

Sommaire

- [12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés](#) (n=103)
- [Index des auteurs](#)

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

AF-12-5

synthèse, caractérisation et étude de comportement des nanocomposites polymère/argile

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-5

N. Seddiki, D. Aliouche.

laboratoire de traitement et mise en forme des polymères, université de Boumerdes - Boumerdes (Algérie).

Résumé - Dans ce travail nous avons procédé à la synthèse d'une série des nanocomposites à base de poly (N-isopropylacrylamide) (PNIPAAm) avec la l'argile laponite XLG, la polymérisation se fait par voie in situ, nous avons fait varier le taux d'argile de (0-4)% en poids et la concentration de polymère a été fixé a 8% en poids. L'ensemble de ces nanocomposites (PNIPAAm/laponite) a été caractérisé en spectroscopie infrarouge (FTIR), en Diffraction des rayons X (DRX) et par microscopie électronique en transmission (MET), leur comportement en absorption a été étudié par leur gonflement dans l'eau distillée et en fonction de la température, le nanocomposite obtenu est un nanocomposite exfolier, le gonflement diminue avec l'augmentation de taux d'argile, la température inférieure de solution (LCST) de poly(N-isopropylacrylamide) PNIPAAm ne varie pas avec la concentration d'argile.

AF-12-29

Formation of nanoparticles Si embedded in PECVD silicon nitride matrix by rapid thermal annealing

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-29

S. Meziani.

CRTSE - Alger (Algérie).

We have analyzed the effect of rapid thermal annealing RTA (from 600 to 1100°C) on the structural, optical and electrical properties of hydrogenated silicon nitride (SiN_x:H or SiN_x abbreviated in the text) antireflection coating (ARC) layers. These films are deposited by PECVD method on the top of multicrystalline silicon (mc-Si) substrate. The effects of the influence of rapid annealing (RTA) temperatures on Raman spectra and photoluminescence (PL) in the SiN_x/Si structure are studied and show a variation of Raman and PL intensity, respectively. This behavior is predominantly due to the defect states and nanoparticles silicon (np-Si) formed during the annealing temperature. The c-Si peak at 515 cm⁻¹ ascribed to the TO mode becomes broader and makes a symmetric shoulder on higher frequency side with an increase in the annealing temperature. This confirms the a-SiN phase transition to the c-SiN phase by the formation of nanoparticles Silicon. In the same range of heat treatment, the value of effective lifetime (τ_{eff}) of the minority carriers extracted from the decay curve of QSSPC measurement show a larger value $\tau_{\text{eff}} = 82.53\mu\text{s}$ from the samples coated with SiN_x and annealed at 900°C. This is probably due that in this temperature, the SiN_x film became denser and crystallization of np-Si becomes larger.

AF-12-55

Analyse structurale et morphologique des agrégats de noirs de carbone par microscopie électronique en mode transmission

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-55

L. Luengo ¹, H. Laurent ², S. Treuillet ³, I. Jolivet ¹, B. Gabrielle ¹, E. Gomez ¹.

¹Hutchinson - Chalette Sur Loing (France), ²PRISME INSA - Bourges (France), ³PRISME PolytechOrleans - Orléans (France).

Au cours des dernières années, le développement des nanomatériaux a suivi un réel essor afin de contrôler de nouvelles propriétés physico-chimiques. Dans le monde du caoutchouc, la charge issue de la nanotechnologie la plus largement utilisée reste le noir de carbone notamment pour ces propriétés renforçantes. Des méthodes fondées sur les analyses chimiques permettent une mesure de sa surface spécifique et de sa structure. Toutefois, ces mesures indirectes ne sont pas suffisantes pour une caractérisation complète et précise des agrégats de noirs de carbone. Cet exposé aura pour but de présenter une chaîne de traitements remédiant à cette limitation. La méthode présentée est basée sur le couplage entre la microscopie électronique en mode transmission, pour la visualisation des agrégats de noir de carbone et le traitement d'images pour l'extraction de leurs caractéristiques morphologiques. A terme, cet outil a pour objectif d'accéder à une identification automatique du grade de noir de carbone que ce soit à l'état natif ou au sein d'un mélange élastomère.

CM-12-57

Enduction capillaire conforme par voie liquide dans des pores submicroniques

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-57

N. Poirot, A. Vincent.

GREMAN - Tours (France).

Nous présentons ici un procédé de dépôts par voie liquide de couches minces dans des substrats texturés 3D à l'échelle du micron ou submicronique. Ce procédé, breveté par notre équipe,¹ permet d'obtenir des dépôts conformes contrairement aux méthodes chimiques et physiques actuellement utilisées notamment pour les oxydes complexes.

On se propose de présenter les résultats obtenus lors de dépôts de composés oxydes, type LaNiO_3 et $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$, réalisés sur substrats de Si gravés (fig.1). Les dépôts d'oxydes sont conformes quelque soient les formes et les géométries de fond de pores. Le caractère innovant de ce travail est à mettre en avant car beaucoup d'équipes de recherche se sont penchées sur des dépôts par enduction capillaire par voie liquide avec des résultats non concluants. Une autre voie d'investigation sera également présentée : la voie sol-gel classique avec un contrôle de la viscosité de la solution, facteur essentiel à la bonne enduction capillaire.

La nature du matériau du substrat et le type de couche de revêtement sont fonction de l'utilisation visée. On peut citer à titre d'exemples non exhaustifs en tant qu'applications, des condensateurs, des électrodes pour supercondensateurs et piles à combustible, des amplificateurs pour lasers, des revêtements antireflets, des cellules photovoltaïques, des capteurs chimiques, etc...

Les substrats envisagés sont par exemple des céramiques, verres, silicium, mousses (mousse de Ni par exemple), etc.. Les revêtements déposés sont très variés, tels que métaux, oxydes métalliques, grenat d'yttrium et d'aluminium, alliages magnétiques, céramiques oxydes, etc...

Ref 1: Demande de brevet FRANCAIS n°1359144, 24/09/2013, « Enduction d'un film inorganique avec décomposition d'une résine thermodurcissable »

CM-12-59

Cotton, filter paper and nanocellulose : efficient chemical reagents for the synthesis of hierarchical nanostructures of metal oxides

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-59

S. Plumejeau ¹, H. Mutin ¹, R.G. Nair ², S.K. Samdarshi ², L. Heux ³.

¹CMOS/ICGM UM2 - Montpellier (France), ²Tezpur University - Tezpur (Inde), ³CERMAV - Tezpur (France).

The properties of a metal oxide are substantially determined by its morphology, structure, crystallinity and porosity. Among the various processes to achieve these objectives, biological templates have been used to produce metal oxides with hierarchical structures. A wide variety of abundant and renewable substrates were used, including cellulose. We now propose a different approach for the preparation of metal oxides from biotemplate containing cellulose wherein the cellulose now acts both as a reagent and an oxygen donor, under anhydrous conditions. In this approach, cellulose is the oxygen donor toward a metal chloride, and the cellulose is mineralized for example by TiCl_4 , WCl_6 or VOCl_3 leading respectively to V_2O_5 , TiO_2 and WO_3 .

This approach is completely different from the conventional sol-gel approach where the template is only a mold on which an oxide layer is deposited. The major advantage of this new approach is the access to original nanosized morphology never reported by classical Sol -Gel approach. Another advantage of this is to lead either to the metal oxide (upon calcination) or a metal oxide@C composite (upon pyrolysis).

We will present data on the preparation and characterization of these metal oxides with hierarchical structure, and we will show that this process is very general and can be extended to different sources of cellulose such as cotton wool, filter paper and aerogel of nanofibrillated cellulose. We will also show the effect of the preparation of cellulose on the characteristic of the metal oxide. Preliminary results regarding the photocatalytic activity and the use as a material for the anode will be presented.

Related article :

B. Boury, R. G. Nair and S. K. Samdarshi, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2013, 5303-5310.

B. Boury, R. G. Nair, S. K. Samdarshi, T. Makiabadi and P. H. Mutin, *New J. Chem.*, 2012, 36, 2196-2200

AF-12-63

Matériaux nanostructurés à base de cuivre pour effet SERS

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-63

D. Cakir ¹, D. Flanagan ², M. Ries ², B. Hatting ², Y. Nishihara ³, N. Frety ⁴, S. Reich ², E. Anglaret ⁵.

¹Atotech ;Université Montpellier II: ICG, UMR CNRS 5253 ; L2C, UMR CNRS 5521 - Berlin (Allemagne), ²Frei Universität, departement of physics - Berlin (Allemagne), ³Atotech Deutschland GmbH - Berlin (Allemagne), ⁴Université Montpellier II: ICG, UMR CNRS 5253 - Montpellier (France), ⁵Université Montpellier II: L2C, UMR CNRS 5521 - Montpellier (France).

La technique de spectroscopie Raman de surface exalté (SERS) connaît actuellement un grand engouement. Cette technique est intéressante car elle permet la détection de très faible quantité d'analytes [1-2]. De nombreux travaux utilisent l'or ou l'argent comme substrat efficace en SERS, sous forme de suspension ou encore de matériaux nanostructurés [3-4]. Les propriétés plasmoniques du cuivre en font également un bon candidat potentiel. Il est pourtant peu utilisé du fait de son oxydation spontanée en présence d'air [5], cependant si la couche d'oxyde natif reste très fine, l'effet SERS est conservé [6-7].

Différents substrats de cuivre nanostructurés ont été produits. La nature et l'épaisseur des couches d'oxyde de surface ont été caractérisées minutieusement. Nous discutons l'exaltation SERS de différentes sondes (feuillets de graphène et molécules organiques) sur ces nanomatériaux.

[1] Sharma, B., et al. "SERS: materials, applications, and the future." *Materials today* 15.1 (2012): 16-25

[2] McNay, G., et al. "Surface-enhanced Raman scattering (SERS) and surface-enhanced resonance Raman scattering (SERRS): a review of applications" *Applied spectroscopy* 65.8 (2011): 825-837

[3] Ko, H., et al. "Nanostructured surfaces and assemblies as SERS media" *Small* 4.10 (2008): 1576-1599

[4] Anema, J.R. "An Exploration of Substrates for Surface-enhanced Raman

Scattering" University of Victoria (2009)

[5] Rakhshani, A.E. "Preparation, characteristics and photovoltaic properties of cuprous oxide—a review" *Solid-State Electronics* 29.1 (1986): 7-17

[6] Ghodselahi, T. et al "Localized Surface Plasmon Resonance of Cu@Cu₂O core-shell nanoparticles: Absorption, Scattering and Luminescence" *Physica B: Condensed Matter* 406.13 (2011): 2678-2683

[7] Chan, G. H., et al. "Plasmonic properties of copper nanoparticles fabricated by nanosphere lithography." *Nano Letters* 7.7 (2007): 1947-1952.

CM-12-76

Thioxanthone functionalized silver nanoparticles as smart photoinitiating assemblies to generate photopolymer/metal nano-objects

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-76

L. Balan ¹, S. Niu ¹, R. Schneider ², L. Vidal ¹.

¹Institut de Science des Matériaux de Mulhouse CNRS UMR 7361 - Mulhouse (France), ²Université de Lorraine, Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, CNRS UPR 3349 - Nancy (France).

The present work it focuses on a system where the metal nanoparticle (MNP) is close to a thioxanthone chromophore (TX) with, as a consequence, an efficient quenching of its fluorescence. The purpose of this work is to turn this phenomenon to promote a localized photopolymerization reaction. For this, hybrid silver NP/TX nanoassemblies (designed as AgNPs@TX) were synthesized and used as photoinitiating species for free radical photopolymerization. This new type of photoinitiator for free radical polymerization was characterized and the interaction of plasmon field generated in the immediate vicinity of AgNPs carrying the chromophores was evaluated [1]. The optical features and structure of the silver-initiator nanoassemblies (AgNPs@TX) were characterized by UV-visible and fluorescence spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). TEM and XRD studies revealed the presence of ca. 5-6 nm diameter AgNPs and the homogeneous dispersion of AgNPs in the polymer film, and XPS also confirmed the successful anchorage of 1 at their periphery. The nanoassemblies Ag@TX were successfully used as macro-initiator for radical polymerization of acrylate monomers, triggered photochemically, to obtain Ag(0)-polyacrylate nanocomposite materials (Figure 1). Moreover, under specific experimental conditions allowing the spatial extent of the polymerization to be limited, polymer-capped AgNPs were obtained (polymer diameter of ca. 1 nm).

KN-12-79

Direct synthesis of multifunctional NPs for cancer imaging

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#KN-12-79

J. Ciccione ¹, S. Jebors ¹, A. Medhi ², T. Jia ³, J.L. Coll ³, J. Martinez ¹, G. Subra ¹.

¹IBMM - Montpellier (France), ²ICG - Montpellier (France), ³UJF - Grenoble (France).

To improve diagnosis and cancer treatment, conjugation of targeting elements to the drug and/or the detection probe is one of the most investigated approach. In this field, functional particles of nanometric scale can be seen as a promising diagnostic therapeutic or theragnostic tool^(a). In the family of inorganic particles, silica nanoparticles (NPSi) are very attractive due to their ease of synthesis by of sol-gel process, size control, biocompatibility^(b), and their ability to eventually encapsulate different types of cargo molecules if they are porous.

In this context, we developed tunable multifunctional NPSi, presenting at their surface multiple ligands, containing imaging probes and eventually a system of drug release. We first describe a straightforward strategy relying on the synthesis of trialkoxysilyl hybrid building blocks^(c,d) (i.e peptides, fluorophores). On the contrary of existing methods that require orthogonal protecting strategies, click or ligation methods and surface modification, our method yields in one step multifunctional NPSi with various ratios of ligands targeting receptors overexpressed in cancer cells (r, TMin the scheme). Starting fluorescent NPSi were obtained by co-condensation of TEOS with hybrid fluoresceine, thus avoiding leaking of the fluorophore from the NP.

Bibliographic references:

(a) Zongxi Li, Jonathan C. Barnes, Aleksandr Bosoy, J. Fraser Stoddart and Jeffrey I. Zink, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, 2590-2605.

(b) Tewodros Asefa, Zhimin Tao, *Chem. Res. Toxicol.* 2012, 25, 2265-2284.

(c) Jebors, S.; Cecillon, S.; Faye, C.; Enjalbal, C.; Amblard, M.; Mehdi, A.; Subra, G.; Martinez, J., J Mater Chem B 2013 1: 6510-6515.

(d) Jebors, S.; Enjalbal, C.; Amblard, M.; Mehdi, A.; Subra, G.; Martinez, J., J Mater Chem B 2013 1: 2921-2925.

CM-12-80

Nouveaux complexes binucléaires d-f à fonction alkoxysilane pour l'obtention de nanomarqueurs luminescents dans l'IR

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-80

R. Miguel Sabio ¹, M. Gressier ¹, M.J. Menu ¹, J.M.A. Caiut ², S.J.L. Ribeiro ³.

¹Université Toulouse3 P. Sabatier : IC CIRIMAT - Toulouse (France),
²Departamento de Química – FFCLRP/USP - Ribeirão Preto (Brésil), ³DQGI – Instituto de Química – UNESP - Araraquara (Brésil).

Les lanthanides sont des candidats de choix pour l'obtention de sondes luminescentes pour plusieurs raisons bien connues : leur spectre d'émission constitué de raies fines, leur durée de vie de l'ordre de la milliseconde, une émission dans le visible ou l'IR selon le lanthanide choisi.[1] Cependant la faible intensité de luminescence des lanthanides fait que ces ions nécessitent d'être excités via un effet d'antenne. Actuellement les travaux de recherche s'orientent vers le développement de luminophores pour lesquels l'excitation a lieu dans le visible et l'émission dans l'IR, domaine recherché dans les applications biologiques puisqu'il correspond à la transparence des tissus biologiques. [1,2] De tels systèmes sont obtenus en associant un complexe de lanthanide avec un complexe de métal d tel qu'un complexe bipyridine de ruthénium(II). En effet ces derniers possèdent dans la région du visible une intense transition de transfert de charge qui est compatible avec les niveaux d'énergie des terres rares. [3] Au laboratoire nous développons la synthèse de complexes métalliques d et f à fonction alkoxysilane permettant le greffage covalent du luminophore à la matrice de silice dont l'intérêt est de concentrer et protéger le luminophore.[4]

L'originalité de ce travail consiste à greffer des complexes dinucléaires d-f silylés à la surface de nanoparticules de silice pour l'obtention de nouveaux nanomarqueurs. Ainsi nous avons synthétisé des complexes dimères Ru(II)-Ln(III) (Ln = Nd³⁺ ; Yb³⁺)

présentant une fonction alkoxy silane pour permettre un lien covalent à la matrice de silice évitant ainsi la lixiviation du luminophore dans le milieu. Deux types de nanoparticules de silice ont été évalués, des particules denses (25 ± 5 nm ; 240 m²/g) et des particules mésoporeuses (45 ± 5 nm ; 700 m²/g). Les caractéristiques et propriétés optiques des nouveaux complexes et nanomarqueurs seront discutés.

Les auteurs remercient les organismes CAPES et COFECUB (09/643) pour leur soutien financier.

[1] J.-C.G. Bünzli, S. V. Eliseeva. *J. Rare Earth*. 28 (2010) 824.

[2] T. Lazarides et al. *Chem. Eur. J.* 14 (2008) 9389.

[3] S. Faulkner et al. *Dalton Trans.* (2009) 3869.

[4] A. P. Duarte et al. *J. Phys. Chem. C*. 116 (2011) 505. S. Cousinié et al. *New J. Chem.* 36 (2012) 1355.

AF-12-105

Fibres de TiO₂ nanostructurées efficaces pour la photo-purification de l'air obtenues par Chimie Intégrative

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-105

N. Kinadjian ¹, M. Le Behec ², S. Lacombe ², E. Prouzet ³, P. Poulin ¹,
W. Neri ¹, R. Backov ¹.

¹CNRS-Université de Bordeaux - Bordeaux (France), ²CNRS-Université de Pau -
Pau (France), ³Université de Waterloo - Waterloo (Canada).

Nos sociétés sont aujourd'hui confrontées à certaines problématiques se déclinant autour d'une demande énergétique croissante, d'un tarissement des énergies fossiles et d'une volonté de protection de l'environnement corrélés à une pression démographique. Au cours du temps, à la fois actrice et spectatrice des mutations sociétales, notre science chimique évolue également vers des modes opératoires de plus en plus complexes, inter- et transdisciplinaires, cette évolution se traduisant par l'émergence de la *Chimie Intégrative* comme outil fondamental en science des matériaux. [1]

S'agissant de matériaux nanostructurés nous traiterons de la mophosynthèse de fibres de TiO₂ photoactives dédiées à la purification de l'air. Ces fibres sont obtenues par extrusion de sols de TiO₂ et d'agents texturants.[2] Nous montrerons que la mésoporosité n'apparaît pas ici comme un facteur prédominant l'activité de photo-purification de l'air, quand l'acétone est utilisée comme molécule cible. Nous mettrons en évidence que certains paramètres, comme le diamètre des fibres, la rugosité mésoscopique (dimension fractale) et la topologie macroscopique (tortuosité) de surface apparaissent comme des paramètres importants, associés un mode d'action coopératif.[3] Enfin, nous dévoilerons la synthèse optimisée et semi-industrielle de fibres de TiO₂, *sur plusieurs centaines de mètres*,[4] dont les compétences en photocatalyse sont analogues au produit commercial Quartzel de St-Gobain.[5] En outre, ces fibres peuvent être tissées/cordées, et offrent ainsi de nombreuses autres applications potentielles comme la production d'hydrogène par photolyse de l'eau.

- [1] Quiret M., La révolution permanente de la chimie, Les Échos, 30 novembre **2007**.
- [2] N Kinadjian, M. Le Behec, T. Pigot, F. Dufour, A. Bentaleb, E. Prouzet, S. Lacombe, R. Backov *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 5350.
- [3] N Kinadjian, M. Le Behec, E. Prouzet, C. Henrist, S. Lacombe, R. Backov. *ACS Applied Materials & Interface*, **2014**, (soumis).
- [4] N. Kinadjian, W. Néri, P. Poulin, S. Lacombe, M. Le Behec, R. Backov, *Brevet français 2014 (Nouvelles Fibres macroscopiques de TiO₂ et leur utilisation en photocatalyse), n° de dépôt FR14-4857*.
- [5] N. Kinadjian, M. Le Behec, C.Henrist, E.prouzet, P. Poulin, W. Neri, S. Lacombe, R. Backov. *Energy & Environmental Science*, **2014**, (soumis)

AF-12-120

Impact des faisceaux d'ions sur les propriétés fonctionnelles de couches minces et de nano-îlots piézoélectriques de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-120

A. Ferri ¹, S. Saitzek ¹, Z. Shao ¹, A. Bayart ¹, G. Declercq ¹, J. Costecalde ², D. Rémiens ³, D. Deresmes ⁴, D. Troadec ⁴.

¹UArtois, UCCS - Lens (France), ²IEMN, Equipe MIMM – DOAE - Lille (France), ³IEMN, Equipe MIMM – DOAE - Valenciennes (France), ⁴Plateforme Technologique de l'IEMN - Villeneuve D'ascq (France).

Les matériaux à basse dimension peuvent démontrer des phénomènes physiques uniques, ce qui représente une voie intéressante pour le développement de nouvelles technologies. Aussi, en raison des normes environnementales appliquées aux dispositifs électroniques, de nouveaux matériaux éco-acceptables (sans plomb) requièrent d'être créés. Dans ce contexte, des couches minces piézoélectriques de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ont été synthétisées, puis nanostructurées par des techniques de faisceaux d'ions focalisés (FIB).

L'impact de faisceaux d'ions Ga^+ sur les propriétés fonctionnelles de films minces et de nanostructures cristallisés de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ a été étudié à l'échelle nanométrique au moyen de la microscopie à force atomique. Des modifications de la surface et du comportement électrique des régions exposées à l'irradiation ionique ont été révélées. Néanmoins, une activité piézoélectrique locale est toujours détectée, confirmant le caractère robuste de ces composés face aux faisceaux d'ions. Par ailleurs, des couches minces cristallisées ayant des électrodes supérieures de platine ont été nanostructurées par FIB afin d'obtenir des îlots dont la taille latérale est comprise entre 500 et 300 nm. Une réponse électromécanique au sein de chacun de ces nano-îlots a été localement détectée par microscopie à force de piézoréponse, et des niveaux de réponse comparables à ceux obtenus pour les films non gravés ont été observés. De plus, ces résultats ont été obtenus sans effectuer

de traitement thermique après irradiation, traitement régulièrement requis pour retrouver les propriétés physiques des composés exposés (exemples des composés $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$). En conséquence, ces travaux démontrent que les oxydes piézoélectriques de type $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ peuvent être de sérieux candidats pour la fabrication de nano-objets fonctionnels dépourvus de plomb.

AF-12-130

Synthèse et caractérisation de montmorillonite organophile copolymère (St- THF) nanocomposite

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-130

Y. Hattab ¹, N. Benharrats ².

¹université de chlef - Oran (Algérie), ²université dOran - Oran (Algérie).

Nanocomposites sont des matériaux mixtes synthétisés à partir d'un ou plusieurs polymères mélangés à des pourcentages optimisés et argile organophile . L'objectif de cette étude est d'utiliser l'argile organophile (montmorillonite), en présence de deux monomères afin d'obtenir un nanocomposite copolytetrahydrofuran-styrène par polymérisation in situ. Montmorillonite organophile (O-MMT) a été préparé par échange d'ions entre les ions Na⁺ dans les argile hexadécyltriméthylammonium cations de bromure dans un milieu aqueux .

La structure du modificateur obtenu a été étudiée par résonance magnétique nucléaire du proton (RMN), à transformée de Fourier spectroscopie infrarouge (FTIR). La structure d'exfoliation de nanocomposite a été sondé par diffraction des rayons X (DRX) et microscopie électronique à transmission (MET). La stabilité thermique a aussi été étudiée avec analyseur thermogravimétrique (TGA), la comparaison avec le polystyrène pur, le nanocomposite a montré beaucoup plus élevé température de décomposition.

AF-12-160

Large scale Synthesis of SiC nanostructure by combustion promising fillers in nanocomposites

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-160

B. Bendjemil.

LASEA, Dept of Chemistry, University of Badji-Mokhtar, 23000 Annaba, Algeria - Annba (Algérie).

Large scale Synthesis of SiC nanostructure by combustion promising fillers in nanocomposites

Badis Bendjemil^{1, 2}, Djelloul Messadi¹, and Dominique Vrel³

¹LASEA, Dept of Chemistry, University of Badji-Mokhtar, 23000 Annaba, Algeria

²University of 8 Mai 1945, Guelma, 24000 Guelma, Algeria

³Université Paris 13, CNRS, LSPM, UPR 3407, Villetaneuse, 93430 France

***Corresponding Author: Badis23@ymail.com**

Abstract

Nanostructures of SiC with a size of about 50 nm in the form of nanofibres whiskers and amorphous nanofilament were obtained from Si/polytetrafluoroethylene (PTFE) mixtures and their synthesis by combustion and purification has been optimized. The obtained products were characterized by FESEM, HRTEM in addition electron diffraction and XRD. SiC nanofibres from Si/PTFE system and their purification SiC

nanofibres (as the filler for polymer nanocomposites) with the aspect ratio were efficiently synthesized (lower row, right; conversion efficiency to raw solid products was about) and purified by boiling in KOH (un-reacted Si removal) and thermal treatment in air to burn the elemental amorphous carbon and graphite. The applications in nanocomposites due to the remarkable mechanical, thermal and chemical properties, the (1-D) SiC nanoparticles and, specifically, nanofibres seem to be the promising fillers in composites.

Keywords: Nanocomposites, Nanofibres, Nanomaterials, SHS, SiC, Wiskers, Amorphous, Nanofilament, Purification.

CM-12-176

Probing nanocomposites filler structure via dielectric spectroscopy

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-176

G. Baeza ¹, A.C. Genix ², M. Couty ³, A. Alegria ⁴, J. Oberdisse ².

¹FORTH - IESL - Heraklion (Grèce), ²Laboratoire Charles Coulomb - Montpellier (France), ³Michelin - Clermont-Ferrand (France), ⁴University of the Basque country - San Sebastian (Espagne).

Within the framework of a partnership L2C/Michelin, we have studied correlations between filler structure and mechanical properties of simplified industrial SBR/silica nanocomposites. First, we have developed a coupled TEM/SAXS model allowing to quantify the filler organization as a function of the volume fraction (Φ_{si}) [1] and polymer grafting (%D3) [2]. Then, for a wide variety of formulation, we described its impact on the linear rheological properties.

Recently, we have also performed dynamical studies using broadband dielectric spectroscopy (-120 to +120°C) on such materials revealing strong monotonic variations of the complex dielectric permittivity with both Φ_{si} (Figure 1) and %D3. In particular, jointly with the silica percolation, two distinct Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) processes have been investigated in great detail. These results corroborate, from a dynamical point of view, the multiscale nature of the structure previously evoked.

Based on these encouraging results and several studies performed on comparable materials, [3,4] we propose here a global understanding of the dielectric response: a new way to characterize nanocomposites structure.

1. Baeza, G.P., et al., Multiscale Filler Structure in Simplified Industrial Nanocomposite Silica/SBR Systems Studied by SAXS and TEM. *Macromolecules*, 2013. 46(1)

2. Baeza, G.P., et al., Effect of Grafting on Rheology and Structure of a Simplified Industrial Nanocomposite Silica/SBR. *Macromolecules*, 2013. 46(16)
3. Cervený, S., et al., Dielectric alpha- and beta-relaxations in uncured styrene butadiene rubber. *Macromolecules*, 2002. 35(11)
4. Otegui, J., et al., Influence of Water and Filler Content on the Dielectric Response of Silica-Filled Rubber Compounds. *Macromolecules*, 2013. 46(6)

CM-12-184

Assemblages de nanoparticules magnétiques caractérisés par des propriétés collectives modulables : vers une nouvelle génération de nanocapteurs

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-184

B. Pichon ¹, D. Toulemon ¹, X. Cattoën ², S. Begin-Colin ¹.

¹Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg - Strasbourg (France), ²Institut Néel - Grenoble (France).

L'assemblage des nanoparticules magnétiques en réseau présente un intérêt grandissant en raison de leurs applications potentielles dans le domaine du magnétisme et de la spintronique. En effet, les propriétés magnétiques collectives pouvant être finement modulées en contrôlant précisément la structure des assemblages de nanoparticules représentent une solution originale aux défis actuels visant à améliorer des dispositifs applicatifs tels que des capteurs hypersensibles. Ainsi des interactions dipolaires fortes entre les nanoparticules favorisent le comportement collectif et augmentent la sensibilité de ces dernières vis-à-vis d'un champ magnétique. Ces interactions étant directement dépendantes de la distance interparticule et de la dimensionnalité de leur assemblage, de nouvelles méthodes doivent être développées pour mieux comprendre les effets collectifs.

Nous rapportons ici une approche originale visant à utiliser des monocouches de molécules auto-assemblées (self-assembled monolayers, SAM) permettant de contrôler efficacement la structure d'assemblages de nanoparticules d'oxyde de fer magnétiques. Bien que largement décrite pour moduler à souhait la fonctionnalité de substrats, les SAMs ont été quasi inexplorées dans le domaine de l'assemblage de nanoparticules. L'assemblage est contrôlé par des interactions spécifiques entre des groupes fonctionnels localisés à la surface des SAMs et des nanoparticules par une réaction de chimie « click » consistant en une réaction de cycloaddition de Huisgen.[1] La cinétique de la réaction qui peut atteindre plusieurs jours a été

accélérée en quelques dizaines de minutes sous un rayonnement microonde, représentant une avancée significative et originale.[2] Ces ajustements ont notamment permis de moduler les interactions dipolaires en fonction de la structure des assemblages. Des distances interparticules suffisamment grandes ont conduit à des nanoparticules (quasi) individuelles alors que leur assemblage sous la forme de chaînes unidirectionnelles favorise des effets collectifs importants conduisant à l'état super ferromagnétique. Finalement, ces assemblages de nanoparticules ont été intégrés dans des dispositifs dans le but de tester leurs propriétés magnéto-résistives.

[1] D. Toulemon et al Chem. Commun. 2010, 47 (43), 11954

[2] D. Toulemon et Chem. Mater. 2013, 25(14), 2849

AF-12-215

Adsorption de Métaux Lourds et de Colorant sur Mesoporous Carbone CMK-3

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-215

Z. Ezzeddine ¹, I. Batonneau-Gener ², Y. Pouilloux ², H. Hamad ³, Z. Saad ³.

¹Université de Poitiers (IC2mp)-Université Libanaise - Poitiers (France),
²Université de Poitiers (IC2mp) - Poitiers (France), ³Université Libanaise - Beyrouth (Liban).

Dans cette étude, le carbone mésoporeux ordonné CMK-3 a été synthétisé par nanoréplique à partir de SBA-15 et utilisé sans modification comme adsorbant pour l'élimination des métaux lourds et d'un colorant (Pb²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺ et Bleu de Méthylène). Le matériau obtenu a été caractérisé par DRX, MET, physisorption d'azote à 77 K et FT-IR. La capacité d'adsorption a été étudiée en fonction de plusieurs conditions expérimentales telles que le pH, le temps de contact et les concentrations initiale en polluant. Les taux d'abattement de tous les polluants sont élevés et l'équilibre thermodynamique d'adsorption est rapidement atteint. Les isothermes d'adsorption sont bien modélisées par le modèle de Langmuir et les cinétiques d'adsorption sont décrites par un modèle de pseudo-second ordre montrant que l'adsorption est contrôlée par la chimisorption [1]. Les cinétiques d'adsorption sont suffisamment rapides pour concevoir un procédé de dépollution d'effluents réels dans des stations de traitement [2]. L'ensemble des résultats suggèrent une affinité pour les métaux lourds et le MB supérieure pour le CMK-3 par rapport à d'autres adsorbants (SBA-15, zéolithe FAU).

References

[1] YS. Ho, G. McKay, Proc. Bioch., 34 (1999) 451–465.

[2] W.S. Ngah, S. Fatinathan, Chem. Eng. J., 143 (2008) 62–72.

CM-12-226

Développement de matériaux - capteurs fluorescents pour la détection d'explosifs

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-226

K. Vallé ¹, N. Duée ¹, C. Ambard ¹, F. Pereira ¹, D. Portehault ², C. Sanchez ², B. Viana ³, D. Autissier ¹.

¹CEA - Monts (France), ²Collège de France - Paris (France), ³Institut de Recherche de Chimie-Paristech (IRCP) ENSCP - Paris (France).

Dans le contexte actuel, la détection d'explosifs ou de dérivés d'explosifs dans l'atmosphère suscite beaucoup d'intérêt pour la lutte anti-terrorisme et la protection civile.¹ Ces composés, tels que les peroxydes organiques, présentent des tensions de vapeur très faibles, ce qui rend leur détection difficile. Il est donc nécessaire de disposer de capteurs ultrasensibles et très sélectifs.

Les capteurs fluorescents sont particulièrement intéressants en raison de la rapidité de leur réponse. Cependant, le vieillissement des matériaux organiques fluorescents reste aujourd'hui un aspect limitant.² La chimie sol-gel apporte une solution en proposant des matériaux inorganiques ou hybrides dont la durée de vie est considérablement supérieure.

Dans ce contexte, des matériaux sensibles composés de nanoparticules fluorescentes YVO₄:Eu ont été élaborés pour la détection de H₂O₂ dans l'atmosphère.^{3,5} Les performances en détection atteintes par des voies synthèses classiques⁵ ont été particulièrement améliorées en développant des synthèses innovantes, avec un contrôle fin des étapes de nucléation et de cristallisation.⁴

Ces nouvelles synthèses permettent également une amélioration de la photostabilité des nanoparticules. Leur robustesse assure une bonne reproductibilité des résultats en détection tout en assurant une durée de vie supérieure à 3 mois. Les vapeurs de H₂O₂ sont détectables jusqu'à une concentration de 0,5 ppm.

Nous présenterons les différentes phases d'élaboration de ces nouveaux capteurs et les moyens d'analyse utilisés pour qualifier leurs performances.

1. Caron, T. et al., Talanta 2010, 81 (1-2), 543-548
2. Caron, T. et al., Eurosensors XXIII conference, 2009; pp 244-247
3. Brevet CEA FR 2 980 847 A1
4. Brevet CEA en cours de dépôt
5. Fleury, B. et al., ACS Nano 2014

Figure 1. Images MET de nanoparticules YVO₄:Eu et photographie d'un film, sous excitation UV.

CM-12-260

Nouvelle approche dans l'élaboration de cellules photovoltaïques : réseaux interpénétrés hybrides oxyde-polymère pour hétérojonctions p,n en volume

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-260

N. Halttunen ¹, A. Pailleret ², L. Nicole ¹, S. Cassaignon ¹, L. Rozes ¹.

¹LCMCP-UPMC-UMR7574-Collège de France - Paris (France), ²LISE-CNRS-UMR8235 - Paris (France).

Bien qu'ils soient présents dans la nature et utilisés par l'homme depuis des siècles, le développement des matériaux hybrides organiques-inorganiques de synthèse est relativement récent. Ce développement, autant dans le monde académique qu'industriel, est directement lié aux développements de procédés permettant d'élaborer des oxydes dans des conditions de chimie douce comme le procédé sol-gel, permettant ainsi d'associer à l'échelle nanométrique une composante minérale à une composante organique voire biologique.

Cette association conduit à des matériaux aux applications variées comme : l'encapsulation de principes actifs, des matériaux pour l'optique, la catalyse.... Dans le domaine du photovoltaïque, peu de travaux font références aux matériaux hybrides. L'objectif de ce travail est de mettre à profit la capacité de pouvoir former des réseaux continus d'oxyde de métaux de transition via le contrôle des réactions mises en jeu dans les procédés sol-gel, tout en favorisant l'interpénétration de cette composante inorganique avec un polymère organique semi-conducteur de type polythiophène. Le réseau interpénétré devrait permettre alors de faciliter, à l'instar de cellules purement organiques, la séparation des charges photoinduites en s'affranchissant de leur recombinaison.

Pour se faire, deux principales approches de synthèse seront présentées. D'une part, la condensation d'un oxopolymère de titane en présence d'un polymère organique qui présente une

affinité chimique particulière avec la phase oxyde. D'autre part, la synthèse d'une phase oxyde mésostructurée obtenue en présence de tensioactifs. Le rôle des tensioactifs est double : à la fois agents structurants favorisant une nanoségrégation au détriment d'une macroégrégation de phases ; et également réservoirs de matière aux monomères dérivés du thiophène qui sont dans un second temps électropolymérisés au sein de la mésostructure hybride. L'impact sur l'élaboration et la caractérisation de cellules photovoltaïques sera discuté.

CM-12-264

Self-organised nanostructures in magnetic GeMn thin films : atom probe tomography versus Kinetic Monte-carlo Simulations

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-264

I. Mouton, R. Lardé, E. Talbot, C. Pareige, D. Blavette.

GPM Rouen - St Etienne Du Rouvray (France).

~Future spintronic devices compatible with silicon technology requires to design magnetic semiconductors (MS) exhibiting both semiconducting and magnetic properties at operating temperature simultaneously. Among the possible systems, Mn-doped Ge thin films prepared by MBE epitaxy have focused much attention. Self-organisation of Mn-rich nanocolumns (Ncls) were discovered a few years ago [1]. Many questions related to the structure, composition, morphology, formation mechanism and properties of such Ncls remains open. In the present work, experiments conducted at the ultimate scale using atom probe tomography [2,3,4] and HRTEM have been conducted. APT 3D maps related to GeMn 6at.% thin films revealed that Ncls are regularly dispersed and contained about 30 at.% Mn (figures 1 and 2). This concentration is well below the atomic fraction of Mn in the expected phase (Ge₃Mn₅). [5]

Kinetics Monte-Carlo simulations dealing with phase separation in a generic AB thin film [6]. Although conducted on a rigid lattice with no elastic terms, simulations revealed self-organization of Ncls throughout the layer. Self-organization is shown to originate from the early stages of formation of Mn-rich islands during the deposition of the first monolayer. The evolution of both the number density and of diameter of Ncls was found in good agreement with experiments. Temperature and B content were varied in order to understand the influence of these two key parameters on the final nanostructure.

Acknowledgments. The authors wish to thank M. Jamet, E. Prestat (INAC, CEA Grenoble) for providing samples and for fruitful discussions as well as V. Baltz

(SPINTEC, CEA Grenoble), P. Bayle-Guillemaud, A. Barski (INAC, CEA Grenoble) for fruitful discussions.

- [1] T. Devillers, M. Jamet, A. Barski, V. Poydenot, P. Bayle-Guillemaud, E. Bellet-Amalric, S. Cherifi, and J. Cibert, Phys. Rev. B 76, 205306 (2007).
- [2] D. Blavette, A. Bostel, J. M. Sarrau, B. Deconihout And A. Menand, Nature 363 (1993) 432-435
- [3] D. Blavette, E. Cadel, A. Fraczkiewicz, A. Menand, Science Dec 17 (1999) 2317-2319
- [4] B. Gault, F. Vurpillot, A. Vella, M. Gilbert, A. Menand, D. Blavette, B. Deconihout, Rev. Sci. Instr. 77, 043705 (2006)
- [5] I. Mouton, R. Lardé, E. Talbot, E. Cadel, C. Genevois, D. Blavette, V. Baltz, E. Prestat, P. Bayle-Guillemaud, A. Barski, And M. Jamet, Journ. Appl. Phys. (2012) 112, 113918
- [6] I. Mouton, R. Larde, E. Talbot, C. Pareige, D. Blavette, Journ. Appl. Phys. 115, 053515 (2014)

AF-12-309

SYNTHÈSE ÉLECTROCHIMIQUE ET ETUDE MORPHOSTRUCTURALE DE LA CUPRITE

**12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et
architecturés**

#AF-12-309

M. El Hajji ¹, A. Hallaoui ¹, L. Bazzi ¹, O. Jbara ², A. Benlhachemi ¹, B. Bakiz ³.

**¹LABORATOIRE MATERIAUX ET ENVIRONNEMENT - Agadir (Maroc),
²Laboratoire d'Ingénierie et Sciences des Matériaux - Reims (France), ³Institut
Matériaux Microélectronique & Nanosciences de Provence - Toulon (France).**

L'électrodéposition cathodique de la cuprite est réalisée par chronopotentiométrie sur deux types d'électrodes, en milieu basique contenant le précurseur du cuivre. L'enregistrement chronopotentiométrique réalisé entre, nous a permis d'avoir un dépôt qui présente de différentes morphologies et orientation structurale obtenues en fonction de la variation de maintes paramètres. La morphologie, la taille des cristaux, et la phase des dépôts réalisés ont été étudiés par les techniques classiques d'analyse du solide, plus particulièrement la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage et l'analyse chimique quantitative. Les résultats obtenus seront présentés et discutés.

CM-12-352

Nanostructuration de films de copolymères fluorés par ajout de liquides ioniques

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-352

J. Yang, S. Pruvost, S. Livi, J. Duchet-Rumeau.

Ingénierie des Matériaux Polymères IMP, UMR CNRS 5223 INSA de Lyon, Université de Lyon - Villeurbanne (France).

L'utilisation des liquides ioniques dans le domaine des matériaux a pris un essor considérable au cours des 10 dernières années car ils sont considérés comme « solvants verts » de par leur faible pression de vapeur saturante et permettent de structurer le matériau à différentes échelles [1-2].

Les copolymères fluorés tels que le P(VDF-HFP) ont des applications dans le domaine de l'énergie notamment en tant que membrane conductrice ionique. D'autres copolymères comme le P(VDF-TrFE) ou le P(VDF-CTFE) trouvent des applications dans le domaine du stockage de l'énergie (condensateurs) ou encore le refroidissement via l'effet électrocalorique. Cette étude a porté sur l'influence de l'ajout de liquides ioniques de type phosphonium dans une matrice P(VDF-CTFE). Des films d'une épaisseur de 10-30 μm ont été obtenus par voie solvant. L'introduction de liquides ioniques aboutit à des structurations à différentes échelles : de l'ordre du μm avec l'obtention de grains comme à l'échelle nanométrique (figure 1). Les spectres infra-rouge ont montré que l'ajout de liquides ioniques dans la matrice favorise la formation de la phase polaire γ . Des mesures de diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) associées à des analyses thermiques différentielles poussées ont permis de caractériser cette structuration et les interactions liquide ionique – matrice. Cette structuration est mise en regard des propriétés mécaniques et électriques des films obtenus.

[1] S.L. Craig, From Ionic Liquids to Supramolecular Polymers, *Angew.Chem*, 48, 2009, 2645-2647.

[2] S. Livi, J-F. Gérard, J. Duchet-Rumeau, Ionic Liquids: Structuration agents in a fluorinated matrix, Chem Commun, 47, 3589-3591.

CM-12-374

Combining theory and NMR experiments to characterize Imidazolium Nanoparticle Networks

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-374

M.A. Neouze ¹, M. Kronstein ², F. Tielens ³, C. Gervais ⁴, C. Coelho ⁵, B. Christian ⁴.

¹Ecole Polytechnique, PMC - Palaiseau (France), ²Vienna University of Technology, IMC - Vienna (Autriche), ³Université Pierre et Marie Curie, LRS - Paris (France), ⁴Université Pierre et Marie Curie, LCMCP - Paris (France), ⁵Université Pierre et Marie Curie, IM - Paris (France).

Imidazolium-Silica Based Nanoparticle Networks were synthesized and characterized using SAXS, NMR and theoretical ab initio calculations. A molecular model for the imidazolium-silica network is presented and described, including amorphous surfaces and ionic linkers forming a system stabilized mainly by strong chemical bonds and strong coulombic/electrostatic interactions.

Quantum chemical calculations at the DFT level are employed to study these hybrid amorphous materials. The structural results obtained from the calculations were used to predict the materials 19F NMR spectra, which were also compared to experiments.

The combination of experiments and simulation gave insight into the structural features of the materials. The results confirm our hypothesis of a p- p stacking between the imidazolium rings. Indeed a p- p stacking appears with distances up to 4.9 Å found as a estimation of the ab initio limit for p- p interactions. [cleardot] In addition, the DFT simulation allowed estimating a band gap of 3.92 eV, 316 nm. This particular p- p interaction between the IM chains might be at the origin of the photoluminescence properties of the materials, which excitation wavelength is situated around 320 nm.

CM-12-379

Nanoparticules cœur-coquille Nickel-Cobalt pour la valorisation de CO₂

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-379

S. Carenco ¹, S. Alayoglu ², C.H. Wu ², H. Bluhm ², M. Salmeron ².

¹Collège de France, CNRS, UPMC - Paris (France), ²Lawrence Berkeley National Lab - Berkeley, California (États-unis).

La réaction de Fischer-Tropsch donne traditionnellement accès à des alcanes et alcènes, avec comme catalyseur de choix le cobalt. Cependant, la formation de produits oxygénés (alcools, cétones, aldéhydes, etc.) suscite un fort intérêt car ceux-ci constituent des carburants intéressants ainsi que des produits à forte valeur ajoutée. Afin d'augmenter la sélectivité des catalyseurs pour ces produits oxygénés, il faut recourir à des structures bimétalliques.

Nous avons développé une nouvelle voie de synthèse pour des nanoparticules cœur-coquille nickel-cobalt. La stratégie synthétique adoptée donne une réaction quantitative en deux étapes sans lavage intermédiaire (« one-pot »). Elle permet d'ajuster indépendamment le diamètre du cœur de nickel et l'épaisseur de la coquille de cobalt, ce que montrent les caractérisations par STEM-EDS et HRTEM.

Ces nanoparticules ont été testées pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone et, outre la formation attendue de monoxyde de carbone, elles ont produit essentiellement des molécules oxygénées (méthanol et formaldéhyde).

Afin de comprendre cette sélectivité très surprenante, un suivi *in situ* de l'état de la surface a été réalisé par XPS en synchrotron sur la ligne 11.0.2 à l'*Advanced Light Source*. Dans cette expérience, les spectres ont été collectés en présence du mélange réactionnel gazeux, et l'ajustement de l'énergie du faisceau a permis de sonder les particules en surface (0.5 nm) ou en sub-surface (1.5 nm). Combinée à la cartographie STEM-EDS ex situ, elle a révélé la formation irréversible d'un alliage nickel-cobalt en surface des nanoparticules au cours de la réaction : le nickel migre depuis le cœur et à travers la coquille de cobalt. De plus, nous avons démontré que la température plancher de la réaction (200°C) est fixée par la nécessité d'avoir les deux métaux à l'état d'oxydation zéro.

La sélectivité inattendue du catalyseur bimétallique semble ainsi due à une restructuration majeure de la surface au cours de la réaction. Elle met en lumière à la fois l'importance du design initial du nanomatériau mais aussi celle de sa dynamique de transformation dans les conditions d'usage.

[1] S. Carencó, A. Tuxen, M. Chintapalli, E. Pach, C. Escudero, T.D. Ewers, P. Jiang, F. Borondics, G. Thornton, A.P. Alivisatos, H. Bluhm, J. Guo, M. Salmeron, *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 6259.

[2] S. Carencó, S. Alayoglu, C.-H. Wu, A. Shavorskiy, H. Bluhm, G. A. Somorjai, M. Salmeron, *soumis*.

CM-12-442

Matériaux hybrides silice-chitine : étude de l'auto-assemblage de colloïdes organiques et inorganiques

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-442

L. Cardoso ¹, K. Kostov ², B. Alonso ¹, E. Belamie ¹.

¹Institut Charles Gerhardt - ENSCM-MACS - Montpellier (France), ²Institute of General and Inorganic Chemistry - Bulgarian Academy of Sciences - Sofia (Bulgarie).

Nous avons mis en place une approche innovante pour la synthèse d'une nouvelle famille de nano-composites bio-organique-inorganique en combinant les propriétés d'auto-assemblage de nano-bâtonnets de chitine- α et la flexibilité des procédés sol-gel impliquant des oligomères siloxane [1,2]. Pour mieux décrire les interactions colloïdales conduisant à l'assemblage des précurseurs, nous avons étudié les propriétés physico-chimiques des co-suspensions et dressé les diagrammes de phase. Comme les suspensions de chitine en milieu aqueux, les co-suspensions chitine-siloxane forment des phases nématiques chirales et présentent une grande susceptibilité aux champs externes (cisaillement, électrique, magnétique) [1,3]. La concentration critique d'apparition de la mesophase diminue de 3% en chitine en milieu aqueux à 1,5% dans l'éthanol. Le pas cholestérique qui varie en milieu aqueux avec la concentration en chitine (de 100 à 70 μm entre 2,9 et 4,3% de chitine) est plus faible mais constant (50 μm) dans l'éthanol. La présence de siloxanes ne modifie pas la concentration critique mais induit une augmentation du pas cholestérique. Nous avons également adapté notre stratégie aux nano-cristaux de cellulose. Cet autre polysaccharide issu de la biomasse présente des propriétés d'auto-assemblage semblables à celles de la chitine mais une chimie de surface différente (sulfate vs amine). L'ensemble de ces données nous permet de préciser le rôle des interactions colloïdales entre le précurseur bio-organique (chitine, cellulose) et l'espèce inorganique (oligomères de siloxane).

[1] B. Alonso, E. Belamie, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49, 8201-8204.

[2] E. Belamie, M. Yu. Boltoeva, K. Yang, T. Cacciaguerra, B. Alonso, J. Mater. Chem. 2011, 21, 16997-17006.

[3] M. Yu. Boltoeva, I. Dozov, P. Davidson, K. Antonova, L. Cardoso, B. Alonso, E. Belamie, Langmuir 2013, 29, 8208-8212.

AF-12-456

Filage de fibres de carbone bas-coût à partir de précurseurs bio-sourcés

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-456

C. Mercader, H. Thuillier, T. Fournier, P. Gaillard.

CANOE - Pessac (France).

Le marché de la fibre de carbone est en pleine expansion. On en consomme aujourd'hui 60kt/an et on estime que cette consommation sera de 100 à 150kt/an en 2020-2025. Il y a donc un réel besoin de développer des fibres de carbone à des prix compétitifs afin de s'attaquer aux marchés de l'automobile, l'éolien, sports et loisirs, etc... Cela passe par la mise au point de fibres précurseurs pour remplacer le polyacrylonitrile (PAN), précurseur de référence utilisé aujourd'hui. Les matériaux bio-sourcés comme la lignine ou la cellulose semblent être prometteurs pour cette application.

CANOE a développé un procédé de filage innovant par coagulation permettant l'obtention de fibres multifilaments avec une structure nanocomposite. Ce pilote de filage permet aujourd'hui le filage de fibres précurseurs bio-sourcés pour fibres de carbone bas cout. Ainsi, en partant de la cellulose, bio ressource largement disponible dans la nature, que l'on dissout dans de l'acide phosphorique et dans laquelle on vient disperser des nanotubes de carbone, on obtient la solution de filage. Celle-ci est ensuite injectée dans une solution de coagulation, entraînant la formation d'une fibre qui peut être amenée vers les autres étapes du procédé : lavage, séchage, étirements, bobinage. Les nanotubes de carbone favorisent la cristallisation de la cellulose et permettent ainsi d'augmenter considérablement les propriétés mécaniques de la fibre. Des résultats préliminaires montrent une augmentation de la contrainte à la rupture d'un facteur 2 pour seulement 0.045wt% de nanotubes dans la fibre. Les fibres peuvent ensuite être carbonisées par un procédé adapté afin d'obtenir des fibres de carbone.

Grace à l'utilisation de précurseurs bio-sourcés, certaines étapes du procédé de fabrication de la fibre de carbone peuvent être supprimées, réduisant davantage les couts.

Ces travaux s'inscrivent dans le cadre du projet européen CARBOPREC qui regroupe 14 partenaires de la recherche et de l'industrie de huit pays différents. Ce projet est piloté par le groupe français ARKEMA. Dans ce projet, le filage en voie fondue de lignine renforcée par des nanotubes de carbone est également développé.

CM-12-469

MAGNETO/OPTICAL CORE-SHELL GOLD/PRUSSIAN BLUES ANALOGUES NANOPARTICLES

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-469

G. Maurin-Pasturel ¹, J. Long ¹, M. Willinger ², J. Larionova ¹, Y. Guari ¹.

¹ICGM - Montpellier (France), ²Fritz Haber Institute of the Max Planck Society - Berlin (Allemagne).

Comparatively to metal/oxides nanoparticles, the synthesis and the study of Prussian Blue analogues at the nanoscale is a relatively recent field in coordination chemistry. These nanoparticles present an interest at the fundamental level but also for their possible applications originating from their properties (magnetism, conductivity, selective adsorption).

On the other hand, gold nanoparticles present remarkable optical properties due to the plasmon surface phenomena. These nanoparticles are used for a large range of applications, especially in biomedical field (drug delivery vehicles, photothermal therapy, imaging,..). [1]

A new concept consists in combining both gold nanoparticles properties and magnetic properties of Prussian Blue analogues to obtain multifunctional magneto-optical nano-objects.

In this sense, hybrid core-shell nanoparticles of Au@KNi[Fe(CN)₆] have been rationally obtained (confr figure) thanks a new synthetic method, and show optical properties resulting of a plasmon surface band. The formation of a new shell with KNi[Fe(CN)₆] by subsequent growing has permitted to implement successfully magnetic properties. The resulting nanobjects can be thus considered as multifunctional.[2]

[1] E. C. Dreaden, A. M. Alkilany, X. Huang, C. J. Murphy and M. A. El-Sayed, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 2740–27.

[2] G. Maurin-Pasturel, J. Long, Y. Guari, F. Godiard, M. Willinger, C. Guerin, and J. Larionova, *Angew.Chem.Int.Ed.***2014**,*53*, 3872–3876.

AF-12-473

Modélisation morphologique et propriétés optiques d'une couche de peinture

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-473

E. Couka, F. Willot, D. Jeulin.

Centre de Morphologie Mathématique - Fontainebleau (France).

On considère une couche de peinture pour l'automobile, formée d'un mélange de nanoparticules cubiques d'hématite enrobées dans une solution d'éthylcellulose. La répartition des charges, telle qu'observée en 2D par microscopie à balayage, fait apparaître des alignements de particules. Les particules sont disposées de manière préférentielle le long de surfaces. Nous simulons cette répartition en trois dimensions à l'aide d'un modèle à deux échelles et quatre paramètres, qui prend en compte la répartition très hétérogène des nanoparticules. Les paramètres du modèle sont estimés par optimisation numérique, pour reproduire la covariance et la granulométrie de la phase enrobante. Nous effectuons une validation supplémentaire du modèle à l'aide des fluctuations des fractions surfaciques des particules sur des sous-domaines, ainsi que du volume élémentaire représentatif.

Nous estimons numériquement la fonction diélectrique effective (à grande échelle) du mélange à l'aide d'une méthode de Fourier dans la limite quasi-statique. Nous calculons également les cartes des champs électriques et de déplacement diélectriques au sein du matériau. Finalement nous estimons la taille du volume élémentaire représentatif du matériau, en terme des propriétés optiques.

Ces travaux sont réalisés dans le cadre du projet LIMA (Lumière Interaction Matière Aspect), sous financement conjoint de l'Agence National de la Recherche (ANR) et de la société PSA, référence 20284.

Remerciements : M. Ben Achour, A. Chesnaud, A. Thorel (Centre des Matériaux, Mines ParisTech).

KN-12-476

Synthèse et Caractérisation de nanoparticules catalytiques pour une application en photocatalyse solaire

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#KN-12-476

A. Rosset, K. Djessas, G. Plantard, V. Goetz.

PRomes CNRS - Perpignan (France).

Les stations d'épurations dimensionnées pour traiter biologiquement les eaux chargées d'effluents ne traitent qu'environ 90 % des eaux résiduaires. Par conséquent, les eaux en sortie contiennent des polluants dits biorécalcitrants nécessitant l'utilisation de techniques complémentaires au traitement biologique. Pour les traiter efficacement, de nouvelles techniques ont vu le jour [1]. Parmi elles, les Techniques d'Oxydation Avancée consistent à produire des espèces radicalaires très réactives permettant de minéraliser de manière non sélective des polluants [2]. Le problème des catalyseurs actuels en photocatalyse solaire, est lié à leurs plages spectrales restreintes au domaine des UV ne représentant que 5% du spectre solaire [3]. Pour ces raisons le développement de catalyseurs photosensibles dans le domaine du visible constitue une étape essentielle.

Dans ce contexte, nous avons synthétisé par voie sol-gel, couplé à un séchage supercritique, des poudres nanométriques d'alliages $Zn_{1-x}Ca_xO$ pour des concentrations x variant de 0 à 0.2 performantes dans le domaine de l'UV et du visible. Les résultats de caractérisations morphologiques et structurales obtenues au MEB, MET et DRX, sur les nanoparticules élaborées, montrent qu'elles sont de forme cylindriques et cristallisent dans la structure hexagonal de type wurtzite, avec des tailles de grains comprises entre 20 et 40 nm. Les conditions optimales de mesures des performances photocatalytiques des catalyseurs sont étudiées à l'aide d'un banc de mesure photocatalytique dans le domaine de l'UV et du visible. Nos études photocatalytiques montrent que les nanoparticules de $Zn_{1-x}Ca_xO$ sont des photocatalyseurs prometteurs pour $X=0.1$. Par ailleurs un travail expérimental important est mené sur des catalyseurs d'alliages $Zn_{1-x}M_xO$ ($M : Ca, Al, Li, V, In, Co, P...$), pour établir une corrélation entre les propriétés physico chimiques des nanoparticules et la capacité à produire des radicaux.

[1] Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of the 23 October 2000, Official Journal of the European Communities, L327/15, (2000).

[2] J.B. Galvez and al, Solar Detoxification United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization (2003).

[3] Malato S. and al, Photocatalytic treatment of water-soluble pesticides by photo-Fenton and TiO₂ using solar energy, Catalysis Today 76, 209-220, (2002).

CM-12-481

Etude de couches minces de poly(méthacrylate de néopentyle) déposées par iCVD (pour initiated-CVD ou dépôt chimique en phase vapeur par polymérisation amorcée in situ) pour les capteurs de gaz

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-481

L. Bonnet ¹, J. El-Sabahy ¹, B. Altemus ², E. Lee ³, F. D'agosto ⁴, J. Faguet ³, B. Charleux ⁴, V. Jousseume ¹.

¹CEA, LETI, MINATEC Campus - Grenoble (France), ²Tokyo Electron, US Technology Development Center - Albany (États-unis), ³Tokyo Electron, US Technology Development Center - Austin (États-unis), ⁴Université de Lyon, Univ Lyon 1, CPE Lyon, CNRS, UMR 5265, C2P2 (Chemistry, Catalysis, Polymers & Processes), équipe LCPP - Villeurbanne (France).

Les couches minces occupent une place importante dans le domaine de la microélectronique, puisqu'elles sont intégrées dans de nombreux dispositifs. Jusqu'à présent, elles étaient principalement déposées par des techniques de dépôt chimique bien connues telles que la PECVD (dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma) ou par spin-coating. Pour répondre à une demande croissante de polymères déposés en couches minces, conformes et fonctionnelles, l'iCVD (initiated chemical vapor deposition : dépôt chimique en phase vapeur par polymérisation amorcée in situ) a récemment été développé [1].

Grâce à cette technique, des couches de polymère d'épaisseur nanométrique peuvent être déposées à basse température, sans l'utilisation d'un solvant et en gardant intacts les groupements fonctionnels présents sur le monomère (-OH, -NH₂,...). Durant le procédé d'iCVD, le monomère et l'amorceur sont injectés en

phase vapeur dans une chambre sous vide où une polymérisation radicalaire a lieu sur un substrat.

Dans notre étude, le méthacrylate de néopentyle a été choisi comme monomère et sa polymérisation par iCVD a été étudiée sur des substrats de silicium. Les couches minces de polymère obtenues ont été caractérisées par ellipsométrie spectroscopique, spectrométrie infra-rouge, chromatographie d'exclusion stérique, en fonction des conditions de dépôt. Les propriétés des couches minces ont également été comparées à celles d'un polymère synthétisé en masse.

Pour aller plus loin dans la compréhension du mécanisme de polymérisation (à savoir comment et où se déroule la première étape d'amorçage des chaînes, comment les chaînes croissent et se terminent) des études supplémentaires ont été mises en place. Ainsi, pour essayer de caractériser les premières étapes de la croissance du polymère, les films formés aux premiers instants de la polymérisation ont été analysés par AFM. Ou encore, la spectrométrie de masse MALDI-TOF a été appliquée dans le but d'identifier la structure des chaînes.

Ces couches minces de poly(méthacrylate de néopentyle) ont été utilisées comme couches sensibles dans des capteurs de gaz gravimétriques. Leur affinité à plusieurs gaz cibles (comme le toluène ou le pentane) a été étudiée et des premiers résultats prometteurs ont été obtenus en termes de coefficient de partage en comparaison aux polymères utilisés de façon traditionnelle.

Références

[1] R. Sreenivasan et K. K. Gleason, Chem. Vap. Depos., vol. 15, no. 4–6, pp. 77–90, 2009.

AF-12-495

Capteurs à base d'assemblages discontinus organisés pour la détection spécifique de gaz

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-495

L. Baklouti.

ICGM-AIME - Montpellier (France).

Le présent travail a pour objectif de concevoir et fabriquer des capteurs pour la détection spécifique de gaz. La couche sensible est basée sur l'assemblage discontinu et organisé de nanoparticules d'or. La spécificité de la détection est assurée par la fonctionnalisation des particules d'or par des récepteurs greffés en surface. Les mécanismes de détection mettent en jeu des changements de résistivité de la couche sensible suite à l'adsorption surfacique des molécules du gaz à détecter.

Les gaz visés sont: NH_3 , H_2 , H_2S et NO_x . et les propriétés recherchées sont la sélectivité, la sensibilité, le temps de réponse ainsi que la facilité de mise en œuvre.

Les monocouches de nanoparticules fonctionnalisées sont organisées par la méthode de Langmuir-Blodgett et les films formés sont ensuite déposés sur un substrat en verre supportant des électrodes inter digitées permettant ainsi les mesures électriques.

AF-12-517

Oxydation de composés organiques volatils modèles sur des catalyseurs à base d'or supportés sur l'oxyde de fer mésoporeux

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-517

Z. Bailiche.

LCSCO - Tlemcen (Algérie).

Oxydation de composés organiques volatils modèles sur des catalyseurs à base d'or supportés sur l'oxyde de fer mésoporeux

Zohra Bailiche^{1,2,3}, Leila Cherif¹, Renaud Cousin^{2,3}, Stéphane Siffert^{2,3*}, Abdelkader.Bengeddach⁴

¹Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique, Université de Tlemcen, Algérie

²Université Lille Nord de France, F-59000 Lille, France

³ULCO, UCEIV, F-59140 Dunkerque, France

⁴ Laboratoire de Chimie des Matériaux, Université d'Oran, Algérie

E-mail : siffert@univ-littoral.fr, Zohra.Bailiche@univ-littoral.fr

Résumé :

L'oxydation catalytique est une technique prometteuse pour l'élimination des COV car elle permet d'abaisser la température de traitement utilisée par rapport à la combustion thermique des COV et également d'opérer sur de plus faibles quantités de COV qui ne peuvent pas être traitées facilement par combustion thermique.

Les catalyseurs à base de métaux nobles sont généralement plus performants dans la destruction des COV. 75% des catalyseurs utilisés sont à base de métaux nobles principalement le platine et le palladium qui sont très actifs à basse température et très sélectifs en CO₂ et H₂O. Les catalyseurs à base d'or se sont avérés actifs dans beaucoup de réactions catalytiques hétérogènes et les supports les plus fréquemment utilisés pour les catalyseurs à base d'or sont les oxydes simples ou les oxydes mixtes de métaux de la première ligne de la série des métaux de transition et quelques oxydes de métaux plus lourds.

Nous avons préparé l'oxyde de fer mésoporeux Fe₂O₃ par la méthode Hard-Template en utilisant comme agent structurant la SBA15. Le catalyseur Au/Fe₂O₃, a été préparés par la méthode dépôt-précipitation (DP) avec l'urée comme agent précipitant.

A l'aide des techniques de diffraction des rayons X, d'adsorption d'azote BET, H₂-RTP, de spectroscopie UV-Visible à réflexion diffuse, MET, nous avons étudié l'évolution structurale et texturale du matériau mésoporeux Au/Fe₂O₃.

Les résultats obtenus soulignent que l'activité catalytique et la stabilité des catalyseurs à base d'or dépendent fortement de l'état et la structure du support et de l'interaction spécifique entre l'or et le support.

Mot clés : nanoparticules d'or, Au/Fe₂O₃ mésoporeux, COV.

AF-12-521

Etude physicochimique et thermochimique du complexe phosphate de calcium di-hydraté-glutaraldehyde (DCPD-GL)

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-521

A. Djadi ¹, M. Bouzid ², H. Ait-Amar ¹, B. Bezzazi ².

¹Laboratoire des Sciences de Génie des Procédés Industriels, USTHB, Faculté de Génie des Mécaniques et de Génie des Procédés - Alger (Algérie), ²Unité de recherche: Matériels, Processus et Environnement, Université M'Hamed Bougara, Cite Frantz Fanon, Boumerdes, Algérie - Boumerdes (Algérie).

Le complexe phosphate de calcium di-hydraté – glutaraldehyde est obtenu par l'action du 1,5 Pentadialanal en solution (20 %) sur le phosphate de calcium di-hydraté (CaHPO₄, 2H₂O). L'analyse par UV-Visible et infrarouge de l'état cristallin met en évidence la forme énolique du complexe. L'étude du comportement thermique du complexe solide (TG et DSC) renforce la configuration mécanistique proposée.

Références

[1] : M. Bouzid, A. Djadi, S. Guechtoulli, The Dicalcium Phosphate Dihydrate Fixator and Stabilizer of Glutaraldehyde, Journal of Materials Science and Engineering B 3 (9) (2013) 605-611.

[2]: T. Takigawa, Y. Endo, Effects of glutaraldehyde exposure on human health, Journal of Occupational Health 48 (2006) 75-87.

[3]: Li-Kuo Lin, Jinn-Shing Lee, Chung-King Hsu, Paou-Jang Huang, Hsiao-Tsung Lin, A study on the thermal properties of dibasic calcium hydrogen phosphate and monobasic calcium phosphate, Analytical Sciences 13 (1997) 413-418.

KN-12-525

Pérovskites de manganèse : design de nanomédiateurs autorégulés pour l'hyperthermie magnétique

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#KN-12-525

G. Goglio ¹, R. Epherre ², S. Mornet ¹, O. Kaman ³, E. Duguet ¹.

¹ICMCB - Pessac (France), ²CIRIMAT - Toulouse (France), ³Institut de Physique de Prague - Prague (Tchèque, république).

L'hyperthermie est une stratégie thérapeutique qui consiste à élever artificiellement la température des tissus cancéreux soit pour induire directement une destruction des cellules tumorales soit pour augmenter l'efficacité des traitements complémentaires (chimiothérapie, radiothérapie). Parmi les différentes voies envisageables, la thermo thérapie intracellulaire via des nanoparticules ferromagnétiques aptes à convertir l'énergie électromagnétique en chaleur sous l'action d'un champ magnétique alternatif et injectées par voie intraveineuse semble être une stratégie intéressante [1]. Parmi les nombreuses spécifications du cahier des charges, un contrôle de la température d'échauffement *in vivo* entre 41 et 46°C, une taille des particules comprise entre 15 et 100 nm et une puissance d'absorption spécifique maximale sont des critères incontournables. Dans ce contexte, les oxydes pérovskites $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ de taille nanométrique pourraient s'avérer particulièrement intéressants. En effet, dans ces matériaux, la valence mixte $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ associée aux distorsions d'origines stériques et/ou électroniques régule entre autres la compétition entre les interactions magnétiques par superéchange et par double échange, ce qui permet d'ajuster la température d'ordre magnétique T_c et donc la température maximale d'échauffement. Une stratégie d'élaboration de type *bottom up* via un procédé d'autocombustion en voie aqueuse particulièrement adapté pour l'élaboration de nanoparticules d'oxydes complexes sera présentée [2]. De plus une réponse à la controverse sur l'évolution de T_c observée dans la littérature sera apportée. Il sera démontré que les effets de non-stœchiométrie, particulièrement marqués dans le cas des matériaux les plus riches en lanthane, ne peuvent être négligés lorsque les matériaux sont élaborés via des stratégies *bottom up* [3]. Enfin, l'adaptabilité de ces matériaux aux contraintes de l'hyperthermie ainsi la faisabilité de la délivrance thermostimulée de médicaments seront discutées [4].

[1] S. Mornet, S. Vasseur, F. Grasset and E. Duguet, *J. Mater. Chem.*, 14 (2004) 2161

[2] E. Epherre, E. Duguet, S. Mornet, E. Pollert, S. Louguet, S. Lecommandoux, C. Schatz, G. Goglio, *J. Mater. Chem.*, 21 (2011) 4393

[3] R. Epherre, C. Pepin, N. Penin, E. Duguet, S. Mornet, E. Pollert, G. Goglio, *J. Mater. Chem.*, 21 (2011) 14990

[4] S. Louguet, B. Rousseau, R. Epherre, N. Guidolin, G. Goglio, S. Mornet, E. Duguet, S. Lecommandoux, C. Schatz, *Polymer Chem.* 3 (2012) 1408

CM-12-527

Amorphous to Crystal Conversion As a Mechanism Governing the Structure of Luminescent YVO₄:Eu Nanoparticles

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-527

B. Fleury¹, M.A. Neouze², J.M. Guigner³, N. Menguy³, O. Spalla¹, T. Gacoin², D. Carriere¹.

¹CEA - Saclay (France), ²Ecole polytechnique - Palaiseau (France), ³UPMC - Paris (France).

The development of functional materials by taking advantage of the physical properties of nanoparticles needs an optimal control over their size and crystal quality. In this context, the synthesis of crystalline oxide nanoparticles in water at room temperature is a versatile and industrially appealing process, but lacks control especially for “large” nanoparticles (> 30 nanometres), which commonly consist of agglomerates of smaller crystalline primary grains. Improvement of these syntheses is hampered by the lack of knowledge on possible intermediate, non-crystalline stages, although their critical importance has already been outlined in crystallisation processes.

Here, we combine time-resolved, in situ SAXS/WAXS and EXAFS to demonstrate that during the synthesis of luminescent Eu-doped YVO₄ nanoparticles, a transient amorphous network forms with a two-level structuration. These two pre-structuration scales constrain topologically the nucleation of the nanometre-sized crystalline primary grains within the amorphous network, and their aggregation in nanoparticles, respectively. The amorphous network, which forms within 40 ms, therefore determines the nanocrystalline structure, which forms in the minute range. This template effect not only clarifies why the crystal size is found independent of the nucleation rate, in contradiction with the classical nucleation theory, but also supports the possibility to control the final nanostructure with the amorphous phase.

KN-12-529

Les liquides ioniques dans les polymères: une nouvelle voie pour le développement de matériaux à hautes performances

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#KN-12-529

S. Livi, J.F. Gerard, J. Duchet-Rumeau.

INSA Lyon - Villeurbanne (France).

Les liquides ioniques dans les polymères: une nouvelle voie pour le développement de matériaux à hautes performances

Sébastien Livi, Jean-François Gérard, Jannick Duchet-Rumeau

Université de Lyon, F-69003, Lyon, France; INSA Lyon, F-69621, Villeurbanne, France; CNRS, UMR 5223, Ingénierie des Matériaux Polymères.

De nos jours, l'innovation dans le domaine des matériaux, en particulier pour les matériaux polymères nécessite sans aucun doute le contrôle de leur structure à l'échelle nanométrique. En effet, la méthode pour améliorer significativement les propriétés fonctionnelles se trouve à cette échelle : performances mécaniques, mais aussi optiques, électriques, ainsi que les propriétés barrières.

Afin d'atteindre cet objectif, plusieurs approches ont été envisagées et étudiées telles que l'utilisation de copolymères à blocs, l'addition de nanoparticules ou de molécules organiques (1). Plus récemment, en raison de leurs excellentes propriétés telles que leur conductivité ionique élevée, leur stabilité thermique et électrochimique élevée, leur non-volatilité et de leur inflammabilité, les liquides ioniques sont de plus en plus utilisés dans les polymères en tant qu'agent tensio-actif dans le domaine des nanocomposites, comme agent plastifiant de matrices polymères, comme agents de structuration de matrices fluorées ou les morphologies sont contrôlées par la nature chimique de la combinaison cation / anion. De plus, ils sont également connus comme des adjuvants de traitement de mélanges de polymères, mais aussi en tant

que nouvel agent additif pour la préparation d'électrolytes polymère à base d'époxyde. Pour l'ensemble de ces raisons, notre laboratoire a multiplié ces activités sur les interactions LI/Matrice et d'ailleurs un groupe de recherche au niveau national avec le soutien du CNRS a été créé en 2013 (GDR LIPS). Ainsi, dans ce travail, un aperçu du potentiel de liquides ioniques dans le monde des polymères sera présenté.

(1) S. Livi, J. Duchet-Rumeau, T. N. Pham and J-F. Gérard, *Journal of Colloid and Interface Science*, 354 (2), 555-562 (2011).

(2) S. Livi, J-F. Gérard, J. Duchet-Rumeau, *Chem Commun* 47, 3589-3591 (2011).

(3) A.A. Silva, S. Livi, D.B. Netto, B.G. Soares, J. Duchet, J-F Gérard, *New Epoxy Systems Based on Ionic Liquids, Polymer*, 54 (8), 2123-2129 (2013).

AF-12-531

**A facile and Green Approach for
Chemical synthesis of nanocomposites
via intercalative polymerisation of 4-
aminobenzyl amine and aniline using
exchanged montmorillonite**

**12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et
architecturés**

#AF-12-531

F.Z. Zeggai.

université de mascara - Mascara (Algérie).

Poly(amino benzyl amine), and the copolymers with aniline nanocomposites were synthesized using ammonium persulfate as oxidizing agent and Montmorillonite-Cr⁺³ (Mag-Cr⁺³) as dopant. The nanocomposites were synthesized at various feed mole fractions of comonomer diamine and characterized by UV-visible (UV-vis) and X-ray diffraction (XRD).

CM-12-536

Nanoparticules HDL/DHBC obtenues par chimie douce à partir de nanoréacteurs complexes de polyions

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-536

G. Layrac ¹, C. Gérardin ¹, M. Destarac ², D. Tichit ¹.

¹ICG-UMR 5253 Equipe MACS - Montpellier (France), ²IMRCP-UMR 5623 Equipe P3R - Toulouse (France).

Les copolymères à blocs double hydrophiles (DHBC) présentent des propriétés remarquables de stabilisation colloïdale et de contrôle de croissance de cristaux inorganiques. C. Gérardin et coll [1] ont rapporté que des micelles hybrides complexes de polyions (HPIC) formées par complexation de cations métalliques par les blocs chargés de DHBC de type anionique-neutre se comportent comme des nanoréacteurs. La minéralisation contrôlée des micelles HPIC conduit à des nanoparticules stables d'hydroxydes métalliques simples par exemple de Al^{3+} , La^{3+} . La synthèse de matériaux bidimensionnels tels que les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) n'a jamais été abordée selon la procédure décrite ci-dessus. Cette méthode offre des perspectives uniques pour contrôler la taille des particules de HDL contrairement aux méthodes existantes comme l'exfoliation des feuillettes ou la synthèse en microémulsion inverse qui requièrent l'utilisation de tensioactifs et de solvant toxiques.

Notre objectif est d'utiliser les micelles HPIC comme milieu confiné pour l'obtention de colloïdes stables de HDL avec comme DHBC, le poly(acide-acrylique)-b-poly(acrylamide) (PAA-b-PAM) de masse molaire respectivement égale à 3000 et 10000 g/mol. Deux faits marquants sont à considérer dans ce travail. D'une part le rapport molaire (R) entre les fonctions acrylates et les cations détermine la stabilité colloïdale des suspensions. Au-delà d'une valeur minimale de R, la turbidité des suspensions décroît lorsque R augmente et les diamètres hydrodynamiques sont compris entre 530 et 50 nm; ceci s'accompagne d'une diminution de la taille moyenne des feuillettes de HDL de 40 nm à 20 nm, avec une intercalation progressive du bloc PAA dans l'espace interlamellaire. D'autre part, nous avons montré une plus grande sélectivité des cations trivalents lors de la complexation compétitive de Mg^{2+}

et Al^{3+} par le bloc PAA du DHBC d'où la formation de micelles HPIC contenant seulement les cations Al^{3+} alors que les cations Mg^{2+} restent en solution. Nous proposons qu'à faible degré d'hydroxylation (h), les micelles DHBC/ Al^{3+} sont transformées en colloïdes DHBC/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ et les Mg^{2+} s'insèrent progressivement pour des taux h croissants jusqu'à la précipitation nanoscopique du HDL Mg/Al.

Cette approche en milieu aqueux conduit à des phases HDL bien dispersées de haute stabilité colloïdale qui apparaissent très prometteuses pour la délivrance de principes actifs.

[1] Gérardin, C et al., *Angew. Chem. Int. Ed*, 2003, 42, (31), 3681.

AF-12-540

Nouveaux systèmes photochimiques pour la génération d'oxydes (ou nanoparticules) métalliques

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-540

D.L. Versace ¹, J. Lalevée ², J.P. Fouassier ³.

¹ICMPE-CNRS-UPEC - Thiais (France), ²IS2M - Mulhouse (France), ³formerly ENSCMu - Mulhouse (France).

L'idée d'associer deux matériaux pour en former un nouveau, combinant les avantages de chacun est un challenge que les scientifiques ont relevé avec succès en développant des matériaux hybrides. Ces derniers peuvent être définis comme des composites (ou nanocomposites) possédant des composantes organiques (polymères) et inorganiques combinées sur des dimensions pouvant aller jusqu'à quelques dizaines de nanomètres. La versatilité des compositions possibles fait de ce domaine un terrain de jeu scientifique très attractif et en plein essor. Parmi les charges utilisées pour renforcer les propriétés des polymères, on peut citer les argiles, les particules métalliques, les oxydes métalliques, les fibres de verre ou de carbone et les particules organiques.

Plusieurs méthodes sont utilisées pour insérer des nanoparticules dans un polymère : le « blending » ou mélange mécanique, le greffage de chaînes polymères sur les nanoparticules, le procédé sol-gel, et enfin la croissance in-situ de nanoparticules dans une matrice polymère. Cette dernière approche consiste à former simultanément une matrice polymère et des (nano)particules en une seule étape selon une activation thermique ou photochimique. Cependant, l'ensemble des travaux actuels concernent la polymérisation de monomères acryliques sous atmosphère inerte, l'utilisation de sels métalliques réduits par des amorceurs absorbant dans l'UV ou activés thermiquement. Des polymérisations en milieux non-inertes n'ont pas été reportées précédemment dans la littérature, ce qui serait une simplification importante du procédé à l'échelle industrielle. De plus, aucune investigation ne décrit la formation de nanoparticules d'oxydes par photochimie dans des matrices polymères.

La présente communication met en évidence l'utilisation de **nouveaux systèmes photochimiques** pour à la fois **générer des nanoparticules métalliques (ou oxydes métalliques) sous activation lumineuse** mais également **amorcer la polymérisation de n'importe quelle monomère sous air**, en une seule étape. Grâce à l'utilisation de la photochimie, la synthèse sera très rapide et pourra de plus être réalisée à température ambiante sans émission de composés organiques volatils dans l'atmosphère.

AF-12-553

Effet de nouveaux additifs ioniques sur la morphologie des mousses

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-553

S. Livi, G. Sar, J.F. Gerard, J. Duchet-Rumeau.

INSA Lyon, Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP) - Villeurbanne (France).

Effet de nouveaux additifs ioniques sur la morphologie des mousses

Sébastien Livi, Gabriela Sar, Jean-François Gérard,, Jannick Duchet-Rumeau

Université de Lyon, F-69003, Lyon, France; INSA Lyon, F-69621, Villeurbanne, France; CNRS, UMR 5223, Ingénierie des Matériaux Polymères

Le marché des matériaux légers très présent dans le secteur industriel est orienté vers le développement de mousses polymères afin d'améliorer les propriétés de compression, la résistance mécanique, la qualité de la surface, le comportement thermique et également la stabilité dimensionnelle des mousses. De plus, les contraintes environnementales actuelles relatives à la protection de la couche d'ozone ont poussé les différents gouvernements à remplacer les agents gonflants couramment utilisés dans l'industrie tels que les chlorofluorocarbones (CFC) par d'autres agents respectueux de l'environnement. Pour ces différentes raisons, le CO₂ supercritique (ScCO₂) a émergé comme une excellente alternative aux CFC et représente un élément prometteur de la chimie verte. En effet, il se trouve être un procédé à faible coût facilement recyclable, ininflammable avec une aptitude à la plastification de nombreux polymères tels que les polymères fluorés et les polysiloxanes. Actuellement, les mousses polymères microcellulaires présentent des propriétés nettement améliorées grâce à la création de petites cellules avec une forte densité. Toutefois, si les paramètres de traitement (Pression, température et temps) ont un impact évident sur la morphologie des mousses, l'introduction dans la matrice polymère d'hétérogénéités chimiques ou physiques est nécessaire afin d'augmenter la viscosité du polymère et de limiter la croissance des cellules [1]. Dans le but de développer des mousses polymères microcellulaires, deux voies ont été étudiées dans ce travail : i) l'addition de cristaux imperméables qui font obstacle à la diffusion du CO₂, et dans ce cas présent des silicates lamellaires offrant une grande interface

sur laquelle la nucléation hétérogène peut avoir lieu [2], et ii) l'incorporation de liquides ioniques (LI) comme agent tensioactif permettant ainsi d'obtenir une structuration dans la matrice polymère [3] .

[1] Y.M. Corre, A. Maazouz, J. Regnier, J. Duchet-Rumeau, J. Supercritical Fluids 58, 177 (2011)

[2] T.T.V. Ngo, J. Duchet-Rumeau, A.K. Whittaker, J.F. Gerard, Polymer 51, 3436 (2010)

[3] S. Livi, T. N. Pham, J-F. Gérard and J. Duchet-Rumeau, Chemical Engineering J, 240 (1), 534-540 (2014).

CM-12-559

Préparation de nouvelles électrolytes polymères à base d'époxy prépolymère/liquide ionique

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-559

T.K.L. Nguyen ¹, S. Livi ¹, S. Pruvost ¹, B. Guenther Soares ², J.F. Gerard ¹, J. Duchet-Rumeau ¹.

¹Insa Lyon, Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP) - Villeurbanne (France),
²IMA - Rio De Janeiro (Brésil).

Préparation de nouvelles électrolytes polymères à base d'époxy prépolymère/liquide ionique

Thi Khanh Ly Nguyen ¹, Sébastien Livi ¹, Sébastien Pruvost ¹, Bluma G. Soares²,
Jean-François Gérard¹, Jannick Duchet-Rumeau¹

¹Université de Lyon, F-69003, Lyon, France; INSA Lyon, F-69621, Villeurbanne, France CNRS, UMR 5223, Ingénierie des Matériaux Polymères.

² Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas, 21941-598, Rio de Janeiro-RJ, Brazil.

Aujourd'hui, les recherches académiques et industrielles ont concentré leurs efforts sur le développement d'électrolytes polymères à haute performances pour des applications dans le domaine de l'énergie et en particulier celui des batteries lithium-ion. Afin d'atteindre cet objectif, les liquides ioniques (LIs) représentent une réelle chance de succès en raison de leurs propriétés uniques telles que leurs excellentes stabilités thermiques et chimiques, leur conductivité ionique élevée, leur large fenêtre électrochimique et leur faible pression de vapeur saturante. Actuellement, deux voies principales sont également étudiées dans la littérature : i) un liquide ionique peut être greffé par liaison covalente sur le réseau, soit par le contre-anion ou par le cation ou ii) les liquides ioniques peuvent être utilisés en tant

que nouveaux agents additifs de réseau époxyde [1-2]. Dans ce travail, notre laboratoire (IMP@INSA) s'est orienté par la conception de réseaux époxyde - IL basés sur la création de canaux ioniques dans la matrice polymère. En effet, des liquides ioniques phosphonium fonctionnalisés avec des anions de type phosphinate, dicyanamide et phosphate ont été utilisé en tant que nouveaux additifs fonctionnels pour développer des réseaux thermodurcissables nanostructurés possédant des températures de transition vitreuse élevées ($> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) couplées à une excellente tenue mécanique.

CM-12-567

Electrogénération de films de silice azoturés à mésostructure orientée pour l'obtention de matériaux hybrides hautement ordonnés et fonctionnalisés par 'click chemistry'

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-567

N. Vila ¹, J. Ghanbaja ², E. Aubert ², A. Walcarius ¹.

¹LCPME-CNRS-Univ. Lorraine - Villers-Les-Nancy (France), ²IJL-CNRS-Univ. Lorraine - Villers-Les-Nancy (France).

La fonctionnalisation de matériaux mésoporeux par l'incorporation de groupements organiques originaux permet l'ouverture vers de nouvelles applications dans des domaines aussi divers que la catalyse, le développement de capteurs ou l'électroanalyse.¹ En combinant la réaction de cycloaddition de Huisgen (couplage azoture-alcyne, plus communément connu sous le terme 'click chemistry') avec l'élaboration de couches minces azoturées à base de silice par la stratégie de synthèse EASA (Electro-Assisted Self-Assembly)² nous avons obtenus des films de silice mésoporeuse hautement ordonnés et orientés verticalement (voir Figure ci-dessous) qui peuvent trouver des diverses applications en fonction du choix du dérivé alcyne utilisé.³

L'analyse des films fonctionnalisés par microscopie électronique à transmission (MET) confirme que la mésostructure et l'orientation sont maintenues dans une large gamme de composition allant de 1 à 40 mol% d'azoture dans le sol de départ.

La perméabilité des couches minces azoturées est caractérisée qualitativement par voltampérométrie cyclique en utilisant trois sondes redox de taille et charges différentes: $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ et FcEtOH .

L'efficacité du couplage azoture-alcyne a été mis en évidence par le biais de la réponse électrochimique du ferrocène, suite à la réaction des groupements

azoture avec l'éthynylferrocène et par spectroscopie IR en suivant la disparition progressive de la bande à 2100 cm^{-1} au cours de la formation du triazole.

1) a) A. Walcarius, Chem. Soc. Rev. 2013, 42, 4098-4140. b) M. Vallet-Regí, M. Colilla, B. González, Chem. Soc. Rev. 2011, 40, 596-607. c) U. Díaz, D. Brunel, A. Corma, Chem. Soc. Rev. 2013, 42, 4083-4097.

2) A. Walcarius, E. Sibottier, M. Etienne, J. Ghanbaja, Nat. Mater. 2007, 6, 602-608.

3) N. Vilà, J. Ghanbaja, E. Aubert, A. Walcarius. Angew. Chem. Int. Ed. 2014, 2945-2950.

AF-12-582

Élaboration de nanomatériaux électrocatalytiques pour l'élimination de colorant textile en milieu aqueux.

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-582

M. El Hajji ¹, A. Hallaoui ¹, L. Bazzi ¹, O. Jbara ², A. Benlhachemi ¹, B. Bakiz ³.

¹LABORATOIRE MATERIAUX ET ENVIRONNEMENT - Agadir (Maroc),
²Laboratoire d'Ingénierie et Sciences des Matériaux - Reims (France), ³Institut Matériaux Microélectronique & Nanosciences de Provence - Toulon (France).

Dans cette étude, plusieurs tests d'élimination du colorant textile ; méthyle orange ; en milieu aqueux ont été effectués. La toxicité de ce polluant se manifeste à long terme aux niveaux trophiques d'une chaîne alimentaire de l'écosystème récepteur des rejets industriels. Le procédé électrocatalytique semble le meilleur traitement de ce type de pollution. Nous avons synthétisé par électrodéposition cathodique des catalyseurs aux couches minces de matériaux nanocomposite « Cu₂O-ZnO », supporté sur un substrat de titane. Ces échantillons ont été caractérisés par les techniques physicochimiques: MEB, DRX, UV et EDAX.

L'étude de la dégradation électrochimique du méthyle orange, sur nos couches synthétisées, montre que la cinétique de la réaction est de premier ordre, avec un rendement d'élimination important calculé en pourcentage de DCO%. Plusieurs effets ont été étudiés tels que l'effet de l'électrolyte support, du pH, de la densité de courant et de la concentration du polluant « méthyle orange ». A l'issue des résultats obtenus, nous avons réalisé une étude comparative des résultats d'électrodégradation du colorant sur deux autres types d'électrodes notamment, l'électrode au diamant dopé au bore et l'électrode d'oxyde d'étain. Les résultats trouvés lors de cette étude seront présentés et discutés.

CM-12-603

Elaboration de matériaux intelligents superhydrophobes par électropolymérisation

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-603

S. Taleb, T. Darmanin, F. Guittard.

Université de Nice Sophia Antipolis, LPMC UMR 7336 - Nice (France).

Le développement de matériaux dits intelligents, à réponse intelligente ou encore "Smart materials", spécialement ceux répondant à des stimuli croît de manière exponentielle du fait de leurs diverses applications potentielles en biomédecine, membranes séparatives, textiles, etc.

Les surfaces superhydrophobes, caractérisées par un angle de contact statique supérieur à 150° , sont nécessairement obtenues par structuration de la surface¹. En utilisant des polymères conducteurs, une des meilleures voies pour obtenir cette structuration est l'électrodéposition. En effet, en contrôlant les paramètres électrochimiques et la structure des monomères, cette méthode permet la production de polymères structurés avec de diverses morphologies de surface, incluant les fibres, structures sphériques, en forme de fleur ou choux-fleur².

Ici, nous reportons la possibilité d'obtenir des surfaces aux propriétés superhydrophobes avec une réversibilité de la mouillabilité à l'eau mais aussi à l'huile par copolymérisation électrochimique de deux monomères dérivés du 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT). Pour élaborer ce type de matériaux, nous avons introduit des éléments chimiques sensible à différents stimuli : voltage et échange d'ion.

Ici le composé EDOT-F8 (Schéma 1) est utilisé pour atteindre les propriétés superhydrophobes dû à la présence de la chaîne fluorée, tandis que le composé EDOT-N⁺ permet de changer la mouillabilité vis-à-vis de l'eau et de l'huile par échange ionique grâce à la fonction ammonium³.

1. H. Bellanger, T. Darmanin, E. Taffin de Givenchy and F. Guittard, *Chem. Rev.*, 2014, 114 (5), 2694–2716

2. T. Darmanin and F. Guittard, *J. Prog. Polym. Sci.*, 2014, DOI : 10.1016/j.progpolymsci.2013.10.003

3. M. Dobbelin, R. Tena-Zaera, R. Marcilla, J. Iturri, S. Moya, J. A. Pomposo and D. Mecerreyes, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, 19, 3326

AF-12-614

Spin crossover composites integrating iron triazole polymers and silica nanoparticles

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-614

H. Voisin, C. Aimé, T. Coradin, C. Roux.

LCMCP - Paris (France).

Due to their capacity to switch between states with different properties, spin crossover materials have been considered as promising tools for display and memory storage devices. This is especially true for the iron-triazole group of spin crossover compounds, made of iron (II) sites linked together by triazole ligands into polymeric chains, which have been extensively studied in the solid state because of their sharp transition profile and their wide hysteresis.

In this context, the objective of this work was to prepare iron-triazole systems in the gel state by preparing nanocomposite by combining these polymers with silica nanoparticles acting as reticulation points and active nanosurfaces to tune their spin transition behavior.

Here, the gelation of the system was achieved by using sulfonate-functionalized nanoparticles in a polyol medium. The crystallinity and morphological features of the composites were assessed by X-Ray diffraction and electron microscopy imaging. UV-vis spectroscopy, calorimetry and SQUID magnetometry measurements allowed to evidence the spin transition properties. Overall, the system can be described as a dynamic semi-crystalline phase where the particles significantly influence the kinetics of the metallogel growth and organization.

CM-12-623

Improving magnetoelectricity in Ga_{2-x}Fe_xO₃ thin films through doping

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-623

A. Demchenko ¹, C. Lefevre ¹, F. Roulland ¹, C. Ulhaq-Bouillet ², R. Jarrier ³, S. Cherifi ³, G. Versini ⁴, S. Barre ⁴, C. Leuvrey ¹, N. Viart ¹.

¹IPCMS - (DCMI) - Strasbourg (France), ²IPCMS - (DMONS) - Strasbourg (France), ³IPCMS - (DSI) - Strasbourg (France), ⁴IPCMS -(DON) - Strasbourg (France).

Magnetoelectric materials, exhibiting a coupling between their magnetic and electrical properties, allow the manipulation of magnetization by an electric field. Such materials are interesting as they open new perspectives in terms of memory devices. For the moment there is only one room temperature multiferroic material which is widely investigated, BiFeO₃. It however presents a major drawback because it does not show any net magnetization, which implies the need of an extra ferromagnetic layer and complicates the production of the devices.

My talk will focus on an alternative magnetoelectric material Ga_{2-x}Fe_xO₃ (GFO), which presents a net magnetization at room temperature for $x > 1.3$. We have shown in previous works the possibility to overcome the leakage currents present in the thin films and obtain multiferroic and magnetoelectric thin films by doping the samples with Mg_{1,2}. This doping with a non-magnetic element however slightly deteriorates the magnetic properties of the films. I will show here the possibility to overcome the leakage currents without deteriorating the magnetic properties of the films through doping with magnetic elements such as the transition metal element Ni or the rare earth elements Gd and Er. The very different natures of these two types of elements (size and origin of the magnetism) will lead to very different magnetoelectric behaviors.

1. Reduced leakage currents and possible charge carriers tuning in Mg-doped Ga_{0.6}Fe_{1.4}O₃ thin films, C. Lefevre et al., Applied Physics Letters 100, 262904

(2012).

2. Room temperature multiferroicity in $\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_3:\text{Mg}$ thin films, A. Thomasson et al., *Journal of Applied Physics* 113, 214101 (2013).

CM-12-648

Nanostructures de polymère conducteur électrogénérées sans emploi de template.

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-648

A. Fakhry, C. Debiemme-Chouvy.

LISE (UMR 8235) - Paris (France).

Parmi les polymères organiques conducteurs, le polypyrrole est l'un des plus étudiés du fait notamment de sa biocompatibilité et de la facilité de sa synthèse en milieu aqueux. Il peut être préparé soit par voie chimique soit par oxydation électrochimique. Cette dernière voie est la plus appropriée pour contrôler la localisation, l'épaisseur et la structure du polymère formé. Lors de l'électropolymérisation du pyrrole en présence d'anions d'acide faible différentes nanostructures de polypyrrole peuvent être obtenues en fonction de l'ajout d'anions n'ayant pas de propriété acido-basique [1,2]. En effet, nous avons montré qu'en présence uniquement d'anions d'acide faible (monohydrogenophosphate, carbonate, acétate...), le film synthétisé est une membrane ultra mince (10 nm) de polypyrrole suroxydé [3,4]. En présence d'une concentration élevée de monohydrogenophosphate et d'ions perchlorate suivant la concentration de ces derniers il est possible d'obtenir des nanofils de polypyrrole orientés (voir photo) ou un réseau de nanofils ramifiés et enchevêtrés.

Au cours de cette présentation, le mécanisme réactionnel d'obtention de telles nanostructures sera discuté. Il repose sur la valeur du pH à l'interface électrode/solution. Ce dernier est tel qu'aux potentiels appliqués l'oxydation de l'eau, avec production de radicaux hydroxyle et de nanobulles de dioxygène, a lieu. Enfin, quelques applications tel que le développement d'un capteur à gaz seront évoquées [5].

Références

[1] C. Debiemme-Chouvy, *Electrochem. Comm.* **2009**, 11, 298-301.

- [2] A. Fakhry, F. Pillier, C. Debiemme-Chouvy, *J. Mater. Chem. A*, soumis
- [3] C. Debiemme-Chouvy, *Electrochem. Solid State Lett.* **2007**, 10, E24-E26.
- [4] A. Fakhry, H. Cachet, C. Debiemme-Chouvy, *J. Electrochem. Soc.* **2013**, 160, D465-D470.
- [5] L. Al-Mashat, C. Debiemme-Chouvy, S. Borensztajn, W. Wlodarski, *J. Phys. Chem. C* **2012**, 3388–13394

AF-12-683

Métananotubes de carbone à base de nanotubes double parois et fluorures de fer : synthèse et caractérisation

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-683

L. Doubtsov ¹, P. Bonnet ¹, K. Guérin ¹, E. Flahaut ².

¹Institut de Chimie de Clermont-Ferrand - Aubière (France), ²Institut Carnot Cirimat - Toulouse (France).

Les fluorures de métaux sont des matériaux prometteurs comme électrode positive de batterie lithium ion, en raison de leur fort potentiel redox et de la multiplicité des états d'oxydation, d'autant plus si ils sont nanostructurés. Cependant, le caractère isolant des fluorures et leur sensibilité vis-à-vis de l'humidité ralentissent leur transposition industrielle.

Pour ces raisons, les efforts actuels sont portés sur l'étude des propriétés et des méthodes de synthèse pour le développement de nouvelles architectures à l'échelle nanométrique. Le remplissage endohédrale de nanotubes de carbone par le fluorure de fer apparaît donc comme une alternative intéressante, permettant d'une part la création d'une coque en carbone protectrice de l'humidité, et d'autre part un contact FeF₃-Carbone à l'échelle nanométrique favorisant la percolation électronique.

De nombreuses études sur le confinement des halogénures de métaux dans des nanotubes via un remplissage en sels fondus ont été rapportées, mais le cas des fluorures reste un challenge en raison de leur haut point de fusion. Dans cette étude nous avons réussi à encapsuler du fluorure de fer de structure rhomboédrique dans des nanotubes double parois DWCNT (FeF₃@DWCNT) grâce à la fluoration sélective en phase gazeuse du précurseur FeI₂@DWCNT. Pour parvenir à ce résultat une étude préliminaire portant sur l'échange iode-fluor a été réalisée afin d'optimiser les conditions de synthèse et d'éviter la fluoration du nanotube qui pourrait entraîner la destruction ou bien la modification partielle de ses propriétés. Par la suite, les preuves de l'échange de l'iode par le fluor au sein de l'échantillon FeI₂@DWCNT seront apportées au travers des clichés de microscopie

électronique à transmission couplés à de l'analyse élémentaire, de même que des analyses thermiques.

CM-12-687

Nanoparticules de fluorures de nickel synthétisées par template carboné : impact de l'organisation du template sur la taille des particules.

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-687

L. Doubtsof, K. Guérin, P. Bonnet.

Institut de Chimie de Clermont-Ferrand - Aubière (France).

A l'heure de la miniaturisation, les matériaux développés pour les nouvelles technologies nécessite une synthèse à l'échelle nanométrique. A cette échelle, les propriétés dépendent de la taille et de la forme des nanoparticules. Ainsi un contrôle précis de la taille des nanoparticules NPs semble nécessaire. Généralement la synthèse de fluorures de métaux anhydres à l'échelle nanométrique est réalisée par broyage mécanique mais cette approche ne permet pas un contrôle de la taille et de la forme des nanoparticules. La voie BOTTOM-UP en solution, couplée à l'utilisation de template permet le contrôle de la taille des particules, grâce aux mécanismes de nucléation puis de croissance cristalline, à l'intérieur du réseau template.

Cette étude est basée sur la formation d'un template carboné composé d'un mélange de nanotubes de carbone monoparois SWCNT et de microfibrilles de cellulose, formant en solution un réseau à trois dimensions. La modification des proportions de cellulose dans le mélange permet d'ajuster la taille des nanoparticules de fluorure de nickel en fonction des besoins applicatifs.

Une méthode de synthèse multi-étapes simple et nouvelle a donc été élaborée permettant la précipitation de l'hydroxyde de nickel à la surface du template grâce à l'attraction électrostatique entre l'hydroxyde de nickel (chargés positivement) et les groupements oxygénés de surface (chargé négativement). Une seconde étape à 500°C sous fluor moléculaire conduit à la formation du fluorure de nickel et à la décomposition du template. De plus, l'impact du ratio SWCNT/Microfibrille sur les propriétés structurale et morphologique des NPs de NiF₂ a été étudié par diffraction

des rayons X et microscopie électronique à transmission afin de mettre en évidence la relation entre la taille des particules de NiF_2 et le type de réseau template.

CM-12-693

Effets du glycérol et du sorbitol sur les propriétés des nanoparticules d'argent produits par réduction chimique

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-693

N. Moudir ¹, N. Moulai-Mostefa ², Y. Boukennous ¹, I. Bozetine ¹.

¹CRTSE - Alger (Algérie), ²Université de Médéa - Alger (Algérie).

L'étude porte sur la synthèse de micro- et nano poudres d'argent pour la préparation de pâtes conductrices de la métallisation des cellules photovoltaïques. Dans cette synthèse par réduction chimique, le nitrate d'argent a été utilisé en tant que précurseur en présence de deux polyols. Le glycérol et le sorbitol ont été testés à des températures expérimentales proches de leurs points d'ébullition.

Afin d'évaluer l'effet de l'agent tensio-actif le poly-vinylpyrrolidone (PVP), la synthèse chimique a été effectuée en présence et en absence du PVP. Quatre échantillons ont été obtenus par ce protocole, deux poudres d'argent obtenus sans l'utilisation de PVP ont un aspect brillant métallique; toutefois, les échantillons produits en présence d'un excès de PVP sont sous la forme de dispersions colloïdales stables de nanoparticules d'argent.

Les échantillons obtenus ont été caractérisés à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) pour déterminer la forme et la taille des particules. La structure cristalline a été identifiée par un diffractomètre à rayons X (DRX). La décomposition thermique des échantillons a été étudiée par DSC et ATG. Seules les suspensions colloïdales de nanoparticules sont caractérisées par analyse UV-Vis.

CM-12-699

Design de nanoparticules à patchs et applications potentielles

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-699

E. Duguet ¹, A. Désert ¹, C. Chomette ¹, C. Hubert ², A. Le Beulze ¹, M. Tréguer ¹, S. Mornet ¹, A. Thill ³, O. Spalla ³, A. Perro-Marre ⁴, J.C. Taveau ⁵, O. Lambert ⁵, S. Ravaine ².

¹ICMCB-CNRS / Univ. Bordeaux - Pessac (France), ²CRPP-CNRS / Univ. Bordeaux - Pessac (France), ³LIONS-IRAMIS / CEA - Gif-Sur-Yvette (France), ⁴ISM / Univ. Bordeaux - Talence (France), ⁵CBMN / Univ. Bordeaux - Talence (France).

L'assemblage d'objets mésoscopiques pour obtenir les matériaux de demain est désormais une stratégie validée et largement explorée sur la base de micro- et nanoparticules plus ou moins sphériques et isotropes. Pour aller vers des assemblages de symétrie contrôlée - si possible faible - et par conséquent des propriétés physiques originales telles que la structure de type diamant de cristaux photoniques à bande interdite complète, il faut doter les briques élémentaires d'interactions directionnelles, de mécanismes de liaison sélectifs et de valences limitées. D'un point de vue pratique, il s'agit de trouver des recettes robustes pour décorer leur surface de motifs topologiques ou chimiques, d'où le nom de particules à patchs.

Nous présenterons une voie versatile et efficace permettant de préparer, au laboratoire à l'échelle du gramme, des particules de silice d'une centaine de nm de diamètre portant un nombre de patchs ou de fossettes contrôlé. Nous verrons que ces particules sont autant de briques élémentaires originales autorisant des assemblages sous la forme de clusters ou de réseaux étendus mono- ou tridimensionnels. Nous discuterons de leur potentiel en tant que résonateurs pour des métamatériaux actifs dans le visible ou des cristaux photoniques.

CM-12-720

Des nanotubes fonctionnels à base d'imogolite: contrôle structural et propriétés.

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-720

A. Thill ¹, M.S. Amara ², M. Boyer ¹, E. Paineau ², M.E. Krapf ¹, S. Rouzière ², O. Taché ¹, L. Belloni ¹, P. Launois ².

¹LIONS, CEA - Saclay (France), ²LPS, CNRS - Orsay (France).

Les imogolites sont des aluminosilicates tubulaires de formule chimique $(OH)_3Al_2O_3Si(OH)$ qui se forment dans les sols volcaniques. Il est possible de synthétiser, à faible concentration, de l'imogolite de grande pureté et de grande longueur en hydrolysant une solution acide de précurseurs d'aluminium et de silicium. Récemment, Levard et al. [1] ont montré que le remplacement du silicium par du Germanium permet d'obtenir des nanotubes même à fortes concentrations ce qui reste impossible dans le cas du silicium à ce jour.

Nous avons utilisé la diffusion des rayons X aux petits angles in situ, la cryo-microscopie électronique à transmission, la microscopie à force atomique et la spectroscopie infrarouge lors de la croissance des imogolites germanium afin de mieux comprendre leur mode de formation. Ce faisant, nous avons élucidé la structure des précurseurs d'imogolite (proto-imogolite) [2], nous avons proposé un mécanisme de croissance des nanotubes [3], nous avons découvert que l'imogolite germanium existe sous deux formes (simple paroi (SP) et double paroi (DP)) [4]. Nous avons montré qu'il est possible de contrôler la forme obtenue et nous avons expliqué les mécanismes qui président ce contrôle. Un modèle mécanique très général a été développé. Il permet non seulement d'expliquer les formes d'imogolite SP/DP mais il s'applique également à d'autres formes de minéraux/matériaux tubulaires [5]. Ce contrôle structural ouvre la voie à la production de nouveaux matériaux ayant des propriétés structurales optimisées.

Très récemment, nous avons également montré qu'il est possible de fonctionnaliser l'intérieur de nanotubes d'imogolite avec des groupements hydrophobes. Les

propriétés en phase liquide de ces nouveaux matériaux ont été étudiées. Nous avons notamment exploré l'influence de nombreux paramètres de la synthèse sur leur état de dispersion. Les nanotubes ainsi obtenus ont des comportements originaux notamment aux interfaces.

[1] Levard, C., et al. (2008) *J. Chem. Am. Soc.* 130, 5862-5863.

[2] Levard, C., et al. (2010) *Chem. Mater.* 22, 2466-2473.

[3] Maillet, P., et al. (2011) *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 2682-2691.

[4] Thill, A., et al. (2012) *J. Chem. Am. Soc.* 134, 3780-3786.

[7] Thill, A., et al. (2012) *J. Phys. Chem. C* 116, 26841-26849.

CM-12-759

METHODE GENERIQUE POUR L'ELABORATION DE FILMS NANOSTRUCTURES

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-759

Y. Rousseau ¹, O. Sublemontier ¹, Y. Leconte ¹, H. Kintz ¹, X. Portier ²,
V. Maurel ³, L. Tortech ¹, H. Perez ¹, N. Herlin ¹, C. Reynaud ¹.

¹CEA - Gif Sur Yvette (France), ²CEA - Caen (France), ³CEA - Grenoble (France).

Nous présentons une méthode générique pour l'élaboration de films nanocomposites par combinaison d'un jet de nanoparticules sous vide et de la pulvérisation cathodique magnétron. Ainsi, le film nanostructuré est composé de nanoparticules enrobées dans une matrice. Cette technique offre la possibilité de synthétiser les nanoparticules et la matrice en une seule étape sécurisée, sans limitation dans les compositions chimiques respectives des nanoparticules et de la matrice[1,2]. Par cette méthode, les nanoparticules utilisées peuvent être soit synthétisées in situ par exemple par pyrolyse laser, soit synthétisées préalablement par d'autres techniques de synthèse et introduites sous forme d'un aérosol. La pyrolyse laser est une technique en phase gazeuse qui permet la synthèse en grande quantité de poudres nanométriques variées d'oxydes ou de non-oxydes. Une expansion supersonique est générée par un pompage différentiel à deux étages à travers une buse d'expansion et un écorceur ; Le flux de gaz supersonique transporte ainsi les nanoparticules dans une chambre intermédiaire à basse pression (10-5 mbar) où elles acquièrent une énergie cinétique suffisante [3] pour traverser une chambre de dépôt à plus haute pression (5.10⁻³ mbar), nécessaire à l'utilisation du dispositif de pulvérisation magnétron. Il est donc possible de déposer simultanément sur le même substrat les nanoparticules venant du jet et le matériau constituant la matrice obtenu par pulvérisation. Un mouvement de rotation du substrat autour de son axe garantit une bonne homogénéité du film. L'aspect générique de la méthode permet d'envisager des compositions très diverses et donc des applications dans des domaines très variés (énergie, médical, automobile, aéronautique, usinage,...). A titre d'exemple, des films composites de nanoparticules de silicium de 4 nm contenues dans une matrice de silice pour l'application dans le photovoltaïque [4] seront présentés.

Bibliographie:

[1]FR02630418, O. Sublemontier, X. Paquez, Y. Leconte, Dispositif de synthèse d'un matériau composite nanostructuré et procédé associé, 2011.

[2]FR1257770, O. Sublemontier, H. Kintz et Y. Leconte, Procédé de synthèse d'un matériau composite nanostructuré et dispositif de mise en œuvre associé, 2012.

[3] Ehbrecht, M. et al. Rev. Sci. Instrum. 66 (1995), 3833

[4] Conibeer, G. et al., Thin solid films 511-512 (2006), 654

KN-12-771

Matériaux siliciques mésoporeux fonctionnalisés à partir de micelles complexes de polyions

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#KN-12-771

E. Molina ¹, P. Lacroix-Desmazes ², N. Marcotte ¹, C. Gérardin ¹.

¹ICGM-MACS - Montpellier (France), ²ICGM-IAM - Montpellier (France).

La synthèse de matériaux nanostructurés ordonnés [1] par des assemblages de molécules amphiphiles implique des conditions d'élimination de l'agent structurant peu respectueuses de l'environnement (calcination, solvants organiques...). Une alternative consiste à utiliser de nouveaux agents structurants qui peuvent être éliminés par un lavage à l'eau à température ambiante [2,3] : les micelles complexes de polyions (PIC). Elles sont formées par complexation électrostatique entre deux polymères hydrosolubles, un copolymère à blocs double hydrophile (DHBC) composé d'un bloc neutre et d'un bloc chargé (poly(oxyde d'éthylène)-b-poly(acide acrylique)), et un homopolymère de charge opposée (oligochitosane). Une particularité de ce système réside dans les propriétés dynamiques et réversibles des micelles PIC autorisant la libération de la porosité des matériaux et la récupération de l'agent structurant (Figure). Le contrôle de la mésostructure des matériaux siliciques peut être assuré par un choix judicieux de la taille des blocs du copolymère [3]. Dans cette étude, nous montrons qu'il est possible de moduler, à partir d'un seul et même DHBC (POE-b-PAA), le type de mésostructure (de vermiculaire à hexagonal à lamellaire) par un simple contrôle des paramètres de synthèse tels que le pH, la température ou encore la concentration en polymère du milieu réactionnel. Le lavage de ces matériaux hybrides dans des conditions douces (eau) peut alors être envisagé afin de libérer sélectivement l'homopolymère, ce qui permet l'encapsulation d'agents thérapeutiques (antibiotiques aminosides...), selon des taux qui sont fonction du type de mésostructure et de la densité de fonctions acides présentes au sein des mésopores.

- [1] C. Gérardin et al., Chem. Soc. Rev., 2013, 42, 4217
- [2] N. Baccile et al., Angewandte Chemie Int Ed. 2008, 47, 8433-8437
- [3] C. Gérardin et al., Patent WO2009081000

CM-12-787

Extraction de lumière dans des films nanostructurés

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-787

G. Dantelle ¹, L. Devys ², B. Fleury ², H. Benisty ³, T. Gacoin ².

¹Laboratoire PMC - CNRS UMR 7643 - Ecole Polytechnique - PALAISEAU (France), ²CNRS UMR 7643 - Ecole Polytechnique - PALAISEAU (France), ³Laboratoire Charles Fabry - IOGS - PALAISEAU (France).

De nombreuses applications nécessitent l'utilisation de films luminescents, comme dans le domaine de la photonique, du photovoltaïque, etc. En plus des propriétés de luminescence, la transparence des films est souvent requise afin d'utiliser les propriétés physiques des couches plus profondes. Une des difficultés est de pouvoir élaborer des films mécaniquement stables, transparents et assez épais pour présenter des propriétés optiques compétitives (typiquement avec une épaisseur supérieure à 1 micron).

Nous rapportons ici une méthode originale pour élaborer des films transparents de quelques microns d'épaisseur. Cette méthode est basée sur la pulvérisation de solutions de nanoparticules de 50 nm telles que TiO₂ ou YVO₄:Ln³⁺ (Ln=Eu, Yb/Er) et sur le contrôle de leur stabilité colloïdale. Nous sommes arrivés à la conclusion contre-intuitive qu'une solution colloïdale stable conduit à la formation d'un film relativement opaque, à cause de sa surface rugueuse, alors qu'une solution colloïdale déstabilisée permet l'obtention d'un film plus transparent, présentant une surface plus lisse [1].

Ces films à la fois transparents et luminescents présentent une forte proportion de lumière guidée à cause de leur haut indice de réfraction. Nous avons étudié deux stratégies pour extraire la lumière émise : l'une est basée sur la diffusion [2], tandis que la seconde implique l'addition d'une structuration de surface périodique [3] (Figure). Dans les deux cas, nous nous sommes attelés à quantifier la proportion de lumière extraire et donc à évaluer l'efficacité de ces stratégies.

- [1] B. Fleury, G. Dantelle, S. Darbe, J.P. Boilot, T. Gacoin, *Langmuir* 28 (2012) 7639
- [2] I. Maurin, G. Dantelle, J.P. Boilot, T. Gacoin, *J. Mater. Chem. C* 1(2013) 13
- [3] A. Revaux, G. Dantelle, D. Decanini, A.M. Haghiri-Gosnet, C. Weisbuch, T. Gacoin, J.P. Boilot, H. Benisty, *Nanotechnology* 22 (2011) 365701

CM-12-814

Propriétés structurales et magnétiques de composés de basse dimensionnalité de type CoV₂O₆

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-814

M. Lenertz ¹, S. Colis ², A. Dinia ², O. Mentré ³, G. André ¹, F. Porcher ¹, E. Suard ⁴.

¹Laboratoire Léon Brillouin (CEA - CNRS) - Gif-Sur-Yvette (France), ²Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (Université de Strasbourg - CNRS) - Strasbourg (France), ³Unité de Catalyse et Chimie du Solide (Université Lille Nord - CNRS) - Lille (France), ⁴Institut Laue-Langevin - Grenoble (France).

Les oxydes de basse dimensionnalité représentent un intérêt croissant à cause de leurs propriétés particulières telles que de fortes anisotropies uniaxiales ou des plateaux d'aimantation. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'oxyde CoV₂O₆ pour ses différents états magnétiques accessibles en fonction du champ appliqué [1]. Ce matériau existe sous deux formes polymorphes, généralement appelées α - et γ -CoV₂O₆ (respectivement monoclinique et triclinique), constituées chacune de chaînes magnétiques 1D le long de l'axe b . Ces chaînes, composées d'octaèdres de CoO₆, forment des plans magnétiques séparés par des plans non-magnétiques d'oxyde de vanadium (*cf.* figure). Ce matériau, semblable à une vanne de spin, pourrait servir de système modèle pour l'étude des phénomènes de transport dépendant du spin dans un système sans rugosité ni interdiffusion aux interfaces des couches magnétiques/non-magnétiques.

Cette étude se focalise sur les propriétés structurales et magnétiques de γ -CoV₂O₆. Dans un premier temps elles ont été étudiées sur le matériau massif par des mesures magnétiques SQUID, par diffraction des rayons X et par diffractions des neutrons. L'état fondamental antiferromagnétique est caractérisé par une température de Néel de 7 K. Plusieurs plateaux d'aimantation correspondant à des états antiferro- (AF), ferri- (Fi) et ferromagnétique (F) sont observés en fonction du champ magnétique (*cf.* figure). Le γ -CoV₂O₆ a ensuite été déposé en couche mince

par ablation laser pulsée sur des substrats de TiO_2 (100) avec la relation d'épitaxie $[010] \text{TiO}_2$ (100) \parallel $[00\pm 1] \gamma\text{-CoV}_2\text{O}_6$ (100) [2]. Une conservation des propriétés magnétiques est observée pour des films suffisamment épais.

[1] Lenertz *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 17190

[2] Lenertz *et al.*, *Applied Physics Letters*, **2013**, 102, 212407

AF-12-826

Synthèse électrochimique de nanofils de phosphates de calcium

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-826

S. Beaufils, A.L. Daltin, P. Millet, J.P. Chopart.

LISM - URCA - Reims (France).

Les phosphates de calcium (CaP) suscitent beaucoup d'intérêt pour des applications biomédicales en raison de leurs propriétés (biocompatibilité, ostéoconductivité, bioactivité) et leur similitudes chimiques et structurales avec l'os et les composants minéraux des dents. Les nanofils de CaP en raison de leur taille restreinte et de leur surface spécifique élevée peuvent être utilisés pour améliorer les propriétés mécaniques de l'os en ingénierie tissulaire. Nous présentons ici l'électrodéposition de nanofils CaP avec un rapport d'aspect élevé selon la méthode «template».

Les expériences sont réalisées avec une cellule à trois électrodes. La contre-électrode est en platine, Ag/AgCl comme référence et une membrane poreuse de polycarbonate recouverte d'or comme électrode. L'électrolyte contient $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,042 M, et $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 0,025 M [1]. De l'eau oxygénée (9% en volume) est ajoutée pour limiter la formation de dihydrogène et favoriser une meilleure nucléation, un dépôt plus homogène et de meilleure composition et structure des cristaux [2]. Le pH est ajusté entre 4,2 et 7 par ajout de NaOH. L'électrodéposition est réalisée à 80 °C sous convection forcée, avec un potentiel $E = -1600\text{mV/ref}$ durant 5 min. Après électrodéposition, les structures cristallines sont analysées par diffraction X, microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopie à dispersion d'énergie de rayons X (EDX).

Les mesures révèlent la formation d'OCP (phosphate octacalcique) et/ou d'HAP (hydroxyapatite). La micrographie MEB montre bien des nanofils avec une longueur moyenne de 8 μm et 260 nm de diamètre ce qui représente un rapport d'aspect (longueur/diamètre) égal à 30 ce qui est supérieur à la valeur obtenue par d'autres études [3-4]. Les rapports molaires Ca/P sont compris entre 1,3 et 1,9 ; une phase amorphe (ACP) est associée puisque les ratios molaires Ca/P sont respectivement de 1,33, 1,67 et 1,2 à 2,2 pour OCP, HA et ACP.

Remerciements: Ce travail a été soutenu par la Fondation pour la Recherche Médicale, par une bourse n° 20111223750 DCM à Chopart.

Références :

1 M. Shirkanzadeh, (1995) Journal of Material Science :Materials in medicine 6:90-93.

2 R. Drevet, H. Benhayoune, L. Wortham, S. Potiron, J. Douglade, D. Laurent-Maquin (2010) Materials characterization 61:786-795.

3 Wang , Y. Lei , Y.Zhang , J.Tang , G. Shen , R. Yu, (2010) Analytical biochemistry, 398:191-197.

4 X.-Y. Zhao , Y.-J. Zhu , F. Chen , B.-Q. Lu , un C Qi, Zhao J. et J. Wua (2013) CrystEngComm , 15:7926-7935.

AF-12-842

Gonflement du bois avec l'humidité: Energie libre chimique, colloïdale et mécanique combinées dans une équation d'état

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et
architecturés

#AF-12-842

L. Bertinetti ¹, T. Zemb ², P. Fratzl ¹.

¹MPIKG of colloids and Interfaces - Potsdam (Allemagne), ²ICSM - Bagnols Sur
Cèze (France).

Le bois est un matériau nanocomposite complexe, fortement anisotrope et hiérarchiquement organisé. La microstructure à l'échelle nanométrique est caractérisée par des nanofibres rigides de cellulose cristalline parallèles les unes aux autres et noyées dans une matrice d'une beaucoup plus molle, moins anisotrope. Cette matrice est un gel d'hémicelluloses et lignines, avec une absorption d'eau contrôlée par l'entropie et les liaisons faibles entre cellulose, lignine et surface de micro-cristaux de cellulose. Cette matrice est hygroscopique et se gonfle avec les changements de l'humidité relative, fournissant une source de stress interne, tandis que les fibrilles de cellulose s'enroulent en spirale autour de la lumière centrale à un angle précis (l'angle des micro-fibrilles, AMF). Ces micro-fibrilles se réorganisent passivement selon la contrainte osmotique appliquée. Selon l'AMF, les fibres de bois montrent se positionnent en éventail/ les propriétés mécaniques varient. Ceci entraîne une grande variation des propriétés mécaniques et le matériau rigide se rétrécit ou s'allonge dans le sens de la longueur lors du gonflement, en générant de cette façon une grande déformation anisotrope.

Dans ce travail, on part des données expérimentales de structure et de composition et, en considérant le bois un système colloïdal, on établit une équation d'état comprenant entropie et termes chimiques, termes colloïdaux comme la force d'hydratation ainsi que les termes mécaniques macroscopiques (élastiques).

Cette démarche, analogue dans le cas des gels de lipides et de l'ADN confiné dans le noyau permet de prédire sans paramètres pour la première fois à notre

connaissance, l'absorption d'eau en fonction de l'humidité relative du composite de bois non traité. Cette approche par conservation de l'énergie libre chimique, colloïdale et mécanique additionnée d'expliquer qualitativement l'efficacité des différents traitements connus efficaces dans l'inhibition du gonflement ou la dissolution du bois.

CM-12-849

Voies liquides d'élaboration de structures de piégeage optique de la lumière

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-849

B. Brudieu¹, **A. Le Bris**², **G. Dantelle**³, **F. Guillemot**¹, **F. Sorin**², **J. Teisseire**¹, **T. Gacoin**³.

¹Saint-Gobain Recherche - Aubervilliers (France), ²EPFL - Lausanne (Suisse), ³LPMC, Ecole Polytechnique - Palaiseau (France).

Depuis quelques années, la gestion de la lumière devient un élément clé dans le développement de nouveaux matériaux pour l'optique et l'optoélectronique. Dans le domaine de l'énergie, des efforts sont consacrés à la conception de cellules solaires en couches minces pour diminuer coûts et ressources naturelles. Afin d'augmenter l'absorption de lumière dans ces systèmes, de nombreux travaux ont conduit à l'élaboration de nouvelles structures tels que les cristaux photoniques ou les miroirs de Bragg pour coupler des longueurs d'onde spécifiques aux modes guidés de la couche absorbante. Parmi les procédés envisagés d'élaboration, la synthèse par voies liquides apparaît comme une alternative aux méthodes physiques. En suivant cette approche, nous présentons ici un travail portant sur l'association d'une couche absorbante à des matériaux nanostructurés qui mettent en évidence les grandes possibilités de la technologie sol-gel au service de l'optique. Nous avons développé un procédé simple par spin-coating pour fabriquer des miroirs de Bragg (DBR). Ils consistent en un empilement de matériaux diélectriques : du TiO₂ (n=2,08 à 600nm) et des couches macroporeuses fabriquées à partir de silice sol-gel et d'un latex sacrificiel (n=1,24 à 600nm pour 50% de SiO₂) donnant la porosité après avoir été dégradé lors d'un unique recuit. Cela permet d'obtenir un miroir sélectif, sans perte et robuste réfléchissant jusqu'à 97% pour 9 couches et dont le domaine de réflexion est facilement modulable. Nous avons montré que ces DBRs contribuent à l'augmentation de l'absorption dans une couche mince de Silicium amorphe. Pour piéger d'avantage de lumière, nous avons combiné ce miroir avec un réseau 1D fabriqué par nanoimpression et nous avons optimisé les paramètres

géométriques du réseau à l'aide de la simulation afin d'obtenir une absorption maximale dans une couche de silicium amorphe.

AF-12-880

Influence du champ magnétique sur l'électrocristallisation de l'oxyde de cuivre(I) dopé Mn.

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-880

M. Benaissa, A.L. Daltin, J.P. Chopart.

LISM - URCA - Reims (France).

L'objectif de cette étude porte sur la synthèse de Cu_2O dopé Mn par magnéto-électrochimie (électrochimie réalisée sous champ magnétique imposé sur l'ensemble de la cellule électrochimique).

Les premiers semi-conducteurs à base de Cu_2O présentant des températures de Curie élevées ont été obtenus par co-dopage Al et Co [1], ainsi que par dopage au Mn sur des films synthétisés par électrodéposition [2] et par pulvérisation cathodique magnétron [3].

Les propriétés des semi-conducteurs dopés ou non dépendent fortement de la densité des défauts critiques (lacunes interstitielles). Les méthodes employées généralement (à haute température) ne permettent pas un contrôle suffisamment sévère pour obtenir de façon reproductible des matériaux aux propriétés spécifiques. L'électrodéposition qui se fait à température relativement basse (proche de la température ambiante) permettra une meilleure maîtrise des propriétés des composés, il a de plus été montré que le champ magnétique apporte des modifications de l'électrodéposition de Cu_2O [4].

Les dépôts réalisés sur ITO pour une même quantité d'électricité ($Q = 1\text{C}$) à potentiel constant, montrent des morphologies et des tailles de grain différentes suivant la concentration en ion manganèse présent dans l'électrolyte et l'intensité du champ magnétique surimposé. De plus les courbes chronoampérométriques peuvent être considérablement modifiées avec ces mêmes paramètres montrant ainsi un effet important de ces paramètres sur la cinétique d'électrocristallisation.

Références :

1 S.N. Kale et al., Appl. Phys. Lett. 82 (2003), pp. 2100–2102.

2 Liu Y L, Harrington S, Yates K A, Wei M, Blamire M G, MacManus-Driscoll J L and Liu Y C, Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 222108.

3 Pan L Q, Zhu H, Fan C F, Wang W G, Zhang Y and Xiao J Q, J. Appl. Phys. 97 (2005) 10D318.

4 A. L. Daltin, A. Addad, P. Baudart and J. P. Chopart, Morphology of magneto-electrodeposited Cu₂O microcrystals. CrysEngComm, 13 (10), (2011) 3373-3377.

AF-12-882

Formulation innovantes de nanocomposites pour la protection cutanée

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-882

C. Bignon ¹, S. Amigoni ¹, D. Josse ², F. Guittard ¹, S. Taleb ¹.

¹Univ. Nice Sophia Antipolis, LPMC-UMR CNRS 7336, Parc Valrose 06000 Nice, France - Nice (France), ²SDIS06, Villeneuve-Loubet, France - Nice (France).

La peau est l'organe le plus largement exposée aux agressions extérieures (chimiques, UV, biologique, etc.). Afin de protéger la peau contre ces agressions, des topiques protecteurs cutanés ont été développés. Parmi les ingrédients utilisés, les nanoparticules sont connues pour leurs propriétés d'absorption et de destruction des agents chimiques environnant en raison de leur grande surface active. Cependant, les nanoparticules peuvent être toxiques, une fois la barrière cutanée passée. De plus, en solution aqueuse, celles-ci s'agrègent et perdent leur activité. Pour pallier à ces problèmes, un nouveau concept a été développé : le greffage covalent de nanoparticules à des polymères perfluorés modificateurs de rhéologie (type HASE). Les polymères HASE sont connus pour leur capacité à former un gel qui constitue un réseau 3D. Ils sont largement utilisés dans les domaines de la cosmétique, de la peinture ou encore dans les formules d'anti-gel. Ce réseau de nanoparticule a donc deux avantages : le premier est de limiter le relargage des nanoparticules dans l'environnement, ce qui permet de limiter la bioaccumulation ; le deuxième est de conserver la grande surface active des nanoparticules dispersée dans le gel. Le but de ce projet est (1) d'intégrer ces nouveaux actifs dans des formules stables, homogènes et filmogènes ; (2) de vérifier l'innocuité cutanée et (3) d'évaluer l'efficacité de ces nouveaux actifs et formules contre la pénétration d'agents chimiques hautement toxiques comme le paraoxon (pesticide organophosphoré). Les tests de toxicité cutanée (Neutral Red Release (NRR) and Hen's Egg Test-Chorioallantoic Membrane (HET-CAM)) ont été réalisés sur le polymère et le polymère greffé silice et se révèlent négatifs. Ces deux polymères ne sont donc pas irritants pour la peau. Les premières formulations ont montré que l'intégration des polymères greffés de manière classique dans des formules comme les émulsions h/e ne permettent pas d'obtenir des propriétés de protections

suffisantes contre la pénétration du paraoxon. La corrélation entre les propriétés de surface (mouillabilité, potentiel de surface, profilométrie, etc.) et la pénétration de toxique est également étudiée. La formulation qui aura les meilleures propriétés d'étalement, de mouillabilité et le meilleur dépôt homogène sera étudiée pour son efficacité. La corrélation entre ces propriétés de surface et la pénétration des toxiques au travers des formules est étudiée.

AF-12-926

Modèle probabiliste tri-dimensionnel d'alumines mésoporeuses par microscopie en transmission

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-926

H. Wang¹, A. Pietrasanta¹, D. Jeulin¹, F. Willot¹, F. Moreau², L. Sorbier², M. Moreaud².

¹CMM, Mines ParisTech - Fontainebleau (France), ²IFP Energies Nouvelles - Solaize (France).

Les performances catalytiques et plus généralement les propriétés de transport des matériaux mésoporeux sont fortement influencées par la morphologie des pores, dont la porosité, la surface spécifique, la distribution en taille des vides et les propriétés de connectivité. Dans ce travail, nous construisons un modèle tri-dimensionnel de microstructure aléatoire identifié à partir d'images bi-dimensionnelles en microscopie électronique à transmission, sans connaissance a priori sur la forme et la dispersion spatiale des particules à l'échelle nanométrique. Les images en transmission, sur lesquelles nous effectuons des mesures statistiques morphologiques, sont issues d'échantillons d'épaisseur 300 nm, bien plus élevée que la taille des particules. Un biais, qui résulte de l'épaisseur variable de l'échantillon, est compensé à l'aide d'opérateurs morphologiques. Nous identifions des modèles aléatoires sur les images obtenues par méthodes inverses. Dans un premier temps, nous considérons un modèle aléatoire à une échelle pour représenter le matériau et simulons les images en transmission qui en résulteraient. Celles-ci sont comparées aux images du matériau réel et montrent qu'une deuxième échelle doit être introduite pour rendre compte des variations spatiales observées. Dans un second temps, nous identifions un matériau à deux échelles permettant de reproduire, après optimisation numérique, la covariance mesurée sur les images en transmission. Le modèle probabiliste qui en résulte prends en compte la forme ainsi que la dispersion spatiale des particules à l'échelle nanométrique.

KN-12-944

De nouvelles sondes nanoparticulaires pour l'imagerie médicale multimodale

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#KN-12-944

J. Boudon¹, G. Thomas², L. Maurizi², J. Paris², M. Moreau³, Y. Bernhard³, F. Demoisson², F. Bouyer², R. Decréau³, N. Millot².

¹ICB UMR 6303 - D (France), ²ICB UMR 6303 - Dijon (France), ³ICMUB UMR 6302 - Dijon (France).

In this study, we present the development of bimodal contrast agents based on functionalized SPIONs (SuperParamagnetic Iron Oxide Nanoparticles) for dual imaging MRI/OI [1,3], MRI/PET or MRI/SPECT.

Our group has developed continuous hydrothermal syntheses of SPIONs, in subcritical and supercritical water conditions. The therefore designed apparatus has been modified to allow the synthesis and the surface modification of SPIONs in one step. For example, citric acid controls the crystallite size and the oxidation degree of metallic ions despite the very short reaction time (4s); superparamagnetic magnetite particles, with an average size of four nanometers and a good monodispersity were obtained [2]. Other organic molecules are currently evaluated, such as L-DOPA and DHCA.

In another approach the organic coating was covalently linked step-by-step onto SPIONs. At first, SPIONs are modified by the grafting of organic functions (NH₂, COOH or SH) to allow the implementation of more specific organic molecules, among them: macrocyclic chelating agents for nuclear imaging (DOTA or NOTA) and phthalocyanine derivatives for fluorescence detection. Second, a covalent coupling of functionalized PEG is necessary to ensure the biocompatibility and the stability of these nanoparticles. Each coated-SPION was thoroughly characterized: UV-vis, XPS, TGA, ICP-OES, elemental analysis, TEM, DLS, IR [3, 4]

[1] L. Maurizi, H. Bisht, F. Bouyer, N. Millot, Langmuir (Letter) 25 (16), 8857 (2009)

[2] L. Maurizi, F. Bouyer, J. Paris, F. Demoisson, L. Saviot, N. Millot, Chem. Commun. 47, 11706 (2011)

[3] J. Boudon, J. Paris, Y. Bernhard, E. Popova, R. Decréau, N. Millot, Chem. Commun. 49 (67), 7394 (2013)

[4] L. Maurizi, A.L. Papa, L. Dumont, F. Bouyer, D. Vandroux, P. Walker, N. Millot, J. Biomed. Nanotechnol., in press

AF-12-946

Magnétoélectrodéposition de ZnO dopé Cu

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-946

M. Benaissa ¹, A.L. Daltin ², J.P. Chopart ³.

¹benaissamanel@gmail.com - REIMS (France), ²anne-lise.daltin@univ-reims.fr - REIMS (France), ³jean-paul.chopart@univ-reims.fr - REIMS (France).

Les propriétés magnétiques, catalytiques et optiques de ZnO peuvent être modifiées par dopage en cuivre [1-3]. Ce travail présente la synthèse de nanostructures d'oxyde de zinc dopé Cu par magnétoélectrolyse (électrochimie réalisée en présence d'un champ magnétique surimposé sur la cellule d'électrolyse). Les résultats montrent que lorsqu'un champ magnétique est superposé à la cellule électrochimique durant le dépôt, les nanostructures s'organisent en faisceaux homocentriques, alors qu'elles sont réparties aléatoirement en l'absence d'un champ magnétique. Quand les ions de Cu (II) sont introduits dans l'électrolyte, le mécanisme de croissance change. Ce phénomène est généré par des effets de convection magnétohydrodynamique dûs au champ magnétique externe. Les études du mécanisme de croissance des cristaux sont présentés.

[1] S. Karamat, R.S. Rawat, T.L. Tan, P. lee, Exciting Dilute Magnetic Semiconductor: copper-doped ZnO, J Supercond Nov Magn (2013) 26: 187-195.

[2] P. jongnavakit, P. Amornpitoksuk, S. Suwanboon, N. Ndiege, Preparation and photocatalytic activity of Cu-doped ZnO thin films prepared by the sol-gel method, Applied Surface Science 258 (2012) 8192-8198.

[3] O, Lupan, T. Pauporté, B. Viana, P. Aschehoug, Electrodeposition of Cu-doped ZnO nanowire arrays and heterojunction formation with p-GaN for tunable light emitting diode applications, Electrochimica Acta 56 (2011) 10543-10549.

AF-12-952

Characterization of Na alginate biopolymer supported ionic liquid Pd nanocatalysts by means of HAADF-STEM and SEM/EDXS

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-952

A. Bruma ¹, P.F. Vittoz ², I. Dez ², S. Malo ³, X. Sauvage ⁴.

¹CRISMAT Laboratory Universite de Caen Basse Normandie - Caen (France),
²Laboratoire de Chimie Moléculaire et Thio-organique, ENSICAEN, Universite de Caen basse Normandie - Caen (France), ³CRISMAT Laboratory, ENSICAEN, Universite de Caen basse Normandie - Caen (France), ⁴GPM, Universite de Rouen - Caen (France).

In this study we report the elaboration, characterization and catalytic performances of a novel generation of nanocatalysts based on porous structured materials for the confinement of the ionic liquids. In this study we report the application of Palladium (Pd) catalysts in an ionic liquid phase immobilized into Sodium (Na) alginate biopolymer for direct applications in the Tsuji-Trost Pd allylic substitution. For this catalytic system, a conversion rate close to 98 % has been reported for 7 consecutive catalytic runs, followed by an increase in the conversion time, from 30 to 420 minutes from catalytic run 1 to 7. The topographical characterization of the catalytic system has been based on environmental Scanning Electron Microscopy, emphasizing the porosity of the biopolymer and the modification of the polymeric surface following Pd encapsulation, while Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDXS) has been employed for the elemental mapping. The Aberration-Corrected High Angle Annular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscope (Cs-corrected HAADF-STEM) has been employed for the structural characterization of the Pd nanocatalysts before and after the 4th and 6th catalysis runs. An increase in the nanoparticles size, from 2.07 ± 0.68 nm before catalysis to 2.95 ± 0.60 nm after catalysis run number 4 and 4.03 ± 1.18 nm after catalytic run number 6 has been reported, suggesting that the nanoparticles undergo a loss of surface area. Since the estimated aggregation percentage before and after catalysis is of only 24 %, we have explained the increase in the conversion time of the Pd nanocatalysts based on the

phenomenon of catalyst coking, coupled with a loss of surface area. The current study enables us to demonstrate the feasibility of using biopolymer-supported Pd nanocatalysts to address some of the principal challenges in real world heterogeneous catalysis.

CM-12-986

Approche théorique dans la caractérisation de matériaux à base d'acides boroniques et de boronates

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-986

D. Berthomieu ¹, C. Gervais ², S. Sene ¹, D. Laurencin ³.

¹Institut Charles Gerhardt de Montpellier, UMR 5253, CNRS-UM2-UM1-ENSCM, Place E. Bataillon, CC1701, 34095 - Montpellier (France), ²Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris, UMR CNRS 7574, UPMC Univ. Paris 06, Collège de France, 11 place Marcelin Berthelot, 75231 - Paris (France), ³Institut Charles Gerhardt de Montpellier, UMR 5253, CNRS-UM2-UM1-ENSCM, Place E. Bataillon, CC1701, 34095 Fax: +33 4 67 14 38 58; Tel:+33 4 67 14 38 - Montpellier (France).

Les acides boroniques (R-B(OH)₂)¹ et leurs dérivés cycliques sont des molécules connaissant un essor croissant dans le domaine pharmaceutique, pour leurs propriétés anticancéreuses ou antifongiques par exemple.²

Des nanocristaux à base d'acides boroniques (R-B(OH)₂) ou de boronates (R-B(OH)₃⁻) peuvent constituer des unités fonctionnelles simples de taille nanométrique pour formuler ces principes actifs. Cependant, afin de comprendre en détail les propriétés de libération de tels matériaux, il est nécessaire d'en déterminer la composition et l'arrangement. Dans cette optique, une série de phases cristallines a été synthétisée, puis caractérisée par approche à la fois expérimentale et théorique.³⁻⁵ Les matériaux à base d'anions boronates présentent des structures lamellaires avec des plans de cations (Sr²⁺, Ca²⁺) interconnectés par les ligands, et les chaînes organiques (alkyl ou phényle) se faisant face dans l'espace interfeuillet.^{3,4} Nous montrerons ici la stratégie qui a été suivie, dans la détermination des structures, des spectres vibrationnels et des propriétés RMN, en présentant l'apport des méthodes DFT. Nous montrerons également que la cohésion de ces structures est aussi assurée par des interactions de Van der Waals, et qu'il est nécessaire de les prendre en compte dans les calculs DFT. Enfin, l'importance de la méthodologie mise au point dans le développement de nouvelles nano-formulation sera discutée.

Références :

1/D. G. Hall, Boronic Acids: Preparation and Applications in Organic Synthesis Medicine and Materials, Wiley-VCH, Weinheim, 2011.

2/ S. J. Baker, J. W. Tomsho and S. J. Benkovic, Chem. Soc. Rev. 2011, 40, 4279.

3/ S. Sene, M. Reinholdt, G. Renaudin, D. Berthomieu, C. M. Zicovich-Wilson, C. Gervais, P. Gaveau, C. Bonhomme, Y. Filinchuk, M. E. Smith, J.-M. Nedelec, S. Bégu, P. H. Mutin and D. Laurencin, Chem. Eur. J. 2013, 19, 880

4/ M. Reinholdt, J. Croissant, L. Di Carlo, D. Granier, P. Gaveau, S. Bégu, J.-M. Devoisselle, H. Mutin, M. E. Smith, C. Bonhomme, C. Gervais, A. van der Lee and D. Laurencin, Inorg. Chem. 2011, 50, 7802.

5/ S. Sene, D. Berthomieu, B. Donnadiou, S. Richeter, J. Vezzani, D. Granier, S. Bégu, P. H. Mutin, C. Gervais and D. Laurencin, CrystEngComm, 2014, sous presse
DOI: 10.1039/C4CE00313F

CM-12-1014

Stratégies moléculaires vers des nanomatériaux originaux : oxydes réduits et composés du bore

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-1014

D. Portehault¹, J. Besnardière¹, G. Gouget¹, J. Chaste², S. Cassaignon¹, M. Dominique², C. Sanchez¹.

¹Sorbonne Universités - UPMC Univ Paris 6 - CNRS - Collège de France, Lab. Chimie de la MAtière Condensée de Paris - Paris (France), ²Laboratoire de Photonique et de Nanostructures - Marcoussi (France).

Les réactions entre espèces moléculaires sont souvent les plus adaptées pour la synthèse à bas coût de matériaux à structures cristallines, nano-, méso- et micro-structures contrôlées. Depuis des décennies ces voies de fabrication ont conduit à des nanostructures originales de métaux, chalcogénures et oxydes de métaux à degrés d'oxydation élevés. Néanmoins, nombreux sont les autres systèmes qui n'ont pas pu être obtenus à l'échelle nanométrique en raison des températures élevées nécessaires à leur synthèse. Ces composés possèdent pourtant des propriétés mécaniques, catalytiques et électroniques sans équivalent parmi les matériaux plus courants. Le design de ces phases à l'échelle nanométrique pourrait bouleverser les propriétés et performances de ces systèmes. Cette présentation mettra à jour des techniques originales de synthèse bottom-up utilisant la carboréduction, les sels fondus ou la chimie douce, développées dans le but de fabriquer des nanomatériaux innovants et "exotiques" pour les familles des oxydes réduits (phases de Magnéli), des alliages métal-bore, et des réseaux covalents bore-carbone-azote.

Maneeratana, V., Portehault, D., Chaste, J., Mailly, D., Antonietti, M. & Sanchez, C. *Adv. Mater.* 10.1002/adma.201305148 (2014).

Carenco, S., Portehault, D., Boissière, C., Mézailles, N., & Sanchez, C. *Chem. Rev.* 113, 7981–8065 (2013).

Lei, W., Portehault, D., Liu, D., Qin, S. & Chen, Y. *Nat. Commun.* 4, 1777-1783 (2013).

Lei, W., Portehault, D., Dimova, R. & Antonietti, M. *J. Am. Chem. Soc.* 133, 7121–

7127 (2011).

Portehault, D., Devi, S., Beaunier, P., Gervais, C., Giordano, C., Sanchez, C. & Antonietti, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* 50, 3262–3265 (2011).

Portehault, D., Maneeratana, V., Candolfi, C., Oeschler, N., Veremchuk, I., Grin, Y., Sanchez, C. & Antonietti, M. *ACS Nano* 5, 9052–9061 (2011).

KN-12-1025

Couplage plasmonique intense dans des réseaux 2D de nanoparticules d'or et d'argent

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#KN-12-1025

S. Begin, Y. Liu, B. Pichon, M. Rastei, J.Y. Bigot.

IPCMS - Strasbourg.

~~Du fait du phénomène de résonance de plasmon de surface localisée, les nanoparticules (NPs) d'or et d'argent ont attiré beaucoup d'attention en raison de leurs applications potentielles dans la nanophotonique. Par exemple, ces NPs peuvent être utilisés en tant que capteurs plasmoniques, que marqueurs pour l'imagerie de biosystèmes, ou comme matériaux non linéaires pour les spectroscopies à exaltation de surface améliorée. La position spectrale de la résonance de plasmon de surface (PS) des NPs métalliques dépend principalement de la taille, de la forme, de la constante diélectrique du milieu environnant (nature des ligands et des solvants) et des distances interparticules. En effet, à cause des interactions dipolaires, le PS des NPs métalliques individuelles est modifié après assemblage ou aggrégation de ces dernières. Par conséquent, les assemblages 1D à 3D de NPs de métaux nobles fonctionnalisés ont été intensivement étudiés ces dernières décennies. En effet, les réseaux 2D de NPs métalliques nobles sont prometteurs pour miniaturiser les dispositifs photoniques basés sur les propriétés des plasmons de surface à une échelle beaucoup plus petite que celle possible actuellement. L'interaction de la lumière avec des réseaux 2D de NPs conduit à de forts champs électromagnétiques, prometteurs pour la construction de capteurs plasmoniques pour le décodage de l'information moléculaire. Les assemblages de NPs bien définis maximisent le rapport signal – bruit, ce qui permet la détection de molécule unique. Le contrôle de l'élaboration de réseaux 2D ordonnés est donc au cœur du développement de nouvelles applications pour la détection moléculaire. Dans ce contexte, des NPs d'Au et d'Ag avec une distribution de taille étroite ont été synthétisées et ont été assemblées en réseaux 2D sur de grandes surfaces en optimisant les conditions de dépôt par la technique de Langmuir-Blodgett et la nature des ligands à la surface des NPs. Les propriétés plasmoniques de ces réseaux ont été ensuite comparées à ceux d'assemblages 3D obtenus par simple évaporation et

de réseaux soumis à un traitement thermique. Des interactions fortes sont mises en évidence dans les réseaux 2D et sont confirmés par des modélisations qui montrent que seule une combinaison des modèles de Bruggman et de Maxwell Garnett permet d'ajuster les résultats expérimentaux. Des résultats préliminaires sur des assemblages binaires sont également présentés.

AF-12-1030

Contrôle de la morphologie de matériaux hybrides GeS₂ –organique à l'aide de liquides ioniques

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-1030

L. Courthéoux ¹, R. Mathiaud ¹, M. Ribes ¹, A. Pradel ¹, H. Albadri ², J. Levillain ², A.C. Gaumont ².

¹ICGM - UM2 - Montpellier (France), ²LCMT - ENSICAEN - Caen (France).

Les matériaux chalcogénures sont très largement utilisés notamment en tant que fibres optiques ou guide d'onde, comme électrolytes solides pour des batteries tout solide ou encore en tant que capteur chimique. La plupart de ces matériaux se présentent sous forme de films minces ou de matériaux massifs obtenus par des synthèses en phase solide. Néanmoins, la synthèse de matériaux chalcogénures nanostructurés et en particulier GeS₂, avec des morphologies et des propriétés de surface ajustables est un défi majeur pour de nouvelles applications de ces matériaux hautement polarisables en particulier dans les domaines de l'électrochimie, la séparation gazeuse ou encore la catalyse.

C'est pourquoi nous nous sommes intéressés à la synthèse de sulfure de germanium par voie liquide de type chimie douce. L'originalité de la démarche réside également dans l'utilisation de liquides ioniques (LI) comme agents structurants. L'influence de leur nature sur la morphologie et la nanostructuration des matériaux sera étudiée afin de comprendre les interactions qui régissent la structuration.

La structure amorphe des précipités obtenus a été observée par diffraction des rayons X et cela quelque soit le LI utilisé ou non. En revanche, les études par spectroscopie Raman ont révélé deux points très importants : d'une part la nano-organisation du GeS₂ obtenu et d'autre part la persistance d'une quantité non négligeable de phase organique dans le matériau. Diverses analyses ont permis d'affirmer que cette phase organique est fortement liée à la phase inorganique GeS₂ et donc de mettre en évidence la formation d'hybrides GeS₂-organique avec environ 20% d'organique. Nous avons également pu montrer que cette phase organique

correspond au cation du LI tandis que l'anion de celui-ci est éliminé lors des lavages des échantillons. De plus, la morphologie des matériaux dépend fortement de la nature du cation du LI. En effet, si des nanosphères sont obtenues lors de la synthèse sans structurant, l'ajout de LI entraîne la formation soit d'une structure en feuillet avec des cations de type imidazolium ([BMIM]) soit de microsphères avec d'autres cations qu'imidazolium. Les propriétés de conductivité de ces matériaux hybrides seront ensuite testées et comparées.

CM-12-1034

Conception de nanostructures d'oxyde de fer optimisées pour des applications biomédicales et en énergie

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-1034

S. Begin, B. Pichon.

IPCMS - Strasbourg (France).

~~Les nanoparticules (NPs) d'oxyde de fer sont utilisées dans de nombreuses applications et en particulier dans le domaine biomédical et le domaine de l'énergie. Cependant, ces applications nécessitent la conception de nanostructures magnétiques spécifiques. En effet, les NPs d'oxyde de fer fonctionnalisées sont parmi les nanomatériaux les plus prometteurs pour des applications biomédicales, mais des NPs avec des diamètres élevés et une forte aimantation sont nécessaires pour la séparation magnétique, tandis que des petites NPs superparamagnétiques sont préférées pour l'imagerie. Pour l'hyperthermie, la quantité de chaleur produite par les NPs dépend fortement de leur anisotropie magnétique et leur aimantation à saturation.

Dans le domaine de l'énergie, l'élargissement du marché des batteries et les exigences toujours plus grandes en termes de cyclabilité, de coût et de performances nécessitent de développer de nouveaux matériaux d'électrodes pour répondre à ces besoins. Les oxydes de fer font partie des matériaux les plus prometteurs et connaissent actuellement un fort engouement du fait de leur coût, de leur abondance et surtout de leur aptitude à pouvoir stocker une quantité importante d'ions lithium. Ces oxydes métalliques présentent cependant deux défauts majeurs : leur tenue mécanique au cours des cyclages, mais aussi leur faible conductivité électrique.

Les nanotechnologies avec le développement de nouvelles méthodes de synthèse permettent de répondre spécifiquement à ces différents cahiers des charges. Ainsi, nous avons développé, pour les applications en l'énergie, un procédé de synthèse originale (approche polyol solvothermale) permettant la production de grandes quantités de poudres et apte à produire des nanostructures d'oxyde de fer présentant une porosité élevée et une surface spécifique élevée. Le mécanisme de leur synthèse a été déterminé en faisant varier divers paramètres. Ces

nanostructures combinées à des feuillets de graphène présentent des propriétés électrochimiques prometteuses. Pour les applications biomédicales, des nanoparticules de morphologie cubique et de composition cœur-coquille ont été synthétisées. L'anisotropie induite par la forme cubique et les interactions d'échange induites dans les NPs cœur-coquille s'avèrent pertinentes pour développer des nano-objets permettant de combiner imagerie par IRM et thérapie par hyperthermie

CM-12-1052

Les milieux fluides supercritiques pour l'élaboration de nanostructures de haute qualité

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-1052

C. Aymonier, S. Marre, G. Philippot, E. Ilin, C. Slostowski, B. Pinho, V. Jubéra, C. Elissalde.

ICMCB-CNRS - Pessac (France).

Les matériaux nanostructurés avancés constituent un des domaines actuels de développement de la technologie « fluides supercritiques ». Dans ce contexte, notre activité de recherche concerne l'étude de la réactivité chimique et de la germination & croissance en milieux fluides supercritiques, processus à l'origine du contrôle des caractéristiques des nanostructures élaborées. L'objet de cette présentation est de montrer comment notre approche actuelle associant thermodynamique, hydrodynamique et réactivité chimique nous permet d'élaborer des nanostructures de haute qualité.

Suite à une brève introduction sur les propriétés spécifiques des milieux fluides supercritiques, nous présenterons notre nouvelle plateforme couplant modélisation et expérimentations basées sur l'outil microfluidique supercritique pour la détermination rapide des diagrammes de phase de mélanges complexes. Avec cette approche, nous pouvons aujourd'hui adapter le milieu réactionnel sans limitation à la chimie désirée (en fonction de notre cible du point de vue matériau) ; ceci nous a ainsi permis d'explorer en pionnier la réactivité chimique et la germination & croissance dans les milieux eau/alcools supercritiques. Nous mettrons en avant les principaux intérêts de travailler dans ces milieux au travers de la synthèse de nanostructures de CeO_2 , MoNiO_4 , $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+d}$ ou encore des solutions solides $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y \leq 1$). En particulier, des études in situ WAXS au synchrotron ont permis de mettre en évidence les mécanismes de germination & croissance. Nous discuterons également les propriétés de ces matériaux dans les domaines de la catalyse et de la microélectronique.

Nous discuterons ensuite des résultats récents qui montrent que la maîtrise du couplage réactivité chimique & hydrodynamique permet d'accéder à des nanostructures uniques et de haute qualité. En effet, nous avons montré la possibilité d'élaborer des nanostructures de ZnO (4 nm) avec des propriétés optiques équivalentes voire meilleures que celles de monocristaux avec une luminescence de type excitonique. Nous avons aujourd'hui compris le mécanisme de formation de ces nanostructures à l'origine de ces propriétés optiques uniques. La discussion sur la formation de nanostructures de ZnO de haute qualité nous amènera à introduire la nouvelle méthodologie que nous avons mise en place associant micro- et millifluidique supercritique pour développer efficacement des matériaux et leurs procédés d'élaboration.

CM-12-1053

Films minces de nanoparticules anisotropes alignées pour des applications en plasmonique

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-1053

M. Pauly, H. Hu, S. Sekar, G. Decher.

Institut Charles Sadron (CNRS) - Strasbourg (France).

Il existe un intérêt croissant pour la conception de matériaux offrant de nouvelles possibilités de manipuler la lumière, en particulier en exploitant la résonance localisée des plasmons de surfaces des nanoparticules métalliques. Les assemblages de nanoparticules métalliques anisotropes ont des applications potentielles dans de nombreux domaines, comme la spectroscopie Raman exaltée de surface (SERS), les polariseurs optiques ou le guidage d'onde, ainsi que pour des dispositifs opto-électroniques. Cependant, l'organisation hiérarchique et contrôlée de ces nano-objets dans des assemblages fonctionnels, et à terme dans des dispositifs, reste un défi important. La mise au point de nouvelles techniques « *bottom-up* » permettant d'assembler des nanoparticules anisotropes en assemblages 2D et 3D macroscopiques avec un contrôle à l'échelle mésoscopique de la densité, de l'orientation et de l'espacement entre les particules est donc indispensable pour envisager leur utilisation dans des dispositifs optiques ou électroniques.

Nous présenterons une nouvelle approche permettant le dépôt de nanoparticules anisotropes (nanofils et nanobâtonnets) en mono- et multicouches. Cette méthode permet d'aligner les objets sur le substrat avec un contrôle aisé de l'orientation et de la séparation entre les particules. De plus, la combinaison avec la technique couche-par-couche (*Layer-by-Layer, LbL*) permet de fabriquer des assemblages multicouches dont l'architecture et l'orientation peut être contrôlée de manière indépendante dans chaque couche. Enfin, des résultats préliminaires sur la réponse optique du film mince en fonction de la géométrie de l'assemblage seront présentés.

AF-12-1056

Comment moduler la polymérisation du DOPA?

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-1056

M. Jaber ¹, J.F. Lambert ¹, M. Bouchoucha ¹, V. Valtchev ², F. Tielens ³.

¹LRS/UPMC - Ivry Sur Seine (France), ²LCS/Caen - Caen (France),
³LCMCP/UPMC - Paris (France).

La L-DOPA est un acide aminé fascinant dont la chimie des réactions d'oxydation est très complexe : la fonction catéchol s'oxyde d'abord en fonction quinone (formation de la Dopakinone), qui se cyclise ensuite en Dopachrome (cycle indole). Ce dernier peut aussi subir une réaction de polymérisation donnant lieu à la formation de la mélanine (Figure 1).

Nous avons étudié les réactions de polymérisation de la L-DOPA en présence de zéolithes. Lorsque la polymérisation oxydante est très rapide en solution, les polymères formés (« pseudomélanine ») sont trop volumineux pour pénétrer dans le réseau microporeux des zéolithes. Cependant, en parallèle avec l'oxydation en solution, les molécules de L-DOPA non transformées peuvent être adsorbées dans le réseau microporeux. Quant au contraire la polymérisation oxydante du DOPA est limitée en solution, les monomères de DOPA adsorbés à la surface et dans les pores subissent un sort différent de celles qui sont restées en solution. La simple observation visuelle montre qu'il n'y a pas de polymérisation extensive en mélanine. L'oxydation a lieu mais s'arrête aux monomères: Dopakinone, Dopachrome ou au stade d'un dimère spécifique du DHICA. Les transformations du DOPA dans les cavités zéolithiques peuvent être comparées avec celles qu'il subit par voie enzymatique dans les cellules. Nous avons pu montrer que la polymérisation de la L-DOPA était fortement réduite grâce au réseau microporeux de la zéolithe. Une étude théorique par DFT a aussi été effectuée et a permis de confirmer nos différentes hypothèses.

Figure 1. Une vue simplifiée des étapes d'oxydation et de polymérisation de la L-DOPA

CM-12-1071

Sélectivités d'adsorption et de polymérisation d'acides aminés sur surfaces oxydes

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-1071

M. Jaber ¹, J.F. Lambert ¹, H. Bazzi ¹, G. Bolbach ², F. Costa-Torro ³.

¹LRS/UPMC - Ivry Sur Seine (France), ²IBM/UPMC - Paris (France), ³IMPC/UPMC - Paris (France).

La sélectivité d'adsorption et de polymérisation des acides aminés sur les surfaces oxydes est très intéressante. Il s'agit d'abord de savoir si les phénomènes d'adsorption peuvent sélectionner un ou plusieurs acides aminés à partir de mélanges plus ou moins complexes, mais aussi si la matrice inorganique peut induire une organisation des peptides formés lors de l'activation thermique ultérieure. Nous avons étudié les interactions de différents acides aminés avec des nanoparticules de silice poreuse et non poreuse et d'argiles dans une perspective de chimie prébiotique, en utilisant des techniques de caractérisation de la matière divisée: mesure d'isothermes d'adsorption, spectroscopie de RMN du solide, spectroscopie de masse (MALDI-TOF) après désorption, analyse thermogravimétrique, microscopie électronique et DRX.

Afin de mettre en évidence d'éventuels phénomènes de sélectivité d'adsorption et de sélectivité de polymérisation, nous avons sélectionné deux couples d'acides aminés: alanine + arginine (Ala + Arg), et acide glutamique + arginine (Glu + Arg). Sur silice amorphe (SiO₂), tous ces acides aminés s'adsorbent par des liaisons faibles (du type liaison H), et forment des liaisons peptidiques par activation à température modérée. Le système (Ala + Arg)/SiO₂ ne montre pas de sélectivité de polymérisation significative, contrairement au système (Ala + Arg)/TiO₂ étudié précédemment. Le système (Glu + Arg)/SiO₂ est plus intéressant dans la mesure où il présente des indices de préstructuration à l'état adsorbé par formation d'adduits; après activation à température modérée, il donne lieu à la formation d'oligopeptides allant jusqu'aux hexapeptides, avec une sélectivité pour la formation de peptides mixtes.

Sur montmorillonite (argile cationique), des sélectivités d'adsorption très marquées basées sur la spéciation acido-basique des acides aminés ont été observées. Lorsque nous forçons le dépôt conjoint des deux acides aminés, des réactions de condensation sont aussi obtenues, mais nettement plus lentes que sur silice.

En conséquence, des sélectivités d'adsorption et de polymérisation significative peuvent être observées dans certains systèmes acides aminés/oxydes divisés, fournissant une voie éventuelle vers l'évolution de la complexité des biopolymères.

AF-12-1076

Biocomposites à base d'argiles et de cystéine pour la dépollution

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-1076

M. Jaber ¹, J.F. Lambert ¹, K. El Adraa ¹, T. Georgelin ¹, F. Tielens ².

¹LRS/UPMC - Ivry/seine (France), ²LCMCP/UPMC - Paris (France).

Des matériaux verts biodégradables à base de Montmorillonite et de cystéine ont été préparés dans le but de co-adsorber des cations de métaux lourds et des polluants émergents en combinant l'expérience et la théorie (calculs DFT). Les analyses thermiques différentielles ont permis d'estimer le pourcentage d'eau et de matière organique, informations indispensables permettant de lancer les calculs théoriques. La première étape a consisté en l'adsorption des cations de métaux lourds tels que Pb²⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Zn²⁺ et Hg²⁺ par le composite montmorillonite-cystéine et leurs caractérisations physico-chimiques. La deuxième étape a consisté à co-adsorber le sulfadiazine dans le composite montmorillonite-cystéine-cation de métal lourd. La spectroscopie de résonance magnétique du ¹³C nous a permis d'identifier les composites où une réaction de complexation s'est produite : En effet des décalages importants dans le déplacement chimique sont observés dans ce dernier cas. Parallèlement à cette partie expérimentale, la modélisation moléculaire nous a permis de calculer les énergies des différents complexes formés. Nous avons ainsi pu estimer le complexe le plus stable à partir des énergies obtenues. Un bon accord entre les résultats expérimentaux et théoriques a été obtenu. Des études de relargage à force ionique contrôlée ont été effectuées. Les résultats ont montré une bonne rétention des divers polluants en présence de cystéine.

KN-12-1080

A step-by-step elaboration of a preclinical theranostic platform from titanate nanotubes against prostate cancer

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#KN-12-1080

J. Boudon¹, C. Mirjolet², A. Loiseau¹, T. Gautier¹, J. Paris¹, G. Créhange², N. Millot¹.

¹Université de Bourgogne - Laboratoire ICB UMR 6303 - Dijon (France), ²Centre Georges-François Leclerc - Dijon (France).

Titanate Nanotubes (TiONts) are obtained from hydrothermal synthesis and typically a 150-nm length, a 10-nm width and a 4-nm inner cavity are observed [1]. On the other hand the clinically well-established docetaxel molecule is already used for the treatment of prostate cancers [2] but its systemic injections lead only to 5% uptake by tumors and injectable drug doses are limited [3]. Thus effective vectorization of anti-cancer drug therapies is needed and nanomaterial-mediated strategies have been developed in recent years [3]. In this context, docetaxel-based TiONts appear as versatile nanocarriers for specific targeting, docetaxel adds a chemotherapeutic property to the enhanced radiotherapeutic effect by TiONts themselves [4]. To meet the required criteria, a particular attention was paid to the elaboration of the docetaxel-based TiONts nanohybrids in order to control the surface properties by chemical functionalization. In addition DOTA macrocycles were grafted on TiONts with a view to monitor their location by SPECT-CT after *in vivo* injection. Exhaustive physico-chemical characterizations were realized to assert the good match of the custom-engineered nanohybrid properties (TGA-MS, XPS, UV-Vis spectroscopy, HR-TEM/EDS, FTIR, ζ -potential, ¹H-NMR). Our approach brings novelty in the field and the preliminary results on the cancer cells tested will be presented as a conclusion of this presentation on an innovative TiONts-based theranostic platform.

[1] A.-L. Papa, N. Millot *et al.* *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 12682-12689; J. Boudon, N. Millot *et al.* in *Nanomedicine* (Ed.: N. Ali), One Central Press, Manchester, 2014 accepted.

[2] A. Michael, K. Syrigos, H. Pandha, *Prostate Cancer Prostatic Dis* 2008, 12, 13-16.

[3] P. Zhao, D. Astruc, *ChemMedChem* 2012, 7, 952-972.

[4] C. Mirjolet, A.-L. Papa, G. Créhange, N. Millot *et al.*, *Radiother. Oncol.* 2013, 108, 136-142.

AF-12-1093

Photocatalytic degradation of Rhodamine B reacting with bismuth and rare earth tungstates : role of microstructure and size effect on degradation kinetics

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-1093

H. Ait Ahsaine ¹, A. Taoufyq ², M. Ezahri ¹, A. Benlhachemi ¹, F. Guinneton ², J.R. Gavarri ².

¹Laboratoire Matériaux et Environnement LME, Faculté des Sciences, Université Ibn Zohr, BP 8106, Cité Dakhla, Agadir, Maroc. - Agadir (Maroc),
²Institut Matériaux Microélectronique et Nanosciences de Provence, IM2NP, UMR CNRS 7334, Université du Sud Toulon-Var, BP 20132, 83957, La Garde Cedex, France. - Toulon (France).

The general objective of our studies on photocatalytic materials active in aqueous solutions is to degrade molecular pollutants present in water (Rhodamine B in our case), using the photonic activity of catalysts interacting with these pollutants. These materials have to be activated through UV or visible light irradiation, to give rise to redox reactions. Two main photocatalytic materials have been used to degrade the RhB molecules in aqueous solutions : the Bi₂WO₆ (BWO) and the NaBiO₃ phases . Photocatalytic Bi₂WO₆ phase. In the present study, we try to establish clear correlations between the microstructure and the crystallite sizes of materials based on the BWO phase synthesized in different conditions. The BWO polycrystalline materials were first prepared using a coprecipitation process followed by thermal decomposition of precursors at 300, 600 and 900°C. X-ray diffraction and Transmission Electron Microscopy analyses allowed characterizing each material in polycrystalline form. The degradation process was studied as a function of irradiation time and the experimental procedure was decomposed in two main steps : (a) irradiation of standard aqueous solutions of RhB without photocatalytic BWO phase ; (b) irradiation of solutions of RhB in presence of powders in various concentrations.

To determine the degradation of RhB, a UV-visible spectrometer was used to analyze the evolution of absorption bands as a function of irradiation time. At given intervals, a small amount of suspension was taken out and filtered to remove the solid particles, and the filtrates were collected for analysis.

CM-12-1160

Influence d'un recuit protégé sur les propriétés magnétiques de nanoparticules d'oxyde de fer

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-1160

I. Maurin, C. Vichery, J.P. Boilot, T. Gacoin.

CNRS - Ecole Polytechnique - Palaiseau (France).

Les nanoparticules de maghémite et de magnétite font encore aujourd'hui l'objet de nombreux travaux en vue d'applications dans le domaine biomédical comme agents de contraste en IRM, pour le traitement des cancers, la délivrance ciblée de médicaments ou l'ingénierie tissulaire. Ces oxydes sont également étudiés pour l'immobilisation de différents cations métalliques (Co^{2+} , Ni^{2+}) ou de métalloïdes comme l'arsenic. Leurs propriétés magnétiques combinées à une forte surface spécifique en fait des candidats de choix pour la dépollution de l'eau et la gestion des effluents. La plupart de ces applications nécessitent des nanoparticules présentant une aimantation à saturation et une anisotropie magnétique optimisée. Différents protocoles ont été proposés pour préparer des particules monodisperses d'oxyde de fer, par hydrolyse dans des conditions douces ou thermolyse à partir de précurseurs organo-métalliques. Cependant, différentes propriétés magnétiques sont souvent reportées pour une même taille de particules suivant le protocole utilisé. Des résultats récents ont montré que ces différences pourraient s'expliquer par le fait que la taille des domaines magnétiques ne coïncide pas systématiquement avec les dimensions de particules. Ceci pourrait venir d'une faible cristallinité des particules liée à leur température de synthèse et/ou du mode de croissance des particules (par assemblage de germes). Dans le cas de la maghémite, une source additionnelle de désordre peut provenir de l'étape d'oxydation.

Nous avons récemment développé une stratégie de recuit protégé afin d'améliorer la cristallinité [1] ou de modifier la composition locale [2] de nanoparticules de maghémite. Le procédé implique la dispersion de particules préformées dans une matrice de silice sol-gel, qui empêche le grossissement des particules. Nous présenterons ici une étude comparée de ces effets de recuit pour trois types de nanoparticules synthétisées (a) par coprécipitation à température ambiante, (b) en

conditions hydrothermales ou (c) par décomposition d'oléate de fer. Nous chercherons notamment à corréler les propriétés magnétiques des particules aux défauts présents dans la structure : distribution aléatoire ou ordonnée des lacunes de fer, défauts étendus liés au processus d'oxydation ou encore désydroxylation de la surface conduisant à une augmentation de l'anisotropie magnétique.

[1] Vichery et al., J. Phys. Chem. C 116 (2012) 16311.

[2] Vichery et al., J. Phys. Chem. C 117 (2013) 19672.

CM-12-1167

Nanoparticules d'Au et d'Au-Ag: Etudes tomographiques et de leur reponse plasmonique

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-1167

R. Arenal ¹, L. Henrard ², L. Roiban ³, O. Ersen ³, M. Treguer-Delapierre ⁴.

¹Laboratorio de Microscopias Avanzadas (LMA), Instituto de Nanociencia de Aragon (INA), Universidad de Zaragoza - Zaragoza (Espagne), ²Laboratoire de Physique des Solides - Universite de Namur - Namur (Belgique), ³IPCMS, CNRS-Universite de Strasbourg - Strasbourg (France), ⁴ICMCB, UPR 9048 CNRS - Pessac (France).

L'étude des propriétés optiques des nanoparticules (NP) métalliques a suscité au cours des dernières années un intérêt très grand en raison de leurs applications en photonique, en électronique ou en tant que biocapteurs. Plus précisément, ces études sont orientées fondamentalement sur le contrôle de la réponse optique de ces NP. En effet, il existe dans celles-ci des résonances plasmon de surface (SPR) qui dépendent de la forme, de la taille, de la composition et de l'environnement des NP [1,2]. Comme de nos jours tous ces paramètres sont maîtrisés via la synthèse et la mise en forme de ces objets, leurs applications sont une réalité dans tous les domaines mentionnés précédemment. Dans ce contexte, l'EELS développée dans un TEM s'est avérée une technique très puissante pour étudier la réponse des SPR grâce à la très bonne résolution spatiale dont elle bénéficie [3,4]. Nous avons donc étudié, en combinant différentes techniques TEM (tomographie électronique, EDS, imagerie STEM et EELS) et des simulations DDA, les propriétés structurales et optiques des NP d'Au et d'Au-Ag. Cela nous a permis de bien connaître d'une part, leur réponse optique de manière très précise et d'autre part, tous les paramètres (taille, morphologie, composition et environnement) dont dépend cette réponse [5], Fig. 1. Tous ces études seront présentés en profondeur dans cette contribution.

Ces études ont été financées par le projet ESTEEM2 (I3-UE, 312483).

- [1] L. Novotny, B. Hecht, Principles Nano-Optics (Cambridge Univ. Press, 2006).
- [2] L.M. Liz-Marzan, Langmuir (2006).
- [3] J. Nelayah, et al., Nature Phys. (2007).
- [4] S.J. Pennycook, P.D. Nellist, STEM: Imaging and Analysis (Springer 2011).
- [5] R. Arenal, et al., submitted.

Fig. 1. (a-b) Images HAADF-STEM d'une NP Au-Ag. (c) Reconstruction en 3D de l'une de ces NP montrant leur forme bipyramidal. (d-e) Analyses EELS des SPR dans une autre de ces NP.

CM-12-1174

Selective Area Growth of Well-Ordered Epitaxial ZnO Nanowire Arrays with Controllable Polarity

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-1174

E. Sarigiannidou ¹, V. Consonni ¹, E. Appert ¹, S. Guillemain ¹, A. Bocheux ², F. Donatini ³, I.C. Robin ², J. Kioseoglou ⁴, F. Robaut ⁵.

¹Univ. Grenoble Alpes, LMGP, F-38000 Grenoble, France CNRS, LMGP, F-38000 Grenoble, France - Grenoble (France), ²CEA-LETI, Minatec Campus, 17 rue des Martyrs 38054 Grenoble Cedex 9, France - Grenoble (France), ³Institut Néel, CNRS-Université Joseph Fourier, 25 rue des Martyrs 38042 Grenoble, France. - Grenoble (France), ⁴Physics Department, Aristotle University of Thessaloniki, 54124 Thessaloniki, Greece - Thessaloniki (Grèce), ⁵Consortium des Moyens Technologiques Communs, Grenoble INP, 1260 rue de la Piscine 38402 Saint-Martin d'Hères, France - Grenoble (France).

Controlling the polarity of ZnO nanowires in addition to the uniformity of their structural morphology in terms of position, vertical alignment, length, diameter, and period is still a technological and fundamental challenge for real world device integration. To tackle this issue, we combine the selective area growth, on pre-patterned polar c-plane ZnO single crystals using electron-beam lithography, with the chemical bath deposition. The formation of ZnO nanowires with a highly controlled structural morphology and a high optical quality is demonstrated over large surface areas on both polar c-plane ZnO single crystals. Importantly, the polarity of ZnO nanowires can be switched from O- to Zn-polar, depending on the polarity of pre-patterned ZnO single crystals. This indicates that no fundamental limitations prevent ZnO nanowires from being O- or Zn-polar. The possibility to control the polarity of ZnO nanowires grown in solution is remarkable, further showing the strong interest in the chemical bath deposition and hydrothermal techniques. The single O- and Zn-polar ZnO NWs additionally exhibit distinctive cathodoluminescence spectra. These findings open the way to the ultimate fabrication of well-organized heterostructures made from ZnO nanowires.

AF-12-1196

Modélisation numérique de la croissance et de la conductivité électrique du silicium microcristallin hydrogéné pour des applications photovoltaïques.

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-1196

P. Abboud, F. Martinez, R. Amrani, Y. Cuminal.

IES UMR 5214, Université Montpellier 2, Place E. Bataillon, 34095 Montpellier cedex 5 - Montpellier (France).

Les couches minces du silicium présentent de nombreux avantages dans la course à la production de modules solaires à grande échelle de par leur consommation très réduite de matière, leur faible coût de production et leur pertinence dans la technologie solaire flexible. Le silicium microcristallin hydrogéné ($\mu\text{c-Si:H}$), préparé par dépôt chimique en phase vapeur (PECVD), a suscité un intérêt croissant grâce à sa stabilité contre la dégradation induite par la lumière et sa meilleure absorption comparées à celles du silicium amorphe. La structure mixte de ce matériau constituée du silicium amorphe et de grains cristallins arrangés sous forme d'agrégats coniques ou colonnaires influe sur les mécanismes et l'anisotropie du transport électrique. Un modèle dynamique tridimensionnel de croissance du $\mu\text{c-Si:H}$ a été développé en se basant sur les processus fondamentaux : dépôt des particules, relaxation et désorption. Ce modèle reproduit les caractéristiques essentielles de la microstructure du $\mu\text{c-Si:H}$ observées expérimentalement telles que la croissance conique ou colonnaire des grains, une zone de transition amorphe nanocristalline, une rugosité de surface et une fraction cristalline qui évoluent avec l'épaisseur. Un modèle de transport électrique tridimensionnel utilisant les matériaux générés a été développé. La particule déposée correspond à la maille élémentaire du réseau. Ce modèle met en jeu des paramètres électriques correspondant au transport dans la phase amorphe, cristalline et au travers des joints de grains. Les résultats de la simulation sont comparés aux mesures de conductivité électrique montrant un excellent accord avec les résultats expérimentaux. Cette modélisation

numérique, à la fois du processus de fabrication et du comportement électrique permet de contribuer à une meilleure compréhension des phénomènes de transport dans ces matériaux fortement hétérogènes.

CM-12-1237

Auto-assemblage dirigé d'oxydes : étude des procédés de synthèse et compréhension des phénomènes.

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-1237

M.A. Fremy, S. Villain.

villain@univ-tln.fr - La Garde (France).

Phénomène omniprésent dans la nature, l'auto-assemblage se définit comme la possibilité d'obtenir des structures organisées à partir de composants élémentaires. Ceux-ci se lient de façon spontanée, sans intervention extérieure, sous l'effet d'interactions physiques ou chimiques. Même si ces phénomènes sont mal connus, il semble que la structure finale soit encodée de sorte que les briques élémentaires s'assemblent pour la fabriquer.

Dans le domaine des matériaux, l'auto-assemblage est un domaine en plein essor : bien contrôlé, il permettrait à l'avenir de conférer à des matériaux des propriétés ne pouvant être obtenues pour le massif. L'auto-assemblage est aussi une des voies explorées pour fabriquer des nano-dispositifs (approche « bottom up »). Si elle est moins onéreuse et moins limitée en résolution que l'approche « top down », elle reste pour le moment moins reproductible, notamment parce que la compréhension des phénomènes intervenant dans cet auto-assemblage est encore trop limitée.

Dans ce travail, nous étudions le phénomène d'auto-assemblage d'un oxyde, pour lequel nous avons obtenu des résultats très intéressants : en effet, nos briques élémentaires, de fines écailles rectangulaires, s'assemblent spontanément sous forme de pyramides creuses à base carrée, ou d'octaèdres. Ces écailles ont une forme proche de celles qui composent les ailes des *Morphidae*, mais sont bien plus petites : quelques nm d'épaisseur, dizaines de nm de largeur et centaines de nm de longueur.

Nous proposons ici un mécanisme de réaction et de structuration, via les phénomènes physico-chimiques qui, dans la solution, prédisposent notre précurseur à s'organiser sous cette forme. Nous montrons également comment moduler, par

des variations des paramètres de contrôle de la synthèse, les propriétés de cet assemblage : taille, forme des briques élémentaires, forme de la structure finale.

AF-12-1240

Influence de la nature des polymères sur la microstructure de nanocomposites à base de montmorillonite

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-1240

D. Kpogbémabou ¹, F. Gridi-Bennadji ¹, L.C. Hoang ², S. Ghilardi ², A. Jacquet ², A. Smith ¹, C. Peyratout ¹.

¹GEMH-ENSCI - Limoges (France), ²Lafarge Centre de Recherche - Saint Quentin Fallavier (France).

Du fait de son pouvoir d'expansion en présence d'eau, le phyllosilicate montmorillonite est un excellent candidat pour l'obtention de nano composites minéral/organique texturés. Toutefois, la structure finale du composite dépend du polymère organique utilisé. Ce travail vise à étudier l'influence de deux polysaccharides présentant des fonctionnalités différentes, la carboxyméthylcellulose (CMC) ou le chitosane (Ch), sur la structure finale des composites à base de montmorillonite. La structure des composites obtenus sera comparée avec celle d'un composite montmorillonite / hexamétaphosphate de sodium. Les techniques de caractérisation utilisées sont des mesures rhéologiques, des analyses thermogravimétriques, la diffraction des rayons X sur poudre et la microscopie électronique à balayage. Des mesures mécaniques (contrainte à la rupture en flexion 3 point) conduites sur des films obtenus à partir de ces nanocomposites complètent ces caractérisations.

Les résultats indiquent que la structure des films et que la microstructure des composites dépend de la nature du polymère utilisé. La grande organisation (et donc la contrainte à la rupture élevée des films de montmorillonite/ hexamétaphosphate de sodium) proviennent d'un mécanisme d'exfoliation des plaquettes de phyllosilicates, suivi par l'obtention d'une structure en couche obtenue par sédimentation, alors que l'addition des polysaccharides conduit à l'agrégation des plaquettes de phyllosilicates

entre elles. Dans le cas des polysaccharides, deux mécanismes : l'adsorption surfacique et l'intercalation, sont en compétition.

KN-12-1265

Hexagonalisation des nanotubes d'imogolite

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#KN-12-1265

M.S. Amara ¹, S. Rouzière ¹, E. Paineau ¹, A. Thill ², P. Launois ¹.

¹Laboratoire de Physique des Solides, UMR CNRS 8502, Université Paris-Sud - Bat. 510, 91405 Orsay Cedex (France), ²Laboratoire Interdisciplinaire sur l'Organisation Nanométrique et Supramoléculaire, UMR CNRS 3299, CEA Saclay - 91191 Gif-Sur-Yvette (France).

Les imogolites sont des nanotubes d'aluminosilicate ou d'aluminogermanate, hydrophiles, dont on peut de plus faire varier leurs propriétés de surface en fonctionnalisant leurs cavités internes ou externes. Ces nanotubes présentent des applications potentielles pour la chimie séparative, le stockage moléculaire, la nanofluidique et la catalyse [1]. D'autre part, des études de dynamique moléculaire montrent que les nanotubes d'imogolite sont facilement déformables ce qui induirait de fortes modifications de leurs propriétés [2].

Nous démontrons dans ce travail le rôle majeur des interactions entre tubes sur la forme des nanotubes d'imogolite. En solution, les nanotubes d'aluminogermanate [3] possède une section circulaire dont les diamètres interne et externe, déterminés par des mesures de diffusion par rayons X, sont respectivement 13.8 et 20.3 Å . Le séchage par évaporation conduit à la formation d'une poudre de nanotubes assemblés en larges fagots disposés sur un réseau hexagonal bidimensionnel. Une analyse structurale détaillée et originale par diffusion X nous a permis de déterminer précisément la forme de ces nanotubes qui n'est plus circulaire mais hexagonale [4]. La forme hexagonale des nanotubes devrait fortement modifier les propriétés chimiques et physiques par rapport à celles des nanotubes cylindriques.

[1] Suzuki M. et Inukai K. (2010); *Synthesis and Applications of Imogolite Nanotubes*, p 159-167, in *Inorganic and Metallic Nanotubular Materials* (Tsuyosho Kijima Ed.), *Topics in Applied Physics* 117, Springer.

[2] Tamura K. et Kawamura, K (2010); *J. Phys. Chem. B*, 106, 271-278; Creton B. et al. (2008); *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10, 4879-4888.

[3] Maillet P. et al. (2010; *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 1208-1209.

[4] Amara M.S., Rouzière S., Paineau E., Bacia-Verloop M., Thill A. et Launois P. (2014); *J. Phys. Chem. C*, 2014. DOI: 10.1021/jp5029678.

CM-12-1277

Elaboration de matériaux nanoporeux “cliquables” présentant des fonctions de surface réactives

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-1277

B. Le Droumaguet, D. Grande.

**Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, UMR 7182 CNRS-Université
Paris-Est, 2, rue Henri Dunant, 94320 - Thiais (France).**

Les matériaux poreux organiques présentent des propriétés uniques qui les distinguent de leurs analogues inorganiques, telles que des propriétés mécaniques modulables, une fonctionnalisation aisée, une meilleure compatibilité vis-à-vis de molécules (bio)organiques et surtout un plus faible coût de production. Des voies originales d'accès à des polymères nanoporeux à morphologie contrôlée ont récemment été développées en utilisant des architectures macromoléculaires à dégradabilité contrôlée. A cet égard, les copolymères à blocs constituent des précurseurs nanostructurés très intéressants dans la mesure où ils permettent (i) de faire varier le type de morphologie poreuse désirée et (ii) d'obtenir une grande variété de fonctions chimiques à la surface des pores [1,2]. Cependant, la fonctionnalisation de surface de tels matériaux n'a pas encore été pleinement développée à ce jour.

Dans ce contexte, notre travail vise à l'élaboration de structures macromoléculaires nanoporeuses fonctionnalisables via une approche directe et polyvalente fondée sur la synthèse de copolymères diblocs semi-dégradables de type polystyrène-bloc-poly(D,L-lactide) (PS-b-PLA) à jonction fonctionnalisée entre les deux blocs.

Plus spécifiquement, cette méthodologie nécessite la synthèse préalable d'un amorceur hétérodifonctionnel contenant un groupement disulfure central, associé à deux mécanismes distincts de polymérisation contrôlée : l'ATRP du styrène pour produire le bloc de PS, suivie de polymérisation par ouverture de cycle du D,L-lactide pour générer le bloc de PLA. Après orientation macroscopique des copolymères précurseurs sous contraintes mécaniques et dégradation réductrice de la rotule disulfure, sont obtenus des matériaux nanoporeux ordonnés dont la surface des

pores est décorée de fonctions thiol. Grâce à une étape de post-fonctionnalisation par chimie "click" via addition thiol-ène, divers synthons chimiques ont pu être greffés à la surface des nanocanaux. Cette approche tout à fait originale ouvre la voie à la conception de nouveaux nanoréacteurs fonctionnalisables pour des applications dans le domaine de la catalyse supportée ou de la nanofiltration sélective.

[1] D. Grande, J. Penelle, P. Davidson, I. Beurroies, R. Denoyel, *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *140*, 34-39.

[2] R. Majdoub, T. Antoun, B. Le Droumaguet, M. Benzina, D. Grande, *React. Funct. Polym.* **2012**, *72*, 495-502.

AF-12-1292

**Etude rhéologique et microstructurale
des nanocomposites hybrides à base
de Diglycidyl éther de bisphénol A
chargée.**

**12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et
architecturés**

#AF-12-1292

M. Hammadi, N. Benferrah, H. Dokari.

université M'Hamed Bougara - Boumerdes (Algérie).

Etude rhéologique et microstructurale des nanocomposites hybrides à base
de Diglycidyl éther de bisphénol A chargée.

Mohamed Hammadi, Nassima Benferrah , Hadjila Dokari

Université de Boumerdes, Faculté des sciences 35000 Boumerdes, Algérie

Mohamedhammadi35@yahoo.fr

Résumé :

Ce travail consiste à synthétiser des matrices hybrides. Dans l'industrie polymères, la recherche d'un liant moins coûteux en utilisant des déchets industriels et des ressources naturelles est devenue une préoccupation majeure pour palier au déficit dans la fabrication de la résine époxy. Cependant malgré les avantages techniques, économiques et écologiques rapportés par l'utilisation des matrices hybrides, ces derniers restent associés à des inconvénients. Il est donc nécessaire de savoir si des

résines à plusieurs composants ont des effets synergiques de façon à ce que leurs ingrédients arrivent à compenser leurs faiblesses mutuelles.

L'objectif consiste en l'étude de l'influence sur la microstructure, les propriétés rhéologiques et mécaniques d'ajouts minéraux finement broyés à des matrices élaborées suivant différentes combinaisons. Six concentrations massiques et deux granulométries sont étudiées. Ceci permettra de sélectionner les formulations optimales pour les résines binaires et les couples optimaux pour les résines ternaires, les plus performantes, aussi bien du point de vue rhéologique que du point de vue résistance mécanique.

Keywords : Nano-charges, résine époxy, matrices hybrides, microstructure, rhéologie, module de Young.

Correspondant : Pr Hammadi Mohamed

AF-12-1298

Analyse de la vibration libre d'un nanotube de carbone mono couche type zigzag par le modèle non local Timoshenko sous l'effet thermique.

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-1298

B. Tayeb ¹, Z. Mohamed ¹, D. Tahar Hassaine ¹, T. Abdelouahed ², A.B. El Abbas ².

¹Univ Tiaret, Fac. Sciences appliquées, Algérie - Tiaret (Algérie), ²Laboratoire des Matériaux et Hydrologie, Université de Sidi Bel Abbés - Sidi Bel Abbés (Algérie).

Actuellement, les nanotubes de carbone font partie des nanomatériaux. Ces nano objets possèdent d'excellentes propriétés mécaniques, thermiques et électroniques. Ses propriétés, lui rend un matériau de choix.

Sur la base de la théorie thermo élastique nonlocal on a développé le modèle élastique nonlocal de la poutre Timoshenko pour analyser la vibration libre d'un nanotube de carbone monocouche type zigzag (SWCNT) sous l'effet thermique. Le module de Young et le module de cisaillement du nanotube type zigzag sont développés par l'utilisation de l'énergie équivalente. Les résultats obtenus indiquent clairement la dépendance de la fréquence de la vibration avec la variation de la température et la chiralité du nanotube de carbone type zigzag (SWCNT).

L'effet du paramètre non-local (e_0a), le rapport (L/d) et le nombre de mode (N) sous la variation de la température sont analysés et discutés. Cette recherche sera utilisée comme référence pour l'application et l'utilisation du nanotube de carbone type zigzag.

AF-12-1325

L'effet de la chiralité sur la charge critique de flambement des nanotubes de carbone monocouche.

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-1325

M. Zidour ¹, A. Tounsi ², L. Hadji ¹, T. Bensattalah ¹.

¹Univ Tiaret, Fac. Sciences appliquées, - Tiaret (Algérie), ²Université de Sidi Bel Abbés, BP 89 Cité Ben M'hidi, 22000 - Sidi Bel Abbés (Algérie).

Les recherches en nanosciences et en nanotechnologies regroupent beaucoup de domaines scientifiques, bon nombre desquels sont consacrés à une nouvelle gamme de matériaux : les nanomatériaux.

Sur la base de la théorie élastique non local on a développé le modèle élastique non local de la poutre Timoshenko pour analyser la charge critique de flambement d'un nanotube de carbone monocouche (SWCNT) de type armchair, zigzag et chiral. Dans le présent travail, le module de Young du nanotube (SWCNT) est calculé par la simulation de la dynamique moléculaire (MD). Les résultats obtenus indiquent clairement la dépendance de la charge critique de flambement avec la chiralité du nanotube.

L'effet du paramètre non-local (e_0a), le rapport (L/d) et le nombre de mode (N) sur la charge critique de flambement sont analysés et discutés. Cette recherche sera importante pour l'application et l'utilisation du nanotube de carbone dans les nanomatériaux.

CM-12-1334

Membrane nano-organisée à partir de micelles de copolymères tribloc ABA

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-1334

S. Nehache, M. Semsarilar, A. Deratani, D. Quémener.

Institut Européen des Membranes. Université Montpellier 2 - Montpellier (France).

Membranes are experiencing a global popularity because of their multiple applications, especially in the fields of water purification, health, and the production and storage of energy. ^[1] A porous membrane is designed to control the passage of components. It is of crucial importance for the production of drinking water and wastewater treatment. In the past few years, the use of block copolymers has allowed the development of membrane presenting novel types of structures and thus allowing new ways of filtration. ^[2] In 2012, our team developed membranes consisting of triblock copolymer micelles (poly (styrene-co-acrylonitrile)-b-poly (ethylene oxide)-b-poly (styrene-co-acrylonitrile) (PSAN-PEO-PSAN)) arranged in 3D and interconnected by dynamic copolymer bridges. While the interstitial space between the spherical micelles enabled the membrane for separating objects, their compressible nature and dynamic bridges interconnecting them demonstrated a self-healing ability. ^[3]

Here, we present a nano-organized membrane prepared following the same principle. ^[3] The use of a different functional copolymer allows the preparation of membrane with a novel behavior. This triblock copolymer, PS-PSS-PS (poly (styrene)-b-poly (styrene sulfonate)-b-poly (styrene)), was synthesized by Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT). The interaction between the micelles and their cohesion were studied. Furthermore, the effect of the negatively charged sulfonate groups on the filtration properties was investigated.

^[1] P. Aptel- Filtration membranaire (OI, NF, UF)- Application en traitement des eaux. [j2794]. *Traité Génie des Procédés* (2006). ^[2] D. Quémener, A. Deratani, *Macromolecules*, **2010**, 43, 5060. ^[3] P. Tyagi, D. Quémener, *Angewandte Chemie-International*, **2012**, 51, 7166.

AF-12-1350

Synthesis and characterization of Fe_{100-x}Ni_x nanoparticles obtained by high-energy ball milling

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-1350

A. Djekoun.

Laboratoire LM2S. Université d'Annaba - Annaba (Algérie).

Synthesis and characterization of Fe_{100-x}Ni_x nanoparticles obtained by high-energy ball milling

A. Djekoun¹, N. Boudinar¹, A. Chebli¹, A. Otmani², Bouzabata¹, J. M. Greneche³

¹ Laboratoire de Magnétisme et de Spectroscopie des Solides, Faculté des Sciences, Université Badji Mokhtar, B.P 12, 23000 Annaba, Algérie

² Laboratoire de Physico-chimie des Surfaces et Interfaces Université du 20 Août 1955, Bp 26 (21000) Skikda Algérie

³ Institut des Molécules et Matériaux du Mans, UMR CNRS 6283, Université du Maine, Faculté des sciences 72085 Le Mans Cedex 9, France

Abstract

In recent years, nanocrystalline materials have been the subject of scientific interest because of their attractive properties often superior to those of conventional polycrystalline materials. A number of synthesis techniques have been developed to produce these novel materials such as mechanical alloying. During the last years the mechanical alloying technique has been found to very effective in producing powders with interesting properties. By this means it is possible to synthesize alloys or composite materials with highly dispersed components far away from thermal

equilibrium state like amorphous or nanocrystalline materials. In most cases mechanical alloying leads to material transformation of the crystalline structure by solid state reactions. The interaction between milling balls and powder particles can be characterized by process like cold-welding, plastic deformation and further fragmentation of particles.

The Fe–Ni alloy system boasts excellent soft magnetic properties and in this work the mechanical alloying of FeNi alloys from elemental powders was studied. Structure and phase composition as well as hyperfine magnetic structure of mechanically alloyed (MA) $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$ compositions ($x = 22, 26, 30$ at%) were investigated by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffractometry and Mössbauer spectroscopy. It is observed a gradual formation of mixture of phases as gamma-fcc a-bcc (with a nanoscale grain size). The diffraction patterns were fitted using the Maud program. The procedure combines Rietveld and Fourier transform to describe broadened Bragg peaks, allowing thus the lattice parameter, the grain size, and proportions of the different phases to be estimated. Mössbauer spectra analysis has shown the presence of magnetic bcc-phase and paramagnetic g-phase (i.e.taenite), not detected by X-ray diffraction for $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}$ system. The concentration ranges of existence of single-phase solid solutions for samples prepared by MA technique were extended comparing with the equilibrium alloys.

AF-12-1407

Une étude XMCD de deux précurseurs moléculaires d'analogues photomagnétiques du bleu de Prusse aux seuils L_{2,3} du Fer : observation d'un moment magnétique d'orbite élevé

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-1407

S. Fatima ¹, D. Mitcov ², M.A. Arrio ¹, A. Juhin ¹, O. Bunau ¹, V. Schuler ¹, C. Mathonière ², R. Clérac ³, E. Otero ⁴, P. Ohresser ⁴, C. Cartier Dit Moulin ⁵, P. Saintavit ¹.

¹IMPMC, CNRS UMR 7590 - Paris (France), ²ICMCB, CNRS UPR 9048 - Bordeaux (France), ³CRPP, CNRS UPR 8641 - Bordeaux (France), ⁴Synchrotron SOLEIL - Saint-Aubin (France), ⁵IPCM, CNRS UMR 7201 - Paris (France).

Le photomagnétisme des analogues du bleu de Prusse FeCo est un phénomène complexe. Afin de développer des nano-aimants moléculaires possédant des propriétés photomagnétiques spécifiques, il faut étudier les propriétés électroniques et magnétiques des précurseurs correspondants. Ces précurseurs sont les blocs de construction des aimants moléculaires. Nous présentons nos résultats obtenus sur deux précurseurs portant Fe (fig. 1) de deux analogues FeCo photomagnétiques du bleu de Prusse, un de forme cubique, l'autre de forme carrée.

Nous avons réalisé des mesures en spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) et en dichroïsme magnétique circulaire à rayons X (XMCD) aux seuils L_{2,3} du fer sur la ligne de lumière DEIMOS à SOLEIL. Les mesures de XAS et XMCD apportent un grand nombre d'informations pouvant être reliées aux moments magnétiques de spin et d'orbite. Une interprétation détaillée des données XAS et XMCD collectées est réalisée grâce aux calculs issus de la théorie des multiplets (LFM). Nous avons ainsi pu déterminer pour les deux précurseurs, un moment magnétique orbital des ions

Fe^{III} élevé, équivalent à $1.24\mu_{\text{B}}$, plus important que le moment magnétique de spin de $0.98\mu_{\text{B}}$. La valeur exceptionnellement grande du moment magnétique d'orbite, s'avère être un paramètre crucial dans le couplage des propriétés magnétiques du fer avec sa structure cristalline. Cet aspect joue certainement un rôle majeur dans le transfert de charge thermo-induit observé dans l'analogie de bleu de Prusse associé.

Fig. 1 : Structure des complexes anioniques de deux précurseurs $(\text{NEt}_4)[(\text{pzTp})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_3]$ (à gauche) et $(\text{NEt}_4)[(\text{Tp}^*)\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_3]$ (à droite). Les atomes de fer sont représentés en rouge, les atomes de carbone en noir, les atomes d'azote en bleu et ceux de bore en gris. Les contre-ions et les atomes d'hydrogènes ne sont pas représentés par soucis de clarté.

AF-12-1413

Caractérisation et étude électrochimique d'alliage nanostructure Fe-Co-Al élaboré par mécanosynthèse

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-1413

A. Haddad ¹, S. Brickchaouche ², D. Miroud ².

¹centre de recherche en soudage et controle - Cheraga (Algérie), ²Faculté de Génie Mécanique et Génie de Procédés, U.S.T.H.B - Alger (Algérie).

Les propriétés d'un matériau sont fonction de ses éléments constitutifs, mais aussi de sa structure à l'échelle micro- et nano-métrique. Si la taille du cristal diminue, la taille des domaines diminue et la structure des domaines peut changer. Tout changement dans la structure du matériau engendre des modifications du comportement magnétique (Fe-Co) tel que le champ coercitif qui est fonction de la taille grains. Ce comportement reste il valable et a le même comportement à l'échelle nanostructure?

L'addition d'élément non magnétique au Fe-Co entraîne, par la diminution de la résistivité électrique, l'obtention d'alliages de bonnes propriétés électriques et magnétiques ; ce qui n'était pas possible dans le cas des matériaux microcristallins classiques. L'ajout d'Aluminium a, de plus, un effet de protection anticorrosion pour ces matériaux naturellement très corrosifs.

Une série d'échantillons a été élaborée par mécanosynthèse (le broyage à haute énergie), l'obtention d'un matériau bien défini nécessite le contrôle d'un certain nombre de paramètres du broyage et aussi le bon conditionnement du matériau pour sa caractérisation.

La caractérisation des poudres nanostructurées fait appel à différentes techniques (la diffraction des rayons X, la microscopie à balayage électronique, la mesure magnétique a base et a haute fréquence ...) dont le choix repose tout d'abord sur leur faisabilité, leur sensibilité et leur complémentarité.

Une caractéristique importante des matériaux a été observée lors de l'utilisation des différentes techniques de caractérisation, c'est la variabilité des réponses obtenues selon la technique appliquée d'où la nécessité de cerner correctement le domaine et de préciser les conditions d'application de chaque matériau nanostructuré.

CM-12-1436

Synthèse par pulvérisation cathodique magnétron et caractérisation de revêtements semi-conducteurs nanostructurés de type n et p pour la détection d'hydrocarbures lourds

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-1436

M. Arab Pour Yazdi ¹, J.B. Sanchez ², E. Monsifrot ³, P. Briois ¹, F. Berger ², A. Billard ¹.

¹IRTES-LERMPS, UTBM, Site de Montbéliard, - Belfort (France), ²Institut chrono-environnement, UMR CNRS 6249, Université de Franche Comté, 16 Route de Gray, - Besançon (France), ³SARL DEPHIS, 75 Ave. Oehmichen, Bat. Q, - Etupes (France).

Résumé

Les hydrocarbures sont largement utilisés comme combustible et comme matière première pour la fabrication industrielle de nombreux produits organiques. Ils sont classés dans la catégorie des matériaux inflammables avec une faible limite d'explosivité. Ils sont également considérés comme gaz polluants et le contrôle de leur émission dans l'environnement est réglementé dans de nombreux pays. Par conséquent, une surveillance continue de leur concentration dans l'atmosphère est essentielle et il existe un intérêt considérable pour développer des capteurs fiables et à faible coût avec une réponse rapide pour la détection d'hydrocarbures divers.

Au cours de ces dernières années, un intérêt considérable a été porté à l'étude des oxydes semi-conducteurs pour des applications de capteurs de gaz. L'oxyde de zinc (ZnO), un semi-conducteur de type-n, et les pérovskites à base de cobaltite de lanthane (LaCoO₃), des semi-conducteurs de type-p, ont attiré l'intérêt de nombreux scientifiques.

La performance des couches actives dans les capteurs de gaz est fortement liée à leur surface spécifique. L'objectif de cette étude est de développer des capteurs d'hydrocarbures lourds par un procédé de dépôt physique en phase vapeur. Des revêtements d'oxyde de zinc et de cobaltite de lanthane doublement substituée ($\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ag}_y\text{CoO}_{3-\alpha}$) avec différentes morphologies (nano-arbres, dense et nano-fils) ont été élaborés. Après une brève description des dispositifs expérimentaux et des conditions de synthèse des différentes couches, nous présentons les résultats de la caractérisation des revêtements en relation avec leurs paramètres de dépôt. Enfin, les performances de ces revêtements comme détecteurs de dodécane ($\text{C}_{12}\text{H}_{26}$) seront discutées en fonction de la concentration de dodécane et de la température de la surface sensible du capteur en vue d'une comparaison de ces performances.

CM-12-1477

Etude par microscopie électronique in-situ de la diffusion des nanoparticules d'oxyde de fer sur des nanostructures carbonées

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-1477

S. Moldovan ¹, K. Dembele ¹, O. Ersen ¹, W. Baaziz ², C. Pham-Huu ².

¹IPCMS CNRS - Strasbourg (France), ²ICPEES CNRS - Strasbourg (France).

Le développement de nouveaux matériaux constitués des nanoparticules déposées sur un support nanostructuré est en plein essor, en raison de leurs propriétés originales d'intérêt dans diverses applications : en catalyse, nano-magnétisme etc. Ces propriétés sont induites par la taille et la forme des particules, ainsi que par leur dispersion et interaction avec le support. L'utilisation des nanostructures carbonées comme support est très attractive en raison de leurs propriétés physico-chimiques, en particulier leur stabilité dans des conditions extrêmes de température. Concernant les nanoparticules qui sont généralement responsables de nouvelles propriétés, un système très étudié est celui à base d'oxyde de fer, en partie grâce à la diversité des phases possibles. Leurs propriétés dépendent de la taille des particules, du degré d'oxydation et de l'interaction avec le support. Pour quantifier cette interaction, une possibilité est de réaliser des études de diffusion par le suivi in-situ à haute température dans un microscope électronique. Des nanoparticules d'oxyde de fer (taille 5 nm) sont déposées sur différents substrats en carbone : carbone amorphe, nanotubes, nanofibres et graphène multifeuilletés. Pour chaque échantillon, les caractéristiques géométriques des nanoparticules (taille, forme et position sur le support) ont été suivies jusqu'à 700°C (Figure). Leur analyse nous a permis de déterminer le type de mécanisme de diffusion et certains paramètres typiques du processus de diffusion, comme la longueur caractéristique et les directions préférentielles, en fonction de la topographie du substrat. La comparaison entre les résultats obtenus sur différents types de substrat nous a fourni des premières informations sur l'énergie d'interaction entre les particules d'oxyde de fer et les différents types de carbone, à comparer par la suite avec des modélisations.

CM-12-1554

Croissance de nanofils de silicium par pulvérisation cathodique DC magnétron

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-1554

M. Kechouane ¹, I. Lachebi ¹, T. Mohammed-Brahim ², T. Hadjersi ³.

¹Laboratoire de Physique des Matériaux, Equipe « Couches Minces et Semiconducteurs », Faculté de physique, USTHB, BP 32, El Alia 16111 Bab-Ezzouar - Alger (Algérie), ²IETR, Université de Rennes I, Bâtiment 11B, 263 AV. Général Leclerc, 35042 Rennes Cedex - Rennes (France), ³CRTSE, 2 Bd F. Fanon BP 140 Alger-7 merveilles 16200 Alger - Alger (Algérie).

Le silicium est un matériau sur lequel la quasi-totalité de l'électronique actuelle est basée mais dont les propriétés optiques sont relativement médiocres. La formation de nanostructures de silicium sous forme de réseaux poreux ou de nano-cristaux permet d'obtenir des propriétés d'émission dans le visible particulièrement intéressantes pour leurs applications à l'optoélectronique. Le silicium sous forme de nano-fils peut être utilisé dans de nombreux domaines en raison de ses propriétés spécifiques et de son important rapport surface/volume. Leur structure unidimensionnelle induit des propriétés structurales et électriques particulières.

La synthèse de nanofils peut être réalisée de deux manières :

- approche "Top-down", en sélectionnant les zones de matière à éliminer (procédé de lithographie et d'attaque chimique/plasma),
- approche "Bottom-Up", en localisant l'apport de matière afin de créer les nanofils (mécanisme de croissance catalysée).

Parmi les techniques bottom-up, la technique VLS (vapeur-liquide-solide) est sans doute la plus utilisée pour réaliser la synthèse de nanofils. C'est une méthode de croissance qui rend possible la synthèse de nanofils de matériaux semiconducteurs d'une qualité remarquable.

La réalisation des nanofils de silicium par pulvérisation cathodique est très peu utilisée. De ce fait, la littérature est peu fournie en articles sur le sujet.

L'objectif de ce travail porte sur l'élaboration et la caractérisation de nanostructures, plus particulièrement la synthèse des nano-fils de silicium par pulvérisation cathodique DC assistée d'un magnétron. Des couches d'or de différentes épaisseurs

(2 et 5 nm) sont déposées sur des substrats de verre corning et silicium par évaporation thermique et par canon à électrons. Ces couches sont recuites sous vide à 450°C pendant 30 minutes. Lors de ce traitement thermique, le film solide du métal passe à l'état liquide en formant de petites gouttelettes sur le substrat qui serviront comme catalyseur à la croissance des nano-fils de Silicium.

L'étude de la structure, de la microstructure et des propriétés optiques fera appel à un large panel de techniques expérimentales de caractérisation (diffraction des RX, microscopie électronique à balayage (MEB), microscope à force atomique (AFM), photoluminescence et spectroscopie Raman).

CM-12-1557

Comprendre la structuration des charges au sein de matrices liquides par des mesures électriques et diélectriques

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-1557

M. Badard ¹, L. Flandin ¹, A. Combessis ², A. Allais ².

¹LEPMI - Le Bourget-Du-Lac (France), ²Nexans - Lyon (France).

Afin de satisfaire une demande industrielle de plus en plus forte, de nombreux matériaux ont été conçus et améliorés au cours du vingtième siècle. Parmi ceux-ci, les composites offrent des possibilités de synthèse quasi infinies en raison d'une large gamme de matrices et de charges.

L'utilisation de charges carbonées, notamment les nanotubes de carbone, permet une augmentation significative de la conduction des matériaux dans lesquels elles sont incluses. Ces propriétés ne dépendent pas seulement du taux de charge mais surtout de leur arrangement au sein de la matrice. La compréhension des phénomènes qui régissent l'organisation des nanotubes est nécessaire afin de contrôler et ainsi optimiser les propriétés de ces matériaux.

L'objectif de ces travaux est de comprendre les différents mécanismes de structuration de charges au sein de matrices polymères. La présence de réseaux percolants est ainsi déterminée par une étude des propriétés électriques du composite. L'originalité de ces travaux réside dans l'utilisation de matrices liquides au lieu de matrices solides, les charges présentent une meilleure mobilité et les procédés de mise en oeuvre sont bien plus rapides et moins contraignants.

Les travaux ont été ainsi réalisés sur des huiles de silicone chargées en NanoTubes de Carbone (NTC). La nature liquide des matériaux nous a permis d'étudier une importante quantité de taux de charge par simple dilution du composite. Les propriétés électriques ont été mesurées avec un spectromètre diélectrique en fonction du temps pour chaque taux de charge.

Les seuils de percolation ainsi déterminés sont très faibles (de l'ordre de 0.02% massique) comparés aux valeurs obtenues habituellement pour des polymères solides. Les mesures électriques au cours du temps révèlent une auto-organisation des NTC en fonction du temps : pour des matériaux faiblement chargés et initialement isolants, nous observons la formation d'un réseau percolant de tubes qui se traduit par une augmentation de plusieurs ordres de grandeur de la conductivité.

AF-12-1594

Effet de la durée de broyage à très haute énergie sur la structure et les propriétés thermiques de la Clinoptilolite

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-1594

T.D. Stavra¹, O. Bouchenafa², R. Hamzaoui², A. Bennabi², N. Hytiris³.

¹Université Paris-Est, IRC-ESTP, Glasgow Caledonian University - Paris (France), ²Université Paris-Est, IRC-ESTP - Paris (France), ³Glasgow Caledonia University - Glasgow (Royaume-uni).

Le traitement des sédiments utilisant la technique de Solidification/Stabilisation est très répandu en France. L'objet de cette technique est la décontamination de sédiments pollués par l'addition des différents liants comme de la chaux et des zéolithes. Les zéolithes sont des minéraux microporeux de la famille des aluminosilicates et elles sont utilisées dans une multitude d'applications grâce à leurs propriétés. En effet, leur forte charge négative, leur capacité d'échange cationique très élevée et leur grande surface spécifique, fonction de leur taille, leur confèrent un fort pouvoir d'adsorption.

Le présent travail consiste à étudier l'influence des conditions de broyage d'un broyeur planétaire sur la structure et les propriétés thermiques d'une zéolithe naturelle, la clinoptilolite. Pour cela, un broyage de la clinoptilolite a été effectué avec différentes durées de broyage (1h, 3h, 6h et 9h) pour diminuer la taille des particules constitutive. Des essais physico-chimiques et thermiques ont également été effectués tels que, la détermination de la surface spécifique et la distribution des pores (méthode BET), la diffraction des rayons X, la spectroscopie IR, la Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et l'Analyse thermogravimétrique (ATG).

AF-12-1624

Structural and hyperfine study of the Fe₂O₃/Mg nanocomposite

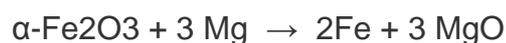
12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-1624

B. Bouzabata, N. Boutabia, A. Djekoun, S. Allag.

Université Badji Mokhtar de Annaba - Annaba (Algérie).

In this study, the structural and local Fe environment changes during mechanochemical alloyed Fe₂O₃/Mg powders have been investigated. Mechanochemical alloying was performed in a Fritsch P7 planetary ball mill using hardened steel balls and vials. The starting materials were elemental powders of hematite (α -Fe₂O₃) and magnesium (Mg) enclosed in the vial under argon atmosphere. Milling process was carried during varying times up to 30h , a velocity of 250 rpm and a ratio of ball to powder weight set to 16:1 . The deformation process of the powders are expected to induce at low temperature the chemical reaction:



The milled powders were characterized by X-rays diffraction (XRD) and Mössbauer spectrometry (MS).

The solid state reaction between α -Fe₂O₃ and Mg starts rapidly. Milling for 1 hour leads to the formation of two bcc-Fe structures (substituted bcc-Fe1 and pure bcc-Fe2), magnesium oxide MgO , and the ulvöspinel MgFe₂O₄ phase , with a very weak concentration of a remained hematite from the initial mixture. For higher milling times , it is seen a large increase of the concentration of the MgFe₂O₄ nanophase that can be due to the induced chemical reaction between the Fe and MgO phases and the formation of a magnetite phase obtained from the probable oxidation of Fe . At 30 h, the final ratio is about 17% for the substituted and pure Fe phase , 28% for the MgO phase , 43 % for the ulvospinel alloy and about 10% of magnetite . The decreasing of the grain sizes in the two bcc-Fe structures

and MgO phase attains at 30h the mean values of 37 nm (bcc-Fe1), 15 nm (bcc-Fe2) and 16 nm respectively.

Mössbauer spectra of the milled powders show the presence of four components: two central paramagnetic doublets ascribed to the ulvöspinel MgFe_2O_4 and magnetite nanophases both in a superparamagnetic state and two ferromagnetic sextets. Mean values of the hyperfine magnetic field and isomer shift indicate the influence of the substituted Mg atoms in the first and next coordination shells of the Fe site.

CM-12-1635

REVETEMENTS HYBRIDES O/I A BASE DE POLYESTERS HYPERBRANCHES

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-1635

J.F. Gerard, A. Houel, A. Charlot, J. Galy.

IMP UMR 5223 CNRS - Villeurbanne (France).

Des matériaux hybrides organiques-inorganiques ont été synthétisés par voie sol-gel en considérant la co-condensation du tétraéthoxysilane avec des polyesters hyperbranchés. L'influence de la masse molaire des polyesters hyperbranchés ainsi que le rapport entre polyester et précurseur alcoxysilane ont été étudiés en s'intéressant notamment aux mécanismes de condensation par RMN ²⁹Si. Les matériaux hybrides O/I élaborés sont analysés en combinant analyse des solubilités, calcination des condensats, analyse des morphologies par diffusion des rayons X (SAXS) et spectroscopie mécanique dynamique. Il est montré une forte compatibilité entre la phase inorganique générée et la phase polymère liée à la l'architecture moléculaire du polyester hyperbranché avec une structure sphérique et la présence de nombreux groupements hydroxyle. Aussi, une morphologie faite d'un continuum inorganique est générée même si une faible fraction d'alcoxysilane est impliquée. Ces matériaux hybrides O/I possèdent alors une très bonne stabilité thermique mais aussi une haute température de transition vitreuse et un module de conservation restant très élevé à hautes températures. Ainsi, de tels matériaux peuvent trouver leur application pour des revêtements soumis à des expositions aux hautes températures et à des sollicitations mécaniques de surface aigues comme aux rayures.

CM-12-1666

Nanoparticules hybrides à transition de spin

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-1666

C. Chaneac.

UPMC-CNRS - Paris (France).

Nanoparticules hybrides à transition de spin

Benoit FLEURY^a, Aurélie Paquirissamy^{a,b}, Alexander RUYACK^{a,b}, Rodrigue LESCOUEZEC^a, Corinne CHANEAC^b.

^aSorbonne Universités, UPMC Univ. Paris 06, CNRS, UMR 8232, Institut Parisien de Chimie Moléculaire, F-75005, Paris, France

^bSorbonne Universités, UPMC Univ. Paris 06, CNRS, Collège de France, UMR 7574, Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris, F-75005, Paris, France

L'électronique moléculaire reste une longue quête vers l'électronique à l'échelle nanométrique et l'informatique quantique. Dans le domaine du stockage de données, les bits d'information doivent être réduits à l'échelle nanométrique afin d'accéder à des capacités toujours plus élevées. Dans ce contexte, une série de commutateurs moléculaires ont été développées à partir de complexes présentant des états redox ou des états de spin commutables. Parmi ces exemples, les composés à transition de spin sont de bons candidats dans les dispositifs de stockage de l'information. Néanmoins, les composés moléculaires à transition de spin sont assez difficiles à manipuler et à intégrer dans des dispositifs sans en altérer ou modifier leur propriété.

C'est dans ce contexte que nous avons réalisé la synthèse de nanoparticules hybrides à transition de spin (TS). Elles sont constituées d'un noyau de silice sur lequel des complexes de coordination à TS du Fe(II) ont été édifiés. La

fonctionnalisation est décrite en trois étapes impliquant la silanisation de la surface des colloïdes de silice, l'ancrage de ligands bis (1- méthylimidazole) et enfin la coordination du fer(II). Cette procédure étape par étape permet une parfaite maîtrise des architectures moléculaires construites à la surface des nanoparticules avec un taux de couverture des complexes à TS optimisé. Les propriétés magnétiques des nanostructures hybrides révèlent une transition de spin abrupte proche de la température ambiante, ce qui démontre que ces nouveaux matériaux peuvent également être utilisés comme unités de mémoire.

AF-12-1668

Local coordination of silicon in silicene sheets

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-1668

D. Beato-Medina, E. Salomon, G. Le Lay, T. Angot.

Aix-Marseille Université, CNRS, PIIM UMR 7345 - Marseille (France).

The synthesis of silicene, the silicon equivalent of graphene, can be achieved by thermal evaporation of silicon on a Ag(111) surface. At monolayer completion, several phases are observed, of which the most stable exhibits a (4x4) reconstruction with respect to the bare Ag(111). This phase, which has been intensively studied, consists in a puckered layer of Si atoms with a honey-comb arrangement, as described by the model proposed by P. Vogt et al. as well as R. Arafune et al.[1,2]. While this model clearly matches the "flower pattern" observed by STM, as recently confirmed in Reflection High Energy Positron Diffraction [3], the geometrical environment of the different Si atoms remains to be further precised, at least from an experimental point of view. To this end, we performed X-ray photoelectron diffraction (XPD) in order to determine the local coordination of each type of Si atoms at the silicene/Ag(111) interface. The experimental results are compared to simulations performed within the framework of multiple scattering theories using the Electron Diffraction for Atomic Cluster (EDAC) code.

[1] P. Vogt et al., Phys. Rev. B 108 (2012) 155501

[2] R. Arafune et al., Surf. Sci. 608 (2012) 297

[3] Y. Fukuya et al., Phys. Rev. B 88, 205413 (2013)

CM-12-1677

Synthèse de monolithes et de microparticules nanocomposites silice/maghémite et silice/ferrite de cobalt par méthode sol-gel assistée par champ magnétique

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#CM-12-1677

N. Daffé, S. Abramson, V. Dupuis, S. Neveu.

PHENIX-UPMC - Paris (France).

Les matériaux composites magnétiques sont souvent constitués par des nanoparticules magnétiques qui se répartissent de manière isotrope dans une matrice polymère se présentant sous forme d'un monolithe, d'un film ou de microsphères. Toutefois la préparation de matériaux magnétiques avec une nanostructure et une mise en forme plus élaborée présente un intérêt croissant.¹ Une méthode élégante permettant de préparer ces architectures complexes consiste à utiliser un champ magnétique durant la synthèse du matériau.² Dans ce travail nous présentons la préparation par sol-gel sous champ magnétique de silices contenant des nanoparticules de maghémite ou de ferrite de cobalt. Les matériaux obtenus peuvent se présenter sous forme de monolithes ou de microparticules selon les conditions opératoires (dépôt du sol dans un moule en téflon ou ajout du sol dans une huile afin de former une émulsion inverse). Nous montrons que si les nanoparticules possèdent une énergie d'anisotropie magnétique suffisante, elles s'autoorganisent sous forme de chaînes s'orientant dans la direction du champ magnétique à l'intérieur de la matrice de silice. La forme des microparticules est également influencée par la présence du champ, celui-ci pouvant conduire à des microellipsoïdes au lieu de microsphères (voir images MEB de la figure). La structure originale de ces matériaux a un effet sur leurs propriétés physicochimiques. Pour les monolithes, l'utilisation d'un champ magnétique durant la synthèse permet d'augmenter de manière appréciable leur aimantation rémanente. Pour les microparticules, les échantillons synthétisés sous champ possèdent un moment magnétique permanent élevé qui influence leur comportement colloïdal dans l'eau.

Ces matériaux pourraient finalement être utilisés dans des dispositifs magnéto-optiques.

¹ S. Behrens, *Nanoscale* 2011, 3, 877

² E. M. Furst et al., *Langmuir* 1998, 14, 7334

AF-12-1767

Etude Microstructurale des poudres nanostructurées (Fe₆₅Co₃₅)_{100-x}Al_x obtenues par mécanosynthèse

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

#AF-12-1767

Z. Boutaghou ¹, A. Haddad ¹, D. Miroud ².

¹Welding and NDT Research Centre (CSC) - Chéraga, Alger (Algérie),

²Laboratoire des Sciences et de Génie des Matériaux, Faculté de Génie Mécanique et de Génie des Procédés –USTHB - Bab Ezzouar, Alger (Algérie).

Résumé

Les matériaux nanostructuré présentent des propriétés magnétique, physique et mécanique exceptionnelles par rapport aux matériaux massif [1-3]. Ces propriétés résultent à la fois de la réduction de la taille des cristallites à l'échelle du nanomètre et de la densité accrue des défauts où jusqu'à 50% des atomes sont situés dans les joints de grains [1].

L'intérêt porté au système Fe₆₅Co₃₅ est lié au fait que ce dernier a un moment magnétique moyen, une température de curie et un champ magnétique hyperfin maximum [4,5].

Notre travail à pour objectif de voir l'effet de l'ajout de l'Al sur le système Fe₆₅Co₃₅. Nous avons élaboré une série de poudres nanostructurées (Fe₆₅Co₃₅)_{100-x}Al_x (x =0, 10, 30, 40, 50, 60 et 70) par mécanosynthèse à partir de poudres élémentaires de grande pureté en Fe, Co et Al, dans un broyeur planétaire à haute énergie (Retsch PM 400), après 36 h de broyage. Des variations morphologiques et microstructurale sont observées par le microscope électronique à balayage (MEB) et par diffraction des rayons X (DRX). Nous avons aussi effectué des mesures de la résistivité. L'addition de l'Al semble favoriser la formation d'une phase intermétallique Al₅Co₂.

Références bibliographiques

- [1] S. Alleg, S. Kartout, M. Ibrir, S. Azzaza, N.E. Fenineche, J.J. Suñol, “Magnetic, structural and thermal properties of the Finemet-type powders prepared by mechanical alloying”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 74, 2013, 550–557.
- [2] A. Haddad, M. Zergoug, M. Azzaz, A. Tafat and S. Bergheul, “Monitoring of metal powder by eddy current”, *Int. J. Microstructure and Materials Properties* Vol. 5, No. 1, 2010.
- [3] S. Alleg, S. Azzaza, R. Bensalem, J.J. Suñol, S. Khene, G. Fillion, “Magnetic and structural studies of mechanically alloyed $(\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50})_{62}\text{Nb}_8\text{B}_{30}$ powder mixtures”, *Journal of Alloys and Compounds* 482, 2009, pp. 86–89.
- [4] A.V. Trifu, E. Doroltia, A.F. Takacs, I. Chicinas, O. Isnard, V. Pop, “Magnetic and structural properties of $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$ alloys obtained by melting, high-energy milling and heat treatment”, *Materials Science and Engineering B* 178, 2013, 1352– 1355.
- [5] M. DelshadChermahinia, H. Shokrollahi, “Milling and subsequent thermal annealing effects on the microstructural and magnetic properties of nanostructured $\text{Fe}_{90}\text{Co}_{10}$ and $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$ powders”, *Journal of Alloys and Compounds* 480, 2009, 161–166.

01774

Caractérisation, par de nouvelles techniques basées sur le rayonnement synchrotron, de nanomatériaux utilisables en oncologie

12 - Nanomatériaux systèmes nano structurés et architecturés

J. Avila, M.C. Asensio.

Synchrotron SOLEIL - Gif-Sur-Yvette (France).

Le cancer est une cause majeure de décès dans le monde dont l'incidence n'a cessé de croître depuis 1980. Plus de 90 % des décès liés au cancer sont déterminés par l'expansion des cellules malignes aux organes vitaux appelées métastases. En oncologie actuelle, le traitement local, c'est-à-dire celui de la tumeur maligne dans sa niche, est dominé par deux grandes approches que sont la chirurgie et la radiothérapie, cependant la nanotechnologie.

En particulier, les nanoparticules suscitent un fort intérêt dans le domaine médical. C'est le cas en particulier des nanoparticules magnétiques. Dans le corps humain, les plus petits capillaires ont un diamètre de 6-10 nm. Les particules réparties dans le sang doivent être nettement plus petites que 5 nm. Les nanoparticules peuvent être utilisées pour délivrer des médicaments, des protéines, des vaccins, etc. Ces médicaments peuvent être formulés pour l'administration ciblée vers le cerveau, les parois des artères, les poumons, le foie, la rate, et d'autres organes.

Composées d'un cœur enrobé d'une enveloppe protectrice résistante au milieu biologique, ces particules sont particulièrement biocompatibles. D'une taille de quelques dizaines de nanomètres, elles sont capables d'identifier des cibles spécifiques et se fixer sélectivement sur des cellules malades. Une fois cette mission d'ancrage réussie, les nanoparticules métalliques magnétiques manifestent leurs propriétés thérapeutiques : par exemple la détection ultra-sensible par l'imagerie moléculaire du volume tumoral, le traitement par hyperthermie magnétique, ou la livraison de médicament pilotée par une augmentation de température.

En conséquent, il existe un besoin pour un outil non destructif de sonder non seulement la forme des nanomatériaux (traditionnel microscopes), mais aussi de leurs propriétés structurales et électroniques. La ligne ANTARES est une ligne de lumière de radiation de synchrotron dédié à la caractérisation morphologique et

électronique des nanomatériaux. Elle combine efficacement les techniques basiques de radiation de synchrotron avec une approche microscopique, à l'aide de l'absorption de Rayon X ou la photoémission pour générer des images nécessaire pour visualiser les nanoparticules dans les milieux biologiques. Cette innovatrice station expérimentale est particulièrement appropriée pour la détermination des propriétés électroniques et l'identification chimique des spécimens mésoscopiques.

MATÉRIAUX

2014

24-28 nov.

Montpellier

Index des auteurs

Index des auteurs :

A

Abboud P. [01196](#) | AF-12-1196
Abdelouahed T. [01298](#) | AF-12-1298
Abramson S. [01677](#) | CM-12-1677
Aimé C. [00614](#) | AF-12-614
Ait Ahsaine H. [01093](#) | AF-12-1093
Ait-Amar H. [00521](#) | AF-12-521
Alayoglu S. [00379](#) | CM-12-379
Albadri H. [01030](#) | AF-12-1030
Alegria A. [00176](#) | CM-12-176
Aliouche D. [00005](#) | AF-12-5
Allag S. [01624](#) | AF-12-1624
Allais A. [01557](#) | CM-12-1557
Alonso B. [00442](#) | CM-12-442
Altemus B. [00481](#) | CM-12-481
Amara M.S. [00720](#) | CM-12-720, [01265](#) | KN-12-1265
Ambard C. [00226](#) | CM-12-226
Amigoni S. [00882](#) | AF-12-882
Amrani R. [01196](#) | AF-12-1196
André G. [00814](#) | CM-12-814
Anglaret E. [00063](#) | AF-12-63
Angot T. [01668](#) | AF-12-1668
Appert E. [01174](#) | CM-12-1174
Arab Pour Yazdi M. [01436](#) | CM-12-1436
Arenal R. [01167](#) | CM-12-1167
Arrio M.A. [01407](#) | AF-12-1407
Asensio M.C. [01774](#)
Aubert E. [00567](#) | CM-12-567
Autissier D. [00226](#) | CM-12-226
Avila J. [01774](#)
Aymonier C. [01052](#) | CM-12-1052

B

Baaziz W. [01477](#) | CM-12-1477
Backov R. [00105](#) | AF-12-105
Badard M. [01557](#) | CM-12-1557
Baeza G. [00176](#) | CM-12-176
Bailliche Z. [00517](#) | AF-12-517
Bakiz B. [00309](#) | AF-12-309, [00582](#) | AF-12-582
Baklouti L. [00495](#) | AF-12-495
Balan L. [00076](#) | CM-12-76
Barre S. [00623](#) | CM-12-623
Batonneau-Gener I. [00215](#) | AF-12-215
Bayart A. [00120](#) | AF-12-120
Bazzi L. [00309](#) | AF-12-309, [00582](#) | AF-12-582
Bazzi H. [01071](#) | CM-12-1071
Beato-Medina D. [01668](#) | AF-12-1668
Beaufils S. [00826](#) | AF-12-826
Begin S. [01025](#) | KN-12-1025, [01034](#) | CM-12-1034
Begin-Colin S. [00184](#) | CM-12-184
Belamie E. [00442](#) | CM-12-442
Belloni L. [00720](#) | CM-12-720
Benaissa M. [00880](#) | AF-12-880, [00946](#) | AF-12-946
Bendjemil B. [00160](#) | AF-12-160
Benferrah N. [01292](#) | AF-12-1292
Benharrats N. [00130](#) | AF-12-130
Benisty H. [00787](#) | CM-12-787
Benlhachemi A. [00309](#) | AF-12-309, [00582](#) | AF-12-582, [01093](#) | AF-12-1093
Bennabi A. [01594](#) | AF-12-1594
Bensattalah T. [01325](#) | AF-12-1325
Berger F. [01436](#) | CM-12-1436
Bernhard Y. [00944](#) | KN-12-944
Berthomieu D. [00986](#) | CM-12-986
Bertinetti L. [00842](#) | AF-12-842
Besnardière J. [01014](#) | CM-12-1014

Bezzazi B. [00521](#) | AF-12-521
Bignon C. [00882](#) | AF-12-882
Bigot J.Y. [01025](#) | KN-12-1025
Billard A. [01436](#) | CM-12-1436
Blavette D. [00264](#) | CM-12-264
Bluhm H. [00379](#) | CM-12-379
Bocheux A. [01174](#) | CM-12-1174
Boilot J.P. [01160](#) | CM-12-1160
Bolbach G. [01071](#) | CM-12-1071
Bonnet L. [00481](#) | CM-12-481
Bonnet P. [00683](#) | AF-12-683, [00687](#) | CM-12-687
Bouchenafa O. [01594](#) | AF-12-1594
Bouchoucha M. [01056](#) | AF-12-1056
Boudon J. [00944](#) | KN-12-944, [01080](#) | KN-12-1080
Boukennous Y. [00693](#) | CM-12-693
Boutabia N. [01624](#) | AF-12-1624
Boutaghou Z. [01767](#) | AF-12-1767
Bouyer F. [00944](#) | KN-12-944
Bouzabata B. [01624](#) | AF-12-1624
Bouzid M. [00521](#) | AF-12-521
Boyer M. [00720](#) | CM-12-720
Bozetine I. [00693](#) | CM-12-693
Brickchaouche S. [01413](#) | AF-12-1413
Brioso P. [01436](#) | CM-12-1436
Brudieu B. [00849](#) | CM-12-849
Bruma A. [00952](#) | AF-12-952
Brunau O. [01407](#) | AF-12-1407

C

Caiut J.M.A. [00080](#) | CM-12-80
Cakir D. [00063](#) | AF-12-63
Cardoso L. [00442](#) | CM-12-442
Carenco S. [00379](#) | CM-12-379
Carriere D. [00527](#) | CM-12-527
Cartier Dit Moulin C. [01407](#) | AF-12-1407
Cassaignon S. [00260](#) | CM-12-260, [01014](#) | CM-12-1014
Cattoën X. [00184](#) | CM-12-184
Chaneac C. [01666](#) | CM-12-1666
Charleux B. [00481](#) | CM-12-481
Charlot A. [01635](#) | CM-12-1635
Chaste J. [01014](#) | CM-12-1014
Cherifi S. [00623](#) | CM-12-623
Chomette C. [00699](#) | CM-12-699
Chopart J.P. [00826](#) | AF-12-826, [00880](#) | AF-12-880, [00946](#) | AF-12-946
Christian B. [00374](#) | CM-12-374
Ciccione J. [00079](#) | KN-12-79
Clérac R. [01407](#) | AF-12-1407
Coelho C. [00374](#) | CM-12-374
Colis S. [00814](#) | CM-12-814
Coll J.L. [00079](#) | KN-12-79
Combessis A. [01557](#) | CM-12-1557
Consonni V. [01174](#) | CM-12-1174
Coradin T. [00614](#) | AF-12-614
Costa-Torro F. [01071](#) | CM-12-1071
Costecalde J. [00120](#) | AF-12-120
Couka E. [00473](#) | AF-12-473
Courthéoux L. [01030](#) | AF-12-1030
Couty M. [00176](#) | CM-12-176
Créhange G. [01080](#) | KN-12-1080
Cuminal Y. [01196](#) | AF-12-1196

D

D'agosto F. [00481](#) | CM-12-481
Daffé N. [01677](#) | CM-12-1677

Daltin A.L. [00826](#) | AF-12-826, [00880](#) | AF-12-880, [00946](#) | AF-12-946
Dantelle G. [00787](#) | CM-12-787, [00849](#) | CM-12-849
Darmanin T. [00603](#) | CM-12-603
Debiemme-Chouvy C. [00648](#) | CM-12-648
Decher G. [01053](#) | CM-12-1053
Declercq G. [00120](#) | AF-12-120
Decréau R. [00944](#) | KN-12-944
Dembele K. [01477](#) | CM-12-1477
Demchenko A. [00623](#) | CM-12-623
Demoisson F. [00944](#) | KN-12-944
Deratani A. [01334](#) | CM-12-1334
Deresmes D. [00120](#) | AF-12-120
Désert A. [00699](#) | CM-12-699
Destarac M. [00536](#) | CM-12-536
Devys L. [00787](#) | CM-12-787
Dez I. [00952](#) | AF-12-952
Dinia A. [00814](#) | CM-12-814
Djadi A. [00521](#) | AF-12-521
Djekoun A. [01350](#) | AF-12-1350, [01624](#) | AF-12-1624
Djessas K. [00476](#) | KN-12-476
Dokari H. [01292](#) | AF-12-1292
Dominique M. [01014](#) | CM-12-1014
Donatini F. [01174](#) | CM-12-1174
Doubtsof L. [00683](#) | AF-12-683, [00687](#) | CM-12-687
Duchet-Rumeau J. [00352](#) | CM-12-352, [00529](#) | KN-12-529, [00553](#) | AF-12-553, [00559](#) | CM-12-559
Duée N. [00226](#) | CM-12-226
Duguet E. [00525](#) | KN-12-525, [00699](#) | CM-12-699
Dupuis V. [01677](#) | CM-12-1677

E

El Abbas A.B. [01298](#) | AF-12-1298
El Adraa K. [01076](#) | AF-12-1076
El Hajji M. [00309](#) | AF-12-309, [00582](#) | AF-12-582
Elissalde C. [01052](#) | CM-12-1052
El-Sabahy J. [00481](#) | CM-12-481
Epherre R. [00525](#) | KN-12-525
Ersen O. [01167](#) | CM-12-1167, [01477](#) | CM-12-1477
Ezahri M. [01093](#) | AF-12-1093
Ezzeddine Z. [00215](#) | AF-12-215

F

Faguet J. [00481](#) | CM-12-481
Fakhry A. [00648](#) | CM-12-648
Fatima S. [01407](#) | AF-12-1407
Ferri A. [00120](#) | AF-12-120
Flahaut E. [00683](#) | AF-12-683
Flanagan D. [00063](#) | AF-12-63
Flandin L. [01557](#) | CM-12-1557
Fleury B. [00527](#) | CM-12-527, [00787](#) | CM-12-787
Fouassier J.P. [00540](#) | AF-12-540
Fournier T. [00456](#) | AF-12-456
Fratzl P. [00842](#) | AF-12-842
Fremy M.A. [01237](#) | CM-12-1237
Frey N. [00063](#) | AF-12-63

G

Gabrielle B. [00055](#) | AF-12-55
Gacoin T. [00527](#) | CM-12-527, [00787](#) | CM-12-787, [00849](#) | CM-12-849, [01160](#) | CM-12-1160
Gaillard P. [00456](#) | AF-12-456
Galy J. [01635](#) | CM-12-1635
Gaumont A.C. [01030](#) | AF-12-1030
Gautier T. [01080](#) | KN-12-1080
Gavarri J.R. [01093](#) | AF-12-1093
Genix A.C. [00176](#) | CM-12-176
Georgelin T. [01076](#) | AF-12-1076

Gerard J.F. [00529](#) | KN-12-529, [00553](#) | AF-12-553, [00559](#) | CM-12-559, [01635](#) | CM-12-1635
Gérardin C. [00536](#) | CM-12-536, [00771](#) | KN-12-771
Gervais C. [00374](#) | CM-12-374, [00986](#) | CM-12-986
Ghanbaja J. [00567](#) | CM-12-567
Ghilardi S. [01240](#) | AF-12-1240
Goetz V. [00476](#) | KN-12-476
Goglio G. [00525](#) | KN-12-525
Gomez E. [00055](#) | AF-12-55
Gouget G. [01014](#) | CM-12-1014
Grande D. [01277](#) | CM-12-1277
Gressier M. [00080](#) | CM-12-80
Gridi-Bennadji F. [01240](#) | AF-12-1240
Guari Y. [00469](#) | CM-12-469
Guenther Soares B. [00559](#) | CM-12-559
Guérin K. [00683](#) | AF-12-683, [00687](#) | CM-12-687
Guigner J.M. [00527](#) | CM-12-527
Guillemin S. [01174](#) | CM-12-1174
Guillemot F. [00849](#) | CM-12-849
Guinneton F. [01093](#) | AF-12-1093
Guittard F. [00603](#) | CM-12-603, [00882](#) | AF-12-882

H

Haddad A. [01413](#) | AF-12-1413, [01767](#) | AF-12-1767
Hadjersi T. [01554](#) | CM-12-1554
Hadi L. [01325](#) | AF-12-1325
Hallaoui A. [00309](#) | AF-12-309, [00582](#) | AF-12-582
Halttunen N. [00260](#) | CM-12-260
Hamad H. [00215](#) | AF-12-215
Hammadi M. [01292](#) | AF-12-1292
Hamzaoui R. [01594](#) | AF-12-1594
Hattab Y. [00130](#) | AF-12-130
Hatting B. [00063](#) | AF-12-63
Henrard L. [01167](#) | CM-12-1167
Herlin N. [00759](#) | CM-12-759
Heux L. [00059](#) | CM-12-59
Hoang L.C. [01240](#) | AF-12-1240
Houel A. [01635](#) | CM-12-1635
Hu H. [01053](#) | CM-12-1053
Hubert C. [00699](#) | CM-12-699
Hyiris N. [01594](#) | AF-12-1594

I

Ilin E. [01052](#) | CM-12-1052

J

Jaber M. [01056](#) | AF-12-1056, [01071](#) | CM-12-1071, [01076](#) | AF-12-1076
Jacquet A. [01240](#) | AF-12-1240
Jarrier R. [00623](#) | CM-12-623
Jbara O. [00309](#) | AF-12-309, [00582](#) | AF-12-582
Jebors S. [00079](#) | KN-12-79
Jeulin D. [00473](#) | AF-12-473, [00926](#) | AF-12-926
Jia T. [00079](#) | KN-12-79
Jolivet I. [00055](#) | AF-12-55
Josse D. [00882](#) | AF-12-882
Jousseume V. [00481](#) | CM-12-481
Jubéra V. [01052](#) | CM-12-1052
Juhin A. [01407](#) | AF-12-1407

K

Kaman O. [00525](#) | KN-12-525
Kechouane M. [01554](#) | CM-12-1554
Kinadjian N. [00105](#) | AF-12-105
Kintz H. [00759](#) | CM-12-759
Kioseoglou J. [01174](#) | CM-12-1174
Kostov K. [00442](#) | CM-12-442

Kpogbémabou D. [01240](#) | AF-12-1240
Krapf M.E. [00720](#) | CM-12-720
Kronstein M. [00374](#) | CM-12-374

L

Lachebi I. [01554](#) | CM-12-1554
Lacombe S. [00105](#) | AF-12-105
Lacroix-Desmazes P. [00771](#) | KN-12-771
Lalevée J. [00540](#) | AF-12-540
Lambert O. [00699](#) | CM-12-699
Lambert J.F. [01056](#) | AF-12-1056, [01071](#) | CM-12-1071, [01076](#) | AF-12-1076
Lardé R. [00264](#) | CM-12-264
Larionova J. [00469](#) | CM-12-469
Launois P. [00720](#) | CM-12-720, [01265](#) | KN-12-1265
Laurencin D. [00986](#) | CM-12-986
Laurent H. [00055](#) | AF-12-55
Layrac G. [00536](#) | CM-12-536
Le Behec M. [00105](#) | AF-12-105
Le Beulze A. [00699](#) | CM-12-699
Le Bris A. [00849](#) | CM-12-849
Le Droumaguet B. [01277](#) | CM-12-1277
Le Lay G. [01668](#) | AF-12-1668
Leconte Y. [00759](#) | CM-12-759
Lee E. [00481](#) | CM-12-481
Lefevre C. [00623](#) | CM-12-623
Lenertz M. [00814](#) | CM-12-814
Leuvrey C. [00623](#) | CM-12-623
Levillain J. [01030](#) | AF-12-1030
Liu Y. [01025](#) | KN-12-1025
Livi S. [00352](#) | CM-12-352, [00529](#) | KN-12-529, [00553](#) | AF-12-553, [00559](#) | CM-12-559
Loiseau A. [01080](#) | KN-12-1080
Long J. [00469](#) | CM-12-469
Luengo L. [00055](#) | AF-12-55

M

Malo S. [00952](#) | AF-12-952
Marcotte N. [00771](#) | KN-12-771
Marre S. [01052](#) | CM-12-1052
Martinez F. [01196](#) | AF-12-1196
Martinez J. [00079](#) | KN-12-79
Mathiaud R. [01030](#) | AF-12-1030
Mathonière C. [01407](#) | AF-12-1407
Maurel V. [00759](#) | CM-12-759
Maurin I. [01160](#) | CM-12-1160
Maurin-Pasturel G. [00469](#) | CM-12-469
Maurizi L. [00944](#) | KN-12-944
Medhi A. [00079](#) | KN-12-79
Menguy N. [00527](#) | CM-12-527
Mentré O. [00814](#) | CM-12-814
Menu M.J. [00080](#) | CM-12-80
Mercader C. [00456](#) | AF-12-456
Meziani S. [00029](#) | AF-12-29
Miguel Sabio R. [00080](#) | CM-12-80
Millet P. [00826](#) | AF-12-826
Millot N. [00944](#) | KN-12-944, [01080](#) | KN-12-1080
Mirjolet C. [01080](#) | KN-12-1080
Miroud D. [01413](#) | AF-12-1413, [01767](#) | AF-12-1767
Mitcov D. [01407](#) | AF-12-1407
Mohamed Z. [01298](#) | AF-12-1298
Mohammed-Brahim T. [01554](#) | CM-12-1554
Moldovan S. [01477](#) | CM-12-1477
Molina E. [00771](#) | KN-12-771
Monsifrot E. [01436](#) | CM-12-1436
Moreau M. [00944](#) | KN-12-944
Moreau F. [00926](#) | AF-12-926
Moreaud M. [00926](#) | AF-12-926
Mornet S. [00525](#) | KN-12-525, [00699](#) | CM-12-699

Moudir N. [00693](#) | CM-12-693
Moulaï-Mostefa N. [00693](#) | CM-12-693
Mouton I. [00264](#) | CM-12-264
Mutin H. [00059](#) | CM-12-59

N

Nair R.G. [00059](#) | CM-12-59
Nehache S. [01334](#) | CM-12-1334
Neouze M.A. [00374](#) | CM-12-374, [00527](#) | CM-12-527
Neri W. [00105](#) | AF-12-105
Neveu S. [01677](#) | CM-12-1677
Nguyen T.K.L. [00559](#) | CM-12-559
Nicole L. [00260](#) | CM-12-260
Nishihara Y. [00063](#) | AF-12-63
Niu S. [00076](#) | CM-12-76

O

Oberdisse J. [00176](#) | CM-12-176
Ohresser P. [01407](#) | AF-12-1407
Otero E. [01407](#) | AF-12-1407

P

Pailleret A. [00260](#) | CM-12-260
Paineau E. [00720](#) | CM-12-720, [01265](#) | KN-12-1265
Pareige C. [00264](#) | CM-12-264
Paris J. [00944](#) | KN-12-944, [01080](#) | KN-12-1080
Pauly M. [01053](#) | CM-12-1053
Pereira F. [00226](#) | CM-12-226
Perez H. [00759](#) | CM-12-759
Perro-Marre A. [00699](#) | CM-12-699
Peyratout C. [01240](#) | AF-12-1240
Pham-Huu C. [01477](#) | CM-12-1477
Philippot G. [01052](#) | CM-12-1052
Pichon B. [00184](#) | CM-12-184, [01025](#) | KN-12-1025, [01034](#) | CM-12-1034
Pietrasanta A. [00926](#) | AF-12-926
Pinho B. [01052](#) | CM-12-1052
Plantard G. [00476](#) | KN-12-476
Plumejeau S. [00059](#) | CM-12-59
Poirot N. [00057](#) | CM-12-57
Porcher F. [00814](#) | CM-12-814
Portehault D. [00226](#) | CM-12-226, [01014](#) | CM-12-1014
Portier X. [00759](#) | CM-12-759
Pouilloux Y. [00215](#) | AF-12-215
Poulin P. [00105](#) | AF-12-105
Pradel A. [01030](#) | AF-12-1030
Prouzet E. [00105](#) | AF-12-105
Pruvost S. [00352](#) | CM-12-352, [00559](#) | CM-12-559

Q

Quémener D. [01334](#) | CM-12-1334

R

Rastei M. [01025](#) | KN-12-1025
Ravaine S. [00699](#) | CM-12-699
Reich S. [00063](#) | AF-12-63
Rémiens D. [00120](#) | AF-12-120
Reynaud C. [00759](#) | CM-12-759
Ribeiro S.J.L. [00080](#) | CM-12-80
Ribes M. [01030](#) | AF-12-1030
Ries M. [00063](#) | AF-12-63
Robaut F. [01174](#) | CM-12-1174
Robin I.C. [01174](#) | CM-12-1174
Roiban L. [01167](#) | CM-12-1167
Rosset A. [00476](#) | KN-12-476
Roulland F. [00623](#) | CM-12-623

Rousseau Y. [00759](#) | CM-12-759
Roux C. [00614](#) | AF-12-614
Rouzière S. [00720](#) | CM-12-720, [01265](#) | KN-12-1265
Rozes L. [00260](#) | CM-12-260

S

Saad Z. [00215](#) | AF-12-215
Sainctavit P. [01407](#) | AF-12-1407
Saitzek S. [00120](#) | AF-12-120
Salmeron M. [00379](#) | CM-12-379
Salomon E. [01668](#) | AF-12-1668
Samdarshi S.K. [00059](#) | CM-12-59
Sanchez J.B. [01436](#) | CM-12-1436
Sanchez C. [00226](#) | CM-12-226, [01014](#) | CM-12-1014
Sar G. [00553](#) | AF-12-553
Sarigiannidou E. [01174](#) | CM-12-1174
Sauvage X. [00952](#) | AF-12-952
Schneider R. [00076](#) | CM-12-76
Schuler V. [01407](#) | AF-12-1407
Seddiki N. [00005](#) | AF-12-5
Sekar S. [01053](#) | CM-12-1053
Semsarilar M. [01334](#) | CM-12-1334
Sene S. [00986](#) | CM-12-986
Shao Z. [00120](#) | AF-12-120
Slostowski C. [01052](#) | CM-12-1052
Smith A. [01240](#) | AF-12-1240
Sorbier L. [00926](#) | AF-12-926
Sorin F. [00849](#) | CM-12-849
Spalla O. [00527](#) | CM-12-527, [00699](#) | CM-12-699
Stavraka T.D. [01594](#) | AF-12-1594
Suard E. [00814](#) | CM-12-814
Sublemontier O. [00759](#) | CM-12-759
Subra G. [00079](#) | KN-12-79

T

Taché O. [00720](#) | CM-12-720
Tahar Hassaine D. [01298](#) | AF-12-1298
Talbot E. [00264](#) | CM-12-264
Taleb S. [00603](#) | CM-12-603, [00882](#) | AF-12-882
Taoufyq A. [01093](#) | AF-12-1093
Taveau J.C. [00699](#) | CM-12-699
Tayeb B. [01298](#) | AF-12-1298
Teisseire J. [00849](#) | CM-12-849
Thill A. [00699](#) | CM-12-699, [00720](#) | CM-12-720, [01265](#) | KN-12-1265
Thomas G. [00944](#) | KN-12-944
Thuillier H. [00456](#) | AF-12-456

Tichit D. [00536](#) | CM-12-536
Tielsens F. [00374](#) | CM-12-374, [01056](#) | AF-12-1056, [01076](#) | AF-12-1076
Tortech L. [00759](#) | CM-12-759
Toulemon D. [00184](#) | CM-12-184
Tounsi A. [01325](#) | AF-12-1325
Tréguer M. [00699](#) | CM-12-699
Treguer-Delapierre M. [01167](#) | CM-12-1167
Treuillet S. [00055](#) | AF-12-55
Troadec D. [00120](#) | AF-12-120

U

Ulhaq-Bouillet C. [00623](#) | CM-12-623

V

Vallé K. [00226](#) | CM-12-226
Valtchev V. [01056](#) | AF-12-1056
Versace D.L. [00540](#) | AF-12-540
Versini G. [00623](#) | CM-12-623
Viana B. [00226](#) | CM-12-226
Viart N. [00623](#) | CM-12-623
Vichery C. [01160](#) | CM-12-1160
Vidal L. [00076](#) | CM-12-76
Vila N. [00567](#) | CM-12-567
Villain S. [01237](#) | CM-12-1237
Vincent A. [00057](#) | CM-12-57
Vittoz P.F. [00952](#) | AF-12-952
Voisin H. [00614](#) | AF-12-614

W

Walcarius A. [00567](#) | CM-12-567
Wang H. [00926](#) | AF-12-926
Willingier M. [00469](#) | CM-12-469
Willot F. [00473](#) | AF-12-473, [00926](#) | AF-12-926
Wu C.H. [00379](#) | CM-12-379

Y

Yang J. [00352](#) | CM-12-352

Z

Zeggai F.Z. [00531](#) | AF-12-531
Zemb T. [00842](#) | AF-12-842
Zidour M. [01325](#) | AF-12-1325