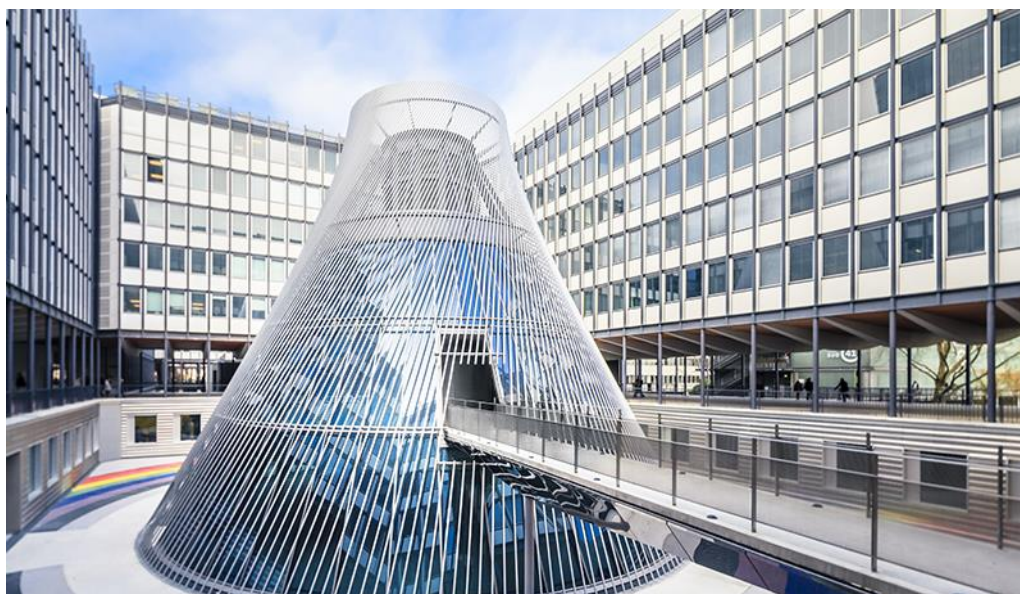


**RÉUNION DE LANCEMENT DU GDR « NANOSTRUCTURES
INORGANQUES PAR CHIMIE EN SOLUTION » NINO**

Sorbonne Université, Campus Pierre et Marie Curie
Bâtiment Esclangon, Amphi Durand
4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05

Directrice : Isabelle Lisiecki, directrice-adjointe : Katerina Soulantika



Mercredi 14 décembre 2022

13h00-13h15 Introduction

Isabelle Lisiecki (directrice du GDR), Katerina Soulantika (directrice-adjointe du GDR)

13h15-13h30 L'Europe. De l'oxygène pour la recherche !

Gulnara Letorrivellec (Chargée d'affaires Europe et international), Isabelle Lisiecki (Chargée de mission Europe)

13h30-14h00 The FastNano and 2FAST Demonstrators for High-Throughput Synthesis and Characterization of Nanomaterials

Mark Levenstein (NIMBE, CEA Saclay) & Sophie Charton (Direction des énergies, CEA Marcoule)

Chairman Sylvie Begin (14h00-15h30)

14h00-14h50 Synthèse de nanoparticules métalliques à base de Fer : de la compréhension du mécanisme de croissance au contrôle fin de l'anisotropie magnétique pour des applications multiples

Lise-Marie Lacroix (LPCNO, Toulouse)

14h50-15h10 "Plastic Virus": Tissue / Organ-Selective Non-Viral Gene/Drug Delivery

Peter Dalko (LCBPT, Paris)

15h10-15h30 Combining p-block elements with copper into new ternary nanocrystals for electrocatalysis"

Anissa Ghoridi (LCMCP, Paris)

15h30-16h00 Pause café

Chairman Romuald Poteau 16h00-18h00

16h00-16h20 Exploration théorique de mécanismes de réduction en vue de la synthèse de nanoparticules métalliques

Hélène Gérard (LCT, Paris)

16h20-16h40 Synthèse de nanobâtonnets cœur@coquille Co@Co₂P pour la détection de biomolécules in vitro

Brandon Azeredo (LPCNO, Toulouse)

16h40-17h00 Study and characterization of interfaces in multifunctional hybrid nanomaterials

Joachim Allouche (IPREM, Pau)

17h00-17h20 Design of magnetic iron oxide nanostructures for depollution

Théo Lucante (IPCMS, Strasbourg)

17h20-17h40 Surface Chemistry Engineering of Mercury Telluride Nanocrystals for Optimized Infrared LEDs
Erwan Bossavit (INSP, Paris)

17h40-18h00 Synthèse et fonctionnalisation de nanoparticules hybrides plasmonique-semiconductrice pour la photothérapie du cancer
Yuzhou Pu. (LPEM, Paris)

Jeudi 15 décembre 2022

Chairman Hélène Gerard (9h-10h30)

9h00-9h50 Observer la formation des nanocristaux par simulation numérique et Machine Learning
Julien Lam (CEMES, Toulouse)

9h50-10h30 8 présentations flash (posters) de 5 min
Modélisation des phénomènes auto-catalytiques durant la synthèse de nanoparticules de cuivre métallique
Marina Descoubes (LCT, Paris)

Post-synthesis bias-induced photoluminescence modulation of CdSe 2D nanoplatelets
Huichen Zhang (Institut des Nanosciences de Paris, Paris)

Compréhension et contrôle des mécanismes de croissance des nanoparticules d'oxyde de fer
Sakina Meftah (MONARIS, Paris)

Structural characterization of nanoparticles and their time-resolved growth by Small Angle Scattering
Sylvain Prévost (Institut Laue-Langevin, Grenoble)

Developing a new catalyst for the selective growth of carbon nanotubes
Clément Semion (ONERA/LEM, Chatillon)

Stratégie haute température pour la synthèse de nanoparticules colloïdales de vanadate de terres rares aux propriétés luminescentes optimisées
Rafael Vieira Perrella (LPMC, Palaiseau)

Découverte d'une structure mono-paroi transitoire lors de la synthèse hydrothermale de nanotubes d'aluminogermanate à double parois
Erwan Paineau (LPS, Orsay)

10h30-11h00 Pause café

Chairman Thierry Gacoin (11h00-12h20)

11h00-11h20 Transient liquid nanodroplets or amorphous nanoparticles on the path to crystals
David Carrière (CEA-NIMBE, Saclay)

11h20-11h40 Pyridine-capped Ruthenium Nanoparticles for Electrochemical Hydrogen Evolution
Nuria Romero (LCC, Toulouse)

11h40-12h00 Synthèse de nanocristaux semi-conducteurs pour les applications Q-LED
Pierre Machut (SyMMES, Grenoble)

12h00-12h20 Au-TiO₂ hybrid nanomaterials as plasmonic photocatalysts: Assessing the contribution of thermal effects and evaluating the role of photogenerated reactive oxygen species
Charlène Brissaud (ITODYS, Paris)

12h20-14h30 Pause déjeuner et discussion autour des posters

Chairman Ovidiu Ersen (14h30-16h20)

14h30-15h20 Plonger au cœur de la synthèse des nanomatériaux avec la microscopie électronique en transmission en milieu liquide
Damien Alloyeau (MPQ, Paris)

15h20-15h40 Synthesis of η -carbon nanoparticles by thermal degradation of octacyanometalate network
Thomas Blin (ICMMO, Orsay)

15h40-16h00 Tailoring Anisotropies in NIR-plasmonic Semiconductor Nanocrystals
Jongwook Kim (LPMC, Palaiseau)

16h00-16h20 Synthèse et Caractérisation de Nanocatalyseurs Cu et Cu-ZnO
Sonia Hadaoui (MONARIS, Paris)

16h20-16h50 Pause café
Chairman Benjamin Abécassis (16h50-17h50)

16h50-17h10 La diffusion totale comme outil d'analyse structurale de nanoparticules
Ratel-Ramond Nicolas (LPCNO, Toulouse)

17h10-17h30 Le mécanisme de croissance anisotrope des nanoparticules de ZnO décrypté grâce à des diagrammes de taille en 2D et à une analyse multivariée
Myrtil Kahn (LCC, Toulouse)

17h30-17h50 Structural size effect in capped metallic nanoparticles
Cora Moreira Da Silva (ITODYS, Paris)

Bureau

17h50-18h30 Atelier de réflexion

Vendredi 16 décembre 2022

Chairman Jean-Yves Piquemal (9h00-11h10)

9h00-9h50 Importance des stabilisants pour contrôler la forme et les propriétés catalytiques des nanoparticules

Carine Michel (LCH, Lyon)

9h50-10h10 First-Principles Design of Carbon-Supported Metal Nanoparticles and Single-Atom Catalysts for Hydrogenation Reactions

Navarro-Ruiz Javier (LPCNO, Toulouse)

10h10-10h30 Boron phosphide nanocrystals: synthesis in molten salts and high-pressure transformations

Amandine Séné (LCMCP, Paris)

10h30-10h50 Design and catalytic evaluation of metal-based nanoparticles

Daniel Pla (LHFA, Toulouse)

10h50-11h10 Kbis-4 "Synthèse en sels fondus de nanoparticules de borures de nickel: mécanisme et propriétés electrocatalytiques"

Edouard de Rolland Dalon (LCMCP, Paris)

11h10-11h30 Pause

Chairman David Portehault (11h30-12h50)

11h30-11h50 Relations structure-propriétés-fonction des nanofleurs d'oxyde de fer multi-coeurs dans l'hyperthermie magnétique et la photothermie

Ali Abou-Hassan (PHENIX, Paris)

11h50-12h10 Synthèses durables de nanoparticules métalliques

Catherine Gomez (GBCM, Paris)

12h10-12h30 Détection de composés organiques volatils à l'aide d'un capteur SERS nanostructuré

Simon Dalacroix (LPMC, Palaiseau)

12h30-12h50 New synthesis of Cobalt Nanoparticles : From Spheres to Rods

Marc Petit (IPCM, Paris)

12h50-13h10 Clôture

Conférences Invitées

Mercredi 14 décembre 2022 13h30-14h00

PEPR DIADEM : The FastNano and 2FAST Demonstrators for High-Throughput Synthesis and Characterization of Nanomaterials

Mark Levenstein (NIMBE, CEA Saclay) & Sophie Charton (Direction des énergies, CEA Marcoule)

The recently announced CEA/CNRS DIADEM project seeks to accelerate materials discovery in France by combining high throughput synthesis and characterization, numerical modelling, and machine learning across a range of key areas and applications in materials science. The global project is built around 14+ “demonstrator” projects, each of which will develop one or more open platforms that can be accessed through future calls for proposals. I will briefly present two of these demonstrators: FastNano and 2FAST. FastNano is dedicated to the synthesis of low-dimensional materials, or nanomaterials, and will comprise multiple platforms for both gas- and liquid-phase synthesis. 2FAST is dedicated to the development of modular microfluidic devices, which will enable rapid feedback and optimization of chemical synthesis using a range of spectroscopy and scattering techniques. My talk will focus particularly on the FastNano liquid-phase chemical reactors and the accompanying characterization platform that will unite small-angle X-ray scattering (SAXS) with Raman and UV-Vis spectroscopy for real-time analysis and control of nanoparticle synthesis. This characterization platform will also facilitate high throughput screening with liquid-handling robots and compatibility with 2FAST microfluidic devices. Proof-of-concept studies and the conceptual design of the reactors and platform will be discussed, along with future possibilities for the nanomaterials community once the calls for proposals are opened.

Mercredi 14 décembre 2022 14h00 – 14h50

Synthèse de nanoparticules métalliques à base de Fer : de la compréhension du mécanisme de croissance au contrôle fin de l'anisotropie magnétique pour des applications multiples

Lise-Marie Lacroix (LPCNO, Toulouse)

Une étude ex-situ couplant les techniques de Mössbauer, magnétométrie et microscopie a mis en évidence la formation de complexes stables de type carboxylate à partir d'un précurseur organométallique et des ligands acides/amines ajoutés. Le contrôle du ratio espèce réactive/espèce stable a permis le contrôle de la taille des NPs de Fer. Fort de cette expérience nous avons pu ensuite étendre cette synthèse à d'autres alliages : FeCo, FeNi. Là encore la maîtrise de la réactivité des précurseurs est essentielle pour obtenir un ordre chimique au sein des nanoparticules. Les propriétés magnétiques individuelles des particules ont été caractérisées par holographie électronique et simulations micromagnétiques. Une fois optimisées, les particules ont pu être assemblées pour former des matériaux nanostructurés directement intégrés sur des capteurs fonctionnels.

Observer la formation des nanocristaux par simulation numérique et Machine Learning

Julien Lam (CEMES, Toulouse)

Jacek Goniakowski,¹ Sarath Menon,² Gaetan Laurens,³ and Julien Lam*⁴

¹ Institut des NanoSciences de Paris, Sorbone Université, CNRS

² ICAMS, Ruhr-Universität Bochum, Bochum, Germany

³ Institut Lumière Matière, Université Lyon 1, CNRS

⁴ Centre d'élaboration des Matériaux et d'Etudes Structurales, CNRS

* julien.lam@cnr.fr

While crystals in material science are ubiquitous, the mechanisms of their formation which spans from nucleation to crystal growth remain one of the most intriguing process in nature. Better understanding crystallization would allow for a rational control of material engineering and possibly the development of novel functional materials and technological applications. From the fundamental point of view, numerous works have been dedicated to elucidating the emergence of the nucleation core and its role in controlling the final crystal structure. For instance, it is now possible to observe the crystal birth with electron microscopy, and colloidal science has also provided numerous experimental results on nucleation. Yet, while numerical simulations should have been a pivotal instrument to investigate crystallization at the atomistic level, studying nucleation require large scale simulations in order to observe the phase transition. As such, most works based on simulations have only focused on simple model materials thus preventing from targeting specific technological applications.

In this presentation, we will introduce innovative numerical tools based on machine-learning approaches and show how they can be employed to probe the nucleation processes in more complex materials. In particular, we focused on zinc oxide crystallization for which we developed a linear-based machine-learning interaction potential that can surpass all of the current classical models. Then, we combined large scale simulations and data-driven structure analysis to study the crystal nucleation. One key aspect of our work was to demonstrate that predictions of non-classical nucleation that were obtained with model materials including Lennard-Jones and hard spheres systems are still valid. Altogether, our results seems to demonstrate a universality of the crystallization processes ranging from soft to condensed matter.

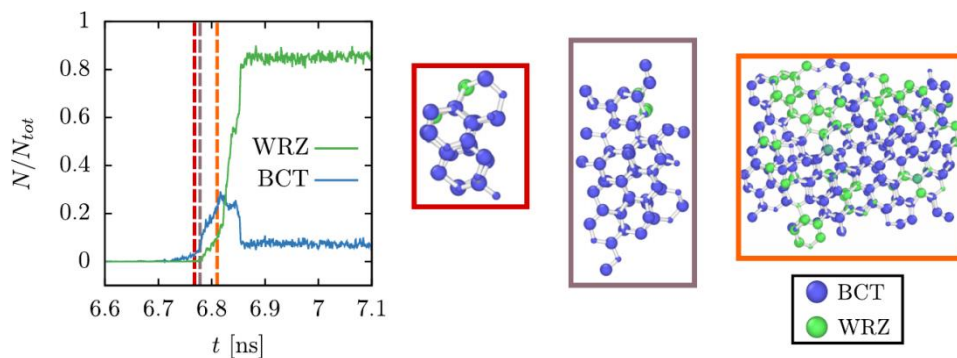


Figure 1. Nucleation and growth of zinc oxide crystals

Mots-clés : Nucleation, machine-learning interaction potential, crystallization, zinc oxide

Plonger au cœur de la synthèse des nanomatériaux avec la microscopie électronique en transmission en milieu liquide

Damien Alloyeau (MPQ, Paris)

A. Khelifa¹, N. Ahmad¹, K. Aliyah², C. Byun¹, J. Nelayah¹, G. Wang¹, C. Ricolleau¹, C. Hamon², D. Constantin², Hakim Amara^{1,3}, Hazar Guesmi⁴, and D. Alloyeau¹

1. Laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques, Université Paris cité / CNRS, Paris, France ; 2. Laboratoire de physique du solide, Université Paris-Saclay / CNRS, Orsay, France ; 3. Laboratoire d'Etude des Microstructures, ONERA – CNRS, Chatillon France ; 4 Institut Charles Gerhardt, UM/CNRS/ENSCM, Montpellier, France

Le contrôle de la forme des nanoparticules et nano-alliages métalliques est un prérequis essentiel pour ajuster leurs propriétés optiques ou catalytiques. Si les synthèses par voies chimiques sont des méthodes très polyvalentes pour contrôler la nucléation, la croissance ou la corrosion de nanocristaux en milieu liquide, les mécanismes à l'échelle atomique impliqués dans les phénomènes de croissance directionnelle et de dissolution sélective des facettes restent à démontrer. A cet égard, la microscopie électronique en transmission en phase liquide (MET liquide) offre l'opportunité unique de visualiser à l'échelle appropriée la dynamique des nanomatériaux dans leur milieu de formation. Nous montrerons que cette technique *in situ* permet de distinguer les effets cinétiques et thermodynamiques sur les mécanismes de formation des nanostructures et fournit un moyen d'identifier le rôle individuel des produits chimiques ou de la température [1] dans les milieux réactionnels, aidant ainsi notre compréhension de la synthèse des nanomatériaux. Plus généralement, ce travail met en lumière le potentiel du MET liquide pour révéler les secrets de protocoles de synthèse sophistiqués, qui sont essentielles pour fabriquer des nanostructures anisotropes technologiquement pertinentes, telles que les nano-plaquettes [2], les nano-étoiles [3] et les nano-bâtonnets [4,5] (Figure).

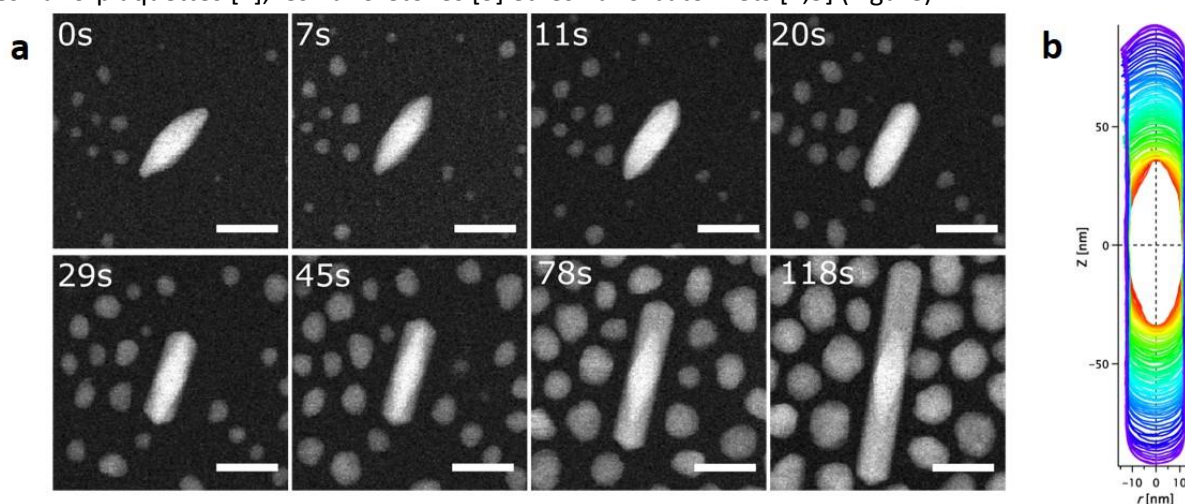


Figure. (a) Série d'images STEM montrant le dépôt anisotrope d'argent sur une bipyramide d'or en milieu aqueux. La barre d'échelle est de 50 nm sur toutes les images. (b) Evolution du contour de la nanoparticule AuAg extrait toutes les secondes à partir de l'analyse d'images.

References :

- [1] Khelifa et al. *Advanced Materials* 33, 2102514 (2021)
- [2] Alloyeau *et al.* *Nanoletters* 15, 2574 (2015)
- [3] Ahmad *et al.* *Nanoletters* 17, 4194 (2017)
- [4] K. Aliyah *et al.* *J. Phys. Chem. Lett.* 11, 2830 (2020)
- [5] Khelifa et al. *Nanoscale* 12, 22658 (2020)

Vendredi 16 décembre 2022 9h00 - 9h50

Importance des stabilisants pour contrôler la forme et les propriétés catalytiques des nanoparticules

Carine Michel (LCH, Lyon)

Metal catalysts are essential in the production of fuels and chemicals. Nonetheless, tailoring the exposed active sites to achieve the maximal theoretical conversion is still a great challenge. In the case of structure-sensitive reactions, such as the attractive acceptor-less alcohol dehydrogenation, playing on the exposed metallic sites appears as an appealing strategy. Still, this approach requires advanced preparation protocols and is even more difficult to implement for supported non-noble metal catalysts which easily undergo sintering.

Using the polyol method, we can control the shape of Co nanoparticles playing on the nature and amount of carboxylate ligands added during the synthesis. Doing so, we prepared fourteen different cobalt catalysts, which consist of unsupported shaped nanoparticles stabilized by adsorbed carboxylate ligands. We rationalized the relation between the observed catalytic activity in the 2-octanol dehydrogenation and the structural properties of the active site. Periodic DFT computations predict a greater activity of the pristine open-type facet than of the compact one, but this is not confirmed experimentally with no clear correlation between the activity expressed in turnover number and the amount of a given type of site as quantified by TEM. Further modeling including the organic layer shows that the presence of ligands reduces the sensitivity to the metallic structure. Nonetheless, these ligands generate a catalytic pocket, similar to the one found in enzymes, that interacts with the alcohol substrate through H-bonding. This pocket is the most adapted to the alcohol dehydrogenation on the open-type facet, which is mainly exposed on rods. This detailed understanding paves the way to an improved design of bespoke unsupported catalysts considering simultaneously the structure and the nature of the ligand.

References:

Ait Atmane, K.; Michel*, C.; Piquemal, J.-Y.; Sautet, P.; Beaunier, P.; Giraud, M.; Sicard, M.; Nowak, S.; Losno, R. & Viau, G., *Nanoscale*, **2014**, *6*, 2682-2692

Kaźmierczak, K.; Ramamoorthy, R. K.; Moisset, A.; Viau, G.; Viola, A.; Giraud, M.; Peron, J.; Sicard, L.; Piquemal, J.-Y.; Besson, M.; Perret*, N. & Michel*, C. *Catalysis Science & Technology*, **2020**, *10*, 4923-4937

Présentations orales

Mercredi 14 décembre 14h50-15h10

“Plastic Virus”: Tissue / Organ-Selective Non-Viral Gene/Drug Delivery

Peter Dalko (LCBPT, Paris)

The biggest limitation of intracellular receptor targeting is delivery, which includes localizing the drug at specific target cell populations and maintaining the ability of the sensitive cargo such as si/mRNA or proteins at a certain timepoint. Then the cargo must cross the cell wall, escape somehow from the early endosome, and deliver the drug in the cytosol. We are developing a conceptually novel redox-sensitized polymersome (Ps) family that may be regarded in many aspects as “synthetic virus” analogs: they have the classical size of many virus and have transfection ability (without the replication ability, of course). Structurally they are close to liposomes, while they are considerably more stable and robust: their membrane thickness (14 nm thick diblock copolymer bilayers) imparts them with several advantages such as colloidal stability, fluidity, and tunable permeability. These fully synthetic structures offer large opportunity for optimization of the physico-chemical parameters for dedicated biological applications. The particularity of the system is the presence of a tunable central redox element incorporated between the hydrophilic and lipophilic blocks that undergo fragmentation by electron transfer (ET) reaction. Such redox-sensitive nanomaterials present distinguished advantages compared to other “smart” nanomaterials found in the literature in term of response to an activation signal but also in robustness, the way of activation and activation threshold tuning, the flexibility of the surface functionalization and the tolerance vis-à-vis the structural variation of the payload. The incorporation of tracers such as superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs) for MRI imaging and fluorescent gold nanocrystal for optical (SWIR) imaging into the polymersom matrix were solved, and were used to follow the biodistribution of the nanomaterials in vivo. The system was assessed safe in cellular and biological evaluations. The challenge of the encapsulation of a variety of drugs and in particular of large plasmid sequences were solved and the transfection ability of eukaryotic cells was demonstrated. It was observed, that intra-peritoneal injection of the nanomaterial resulted in accumulation in the pancreas and in the surrounding adipose tissues. Several biomedical applications related to the pathology of the pancreas is underway.

Mercredi 14 décembre 15h10-15h30

Combining p-block elements with copper into new ternary nanocrystals for electrocatalysis

Anissa Ghoridi (LCMCP, Paris)

Anissa Ghoridi(a), Ngoc Huan Tran(b), Amandine Séné(a), Marzena Baron(a), Daniel Janisch(a), Edouard De Rolland Dalon(a), Fernando Igoa(a), Emile Defoy(a), Antoine Miche(c), Cristel Gervais(a), Cristina Coelho-Diogo(a), Pierre-Olivier Autran(d), Isabelle Génois(a), Sandra Casale(c), Marc Fontecave(b), David Portehault(a)

(a) Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (b) Laboratoire de Chimie des Processus Biologiques, CNRS, Collège de France, Université Pierre et Marie Curie (c) Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire de Réactivité de Surface (d) European Synchrotron Radiation Facility, 71 Avenue des Martyrs, 38040 Grenoble, France

Incorporating p-block elements in transition metals is a way to tune their electrocatalytic properties, by virtue of local structure distortion, charge transfer, and hybridization[1]. Beyond simple doping, the design of compounds with specific compositions and crystal structures can further extend the breadth of properties accessible. Especially, copper phosphides and silicides are studied as efficient catalysts or pre-catalysts for electrochemical water splitting[2] and as anodes for Li-ion batteries[3,4]. Yet, the properties of the corresponding ternary silicophosphides, who exhibit structures differing from binary phases, have not yet been studied. Indeed, only three ternary phases are currently known (CuSi₂P₃, CuSi₄P₃, Cu₄SiP₈)[5,6] and have remained at the status of scientific oddities. We hypothesize that by combining not only one, but two p-block elements, the properties of copper atoms as catalytic sites would be further modified and possibly enhance the electrocatalytic selectivity and activity for the CO₂ reduction reaction (CO₂RR) into high-added value products containing C-C bonds. Probing this effect requires designing nano-objects with large surface/volume ratio for enhanced catalytic activity. We herein present the first synthesis of copper silicophosphide (CuSi₂P₃ and CuSi₄P₃) nanocrystals by using molten salts as reaction media, which promote the nucleation of nanoparticles and limit their growth[7]. In situ X-ray diffraction measurements carried out at ESRF ID11 beamline during the synthesis reveal the crystallization mechanism from the initial metal salts to the ternary phases, by going through different intermediate phases. After presenting in-depth characterization of the structure, composition and morphology of the nanomaterials (TEM, HRTEM, STEM-EDX, EDS mapping, XPS), we will discuss their promising electrocatalytic properties for CO₂RR.

Références :

- [1] Chen, T. et al. J. Am. Chem. Soc. 2019
- [2] Kong, L. et al. RSC Adv. 2016
- [3] Liu, Z. ; Yang, S. et al. Angew.Chem. Int.Ed. 2020
- [4] Zeng, X. C. et al. Nanoscale. 2018
- [5] Wang P. et al. Dalton Transaction. 2009
- [6] Kaiser, P. and Jeitschko, W. Z. anorg. allg. Chem. 1995
- [7] Portehault, D. et al. Acc. Chem. Res. 2018

Mercredi 14 décembre 16h00-16h20

Exploration théorique de mécanismes de réduction en vue de la synthèse de nanoparticules métalliques

Hélène Gérard (LCT, Paris)

La compréhension des mécanismes de nucléation/croissance est un élément clé de l'optimisation raisonnée des méthodes de synthèse de nanoparticules (NPs), dans la perspective d'un contrôle de leur composition, taille, forme et état de surface, et donc de leurs propriétés. Dans le cas de la synthèse de NPs métalliques, une étape préalable de réduction des précurseurs inorganiques les précède le plus souvent, conduisant à description d'un triptyque réduction/nucléation/croissance. Nous montrerons comment la modélisation par des simulations à l'échelle atomique nous ont permis de rationaliser le rôle des ligands au niveau moléculaire lors de l'étape de réduction pour la synthèse de NPs de cobalt. Le transfert d'une telle approche dans le cadre de la réduction d'autres métaux est tentant mais les résultats de nos calculs ont montré que, dans le cas du cuivre, le mécanisme par dismutation, pourtant a priori analogue à celui du cobalt, s'avère inaccessible. Les modélisations réalisées nous permettent de conclure qu'il n'est pas possible, dans le cadre de la synthèse de Cu-NPs, de dissocier les étapes du triptyque réduction/nucléation/croissance et qu'une étude couplée des trois processus doit être réalisée.

Synthèse de nanobâtonnets cœur@coquille Co@Co₂P pour la détection de biomolécules in vitro

Brandon Azeredo (LPCNO, Toulouse)

Synthèse de nanobâtonnets cœur@coquille Co@Co₂P pour la détection de biomolécules in vitro Brandon Azeredo, Beatrice Muzzi, Fabio Ferrari, Yuanyuan Min, Audrey Marty, Céline Nayral, Fabien Delpech, Guillaume Viau et Katerina Soulantica LPCNO, INSA Toulouse, FRANCE Les phosphures de cobalt avec différentes compositions stœchiométriques, CoxPy, ont attiré l'attention pour leurs propriétés physiques, chimiques et électroniques avec des applications potentielles dans le domaine de la catalyse [1] ou encore le stockage d'énergie [2,3]. Au LPCNO dans le cadre du projet Européen SWIMMOT nous avons développé des nano-bâtonnets cœur-coquille comprenant un cœur de Co métallique et une couche de cobalt Co₂P d'épaisseur régulière et contrôlée. Nous nous sommes basés sur des nano-bâtonnets de Co métallique que nous avons fait réagir avec la tris(diethylamino)phosphine (PDEA) ou la tris(trimethylsilyl) phosphine (PTMS). Nous avons ainsi converti de façon contrôlée Co en Co₂P. Deux types de bâtonnets de Co ont été utilisés, synthétisés par voie organométallique (Co-OM) [4] ou par voie polyol (Co-POL) [5]. Ces objets présentent une très forte aimantation et une grande coercivité à température ambiante en raison de leur anisotropie magnéto-cristalline, ce qui en font de très bons candidats pour la création d'aimants permanents ou pour leur implémentation dans des dispositifs où une coercivité élevée et une réponse magnétique rapide et stable sont nécessaires comme les mémoires magnétiques [6]. Dans le cadre du projet SWIMMOT ce sont leurs propriétés magnétohydrodynamiques qui sont recherchées. Leur sensibilité à l'air et à l'eau rend toutefois ce type de matériau vulnérable à une dégradation de leurs propriétés magnétiques au cours du temps. Pour les deux types de bâtonnets (Co-OM, et Co-POL), la formation d'une couche de Co₂P a pu être obtenue sans modifier la forme anisotrope initiale mais seuls les Co-POL ont conservé intactes leurs propriétés magnétiques. En plus, le Co₂P constitue une barrière de protection pour le Co métallique envers l'oxydation. En effet, les nano-bâtonnets Co-POL après le développement d'une couche de Co₂P ont montré une très grande résistance à l'eau, conservant leurs propriétés magnétiques après plusieurs jours d'exposition. De tels bâtonnets cœur-coquille Co@Co₂P pourraient constituer des candidats intéressants en vue d'une utilisation à l'air ou en milieu aqueux et répondre à l'enjeu de la tenue à l'oxydation, crucial pour les applications visées.

Références :

- [1] VV. Doan-Nguyen et al., ACS Nano, 2015, 9, 8108-8115
- [2] W. Peng et al., J. Alloys Compd., 2012, 511,198–201
- [3] V. Pralong et al., Electrochem. Commun., 2002, 4, 516–520
- [4] Y. Soumare et al., Adv. Funct. Mater. 2009,19,1971–1977
- [5] F. Wetz et al., Mater. Sci. Eng., C 2007, 27, 1162-1166
- [6] T. Thurn-Arbrecht et al., Science 2000, 290, 2126-2129

Mercredi 14 décembre 16h40-17h00

Study and characterization of interfaces in multifunctional hybrid nanomaterials

Joachim Allouche (IPREM, Pau)

With the rise of soft chemistry and nanoscience in the recent decades, the design and development of advanced functional nanomaterials has undergone a large and rapid expansion due to their high potential in a wide range of applications such as electronics, energy storage, optics, catalysis, nanomedicine or environment. Particularly, multifunctional films or core-shell nanoparticles have emerged as attractive and promising nanoscaled entities, because they are able to combine several functions into one single unit. In this context, although sol-gel chemistry since years offers a versatile way to design a tremendous variability of materials, the characterization of their buried and exposed interfaces remains delicate and challenging but necessary to adjust the synthesis conditions and optimize their final properties. In this context, we developed a methodology to study such interfaces by coupling sol-gel synthesis, characterization and samples cutting procedures. The presentation will describe such pluridisciplinary strategy using a combination of microscopy (SEM, TEM), surface (XPS, Auger spectroscopy) and mass spectrometry (ToF-SIMS, ICPMS) techniques as well as cross-section polishing preparations for accessing to interfaces of different nature (organic-inorganic, inorganic-inorganic) and their characterization. The methodology was applied to several hybrid materials (metal and oxide-based hybrid core-shell particles, polymer-based hybrid films) developed by our group and designed specifically for different domains and applications including microbiology and nanomedicine.

Mercredi 14 décembre 17h00-17h20

Enhancement of Phosphate Removal in Peritoneal Dialysis using designed magnetic Iron Oxide Nanostructures

Théo Lucante (IPCMS, Strasbourg)

In France, phosphates released into the environment come, in roughly equal parts, from agricultural (fertilizers) and industrial sources, from human excreta and from phosphate-based detergents or washing powder. In Western Europe, point source phosphate pollution is estimated at 3.5 grams per capita per day: 1.2 grams from human excreta, and the rest mainly from detergents. In terms of diffuse pollution, it is estimated that 0.5 to 2.5% of the phosphorus in fertilizers used is washed away from cultivated soils by rain and drainage water. Phosphates are the main cause of eutrophication and dystrophication in France and worldwide. Although they are not toxic in themselves for animal and plant life, they are harmful to the environment when they are present in high concentrations: they become real fertilizers for aquatic environments, which they help to enrich excessively in organic matter. In addition to these pollution problems, phosphorus remains a scarce resource and world reserves of phosphates are limited. A shortage of phosphate fertilizers would have significant consequences on world food production. It is therefore urgent to find solutions for phosphorus recovery.

Preliminary experiments with iron oxide nanoparticles have demonstrated that iron oxide nanoparticles are very good adsorbent of phosphates and may be desorbed chemically from the iron oxide surface (T. J. Daou, et al., Chem. Mater., 19, (2007) 4494). In order to improve the capture of phosphates, iron oxide nanostructures were synthesized by the solvothermal polyol method according to the protocol described by Gerber et al [Nanoscale 2019, 9(1), 305-313]. Several of their characteristics, including their size, specific surface area and colloidal stability were modulated by varying reaction parameters (reaction time; temperature). Different analytical methods to quantify phosphates were tested. Then, kinetic and adsorption experiments for phosphates were conducted on all synthesized nanostructures and the most efficient nanostructures combining high phosphate capture and colloidal stability was established.

Mercredi 14 décembre 17h20-17h40

Surface Chemistry Engineering of Mercury Telluride Nanocrystals for Optimized Infrared LEDs

Erwan Bossavit (INSP, Paris)

Nanocrystals (NCs) of semiconductors are of particular interest for light emission. Thanks to quantum confinement, semiconductor NCs present tunable and bright luminescence. While, in the visible range, NCs-based light emitting diodes (LEDs) have reached a high degree of maturity, the infrared ranges remain under-researched. Targeted applications for this spectral range span from airfield lighting to organic molecule sensing. To achieve these goals, we work on synthesizing Mercury Telluride (HgTe) NCs emitting at 1.3 μm and integrating them into infrared LEDs. Previous works have demonstrated that such HgTe-NCs-based devices have decent performances regarding electroluminescence (EL)(1,2). However, compared to the strong photoluminescence (PL) that colloidal HgTe NCs exhibit, their efficiency greatly decreases when integrated into devices, pointing towards a need for optimizations. We focus on engineering the surface chemistry of HgTe NCs to improve their performances. We perform halide ligand exchange to improve PL quantum yields through surface passivation and show that this method can be made compatible with building complete devices. Finally, we show that implementing this halide treatment in HgTe-NCs-based LEDs leads to a 2-to-3-fold increase in the efficiency of the EL signal, while preserving high brightness and low turn-on voltages.(3)

References:

- (1) Qu, J. et al. Electroluminescence from HgTe Nanocrystals and Its Use for Active Imaging. *Nano Lett.* 20, 6185–6190 (2020).
- (2) Qu, J. et al. Electroluminescence from nanocrystals above 2 μm . *Nat. Photonics* 16, 38–44 (2022).
- (3) Bossavit, E. et al. Optimized Infrared LED and Its Use in an All-HgTe Nanocrystal-Based Active Imaging Setup. *Adv. Opt. Mater.* 10, 2101755 (2022).

Mercredi 14 décembre 17h40-18h00

Synthèse et fonctionnalisation de nanoparticules hybrides plasmonique-semiconductrice pour la photothérapie du cancer

Yuzhou Pu. (LPEM, Paris)

La photothérapie, un traitement basé sur l'activation de photosensibilisateurs par la lumière, a été reconnue comme une nouvelle alternative pour le traitement du cancer grâce à sa bonne sélectivité, sa sécurité et sa compatibilité avec d'autres modalités d'ablation tumorale. Cependant, des défis significatifs tels que la faible pénétration de la lumière, le faible taux de génération d'espèces réactives d'oxygène (ROS) pour la photothérapie dynamique (PDT) ou de chaleur pour la photothérapie thermique (PTT), ainsi que la faible spécificité de distribution des photosensibilisateurs ont limité leur application clinique généralisée, ce qui nécessite une conception rationnelle de nouveaux photosensibilisateurs améliorés. Nous proposons ici une stratégie qui combine des nano-bâtonnets d'or, un matériau qui est capable de produire efficacement des électrons chauds sous irradiation laser grâce à sa résonance plasmonique de surface localisée, avec un matériau semiconducteur, le dioxyde de titane (TiO_2). Les électrons chauds générés dans la particule d'or peuvent être injectés dans la bande de conduction de TiO_2 et produire des ROS ($\bullet\text{OH}$), qui vont induire à l'apoptose cellulaire. En contrôlant le rapport d'aspect des nano-bâtonnets, leur absorption longitudinale peut être réglée entre 700 et 1000 nm, dans la gamme où la lumière obtient une pénétration optimale dans les tissus. Nous avons caractérisé la production de radicaux hydroxyles par ces nanoparticules hybrides AuNR/ TiO_2 sous irradiation continue ou pulsée à 800 nm en mesurant la vitesse de dégradation du bleu méthylène. Ensuite, nous avons conçu des ligands de surface polymériques à base de polyéthylène glycol pour assurer la stabilité colloïdale de ces nanoparticules hybrides AuNR/ TiO_2 dans un environnement physiologique. Enfin, ces nanoparticules AuNR/ TiO_2 fonctionnalisées ont été incubées avec des cellules HeLa. Nous avons démontré que l'irradiation de ces nanoparticules par un laser continu à 808 nm était efficace pour produire des ROS et tuer les cellules cancéreuses, alors que l'incubation avec des nanoparticules en l'absence d'irradiation ou l'irradiation en l'absence des nanoparticules ne modifiait pas la viabilité cellulaire.

Jeudi 15 décembre 11h00-11h20

Transient liquid nanodroplets or amorphous nanoparticles on the path to crystals

David Carrière (CEA-NIMBE, Saclay)

Crystallization in solution is an extremely widespread natural and industrial process, which remains poorly mastered. In particular, recent literature has demonstrated that non-crystalline transient states frequently form before the crystal. These transient states are overlooked by construction by classical nucleation theories, but their precise impact on industrial processes is still very little discussed. In this context, this thesis focuses on the precipitation of cerium oxalate, used in the recycling processes of rare earths and actinides, and for which a type of non-crystalline transient has indeed been reported. The three main conclusions of this work are: (i) there is not one, but two well distinct and thermodynamically defined transitional phases, namely solid amorphous nanoparticles and reactant-rich liquid droplets (ii) classical methods of ex situ incubation-counting of macroscopic particles underestimate the actual nucleation kinetics by several orders of magnitude. In situ methods that also resolve non-crystalline particles give a much better estimate (iii) supersaturation calculated from the solubility of crystals is not a good indicator of the kinetics of nucleation. It is necessary to take into account not only the solubility of the two transient phases, but also the kinetics of transfer to the transient/crystal interface. Finally, we propose lines of thought linking a better understanding of the thermodynamics of transient phases, sometimes below 250ms, to a better control of crystallization processes, not only for cerium oxalate, but also for other rare earth oxalates.

Pyridine-capped Ruthenium Nanoparticles for Electrocatalytic Hydrogen Evolution

Nuria Romero (LCC, Toulouse)

Replacing fossil fuels by clean energy vectors together with growing energy needs is one of the most challenging issues humanity is currently facing. Obtention of hydrogen from the catalytic water splitting reaction is an attractive solution to the energy problem.[1] The use of metal nanoparticles (NPs) in catalysis is advantageous in front of massive heterogeneous metal electrodes as the number of superficial active sites per volume of catalyst is increased, still keeping good robustness.[2] Here, we show Ru NPs stabilized by pyridine ligands which are among the state-of-the-art electrocatalysts for the hydrogen evolution half reaction (HER) in acidic and basic media, outperforming commercial Pt. The synthesis of these NPs is carried out by the organometallic approach in the presence of different pyridine-based ligands and hydrogen pressure in mild conditions, which allows a good control of the surface state.[3] Ligands studied as stabilizers of Ru NPs are 2-phenylpyridine (2PP), 3-phenylpyridine (3PP), 4-phenylpyridine (4PP) and 4'-(4-methylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine (MPT). The NPs are partially oxidized upon controlled air exposure to give core shell Ru@RuO₂ NPs but retrieve pure metal(0) Ru NPs under catalytic conditions. The experimental data obtained in electrocatalytic HER has been correlated with theoretical modelling of the nanoparticles by DFT, showing that the exchange current density obtained experimentally is related to the calculated Gibbs adsorption free energy of hydrogen atoms at the surface. The changes in the electrocatalytic activity are related to the capping ligand.

References:

- [1] J. Creus, J. De Tovar, N. Romero, J. Garcia-Antón, K. Philippot, R. Bofill, X. Sala, *ChemSusChem* 2019, 12, 2593.
- [2] R. Axet, K. Philippot, *Chem. Rev.* 2020, 120, 2, 1085.
- [3] J. Creus, S. Drouet, C. Suriñach, P. Lecante, V. Colliere, R. Poteau, K. Philippot, J. Garcia-Antón, X. Sala, *ACS Catal.* 2018, 8, 11094.

Synthèse de nanocristaux semi-conducteurs pour les applications Q-LED

Pierre Machut (SyMMES, Grenoble)

Les systèmes de reconnaissance faciale dans les appareils électroniques utilisent aujourd'hui une diode Laser à Cavité Verticale Emettant par la Surface (en anglais : "VCSEL"). Ces lasers sont aujourd'hui tous commerciaux, coûteux et seulement quelques options existent dans le SWIR. Le but est aujourd'hui d'essayer de remplacer ces lasers par des diodes électroluminescentes à base de quantum dots (Q-LEDs) faites maison et à bas coût. Simplement en faisant varier la taille des quantum dots, toute la gamme de l'infrarouge pourrait être balayée. Les travaux de thèse présentent la synthèse de quantum dots à base de PbS utilisant des thiourées substituées comme précurseur de soufre et d'oléate de plomb préparé ex-situ comme précurseur de plomb[1]. Un travail sur la passivation des cœurs de PbS a été initié dans le but d'accroître l'émission de ces quantum dots. D'une part, par la méthode d'échange cationique pour le système PbS/CdS, d'autre part, par l'ajout d'une monocouche de ZnS puis l'ajout de couches de CdS pour former un système PbS/ZnS/CdS. Un optimum de photoluminescence (PL) a été obtenu pour la méthode de l'échange cationique accompagné d'un décalage vers le bleu dû à l'amélioration du confinement quantique[2]. L'ajout d'une monocouche de ZnS sur les cœurs de PbS semble anéantir la PL des quantum dots, décaler vers le rouge et élargir le premier pic excitonique confirmant la littérature[3]. Cependant un regain de PL a été obtenu après ajout de couches de CdS. Un tel système PbS/ZnS/CdS n'a jamais été montré dans la littérature. Une optimisation de la synthèse de PbS/ZnS permettrait d'éviter ce décalage vers le rouge et d'améliorer la PL des QDs. Enfin, un travail sur la passivation de ces systèmes cœur/coquille sera fait dans le but de les intégrer dans de vrais empilements pour Q-LEDs.

Références :

[1] : HENDRICKS, Mark P., CAMPOS, Michael P., CLEVELAND, Gregory T., et al. Science, 2015, vol. 348, no 6240, p. 1226-1230.

[2] : NEO, Darren CJ, CHENG, Cheng, STRANKS, Samuel D., et al. Chemistry of Materials, 2014, vol. 26, no 13, p. 4004-4013.

[3] : BOERCKER, Janice E., WOODALL, Danielle L., CUNNINGHAM, Paul D., et al., 2018, vol. 30, no 12, p. 4112-4123.

Jeudi 15 décembre 12h00-12h20

Au-TiO₂ hybrid nanomaterials as plasmonic photocatalysts: Assessing the contribution of thermal effects and evaluating the role of photogenerated reactive oxygen species

Charlène Brissaud (ITODYS, Paris)

Synergic combination of plasmonic metals and large bandgap semiconductors such as TiO₂ has been widely used to form broadband photocatalysts with enhanced activities and efficiencies into the visible and near-infrared regions of the electromagnetic spectrum.[1] The efficiency of the plasmonic photosensitization process depends on three main effects: the generation of excited charge carriers, the local enhancement of the electromagnetic field at the surface of the plasmonic nanoparticles and the photogeneration of heat. Therefore, separating the relative importance of thermal and non-thermal features upon plasmonic excitation is essential to better understand the mechanisms behind plasmon-induced photocatalysis.[2] To this aim, we have used a colloidal Au-TiO₂ hybrid as photocatalyst for the plasmonic photo-oxidation of a model organic substrate in aqueous solution. Experimental procedures supported by simulations allow us to separate the role played by the excited charge carriers from thermal dissipation in the photocatalytic process. Moreover, the interaction of photogenerated charge carriers with H₂O and O₂ leads to the formation of reactive oxygen species (ROS) that play an important role in photo-oxidation reactions.[3] Their identification can supply relevant information on the reactivity of the photogenerated hot electrons and hot holes in the photocatalyst.

References :

- [1] Linic, S. et al. Nat. Mater. 2011, 10, 911–921.
- [2] Baffou, G. et al. Light Sci. Appl. 2020, 9, 108.
- [3] Sousa-Castillo, A. et al. J. Phys. Chem. C 2016, 120, 11690–11699

Synthesis of η -carbon nanoparticles by thermal degradation of octacyanometalate network

Thomas Blin (ICMMO, Orsay)

Nanoparticles have become a key element of research in many fields, including catalysis. Within this frame, one of the main issues is to replace noble metals with more abundant and less expensive ones. Possible catalytic alternatives to Pt include tungsten carbides, [1], β -Mo₂C nanofibers [2] or bimetallic carbides [3]. Here we focus on bimetallic carbides based on Co and Mo or W. Generally, the chemical route for the synthesis of bimetallic carbides is the carburization of a bimetallic nitride, namely Co₃Mo₃N for the synthesis of Co₃Mo₃C and Co₆Mo₆C₂ as described by Newsam et al [4]. In this work we present an alternative and more versatile approach suitable for the synthesis of nanoparticles. This work starts with the synthesis of an octacyanometalate-based network, an inorganic polymer with metal atoms linked by CN bridges. The formula of this precursor is Cs₂M₇[M'(CN)₈]₄·6H₂O with M= Co and M'=Mo or W. The synthesis of this compound allowed us to obtain nanoparticles in the form of rods. We show that this precursor can be transformed into η -carbides nanoparticles by thermal decomposition. The CN bridges are decomposed into volatiles cyanogen (CN)₂ and N₂, with a concomitant collapse of the network resulting in nanoparticles. The composition of the nanoparticles can be driven by controlling the atmospheric conditions. Previous work has shown that bimetallic nanoparticles are obtained in a H₂-reducing atmosphere [5]. Here we have demonstrated that syntheses performed under inert atmosphere successfully lead to bimetallic carbides. Depending on the octacyanometalate-based lattice and the temperature used, different types of carbides were identified by statistical TEM and EDX analysis combined with X-ray diffraction: besides a small fraction of Co nanoparticles, most of the nanoparticles are carbides (WC or β -Mo₂C), Janus-like as shown in the figure and η -carbides (Co₃Mo₃C, Co₆Mo₆C, Co₂Mo₄C, Co₃W₃C, Co₆W₆C, Co₂W₄C, and Co₄W₂C) with diameters of the order of 5 nm for the CsCoMo system and the CsCoW system after pyrolysis at 600 °C.

Références :

1. Bennett, L. H., Cuthill, J. R., Mcalister, A. J., Erickson, N. E., & Watson, R. E. *Science*, 184(4136), 563–5652 (1974)
2. Vrabel, H., and Hu, X. *Angewandte Chemie - International Edition*, 51(51), 12703–12706 (2012).
3. Ma, X., Meng, H., Cai, M., & Shen, P. K.. *Journal of the American Chemical Society*, 134(4), 1954–1957 (2021)
4. Newsam, J. M., Jacobson, A. J., Mccandlish, L. E., & Polizzotti, R. S. *Journal of solid state chemistry*, Vol. 75 (1988)
5. Forel, S., Castan, A., Amara, H., Florea, I., Fossard, F., Catala, L., ... Cojocar, C. S. *Nanoscale*, 11(9), 3952–3957 (2019)

Jeudi 15 décembre 15h40-16h00

Tailoring Anisotropies in NIR-plasmonic Semiconductor Nanocrystals

Jongwook Kim (LPMC, Palaiseau)

Doped semiconductor nanocrystals are an emerging class of materials hosting localized surface plasmon resonance (LSPR). Their wide spectral range (from visible to the entire IR regions) and post-synthetic tunability through doping promise new plasmon-assisted active optical materials and devices. Recent studies discovered different semiconductor species that perform efficient LSPR. However, the nanocrystals' structural impact on their LSPR remains poorly explored. In this presentation, we illustrate how the structural factors collaborate to exhibit novel LSPR properties that are unseen from metal hosts. For instance, in hexagonal cesium-doped tungsten oxide (Cs_xWO_3-y) nanocrystals, the crystalline anisotropy causes a strong LSPR band-splitting into two distinct and intense peaks. This finding highlights that multiple structural factors can be controlled to create and exquisitely tune the multimodal LSPR bands from semiconductors, while the shape anisotropy has been the unique means to tune metal LSPR. We also show the rapid and reversible modulation of LSPR by chemical and electrochemical charging/discharging of carriers in the plasmonic semiconductor nanocrystals, which is applicable to sensors and electrochromic smart windows.

Synthèse et Caractérisation de Nanocatalyseurs Cu et Cu-ZnO

Sonia Hadaoui (MONARIS, Paris)

Ces dernières années, le cuivre et les nanoparticules (NPs) à base de cuivre ont suscité beaucoup d'intérêt, plus particulièrement dans le domaine appliqué de la catalyse. En effet, la plus grande abondance naturelle et le caractère peu coûteux du cuivre par rapport à d'autres métaux catalytiques comme l'argent, l'or, le platine ou le palladium par exemple, rendent son application en tant que nanocatalyseur très intéressante pour les applications industrielles. Un parfait exemple de nanocatalyseur à base de cuivre mis en œuvre dans des processus industriels est le système Cu/ZnO/Al₂O₃ utilisé depuis le début du vingtième siècle pour la conversion catalytique du dioxyde de carbone en méthanol [1]. De nombreuses études ont été réalisées afin de mieux comprendre l'activité de ce catalyseur, tant d'un point de vue théorique [2] qu'expérimental [3] sur des catalyseurs modèles simplifiés Cu/ZnO. Cependant, ces études n'ont pas pris en compte l'effet de la forme, de la taille et de la cristallinité des particules sur l'activité du catalyseur. Ceci est principalement dû au nombre moins élevé d'études disponibles sur la synthèse de NP de Cu par rapport à d'autres métaux nobles (NP d'Au, d'Ag) en raison de la susceptibilité intrinsèque des NP de Cu à l'oxydation, ainsi que des potentiels d'oxydation plus élevés des précurseurs Cu (I) et Cu (II) qui nécessitent l'utilisation d'agents réducteurs plus puissants et/ou la nécessité de réaliser la synthèse à des températures plus élevées, ce qui rend le contrôle de la forme et de la cristallinité plus difficile. Cependant, peu de travaux ont rapporté la synthèse de NPs de Cu avec un contrôle de la forme par la dismutation d'halogénures de cuivre (I)[5]. Dans ce travail, nous rapportons la synthèse de NPs de Cu avec différentes formes et morphologies ainsi que des NPs de Cu-core ZnO-shell (Cu@ZnO) par une méthode de croissance médiée par des graines permettant la croissance de satellites d'oxyde de zinc sur les graines de NPs de Cu bien définies et l'influence de différents paramètres expérimentaux sur le contrôle de la forme et de la cristallinité des graines de cuivre.

Références :

- [1] Journal of Catalysis, 2016, 343, 2–45
- [2] Journal of Catalysis, 2018, 360, 168-174
- [3] Applied Catalysis A, General, 2017, 548, 16-23
- [4] Chem. Rev. 2016, 116, 3722–3811
- [5] J. Phys. Chem. C 2014, 118, 9801–9808

Jeudi 15 décembre 16h50-17h10

La diffusion totale comme outil d'analyse structurale de nanoparticules

Ratel-Ramond Nicolas (LPCNO, Toulouse)

De par la très petite dimension des nanoparticules, induisant une perte de cohérence cristalline à longue ou moyenne distance, les techniques conventionnelles de diffraction peinent à fournir des informations structurales fiables. L'élargissement des pics de diffraction dans l'espace réciproque peut parfois empêcher la détermination du système cristallin de la particule étudiée, dans le cas particulier où les atomes au sein de la nanoparticule se sont organisés suivant la symétrie cristalline du matériau massif et non sous forme de cluster (tétraédriques, icosahédriques, ...). La diffusion totale permet en revanche, à travers le calcul de la fonction de distribution de paire (ou PDF : Pair Distribution Function), d'obtenir des informations structurales dans l'espace réel, et ce quelle que soit la symétrie (ou non symétrie) adoptée au sein de la particule. Cette technique s'appliquant autant aux matériaux solides que liquides, elle est particulièrement adaptée à l'étude de nanoparticules en suspension. La PDF s'obtient par transformée de Fourier de données expérimentales, après plusieurs étapes nécessaires de correction et de normalisation. Dans cette contribution, nous reviendrons sur les principes physiques gouvernant cette technique, sa mise en œuvre en laboratoire ou sur grands instruments (neutrons et rayonnement synchrotron), ainsi que sur les diverses options qui existent pour l'analyse des données. Pour finir, un exemple d'analyse structurale de nanoparticules icosahédrique sera donné.

Jeudi 15 décembre 17h10-17h30

Le mécanisme de croissance anisotrope des nanoparticules de ZnO décrypté grâce à des diagrammes de taille en 2D et à une analyse multivariée

Myrtil Kahn (LCC, Toulouse)

Le contrôle et la compréhension de la nucléation et de la croissance des nano-objets est un point clé pour améliorer et envisager de nouvelles applications d'un matériau donné à l'échelle nanométrique. La maîtrise de la morphologie est essentielle car les propriétés finales sont profondément affectées à la fois par la taille, la forme et la structure de surface. Pourtant, un certain nombre de défis restent à relever, notamment la mise en évidence et la compréhension de la relation entre les paramètres expérimentaux de la synthèse et la forme des nanoparticules. Ici, nous avons analysé en détail la formation de nanoparticules de ZnO anisotropes dans différentes conditions expérimentales en utilisant deux outils analytiques différents permettant l'analyse des images TEM : les diagrammes de taille 2D et l'analyse statistique multivariée. Les nanobatonnets de ZnO cristallins bien définis ont été obtenus par l'hydrolyse du précurseur de zinc dicyclohexyle en présence d'une amine primaire. Ces outils statistiques permettent de comprendre pleinement l'effet des paramètres expérimentaux tels que le réglage de la vitesse d'hydrolyse, le temps de mélange avant l'hydrolyse, la longueur de la chaîne aliphatique du ligand et la quantité d'eau. Toutes ces analyses suggèrent un processus de croissance par attachement orienté. Ces résultats mettent en lumière l'importance relative des paramètres expérimentaux qui régissent la croissance des nano-objets. Cette approche méthodologique générale peut être facilement étendue à tout type de nanoparticules.

Jeudi 15 décembre 17h30-17h50

Structural size effect in capped metallic nanoparticles

Cora Moreira Da Silva (ITODYS, Paris)

The surfactant used during a colloidal synthesis is known to control the size and shape of the nanoparticles. However, its influence on the nanoparticle structure is still not well understood. In this study, we show that the surfactant can significantly modify the lattice parameter of a crystalline particle. First, our electron diffraction measurements reveals that Ni₅₆Pt₄₄ nanoparticles around 4 nm in diameter covered by a mixture of oleylamine and oleic acid (50:50) display a lattice parameter expansion around 2% when compared to the same particles without surfactant. Using HRTEM, XPS, EDX and in situ electron diffraction monitoring, we show that this expansion can not be explained by crystal defects, twinning, oxydation or atoms insertion. Then, using covered NP in the 4-22 nm size range, we show that the lattice parameter evolves linearly with the inverse of the NP size, as it is deep when a surface stress is present. Finally, the study is extended to pure nickel and pure platinum NPs, with different sizes, coated by different surfactants (oleylamine, trioctylphosphine, polyvinylpyrrolidone). The surfactants induce lattice parameter variations, whose magnitude could be related to the charge transfert between the surfactant and the particle surface.

First-Principles Design of Carbon-Supported Metal Nanoparticles and Single-Atom Catalysts for Hydrogenation Reactions

Navarro-Ruiz Javier (LPCNO, Toulouse)

A crucial step in the preparation of supported metal catalysts is related to the choice of support, since it regulates the anchoring of the metal species in an environment of strong interactions. In this sense, the binding on the support, which may present defects that induce modifications of the electronic structure, helps to determine efficient metal/support combinations for catalysis applications. Among the various potential dopants, oxygen is considered as an excellent element for chemical doping of carbon-based materials. For all this, first-principles studies have been carried out in this work to model and describe the structure-property characteristics and physicochemical features of O-functionalized graphene as a model carbon support, in addition to a single Pd atom and Pd₁₃ nanoparticle (experimentally observed on various carbon supports) as supported metal catalysts [1]. In particular, analysis of the structural, electronic, and vibrational properties are presented. The carbon-based nanomaterial includes experimentally probed abundant oxygenated functional groups and point defects, demonstrating high thermal stability at room temperature. The characterization confirms the structural motifs presented in the model, distinguishing the organic functionalities and various defects using spectroscopy techniques (IR and Raman). Interestingly, the oxygenated carbon-based support presents a metallic character, when the formal charges in the embedded Pd atom and nanoparticle have been determined to be [Pd]⁺ and [Pd₁₃]³⁺. The suggested supported palladium catalyst is a very common hydrogenation catalyst in numerous industrial reactions including oil refining, hydrogenation, and oxidation, as well as electrocatalysis. For that reason, the hydrogenation process of the adsorbed cluster is also considered, with the determination of a ratio between the adsorbed hydrides and the surface metal atoms close to unity at room temperature, thanks to ab initio molecular dynamics. When such catalysts are used for hydrogenation reactions, hydrogen spillover can also operate, emerging as one of the most promising processes for the achievement of high-density hydrogen storage at close-to-ambient conditions within solid-state materials. Promoted by the presence of defects and functional groups on the carbon surface, H-spillover is a fast phenomenon critical in heterogeneous catalysis, which can compete with the rate of a catalytic reaction. As a result, a cooperative catalysis between metal nanoparticles and single atoms thanks to this process is clearly expected [2]. The understanding of the structure and chemical reactivity of such complex systems definitively requires robust models.

Références :

[1] J. Navarro-Ruiz, C. Rivera-Cárcamo, B. Machado, P. Serp, I. Del Rosal, I. C. Gerber, ACS Appl. Nano Mater. 2021, 4, 12235–12249.

[2] P. Serp, Nanoscale 2021, 13, 5985–6004.

Vendredi 16 décembre 10h10-10h30

Boron phosphide nanocrystals: synthesis in molten salts and high-pressure transformations

Amandine Séné (LCMCP, Paris)

A. Séné(a), F. Igoa(a,b), A. Chakraborti(b), P. Le Griel(a), I. Génois(a), C. Coelho-Diogo(a), C. Gervais(a), A. Miche(c), S. Casale(c), Y. Le Godec(b), D. Portehault(a)

a) Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris. b) Sorbonne Université, CNRS, MNHN, IRD, Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC), 4 place Jussieu, F-75005, Paris, France c) Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire de Réactivité de Surface

Boron phosphides exhibit a range of exciting properties, from hardness to semi-conductor behaviour, thermoelectricity and photocatalysis. Cubic boron phosphide (c-BP) is especially a good candidate for photocatalytic water splitting [1,2] and CO₂ reduction [3]. These properties would largely benefit from downsizing the materials to the nanoscale. The synthesis of nanostructured cubic boron phosphide (c-BP) is a challenge due to the high energetic cost required to order the framework of covalent bonds into the zinc-blende structure. c-BP can be synthesized by various ways, including high temperature solid-state reaction from the elements, synthesis in tin flux, high pressure synthesis, and chemical vapor deposition to only quote a few [1]. These approaches yield single crystals, films or amorphous nanoparticles. Nowadays, only one synthesis is reported to deliver c-BP nanoparticles by a top-down approach, which offers a poor control of the size and of the crystallinity of the particles [4]. Our team has developed a new bottom-up synthesis of c-BP crystalline nanoparticles with diameter below 5 nm, thus delivering a new nanomaterial with high surface area. Our approach relies on molten salts media [5] to fasten reactions, even below the temperatures usually employed to reach this compound. We will discuss in detail the morphological and structural features of this nanomaterial, including local defects, via a range of characterisation techniques encompassing X-ray diffraction, solid-state NMR, Raman spectroscopy, scanning transmission electron microscopy, and XPS. We will finally present the catalytic properties of this material for water splitting as well as its structural transformations occurring under very high pressure (5 GPa) and probed by in situ XRD, in order to reach an ultra-hard material.

Références :

- [1] K. Woo, et al. Mater. Res. Express. 7(2016)
- [2] L. Shi, et al. Nano Energy. 28, 158 (2016)
- [3] S. Mou, et al. Adv. Mater. 31 (2019)
- [4] H. Sugimoto, et al. RCS Advances. 11, 8427 (2015)
- [5] D. Portehault, et al. Chem. Soc. Rev. 51, 4828 (2022)

Vendredi 16 décembre 10h30-10h50

Design and catalytic evaluation of metal-based nanoparticles

Daniel Pla (LHFA, Toulouse)

Daniel Pla, Isabelle Favier, Montserrat Gómez

Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée UMR CNRS 5069, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse, France

Nanocatalysis is an emerging field that enables a variety of molecular and surface-like reactivity involving the use of kinetically stabilized nano-metrically sized materials as catalysts with unique structural properties arising from metal-metal interactions, low-coordination metal centers and magnetic or plasmonic effects, among the most relevant features. Despite a number of strategies have been used for the synthesis and stabilization of metal nanoparticles (MNPs), aggregation pathways can lead to structural modifications, impacting the unique properties of nanocatalysts, and consequently, modifying or even precluding their reactivity. A way to avoid these drawbacks is the immobilization of the nanocatalysts using solid supports with the purpose of favoring their recycling. However, this strategy may add non-negligible effects due to metal-support interactions. With the aim of preserving the surface state, the immobilization of MNPs in a liquid phase has been considered. In addition to environmentally friendly properties, glycerol permits to entrap the catalyst and easily extract the organic products thanks to its supramolecular network which favors the dispersion of MNPs; the catalytic phase can be thus recycled, obtaining metal-free target organic compounds [1]. Herein, an account of our work focusing on bottom-up strategies for the synthesis of both mono- (Ru, Pd, Cu and Cu₂O, Ni, Co) and bi-metallic nanoparticles (Pd/Cu, Ni/Co) metal-based nanoparticles in liquid media (mainly glycerol, ionic liquids and DES), their immobilization on solid supports (hydrochars, halloysite, hydroxyapatite, TiO₂, MgAl₂O₄) will be presented with a special emphasis on the metal precursors, the nature of stabilizers (such as polymers like PVP, phosphines and biomass-based alkaloids such as cinchona derivatives) [2]. A combination of techniques has been used for the full characterization of the as-prepared catalytic materials (by PXRD, X-ray fluorescence, XPS, XAS, (HR)TEM, FTIR, ssNMR, EPR, magnetization...), as well as to assess their efficiency towards a number of catalytic transformations. Efficient catalytic applications by means of hydrogenations, C–C and C–heteroatom couplings and multicomponent reactions, together with mechanistic insights will be presented, thus harnessing sustainable processes [2].

References: 1. For selected reviews, see: a) Mamontova, E.; Favier, I.; Pla, D.; Gómez, M., *Adv. Organomet. Chem.* 2022, 77, 43-103. b) Camats, M.; Pla, D.; Gómez, M., *Nanoscale* 2021, 13, 18817. c) Favier, I.; Pla, D.; Gómez, M., *Chem. Rev.* 2020, 120, 1146. 2. For some selected contributions, see: a) A. Pérez Alonso, S. Mauriés, J.-B. Ledeuil, L. Madec, D. P. Minh, D. Pla, M. Gómez, *ChemCatChem* 2022, DOI: 10.1002/cctc.202200775; b) A. Leal-Duaso, I. Favier, D. Pla, E. Pires, M. Gómez, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2021, 9, 6875; c) T. A. G. Duarte, I. Favier, C. Pradel, L. M. D. R. S. Martins, A. P. Carvalho, D. Pla, M. Gómez, *ChemCatChem* 2020, 12, 2295; d) G. Garg, S. Foltran, I. Favier, D. Pla, Y. Medina-González, M. Gómez, *Catal. Today* 2020, 346, 69; e) Reina, A.; Favier, I.; Pradel, C.; Gómez, M., *Adv. Synth. Catal.* 2018, 360, 3544; f) Favier, I.; Toro, M.-L.; Lecante, P.; Pla, D.; Gómez, M., *Catal. Sci. Technol.* 2018, 8, 4766; g) Dang-Bao, T.; Favier, I.; Gómez, *Adv. Synth. Catal.* 2017, 359, 2832; h) Chahdoura, F.; Pradel, C.; Gómez, M., *Adv. Synth. Catal.* 2013, 355, 3648.

Vendredi 16 décembre 10h50-11h10

Kbis-4 “Synthèse en sels fondus de nanoparticules de borures de nickel: mécanisme et propriétés electrocatalytiques

Edouard de Rolland Dalon (LCMCP, Paris)

E. de Rolland Dalon (1), D. Janisch (1), F. Igoa (1), M. Baron (1), A. Séné (1), A. Ghoridi (1), P.-O. Autran (2), Capucine Sassoie (1), et D. Portehault (1)

1- Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (CMCP)

2- European Synchrotron Radiation Facility, 71 Avenue des Martyrs, 38040 Grenoble, France

Les borures de métaux de transition présentent un intérêt particulier pour la production du dihydrogène par catalyse de l'électrolyse de l'eau, en raison de leur activité catalytique et de leur résistance à la corrosion, qui sont liées à la présence de liaisons covalentes au sein de ces structures.[1,2,3] Ces matériaux sont en général obtenus par réaction en voie solide entre les éléments constitutifs.[1,5] Ces procédés opèrent à des températures supérieures à 1000 °C et ne sont pas adaptés à l'élaboration de nano-objets, pourtant d'un grand intérêt en catalyse en raison de leur rapport surface/volume élevé.[4,5] A plus basse température, la synthèse de ces matériaux en solvants conduit uniquement à des nanoparticules amorphes.[1,6] L'élaboration de nanomatériaux cristallins est donc un défi de synthèse. Le relever permettrait une meilleure compréhension des liens structures-propriétés de catalyse, mais aussi d'améliorer la stabilité des catalyseurs. Des approches en milieux liquides à haute température ont été proposées ces dernières années, mais elles souffrent d'un contrôle très limité de la taille des nano-objets et de la structure cristalline. [1,7,8,9] Nous présenterons une nouvelle approche de synthèse, consistant à activer la réactivité de métaux vis-vis-vis de l'incorporation du bore, en combinant deux méthodes : nous utilisons d'une part des nanoparticules métalliques comme nanoréacteurs, permettant de raccourcir les chemins de diffusion du bore, et accommodant des changements structuraux plus importants que les métaux massifs. D'autre part, de façon à activer la réactivité de ces nanoparticules, la réaction est réalisée dans des sels fondus, liquides stables à haute température (475 °C). Nous montrerons comment, par ces nouvelles synthèses colloïdales, contrôler l'incorporation de bore dans des nanoparticules de nickel pour former sélectivement les premiers nanocristaux de Ni₃B et Ni₄B₃, avec des propriétés remarquables en électrocatalyse de la production de H₂ à partir de l'eau. En combinant des techniques ex situ (diffusion totale des rayons X couplée à l'analyse de fonction de distribution de paires atomiques, microscopie électronique à transmission) et la diffraction in situ en sels fondus des rayons X, nous discuterons la nature des états intermédiaires de ces réactions, à savoir des nano-alliages amorphes et leur évolution sélective vers différents borures cristallins.

Références :

[1] S. Carencio, D. Portehault, Chem. Rev. 113, 7981-8065 (2013). [2] S. Gupta, M. K. Patel, A. Miotello, Adv. Funct. Mater. 30, 1906481 (2020). [3] S. Skrabalak, K. Suslick, Chem. Mater. 18, 3103-3107 (2006). [4] D. Portehault, S. Delacroix, Acc. Chem. Res. 51, 930-939. (2018). [5] E. Lee, B. P. T Fokwa, Acc. Chem. Res. 55, 56-64 (2022). [6] J. Masa, I. Sinev, Adv. Energy Mater. 7, 1700381 (2017). [7] D. Portehault, M. Antonietti, Angew. Chem. Int. Ed. 50, 3262 –3265 (2011). [8] G. Gouget, D. Portehault, Chem. Mater. 33, 2099–2109 (2021). [9] P. Jothi, B. P. T Fokwa, Adv. Mater, 30, 1704181 (2018).

Relations structure-propriétés-fonction des nanofleurs d'oxyde de fer multicœurs dans l'hyperthermie magnétique et la photothermie

Ali Abou-Hassan (PHENIX, Paris)

En raison de leurs propriétés physico-chimiques uniques, les nanoparticules (NPs) d'oxyde de fer multicœurs, également appelées nanofleurs (NFs), sont utilisées comme matériaux fonctionnels dans de nombreuses applications, notamment pour le diagnostic et la thérapie dans le domaine biomédical.¹ Les NFs sont des agents de contraste efficaces pour l'imagerie par résonance magnétique (IRM) et des nano-chauffeurs performants dans l'hyperthermie magnétique (MHT), avec des valeurs de pertes spécifiques (SLP) parmi les plus élevées rapportées pour les matériaux magnétiques.² Plus récemment, les NF magnétiques se sont avérés être des matériaux prometteurs pour la thérapie photothermique (PTT) grâce à leur absorption dans la première (environ 808 nm pour la maghémite) et la deuxième (environ 1064 nm pour la magnétite) fenêtre biologique infrarouge.³ Cependant, la façon dont les caractéristiques de la structure fine des NF à l'échelle nanométrique régissent leurs propriétés et leur fonction collective dans la MHT et la PT doit encore être élucidée. Dans le présent travail,⁴ nous avons étudié dans une approche multi-échelle le rôle de nombreux paramètres de la synthèse des polyols sur la taille, la forme, la composition chimique, le nombre de noyaux et la cristallinité des NFs finaux. Ces caractéristiques nanométriques sont ensuite corrélées aux propriétés magnétiques, optiques et électroniques des NFs ainsi qu'à leurs propriétés thermiques macroscopiques collectives en MHT et PT afin de trouver des relations entre leur structure, leurs propriétés et leur fonction. Nous mettons en évidence le rôle critique du fer(III) et des rampes de chauffage dans l'élaboration de NFs bien définis avec un nombre élevé de noyaux. Alors que l'efficacité de la MHT s'avère être proportionnelle au nombre moyen de noyaux magnétiques dans les assemblages, les réponses optiques des NFs et leurs propriétés photothermiques collectives dépendent directement du volume moyen des NFs (comme le soutiennent les simulations numériques des sections transversales optiques) et fortement du désordre structurel dans les NFs, plutôt que de la stœchiométrie. La concentration de défauts dans les nanostructures, évaluée par des mesures de photoluminescence résolue dans le temps et d'énergie d'Urbach (EU), met en évidence un changement dans le comportement optique pour une valeur limite de $EU = 0,4$ eV où une transition discontinue d'une efficacité de PT élevée à faible est également observée.

Références :

(1) Curcio, A.; Silva, A. K. A.; Cabana, S.; Espinosa, A.; Baptiste, B.; Menguy, N.; Wilhelm, C.; Abou-Hassan, A. Iron Oxide Nanoflowers @ CuS Hybrids for Cancer Tri-Therapy: Interplay of Photothermal Therapy, Magnetic Hyperthermia and Photodynamic Therapy. *Theranostics* 2019, 9 (5), 1288–1302. <https://doi.org/10.7150/thno.30238>. (2) Hugounenq, P.; Levy, M.; Alloyeau, D.; Lartigue, L.; Dubois, E.; Cabuil, V.; Ricolleau, C.; Roux, S.; Wilhelm, C.; Gazeau, F.; Bazzi, R. Iron Oxide Monocrystalline Nanoflowers for Highly Efficient Magnetic Hyperthermia. *J. Phys. Chem. C* 2012, 116 (29), 15702–15712. <https://doi.org/10.1021/jp3025478>. (3) Cabana, S.; Curcio, A.; Michel, A.; Wilhelm, C.; Abou-Hassan, A. Iron Oxide Mediated Photothermal Therapy in the Second Biological Window: A Comparative Study between Magnetite/Maghemite Nanospheres and Nanoflowers. *Nanomaterials* 2020, 10 (8), 1548. <https://doi.org/10.3390/nano10081548>. (4) Bertuit, E.; Benassai, E.; Méridet, G.; Greneche, J.-M.; Baptiste, B.; Neveu, S.; Wilhelm, C.; Abou-Hassan, A. Structure–Property–Function Relationships of Iron Oxide Multicore Nanoflowers in Magnetic Hyperthermia and Photothermia. *ACS Nano* 2022, 16 (1), 271–284. <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c06212>.

Vendredi 16 décembre 11h50-12h10

Synthèses durables de nanoparticules métalliques

Catherine Gomez (GBCM, Paris)

La synthèse de nanoparticules est de plus en plus développée, mais elle est souvent considérée comme coûteuse, générant des déchets et nécessitant des réactifs toxiques. Cette situation est particulièrement problématique lorsqu'il s'agit de passer à l'échelle supérieure. Dans ce contexte, l'utilisation d'approches plus respectueuses de l'environnement est un défi majeur. Nos derniers résultats seront présentés sur le développement de synthèses plus vertes de nanoparticules métalliques conformes aux principes de la nanochimie verte définis à partir des douze principes d'Anastas et Warner. Les conditions ont été optimisées en flux continu pour augmenter la productivité et permettre une transposition à plus grande échelle. La méthodologie employée démontre la production de nanoparticules de bismuth (0) métallique, qui présente de nombreuses caractéristiques importantes telles qu'un faible coût, une bonne biocompatibilité et une haute absorption des rayons X. Ces propriétés peuvent être utiles dans diverses applications telles que la photochimie, la catalyse et la médecine, notamment dans le développement de nouveaux agents théranostiques. Malgré ces intérêts, peu de synthèses vertes de nanoparticules de bismuth (0) ont été décrites à ce jour. Notre étude réduit considérablement la quantité d'agents d'enrobage et n'utilise que des réactifs éco-compatibles pour l'environnement et bénins pour la santé afin de minimiser les risques chimiques. Elle compare l'efficacité de deux méthodes d'activation : l'activation par micro-ondes ou l'activation sonochimique, tant en termes de reproductibilité que de productivité. Notre approche s'est basée sur la mise au point et l'utilisation d'un dispositif de flux continu pour obtenir des nanoparticules pures, stables et monodisperses.

Vendredi 16 décembre 12h10-12h30

Détection de composés organiques volatils à l'aide d'un capteur SERS nanostructuré

Simon Delacroix (LPMC, Palaiseau)

La détection de composés organiques volatils (COVs) est cruciale dans de nombreux domaines comme l'écologie, la santé et la sécurité. Le développement de capteurs rapides, peu coûteux, sélectifs et suffisamment sensibles pour détecter de faibles quantités de molécules gazeuses diluées dans l'air est donc une nécessité. La spectroscopie Raman est une méthode d'analyse prometteuse mais souffre malheureusement d'un manque de sensibilité. Afin de pallier ce problème, deux approches sont envisagées. En premier lieu, la spectroscopie Raman exaltée de surface (SERS) est un moyen d'augmenter le signal émis par une molécule lorsque celle-ci se trouve au voisinage d'une surface plasmonique. L'augmentation locale de la concentration en COVs dans le capteur en les piégeant dans un matériau poreux comme les Metal Organic Frameworks (MOFs) est aussi une solution pour repousser la limite de détection. Ces deux approches sont compatibles et la synthèse de matériaux composites Au@MOFs permettrait de développer des capteurs de COVs extrêmement efficaces. Dans un premier temps la synthèse de nanoparticules d'or de différentes tailles et morphologies ainsi que la synthèse de différentes nanoparticules de MOFs sera présentée. Une attention toute particulière sera ensuite portée à la synthèse de composites de type cœur coquilles. Tous ces composés seront enfin mis en forme comme substrat SERS et les performances des différents capteurs seront évalués pour la détection de COVs.

Vendredi 16 décembre 12h30-12h50

New synthesis of Cobalt Nanoparticles : From Spheres to Rods

Marc Petit (IPCM, Paris)

Dr Marc PETIT(1) and Pr Christophe PETIT(2)

1 - Sorbonne Université, CNRS, IPCM, UMR 8232, 75005 Paris, France ; 2 - Sorbonne Université, CNRS, MONARIS, UMR 8233, 75005 Paris, France

In the last decades, nanoparticles have been of great interest to the scientific community because of their potential application in a myriad of fields such as optics, medicine or catalysis. Even if there are many syntheses, the understanding of the formation mechanisms of these nano-objects remains a real challenge. In this presentation, we will show that starting from a simple and original one-pot synthesis of cobalt nanocrystals based on a disproportionation mechanism(1,2) we are able to shed light on the mechanism of transition between the hcp-cobalt nanospheres (NPs) to the hcp-cobalt nanorods (NRs).(3)

We will also show that the understanding of the mechanism for the formation of nanospheres allowed us to develop a more efficient synthesis working in less than 5 minutes and at room temperature.(4) Moreover, our straightforward synthesis can be extended to other metals and also alloys with a perfect control of the metal ratio.(5)

Références :

- 1) L. Meziane, C. Salzemann, C. Aubert, H. Gérard, C. Petit and M. Petit, *Nanoscale*, **2016**, *8*, 18640–18645.
- 2) A. Vivien, M. Guillaumont, L. Meziane, C. Salzemann, C. Aubert, S. Halbert, H. Gérard, M. Petit and C. Petit, *Chem. Mater.*, **2019**, *31*, 960–968.
- 3) A. Moisset, A. Sodreau, A. Vivien, C. Salzemann, P. Andreatza, S. Giorgio, M. Petit and C. Petit, *Nanoscale*, **2021**, *13*, 11289–11297.
- 4) A. Sodreau, A. Vivien, A. Moisset, C. Salzemann, C. Petit and M. Petit *Inorg. Chem.* **2020**, 13972-13978.
- 5) unpublished results

Posters

Modélisation des phénomènes auto-catalytiques durant la synthèse de nanoparticules de cuivre métallique

Marina Descoubes (LCT, Paris)

Ce travail est basé sur les résultats expérimentaux de E.Vrancken qui a réussi avec son équipe à synthétiser des nanoparticules de cuivre sphériques dans des conditions proches de l'ambiante. Le mécanisme réactionnel utilisé a été proposé 50 ans plus tôt par J.Kochi. Il consiste en la décomposition thermique d'éthyl cuivre ($\text{Cu(I)-CH}_2\text{CH}_3$) suivant deux étapes successives. Premièrement, la molécule subit une réaction de β élimination d'un hydrogène afin de créer un complexe de cuivre hydruure (Cu(I)H) qui subit ensuite une réaction d'élimination réductrice formant un agrégat de cuivre métallique. Le but de cette étude était de comprendre le rôle des ligands phosphine (PH_3) et du cuivre métallique (Cu(0)) sur la stabilité et la réactivité des espèces chimiques impliquées dans le mécanisme. Dans le cas des ligands phosphine, nous avons conclu qu'ils limitent la réversibilité du mécanisme de formation d'agrégat de cuivre métallique et que leur absence entraîne une réaction compétitive de déshydrogénation créant des agrégats recouverts de phosphine à leur surface. Le cuivre métallique lui a un rôle de catalyseur rendant le mécanisme de décomposition thermodynamiquement et cinétiquement favorable en stabilisant le complexe hydruure intermédiaire, les produits finaux et en abaissant la barrière énergétique de la réaction de réduction de manière significative. Il permet de rendre possible la réaction de déshydrogénation qui est sans lui fortement endothermique.

Post-synthesis bias-induced photoluminescence modulation of CdSe 2D nanoplatelets

Huichen Zhang (Institut des Nanosciences de Paris, Paris)

Nanocrystals are an appealing platform for the design of optoelectronic devices. Traditionally the control of the optical feature is obtained by tuning the size and composition of the particle, and thus it appears of utmost interest to gain post-synthesis tunability. In a confined nanostructure, the bias application leads to the quantum-confinement Stark effect, and this effect is now commonly used to design modulators where the electric field induces a redshift of the spectrum as well as a dramatic drop of the signal amplitude. However, in nanocrystals, the induced redshift tends to be low compared to the intrinsic linewidth of the optical transition. Therefore, the CdSe nanoplatelets of 4 monolayers are chosen for their narrow linewidth. Here we demonstrate that the light emission of 2D nanoplatelets of CdSe can be tuned over two orders of magnitude by applying reverse bias as low as 3 V in a diode stack. Apart from being a light modulator under reverse bias, this diode stack is compatible with multiple operations: it acts as a LED under forward bias and behaves as a photodetector under 0V.

Compréhension et contrôle des mécanismes de croissance des nanoparticules d'oxyde de fer

Sakina Meftah (MONARIS, Paris)

Afin d'étudier l'effet des caractéristiques structurales et chimiques des nanoparticules d'oxyde de fer sur les propriétés mécaniques et thermiques des polymères nanorenforcés. Nous cherchons tout d'abord à synthétiser ces nanoparticules de caractéristiques différentes [3 tailles inférieures à 10 nm, 3 chimies de surface (8,C12,C18) et 3 morphologies (sphère, cube, triangle)]. Afin d'atteindre cet objectif nous souhaitons comprendre le mécanisme de croissance de nos nanoparticules synthétisées via une décomposition organométallique. L'étude est à la fois théorique et expérimentale. Des premiers résultats sur l'effet des impuretés du précurseur, des traces d'eau, du temps de la réaction et de la nature des solvants sur la taille et la croissance des nanoparticules ont été obtenus.

Structural characterization of nanoparticles and their time-resolved growth by Small Angle Scattering

Sylvain Prévost (Institut Laue-Langevin, Grenoble)

Nanostructured materials, and especially nanoparticles dispersions, whether inorganic, organic, or hybrid, are best characterized by Small Angle Scattering (SAS) due to the large ensemble that is probed, avoiding artifacts from observing only a small (and often processed) population. SAS can further be used to study these dispersions over time, e.g. to watch their formation - from ms to long times - and infer the mechanism(s) involved, an issue often rather complex. Another use of SAS is the study of nanostructures under stimuli (mechanical, electric, magnetic...), when a change of morphology, organisation and/or orientation is expected. The European Photon & Neutron Science campus (EPN) in Grenoble offers two state-of-the-art facilities for these analyses: ESRF - The European Synchrotron, and the Institut Laue-Langevin (ILL) - The European Neutron Source. The high flux available on SAS machines at both institutes allow kinetic studies. A number of sample-environments are available or assistance can be offered to design tailored environments for specific experiments. For Neutron, SANS can be accessed via EASY proposals to test systems or to perform simple static characterizations quickly. ILL is home to 3 SANS instruments: D11, D22 and D33, and will host a fourth one, SAM, a CRG from the Laboratoire Léon Brillouin starting operation in 2024. The two techniques of SANS and SAXS are ideally coupled especially in the case of hybrid systems, using the sensitivity of X-rays to electron-rich materials and the sensitivity of neutrons to hydrogen-rich compounds and to magnetic domains. While SANS and SAXS can be performed on the same samples at different times at ILL and ESRF, when simultaneity of acquisition is important D22 now offers a combined SANS/SAXS setup thanks to a BMBF-funded home-built SAXS created by the team of Tobias Unruh (Erlangen), with X-rays perpendicular to the neutron beam. This unique combination is perfect to follow kinetics of complex organic & inorganic nanostructures.

Developing a new catalyst for the selective growth of carbon nanotubes

Clément Semion (ONERA/LEM, Chatillon)

Despite the intense research for nearly 30 years, both experimentally and theoretically, the control of the atomic structure during the synthesis of carbon nanotubes (CNTs) remains a major challenge. This is indeed a prerequisite to control electronic properties. A current line of research concerns the influence of the carbon solubility in catalytic nanoparticles [1]. The objective of this work is to synthesize new catalytic nanoparticles for the growth of carbon nanotubes by CVD (Chemical Vapor Deposition) and to tailor their carbon solubility. We are interested in the $\text{Co}_x\text{Ru}_{1-x}$ system because Co is an effective catalyst, due to its ability to solubilize carbon, while ruthenium has the role of modulating the catalytic activity by tuning the solubility of carbon within particles. These nanoalloys are obtained by colloidal synthesis at high temperature (300°C) that we have recently developed [2], and that allows the control of the size and chemical composition in the solid solution phase that is with no phase segregation (core-shell structure, Janus structure). Cobalt ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$) and ruthenium ($\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$) carbonyls are used as metallic precursors since the oxidation degree of metal atoms is already 0. The chemical composition and the structure of the nanoalloy are demonstrated by crosslinking HAADF-STEM and HRTEM imaging modes, electron and X-ray diffraction techniques as well as EDX spectroscopy and mappings.

Stratégie haute température pour la synthèse de nanoparticules colloïdales de vanadate de terres rares aux propriétés luminescentes optimisées

Rafael Vieira Perrella (LPMC, Palaiseau)

La synthèse colloïdale de nanoparticules luminescentes de vanadate de terres rares (REVO₄) est généralement réalisée dans des conditions de température plus douces que celles traditionnellement utilisées pour la préparation du matériau massif. Ceci conduit à des particules présentant une mauvaise cristallinité et des défauts de surface, préjudiciables à la luminescence.[1] Nous rapportons ici un procédé permettant le recuit thermique des nanoparticules REVO₄ à haute température sans agrégation ni croissance. Le principe repose sur le traitement thermique de particules nues préalablement dispersés dans une matrice de silice. Après recuit à 1000 °C, la dissolution de la matrice permet la récupération de particules recuites de même taille et morphologie que les particules nues, mais avec une cristallinité plus élevée. Des particules monodisperses de Y_{0.95}Eu_{0.05}VO₄ préparées par conversion colloïdale d'hydroxycarbonates de terres rares (RECO₃OH.xH₂O)[2] ont été stabilisées avec une solution de poly(acide acrylique) et mélangées avec du silicate de tétraméthylammonium et de l'acide acétique pour former un gel. Après séchage et recuit, les particules ont été récupérées en dissolvant la matrice de silice par un traitement aux micro-ondes à 80°C avec une solution de KOH. Les images TEM ont montré que les particules recuites gardaient la même morphologie ellipsoïdale et presque la même taille que les particules nues (de 64 ± 10 nm et 141 ± 12 nm à 67 ± 10 nm et 147 ± 12 nm), mais présentaient une microstructure surprenante avec la présence de plusieurs cavités de tailles variables (10 – 50 nm), résultant de la coalescence des pores. L'amélioration de la cristallinité a permis une forte augmentation de l'intensité des émissions de l'ion Eu³⁺ entre 580 et 720 nm (provenant des transitions 5D₀ → 7F₁₋₄) et une grande augmentation du rendement quantique d'émission de 8% (pour les particules nues) à 44% (pour celles recuites). Le rendement de récupération est supérieur à 80%, conduisant à des dispersions colloïdales aqueuses concentrées contenant des particules isolées. Ce procédé ouvre des perspectives intéressantes pour élaborer une grande variété de particules d'oxydes multicomposants, difficiles à obtenir à l'échelle nanométrique, ou améliorer les propriétés optiques des particules nues.

Références :

- [1] G. Mialon, S. Turkcan, A. Alexandrou, T. Gacoin, J.-P. Boilot, New Insights into Size Effects in Luminescent Oxide Nanocrystals, *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 18699.
- [2] G. Guida, S. Huband, M. Walker, R. I. Walton, P. C. de Sousa Filho, Tuning morphology, surface, and nanocrystallinity of rare earth vanadates by one-pot colloidal conversion of hydroxycarbonates, *Nanoscale*, 2021, 13, 4931.

Découverte d'une structure mono-paroi transitoire lors de la synthèse hydrothermale de nanotubes d'aluminogermanate à double parois

Erwan Paineau (LPS, Orsay)

Erwan Paineau¹, Franck Bourdelle², Stéphan Rouzière¹, Pascale Launois¹

1- Université Paris-Saclay, CNRS, Laboratoire de Physique des Solides, 91405, Orsay ; 2- Univ. Lille, IMT Lille Douai, Univ. Artois, JUNIA, ULR 4515 - LGCgE, Laboratoire de Génie Civil et géo-Environnement, 59000 Lille

Les nanotubes inorganiques occupent une place de choix dans les nanosciences. Une problématique récurrente est d'élucider leur mécanisme de croissance, une condition essentielle pour la production en grande quantité de nanotubes sans défaut avec des dimensions contrôlées. Certains défis tels que le contrôle fin de la morphologie sont résolus dans le cas des nanotubes d'imogolite (NTI). La formation de NTI mono-paroi (SW) est un processus cinétique impliquant la condensation de monomères en nanostructures intermédiaires, suivie de leur auto-assemblage pour former le nanotube final. [1] À l'inverse, le mécanisme sous-jacent dans la croissance des analogues à double parois (DW) n'est pas évident et met en jeu un équilibre énergétique entre la courbure et la cohésion des deux parois. Nous avons suivi in situ la croissance de nanotubes d'imogolite double parois à base de germanium (Ge-DWNTI) en condition hydrothermale grâce à un nouveau dispositif expérimental permettant la mesure continue du pH et de la pression ainsi que l'échantillonnage régulier en gaz et solution. [2] Les analyses chimiques confirment la conversion des précurseurs avec la libération de CO₂, d'éthanol et de dioxane. L'échantillonnage au cours de la synthèse révèle des phases intermédiaires inattendues. En particulier, les observations par cryo-microscopie montrent la formation de nanotubes SW après quelques heures de traitement thermique. Ces nanotubes se transforment progressivement en DW. Ces résultats sont corroborés par les mesures de spectroscopie infrarouge et de diffusion de rayons X, qui confirment une transformation progressive de la morphologie au cours de la réaction. Cette transformation se produit à diamètre moyen constant, un paramètre qui n'avait jamais été pris en compte auparavant. Ce mécanisme de croissance des Ge-DWINTs impliquant de façon transitoire une structure SW est unique dans la croissance de nanotubes inorganiques et offre de nouvelles perspectives pour l'élaboration de nouvelles nanostructures.

Références :

[1] G I, Yucelen et al., J. Am. Chem. Soc., 133, 14, (2013), 5397-5412.

[2] E, Paineau et al., manuscrit soumis

Self-Assembly of Anisotropic Plasmonic Nanoparticles in Confinement

Wajdi Chaâbani et al. (LPS, Université Paris Saclay)

Three-dimensional (3D) supercrystals (SCs) of plasmonic nanoparticles are a novel class of materials with exciting applications in technologies such as light harvesting or metamaterials. However, their realization relies on extraordinarily regular colloidal building blocks and accurate self-assembly methods. We present here the 3D assemblies in confinement anisotropic gold nanoparticles (e.g. bipyramids) in different mold shapes prepared by soft-lithography [1]. Then, the SCs are characterized by small-angle X-ray scattering (SAXS), scanning electron microscopy (SEM), and optical microscopy.

We demonstrate here that the polygonal mold edge directs the orientation and number domains in the SCs. In addition, by combined SAXS and SEM analysis, we have concluded that the number of domains (n) is correlated with the mold edge number (k). We conclude that $n=k/2$ when k is pair and $n=2k$ when k is odd. For instance, in Figure 1, we show a triangular SCs shape ($k=3$) presenting three domains and six Bragg spots ($n=6$).

Références :

[1] C. Hamon et al. ACS Nano 8 (2014) 10694-10703

Simulations des monocouches auto-assemblées sur l'Argent utilisant des champs de forces réactifs

Adam LAHOUARI (LCT, Paris)

PIQUEMAL Jean-Philip; RICHARDI Johannes ; LAHOUARI Adam,
Laboratoire de Chimie Théorique (LCT), Sorbonne université, CNRS, 4 Pl. Jussieu 75005, Paris, France.

Les nanoparticules d'argent sont beaucoup utilisées dans les industries, avec une production de plus de 500 tonnes par an. Ils présentent de nombreuses propriétés, ce qui les rend utiles dans des domaines tels que la médecine, le textile et l'électronique.¹ Mais leurs traitements en fin de vie créent un fort impact écologique. C'est pour cela que beaucoup de recherches durant ces années ont été apportées pour permettre un contrôle et une meilleure réutilisation de ces systèmes. Les monocouches auto-assemblées (MAS) de thiolates sur les surfaces métalliques font l'objet de beaucoup d'études car cela permet d'avoir un contrôle et une modification de certaines propriétés. Les assemblages des thiolates sur une surface d'or ont déjà été bien caractérisés montrant un phénomène de reconstruction important.^{2,3} Les assemblages sur l'or ne sont pas retrouvés dans le cas de l'argent, qui a pourtant les mêmes propriétés structurales.⁴ Ainsi, la superstructure trouvée dans le cas de l'argent est $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19.1^\circ$. Le but de l'étude théorique ici est de comprendre les différences entre l'or et l'argent et savoir si la structure métallique restructurée dans le cas de l'argent pourrait être envisagée. Les simulations ont été réalisées en utilisant de nouveaux champs de forces du type ReaxFF.⁵ Ces champs de forces réactif permettent la modélisation des cassures de liaison et donc de la restructuration du métal.

Références :

- [1] Md A. Islam, M. V. Jacob and E. Antunes, J. Environmental Management (2021) 0301-4797.
- [2] H. Häkkinen, Nature Chem. (2012) 4,443-445.
- [3] J. Richardi and M. Fadigas, J. Chem. Theory Comput. (2022) 18, 4, 2521–2529.
- [4] D. P. Woodruff, J. Phys. Chem. Chem. Phys. (2008) 10, 7211–7221.
- [5] C. Dulong, B. Madebene, S. Monti and J. Richardi, J. Chem. Theory Comput. (2020) 16, 7089–7099.

Symmetry control of Au@Ag nanorods

Claire Goldmann

Claire Goldman*, Doru Constantin★, Marta De Frutos*, Cyrille Hamon* & Eric Hill☼

*Laboratoire de Physique des Solides, UMR8502, Orsay, France

★Institut Charles Sadron, Strasbourg, France

☼Department of Chemistry, University of Hamburg, Germany

Metallic core-shell nanoparticles are well-known for their easily tunable optical properties and their synthesis have been studied by a large number of scientists. It is known that the crystallinity of the core plays an important role on the morphology of the shell. For example, silver on a monocrystalline gold nanorod will grow in width, giving nanocubes, whereas in similar conditions silver on a penta-twinned gold bipyramid will grow in length, giving nanorods.

Here, we show that using DMSO as a co-solvent has several effects on the growth of silver on gold bipyramids. At high concentration (20%), the DMSO favors the stability of certain crystalline planes, allowing the silver to grow in width instead of in length. At small concentration (5-9%), an unexpected effect is noticed: the gold bipyramid is located at the tip of the nanorod.

We investigate this effect and try to understand this phenomenon thanks to molecular dynamics, STEM-HAADF and EELS. Other molecules containing sulfur atoms are also studied.

Références :

Chem. Mater. 2021, 33, 2948–2956

J. Phys. Chem. C 2022, 126, 28, 11667–11673

In situ growth mechanism of triangular CeF₃ nanoplatelets by SAXS and WAXS

Chiara Moretti

Chiara Moretti, Benjamin Aymoz, Laurent Lermusiaux, Benjamin Abécassis
Laboratoire de Chimie, ENS de Lyon, 46 allée d'Italie, 69364 Lyon, France

2D ultrathin colloidal nanoplatelets (NPLs) exhibit unique physical properties due to their atomically-defined thickness. Different growth mechanisms have been proposed to explain their controlled thickness [1, 2], but they are still debated for specific systems and no ubiquitous mechanism has been reported so far due to a lack of methods to probe their structure in situ at relevant time and length scales. Here, we focus on the synthesis and self-assembly of triangular CeF₃ NPLs [3]. Their growth mechanism was investigated using time-resolved in situ SAXS and WAXS. We have identified an unreported growth mechanism based on a nucleation-induced lamellar self-assembly process in which the formation of particle small nuclei is followed by their stacking into well-organised lamellar structures, which trigger their 2D growth in this "soft" template. A similar formation mechanism has also been observed in other systems, such as In₂S₃ and CdSe NPLs.

We also studied the CeF₃ NPL self-assembly in solution and at the liquid-air interface. The choice of the dispersing solvent tunes the ligand interactions and the final structures of the assemblies. In toluene, the NPLs spontaneously stack face-to-face into columns of tens of micrometers. In contrast, the NPLs are well dispersed in cyclohexane. This behaviour in solution impacts their assembly after solvent evaporation at the liquid-air interface. In the case of the toluene, the long columns with face to face stacking persist after the solvent evaporation while spreading a dispersion of NPL in cyclohexane yields extended superlattices in which the NPL are stacked edge to edge with an hexagonal order that spans several micrometers. These results improve our knowledge on NPL growth mechanism and self-assembly and could be used as guideline to synthesize new nanomaterials with controlled shapes.

Références :

- [1] N. Castro et al., Nano letters, 2019, 19, 6466–6474.
- [2] J. C. van der Bok et al., J. Am. Chem. Soc., 2022, 144, 8096–8105.
- [3] Y. W. Zhang et al., J. Am. Chem. Soc., 2005, 127(10), 3260-3261.

Polymorphous packing of pentagonal nanoprisms

Jules MARCONE

Jules Marcone, Claire Goldmann, Wajdi Chaâbani, Marianne Impéror-Clerc, Doru Constantin, and
Cyrille Hamon

Laboratoire de Physique des Solides, UMR 8502, Orsay, France

Packing solid shapes into regular lattices can yield very complex assemblies, not all of which achieve the highest packing fraction. In two dimensions, the regular pentagon is paradigmatic, being the simplest shape that does not pave the plane completely. In this work, we demonstrate the packing of plasmonic nanoprisms with pentagonal cross section^{1,2}, which form extended supercrystals. We do encounter the long-predicted ice-ray and Dürer packings^{3,4} (with packing fractions of 0.921 and 0.854, respectively), but also a variety of novel polymorphs that can be obtained from these two configurations by a continuous sliding transformation and exhibit an intermediate packing fraction. Beyond the fundamental interest of this result, fine control over the density and symmetry of such plasmonic assemblies opens the perspective of tuning their optical properties, with potential applications in metamaterial fabrication, catalysis or molecular detection.

Références :

- (1) Yang, Y.; Wang, W.; Li, X.; Chen, W.; Fan, N.; Zou, C.; Chen, X.; Xu, X.; Zhang, L.; Huang, S. Controlled Growth of Ag/Au Bimetallic Nanorods through Kinetics Control. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (1), 34–41. <https://doi.org/10.1021/cm302928z>.
- (2) Sánchez-Iglesias, A.; Winckelmans, N.; Altantzis, T.; Bals, S.; Grzelczak, M.; Liz-Marzán, L. M. High-Yield Seeded Growth of Monodisperse Pentatwinned Gold Nanoparticles through Thermally Induced Seed Twinning. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (1), 107–110. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b12143>.
- (3) Schilling, T.; Pronk, S.; Mulder, B.; Frenkel, D. Monte Carlo Study of Hard Pentagons. *Phys. Rev. E* **2005**, *71* (3), 036138. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.71.036138>.
- (4) Hales, T.; Kusner, W. Packings of Regular Pentagons in the Plane. arXiv September 13, 2016. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1602.07220>.