces nano-objets sont fascinants pour les chimistes, tant sur le point de leur synthèse que de leur fonctionnalisation, ou de leur utilisation par exemple comme « moule » pour l'auto-organisation de molécules organiques ou de nanocristaux 1D. Ces différents aspects ont été abordés en décrivant leurs interactions avec le vivant (cellules, modèles animaux) dans l'objectif de développer des applications utiles dans le domaine biomédical, tout en s'affranchissant de leur toxicité potentielle à la fois pour l'homme et pour l'environnement.

### **Eau de graphène : dispersions sans tensioactifs de graphène monocouche obtenus uniquement dans l'eau**

Alain Penicaud (directeur de recherche CNRS, centre de recherche Paul Pascal, université de Bordeaux et CNRS, Pessac)

Pour exfolier le graphite en graphène, on peut le plonger dans de l'acide sulfurique et du permanganate de potassium, mais le matériau perd sa conductivité, ou le disperser dans un mixeur avec du savon, mais alors l'exfoliation n'est pas totale.

Sous forme de composé d'intercalation, le graphite est soluble dans certains solvants, conduisant à une solution de « graphènures », totalement exfoliés. Mais ces solutions ne peuvent être manipulées que sous atmosphère inerte. Bien que l'eau et l'huile soient non miscibles, on peut obtenir une émulsion en utilisant de l'eau dont on a retiré le gaz naturellement présent. Par analogie, en injectant une solution de « graphènures » dans de l'eau dégazée, on obtient une dispersion dans laquelle les ions  $\text{OH}^-$  de l'eau s'adsorbent à la surface du graphène à la place des molécules de gaz préalablement enlevées. Les feuillets de graphène se retrouvent chargés électriquement par l'adsorption des ions  $\text{OH}^-$  et se repoussent entre eux, comme tout objet de même charge électrique. La dispersion est stable à l'air et facilement manipulable. Il s'agit de la première formulation de graphène en couche unique, baptisée « eau de graphène ». Des applications sont envisagées dans le blindage électromagnétique et les supercondensateurs.

### **Synthèse et applications de nanomatériaux carbonés / *Synthesis and applications of functionalized nanocarbons***

Maurizio Prato (université de Trieste, Italie)

La connexion entre les matériaux nanostructurés et des compartiments ou ensembles biologiques est une étape cruciale dans le domaine des applications pour prothèses. En effet, les interfaces nanomatériaux/matière biologique doivent perturber *a minima* le tissu ciblé. Le (nano)matériau de choix doit être biocompatible

et promouvoir la croissance cellulaire et l'adhérence, avec une cytotoxicité minimale et ne pas entraîner une dérégulation de l'activité cellulaire ni une prolifération excessive des cellules. Dans ce contexte, les nanomatériaux carbonés, notamment les nanotubes et le graphène, sont particulièrement bien adaptés pour la conception et la construction de ces bio-interfaces fonctionnelles. Ceci est principalement dû aux propriétés extraordinaires de ces nouveaux matériaux, qui combinent la résistance mécanique et thermique, ainsi que la conductivité électrique. Nous nous sommes fortement impliqués dans la fonctionnalisation organique de différents types de nanocarbones, y compris les nanotubes de carbone, les fullerènes et, plus récemment, le graphène. La biofonctionnalisation de ces carbonés offre le grand avantage de produire des matériaux solubles et faciles à manipuler. En conséquence, puisque la biocompatibilité devrait améliorer la fonctionnalisation, de nombreux nanomatériaux carbonés modifiés peuvent être utilisés dans le domaine de la nanomédecine. En particulier, nous avons récemment montré que les nanotubes de carbone et le graphène peuvent agir comme substrats actifs pour la croissance neuronale. C'est un domaine qui a donné jusqu'ici des résultats très excitants. Nanotubes et graphène sont non seulement compatibles avec les neurones, mais surtout, ils jouent un rôle très intéressant dans la communication interneuronale. Cette communication synaptique améliorée n'est qu'un exemple parmi d'autres des propriétés qui peuvent être obtenues via l'utilisation de ces nanomatériaux. En outre, en hybridant les nanotubes de carbone ou les matériaux carbonés nanostructurés avec des catalyseurs appropriés, les matériaux résultants peuvent permettre de développer une vaste gamme d'applications telles que la séparation des molécules d'eau pour donner de l'oxygène, mais surtout de l'hydrogène, vecteur idéal pour la production d'une énergie propre. Cette conférence décrit les résultats les plus récents et les plus passionnants obtenus dans nos laboratoires dans ces domaines émergents.

**Approches supramoléculaires des matériaux à deux dimensions :  
des structures complexes aux structures sophistiquées / *Supramolecular  
approaches to 2D materials: from complex structures to sophisticated  
functions***

Paolo Samorì (ISIS, université de Strasbourg et CNRS, Strasbourg)

Les matériaux hybrides supramoléculaires contenant du graphène sont des systèmes multifonctionnels clés pour des applications dans l'opto-électronique, le stockage et la génération d'énergie ainsi que dans le domaine des capteurs. L'ajustement de leurs propriétés physiques et chimiques dynamiques peut être réalisé *via* des interactions covalentes ou non covalentes sur mesure avec des macromolécules *ad hoc*. Nous avons présenté une revue de nos découvertes récentes centrées sur la combinaison de molécules appropriées avec des matériaux 2D afin de (i) maîtriser leur exfoliation dans des milieux liquides ; (ii) former des structures covalentes 3D à base de graphène, avec une distance intercalaire ajustable pour des performances élevées dans des supercondensateurs ; (iii) générer des nanocomposites à base de graphène sensibles à l'optique pour l'électronique. Nos approches présentent la richesse du contenu de « la boîte à outils » qui permet au chimiste de générer des nanocomposites multifonctionnels à base de graphène sur mesure, en phase avec les propriétés ciblées, afin de répondre aux besoins sociétaux dans les domaines de la microélectronique et de l'énergie.

### **Ingénierie moléculaire et céramiques non oxydes : de la chimie des polymères précéramiques au design de carbures et de carbonitrides**

Samuel Bernard (directeur de recherche, CNRS, Institut européen des membranes, Montpellier)

Les céramiques sont souvent au cœur des nouvelles technologies et des processus d'innovation. Les stratégies déployées pour y parvenir rentrent toutes dans une maîtrise plus accrue des processus de fabrication. Parmi ces méthodes, la voie dite « des polymères précéramiques » est décrite dans cette présentation. À travers la chimie moléculaire, cette méthode rend possible le contrôle de toute la chaîne élaboration-structure et morphologie-propriétés des céramiques non oxydes pour conduire à des apports substantiels, en matière de propriétés, par rapport aux matériaux plus conventionnels. Elle peut être appliquée au design de carbures/carbonitrides fonctionnels, tels que les compositions autour du système Si-X-C-N ( $X = B, Al$ , métal de transition), dans des architectures contrôlées comme des matériaux à porosité contrôlée ou même hiérarchisée. Les applications visées concernent l'énergie (support de catalyseur ou co-catalyseur pour la génération d'hydrogène à partir d'hydrures chimiques, matériaux d'électrodes, etc.) et l'environnement (matériaux de filtration et sélectifs).

### **Les composites carbone/carbone : élaboration et propriétés de matériaux matures et polyvalents mais complexes**

Patrick David (CEA-DAM Le Ripault, Monts)

Les composites C/C sont les matériaux qui possèdent les propriétés mécaniques les plus élevées jusqu'aux plus hautes températures. Ils détiennent aussi plusieurs autres qualités telles qu'une relative légèreté, des propriétés thermiques et mécaniques ajustables ainsi que de bons comportements en friction ou sous irradiation. Ils sont devenus incontournables dans plusieurs domaines tels que le spatial, l'aéronautique, le nucléaire et l'industrie des hautes températures. Les fibres de ces composites, organisées sous forme géométrique, constituent le renfort et apportent l'essentiel des propriétés. En fonction des précurseurs employés, et des traitements réalisés, il est possible d'obtenir des fibres de carbone possédant des résistances mécaniques extrêmement élevées, et aussi des modules de Young et de conductivités thermiques adaptables, variant de plusieurs ordres de grandeurs. Divers procédés (tissage, tressage, aiguilletage, etc.) permettent d'optimiser les renforts en fonction des différentes sollicitations attendues. Le matériau final est obtenu en densifiant, par des procédés souvent complexes, la structure fibreuse par une matrice qui donne la cohésion au matériau. Les propriétés thermiques des C/C peuvent être prédites de manière relativement aisée. Les propriétés mécaniques sont quant à elles souvent moins prévisibles, en raison du rôle important et complexe des interfaces fibres-matrice et de l'évolution des matériaux lors des sollicitations.

### **Le point de rencontre des matériaux carbonés et des argiles : vers une nouvelle génération de composites fonctionnels**

Eduardo Ruiz-Hitzky (Materials Science Institute of Madrid, Espagne)

Notre planète possède des dépôts abondants de minéraux structurellement organisés sous forme de solides bidimensionnels (2D), comme le graphite et les

argiles. Le graphite a acquis un intérêt particulier grâce à son exfoliation sous forme de graphène (monocouches de carbone). Ce dernier ouvre de nombreuses perspectives d'applications dites « avancées » dans différents domaines. Par ailleurs, les minéraux argileux traditionnellement utilisés dans la céramique, la poterie, les briques, etc., présentent également, comme le graphite, un agencement structural sous la forme de couches 2D. Dans ce cas, ce sont les feuillets de silicate qui peuvent également être soumis à des processus de délamination. Le graphène est essentiellement un matériau électriquement et thermiquement conducteur, tandis que les argiles sont essentiellement des isolants. Profiter des avantages de leur hybridation à l'échelle nanométrique représente un vrai défi. Au cours de cette conférence, ces approches d'assemblage entre ces deux types de solides, qui permettent la création de nouveaux nanocomposites prometteurs en matière d'applications, ont été présentées et discutées.

## 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 n° 7574). Les travaux de l'équipe se déroulent selon quatre axes de recherches concertées (ARC) principaux dont les activités concernent la synthèse de Nanomatériaux inorganiques, les nanomatériaux pour l'énergie, l'élaboration de matériaux hybrides à composante polymère, l'étude des couplages chimie-procédés. La description exhaustive de toutes les activités de recherche et résultats de l'équipe et de ses quatre ARC n'étant pas le but de ce rapport, nous nous limiterons à décrire un seul des faits marquants de nos recherches dans la période juin 2016-juin 2017. Ce travail est issu d'une collaboration en cours avec Philippe Walter et Laurence de Viguier.

Pour peindre rapidement avec des effets de texture et de volume exceptionnels, les artistes anglais de la génération de William Turner ont bénéficié de gels hybrides innovants qui, ajoutés à la peinture à l'huile, en modifient les propriétés. Ces gels, nommés « gumtions », sont des systèmes complexes nés de l'association entre un composé de plomb et le système ternaire huile de lin / résine mastic / essence de térébenthine. Ils sont ajoutés en faibles proportions à la peinture, puis appliqués en films fins, modifiant ainsi les propriétés rhéologiques et de séchage de la couche picturale. Il est alors possible de superposer plusieurs couches rapidement, sans attendre le temps de séchage habituellement requis. Très attractifs, ces systèmes ont parfois été trop ou mal utilisés par certains artistes, entraînant des défauts de séchage dramatiques pour la conservation et même la lisibilité des œuvres.

La thèse d'Hélène Pasco, entre le LAMS (Laboratoire d'archéologie moléculaire et structurale, UMR 8220) et la chaire de Chimie des matériaux hybrides du LCMCP, vise à une meilleure compréhension physico-chimique de ces gels hybrides. Des reconstitutions ont été réalisées à partir des nombreuses recettes originales du XIX<sup>e</sup> siècle : des gels sont effectivement obtenus, même en l'absence d'huile. Seuls sont nécessaires la résine mastic et l'acétate de plomb pour la préparation de ces gels hybrides. La résine mastic est composée d'une fraction polymérique, le cis-1,4-poly- $\beta$ -myrcène, et de nombreux dérivés triterpéniques fondés sur les squelettes de type euphane, dammarane (4 cycles), oléanane, et lupane (5 cycles). Les propriétés rhéologiques des gels obtenus, avec et sans huile, ont été mesurées. Un ajout de ce

gel à des pigments, même en faible quantité, suffit à modifier les propriétés de la peinture : les propriétés élastiques obtenues sont bien supérieures à la peinture traditionnelle. Afin de mieux comprendre la nature de ces gels et leur mécanisme de formation, un mélange de résine dissoute dans l'essence (vernis) et d'acétate de plomb a été étudié en combinant plusieurs techniques spectroscopiques permettant une approche multi-échelles :

- à l'échelle moléculaire, des mesures par FTIR-ATR et RMN  $^{13}\text{C}$  (à  $-50\text{ }^\circ\text{C}$ ) ont été réalisées et indiquent une dissolution partielle de l'acétate de plomb, ainsi que la formation de liaisons avec des groupes acides de la résine ;
- des mesures par RPE (par *spin trapping*) mettent en évidence des mécanismes radicalaires de réticulation de la résine, tels que ceux observés lors de la polymérisation des huiles et de leur séchage ;
- à l'échelle mésoscopique, des observations en TEM après cryofracture, ainsi qu'en cryo-TEM, montrent la formation de domaines organisés en feuillets dispersés dans une phase continue. Ces images ont été confirmées par des observations en cryo-STEM avec analyse EDS, qui mettent en évidence la présence de feuillets riches en plomb. D'après ces premiers résultats publiés dans *Angewandte Chemie*<sup>2</sup>, l'hypothèse la plus probable est celle de métallogels, avec formation de complexes de plomb induisant une auto-organisation lamellaire partielle.

Afin d'aller plus loin dans notre compréhension de ces systèmes, nous étudions par ces mêmes techniques des gels « modèles » dont la formulation s'inspire des recettes historiques, tout en simplifiant la composition, notamment par l'utilisation de molécules triterpéniques proches ou contenues dans la résine mastic. Des gels sont en effet obtenus en broyant de l'acétate de plomb (ou de l'oxyde de plomb PbO) en présence d'acide oléanolique (triterpène commercial) dans l'essence de térébenthine. Les mesures FTIR-ATR et RMN  $^{13}\text{C}$  montrent des résultats en accord avec ceux obtenus sur les gels à base de résine mastic. En revanche, on n'observe pas de gélification si le triterpène utilisé ne contient pas de fonction acide carboxylique (comme le lupéol). Ces différents résultats confirment l'interaction du composé de plomb avec les groupes acides des molécules triterpéniques présentes dans les systèmes. Cette recherche se poursuit notamment autour de la caractérisation des *gumtions* à l'échelle supra-moléculaire, ainsi que l'étude de leurs propriétés sous forme de films et de leur évolution dans le temps.

## PUBLICATIONS

NGUYEN O., COURTIN E., SAUVAGE F., KRINS N., SANCHEZ C. et LABERTY-ROBERT C., « Shedding light on the light-driven lithium ion de-insertion reaction : towards the design of a photorechargeable battery », *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, n° 12, 2017, p. 5927-5933, DOI : <https://doi.org/10.1039/C7TA00493A>.

YANG X.-Y., CHEN L.-H., LI Y., ROOKE J.C., SANCHEZ C. et SU B.-L., « Hierarchically porous materials : synthesis strategies and structure design », *Chemical Society Reviews*, vol. 46, n° 2, 2017, p. 481-558, DOI : <https://doi.org/10.1039/C6CS00829A>.

---

2. VIGUERIE L. DE, JABER M., PASCO H., LALEVÉE J., MORLET-SAVARY F., DUCOURET G., RIGAUD B., POUGET T., SANCHEZ C. et WALTER P., « A 19th century "ideal" oil paint medium: A complex hybrid organic-inorganic gel », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 56, n° 6, 2017, p. 1619-1623, DOI : <https://doi.org/10.1002/anie.201611136>.

THI N'GOC H.L., MOUAFO L.D.N., ETRILLARD C., TORRES-PARDO A., DAYEN J.-F., RANO S., ROUSSE G., LABERTY-ROBERT C., CALBET J.G., DRILLON M., SANCHEZ C., DOUDIN B. et PORTEHAULT D., « Surface-driven magnetotransport in perovskite nanocrystals », *Advanced Materials*, vol. 29, n° 9, 2017, p. 1604745, DOI : <https://doi.org/10.1002/adma.201604745>.

GOMEZ G.E., BRUSAU E.V., KACZMAREK A.M., MELLOTT-DRAZNIKS C., SACANELL J., ROUSSE G., VAN DEUN R., SANCHEZ C., NARDA G.E. et SOLER ILLIA G.J.A.A., « Flexible ligand-based lanthanide three-dimensional metal-organic frameworks with tunable solid-state photoluminescence and OH-solvent-sensing properties », *European Journal of Inorganic Chemistry*, n° 17, 2017, p. 2321-2331, DOI : <https://doi.org/10.1002/ejic.201700099>.

GOLDMANN C., RIBOT F., PEIRETTI L.F., QUAINO P., TIELENS F., SANCHEZ C., CHANÉAC C. et PORTEHAULT D., « Quantified binding scale of competing ligands at the surface of gold nanoparticles : The role of entropy and intermolecular forces », *Small*, vol. 13, n° 20, 2017, p. 1604028, DOI : <https://doi.org/10.1002/smll.201604028>.

VIGUERIE L. DE, JABER M., PASCO H., LALEVÉE J., MORLET-SAVARY F., DUCOURET G., RIGAUD B., POUGET T., SANCHEZ C. et WALTER P., « A 19th century “ideal” oil paint medium: A complex hybrid organic-inorganic gel », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 56, n° 6, 2017, p. 1619-1623, DOI : <https://doi.org/10.1002/anie.201611136>.

CHAMBERS M.B., WANG X., ELLEZAM L., ERSÉN O., FONTECAVE M., SANCHEZ C., ROZES L. et MELLOTT-DRAZNIKS C., « Maximizing the photocatalytic activity of metal-organic frameworks with aminated-functionalized linkers: Substoichiometric effects in MIL-125-NH<sub>2</sub> », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 139, n° 24, 2017, p. 8222-8228, DOI : <https://doi.org/10.1021/jacs.7b02186>.

PAROLA S., JULIÁN-LÓPEZ B., CARLOS L.D. et SANCHEZ C., « Optical properties of hybrid organic-inorganic materials and their applications. Part I : Luminescence and photochromism », in R. DRONSKOWSKI, S. KIKKAWA et A. STEIN (dir.), *Handbook of Solid State Chemistry*, Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017, p. 275-316, <https://doi.org/10.1002/9783527691036.hsscvol4023>.

PAROLA S., JULIÁN-LÓPEZ B., CARLOS L.D. et SANCHEZ C., « Optical properties of hybrid organic-inorganic materials and their applications. Part II : Nonlinear optics and plasmonics », in R. DRONSKOWSKI, S. KIKKAWA et A. STEIN (dir.), *Handbook of Solid State Chemistry*, Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017, p. 317-355, <https://doi.org/10.1002/9783527691036.hsscvol4031>.