



**HAL**  
open science

## Nanoparticules sphériques de conducteurs moléculaires en solution colloïdale. Un défi enfin relevé.

Dominique de Caro, C. Faulmann, Lydie Valade

### ► To cite this version:

Dominique de Caro, C. Faulmann, Lydie Valade. Nanoparticules sphériques de conducteurs moléculaires en solution colloïdale. Un défi enfin relevé.. *L'Actualité Chimique*, 2018, 433, pp.11-16. hal-01924567

**HAL Id: hal-01924567**

**<https://hal.science/hal-01924567v1>**

Submitted on 13 Mar 2019

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

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

## **Nanoparticules sphériques de conducteurs moléculaires en solution colloïdale : un défi enfin relevé**

**Dominique de Caro,<sup>a</sup> Christophe Faulmann,<sup>b</sup> Lydie Valade<sup>b</sup>**

<sup>a</sup>Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, Université de Toulouse, CNRS, Université Paul Sabatier, Toulouse, France

<sup>b</sup>Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, Université de Toulouse, CNRS, Toulouse, France

Position professionnelle des auteurs : Dominique de Caro (Professeur), Christophe Faulmann (Directeur de recherche au CNRS), Lydie Valade (Directrice de recherche au CNRS)

### **Résumé**

Les conducteurs moléculaires dérivés du tétrathiafulvalène (TTF) sont connus depuis les années 1970. Actuellement, ils suscitent toujours un grand intérêt du fait de leurs propriétés physiques originales et de leurs applications dans le domaine des dispositifs électroniques ou bien dans celui des biocapteurs. Leur morphologie est presque exclusivement celle d'aiguilles ou de plaquettes allongées. Par ailleurs, ils sont réputés pour leur très grande insolubilité dans les solvants organiques courants. Dans cet article, nous montrons qu'il a été possible de préparer des nanoparticules des conducteurs organiques TTF·TCNQ et (BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> dont la morphologie est grossièrement sphérique. Par ailleurs, du fait de leur élaboration sous forme de fines particules submicroniques, les conducteurs moléculaires forment une suspension colloïdale stable lorsqu'ils sont dispersés dans un solvant convenablement choisi.

**Mots-clés** : conducteurs moléculaires, nanoparticules, solution colloïdales, supraconductivité, thermoélectricité, protection électromagnétique

## **Abstract**

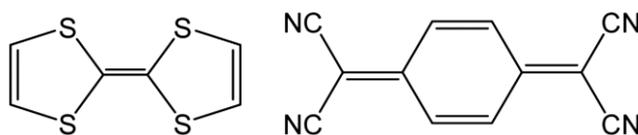
Tetrathiafulvalene-based conductors have been known since the 1970s. They are currently attracting interest due to their novel physical properties and their applications in the fields of electronic devices or biosensors. They usually grow as needles or elongated platelets. Moreover, they are known to be very weakly soluble in common organic solvents. In this paper, we show that we have been able to prepare nanoparticles of TTF·TCNQ and (BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> whose morphology is roughly spherical. Moreover, due to this reduction in size, TTF·TCNQ and (BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> nano-objects form a stable colloidal suspension when they are dispersed in a suitably chosen solvent.

**Keywords:** molecule-based conductors, nanoparticles, colloidal solutions, superconductivity, thermoelectricity, electromagnetic shielding

## **Enfin sphériques et en solution**

Durant de nombreuses années, la matière organique a été considérée comme ne présentant aucun intérêt dans le domaine des conducteurs électriques. Aussi, la découverte en 1973 du premier métal organique tétrathiafulvalène-tétracyanoquinodiméthane (TTF·TCNQ, figure 1) eut un important retentissement et ouvrit de nouvelles perspectives.<sup>(1)</sup> Actuellement, on peut classer les matériaux organiques conducteurs en quatre catégories principales : les polymères conducteurs (généralement obtenus par dopage de polymères neutres), les dérivés du fullerène associés à des métaux alcalins, les complexes à transfert de charge et les sels d'ions radicaux. Ces deux dernières catégories sont des matériaux cristallins qui contiennent généralement un dérivé du tétrathiafulvalène (le TTF lui-même ou l'un de ses analogues). Les complexes à transfert de charge sont obtenus par échange électronique entre un donneur d'électrons et un accepteur d'électrons.<sup>(2)</sup> C'est le cas du métal moléculaire TTF·TCNQ dans lequel le TTF joue

le rôle de donneur électronique et le TCNQ, le rôle d'accepteur électronique. Les sels d'ions radicaux résultent de l'association d'un donneur d'électrons partiellement oxydé et d'un contre-ion, le plus souvent un anion inorganique ou dérivé d'un complexe de coordination qui assure la neutralité électrique du sel.<sup>(2)</sup> L'Actualité Chimique a déjà consacré plusieurs articles à ces composés.<sup>(3-6)</sup>



*Figure 1 - Structures moléculaires du tétrathiafulvalène (TTF) et du tétracyanoquinodiméthane (TCNQ).*

A l'état cristallin, les conducteurs organiques présentent des empilements colonnaires de molécules de donneurs et/ou d'accepteurs. A température ambiante (lorsque les fluctuations thermiques éliminent les couplages inter-colonnes), la valeur de la conductivité électrique est largement dominée par celle le long des empilements moléculaires, d'où le qualificatif d'unidimensionnels pour les conducteurs organiques. Ceci explique que ces composés cristallisent préférentiellement sous la forme de plaquettes allongées, d'aiguilles, de filaments, voire de nanofils.<sup>(7)</sup> Par ailleurs, ils sont extrêmement peu solubles dans les solvants organiques courants, ce qui rend relativement difficile leur dispersion dans des matrices. Dans cet article, nous montrons que nous avons été en mesure de relever deux défis. Premièrement, grâce à un contrôle de la croissance par l'intermédiaire de molécules amphiphiles, des objets sphériques et de dimension nanométrique ont pu être obtenus. Deuxièmement, en raison de cette réduction de taille, il est maintenant possible de préparer des solutions colloïdales stables et ainsi de contourner les problèmes récurrents d'insolubilité. Après avoir fait sauter ces deux verrous, des perspectives d'applications nouvelles s'offrent à ces matériaux : réalisation d'encre conductrices, préparation de couches minces, dispersion aisée dans des matrices

minérales ou polymères pour la réalisation de matériaux composites, relargage de principes actifs médicamenteux ou cosmétiques...

### **Nanoparticules du supraconducteur moléculaire (BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>**

A très basse température, les propriétés électriques et magnétiques de certains matériaux (mercure, plomb, YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>...) sont radicalement bouleversées. Ils deviennent supraconducteurs en dessous d'une certaine température dite critique (T<sub>c</sub>). En dessous de cette température, ils n'opposent plus aucune résistance au passage du courant. Par ailleurs, lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique sous T<sub>c</sub>, le flux magnétique est expulsé de l'échantillon (effet Meissner). Certains complexes à transfert de charge et sels d'ions radicaux présentent également une transition vers un état supraconducteur.<sup>(2)</sup>

Le composé (BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> est un sel d'ion radical, existant sous différentes phases ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\kappa$  ou  $\theta$ ), contenant un analogue du TTF, le BEDT-TTF (bis(éthylènedithio)tétrathiafulvalène, figure 2) associé à l'anion inorganique I<sub>3</sub><sup>-</sup>. Il est principalement obtenu, soit par oxydation de BEDT-TTF par le diiode I<sub>2</sub> en solution dans le tétrahydrofurane à reflux, soit par électrocristallisation de BEDT-TTF en présence de [(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>N]I<sub>3</sub> dans le tétrahydrofurane. Il se présente sous la forme de petites aiguilles de 1 à 5 mm de longueur. Dans ce composé, une seule des deux molécules de BEDT-TTF a été oxydée en BEDT-TTF<sup>+</sup>. Ainsi, en faisant apparaître les charges portées par les différentes entités, ce dernier peut s'écrire [(BEDT-TTF<sup>+</sup>)(BEDT-TTF<sup>0</sup>)]I<sub>3</sub><sup>-</sup>. Ces deux états de charges (+1) et (0) ont pu être mis en évidence par des études Raman. A l'état solide, les molécules de BEDT-TTF s'empilent de manière régulière tandis que les anions I<sub>3</sub><sup>-</sup>, qui assurent simplement la neutralité électrique du système, se placent entre les couches de donneurs (figure 3). La théorie des bandes constitue un modèle quantique développé en physique du solide afin de déterminer les énergies possibles des électrons dans un solide. Elle permet notamment de comprendre la notion de conductivité.

Ainsi, afin d'expliquer la conductivité du dérivé  $(BEDT-TTF)_2I_3$ , il est nécessaire de montrer qu'il possède une bande incomplètement remplie. La molécule de BEDT-TTF neutre possède 2 électrons sur son orbitale moléculaire HOMO (highest occupied molecular orbital). Son oxydation entraînera la perte d'un des deux électrons du niveau énergétique HOMO. Pour deux molécules de BEDT-TTF, il ne restera donc plus que 3 électrons sur les 4 initiaux. Par conséquent, après empilement d'un « grand nombre » de molécules de BEDT-TTF, la bande HOMO (ou bande de valence BV) de  $(BEDT-TTF)_2I_3$  sera remplie aux trois-quarts. Ce composé appartient donc à la famille des « 3/4-filled conductors ».  $(BEDT-TTF)_2I_3$  présente un comportement métallique (sa conductivité augmente lorsque la température diminue) ainsi qu'une transition vers un état supraconducteur dont la température critique dépend de la nature des empilements des molécules de BEDT-TTF dans la maille (selon les phases  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\kappa$  ou  $\theta$ ) et se situe entre 1,5 et 8 K.<sup>(8)</sup>

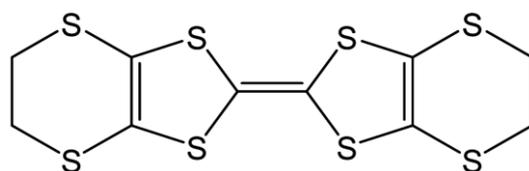


Figure 2 - Le bis(éthylènedithio)tétrathiafulvalène (BEDT-TTF).

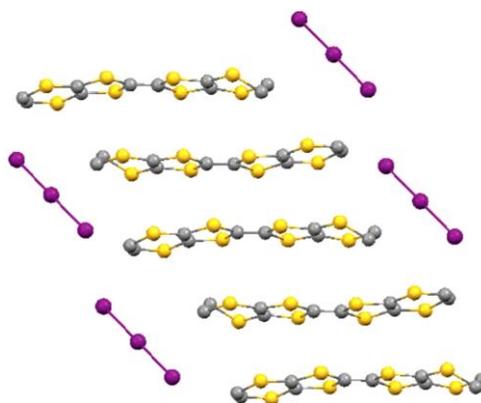


Figure 3 - Structure cristalline du  $b-(BEDT-TTF)_2I_3$ .

Les nanoparticules sphériques d'aimants moléculaires ou de composés bistables à transition de spin sont largement décrites dans la bibliographie.<sup>(9)</sup> En effet, dans ces composés, l'existence d'un réseau de coordination tridimensionnel permet d'envisager pour ces objets

une croissance sous la forme de sphères de diamètre nanométrique. En solution, la croissance est régulée par l'intermédiaire de liquides ioniques (principalement dérivés de sels d'imidazolium), de polymères tels que la polyvinylpyrrolidone ou de sels d'ammonium présentant une ou plusieurs longue(s) chaîne(s) carbonée(s). Dans le cas des conducteurs moléculaires, du fait de leur caractère unidimensionnel et donc de leur tendance à croître sous forme allongée, l'obtention d'objets sphériques constitue un défi plus difficile à relever.

Afin de faire croître le supraconducteur organique (BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> sous forme de nanoparticules, des molécules amphiphiles ont été utilisées en tant que régulateur de croissance. Les molécules amphiphiles ont la particularité de posséder, sur la même structure, à la fois un groupe hydrophobe (généralement une longue chaîne carbonée) et un groupe hydrophile. Les mieux adaptées à l'obtention de très petits objets de (BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> sont l'octylfurfurylimine et la 1-octanamine, *N*-(2-thiénylméthylène) montrées sur la figure 4.

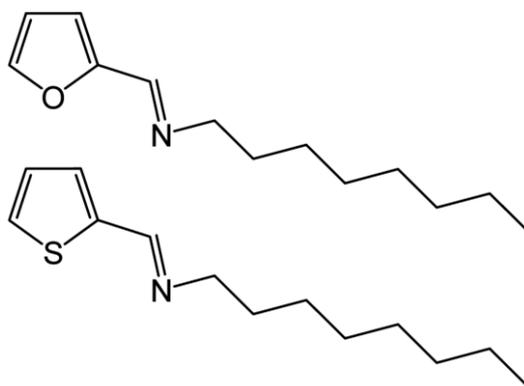
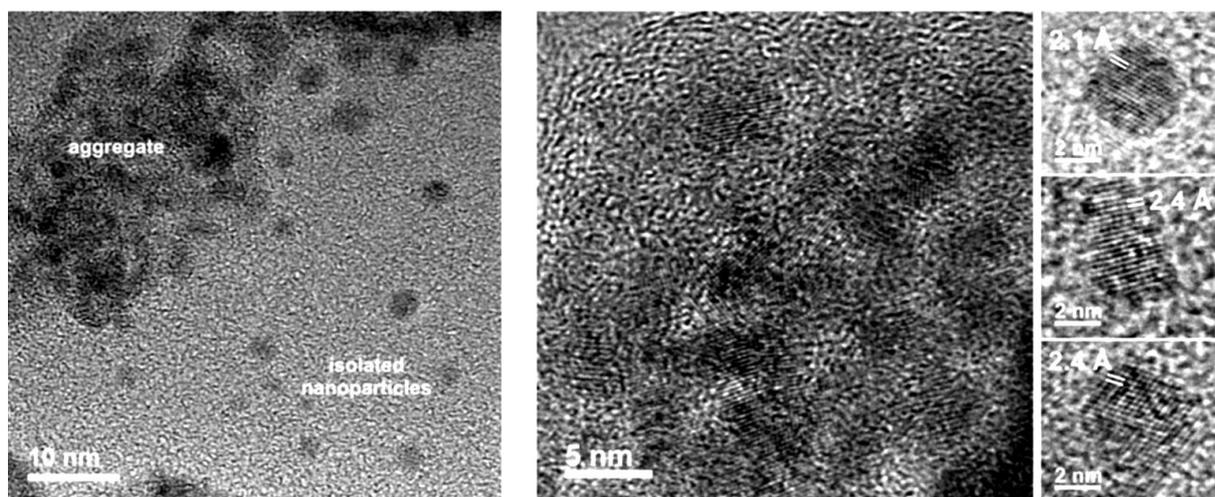


Figure 4 - L'octylfurfurylimine et la 1-octanamine, *N*-(2-thiénylméthylène).

La tête polaire est un hétérocycle dérivé du furanne ou du thiophène tandis que la « queue » apolaire est une chaîne carbonée contenant 8 atomes de carbone. Le « lien » entre les deux est une fonction imine. L'octylfurfurylimine permet de limiter dans l'espace la croissance du conducteur organique grâce à la combinaison d'efficaces interactions  $\pi$ - $\pi$  et d'un encombrement stérique dû aux chaînes en C<sub>8</sub>. Dans le cas de la 1-octanamine, *N*-(2-thiénylméthylène), outre les deux effets déjà présentés, s'ajoute celui d'interactions de van der Waals S...S entre l'atome de soufre de l'hétérocycle et ceux de la molécule de BEDT-TTF.

Lorsque le donneur BEDT-TTF est mis en solution en présence d'un mélange de diiode et de la molécule amphiphile, des nano-objets grossièrement sphériques de  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  sont obtenus. Leur taille varie de 15 à 70 nm avec un diamètre moyen de 25 à 35 nm.<sup>(10)</sup> Ces nano-objets, lorsqu'ils sont observés par microscopie électronique à haute résolution, révèlent une sous-structure constituée de nanoparticules de 2 à 5 nm de diamètre (figure 5).



*Figure 5 - Images de microscopie électronique à haute résolution des nanoparticules de  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ .*

Contrairement aux monocristaux de  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ , ces nanoparticules sont dispersables en solution colloïdale dans l'acétonitrile à 50°C. Cette excellente dispersabilité permet la préparation de dépôts nanoparticulaires sur divers substrats. Ces nanocristaux moléculaires présentent un caractère métallique, c'est-à-dire que leur résistance électrique diminue avec la température (figure 6). Par ailleurs, ils montrent une transition vers un état supraconducteur au-dessous de la température critique de 7,5 K (figure 6). La transition supraconductrice est maintenue même pour des champs magnétiques appliqués de plusieurs Tesla. Il est nécessaire d'employer des champs d'une intensité de plus de 7 T pour faire quasiment disparaître cette transition. Au-delà de cette valeur du champ magnétique appliqué, le matériau retrouve un comportement métallique classique.

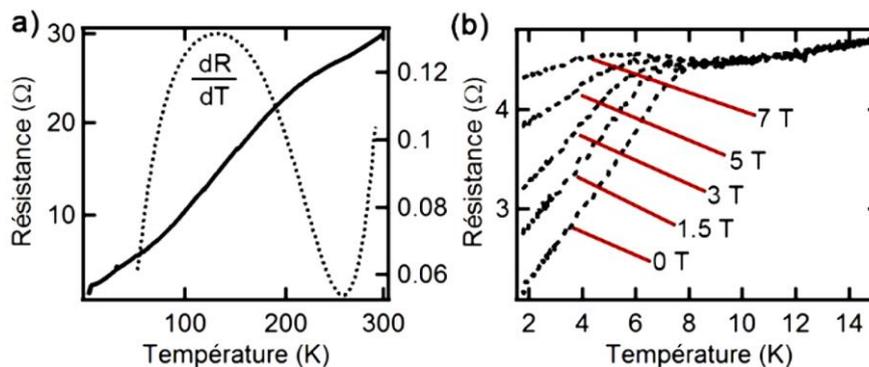


Figure 6 - (a) Résistance électrique en fonction de la température pour les nanoparticules de  $(BEDT-TTF)_2I_3$  montrant leur comportement de type métallique. b) Transition supraconductrice en champ magnétique nul puis jusqu'à 7 T.

### Une alternative aux tellurures et aux séléniures en thermoélectricité

En 1821, Seebeck a remarqué l'apparition d'un courant électrique lorsqu'on crée un gradient de température de part et d'autre d'une jonction de deux conducteurs de nature différente. Le coefficient Seebeck ( $S$  en  $V.K^{-1}$ ) est donné par la relation  $S = -\frac{V_a - V_b}{T_a - T_b}$  où  $V_a$  et  $V_b$  sont les potentiels des zones a et b dont les températures sont respectivement  $T_a$  et  $T_b$ . En 1911, Altenkirch a montré qu'un bon matériau thermoélectrique devait posséder un grand coefficient Seebeck ( $S$ ), une grande conductivité électrique  $\sigma$  (afin de limiter les pertes par effet Joule) et une faible conductivité thermique  $\kappa$  (afin de retenir convenablement la chaleur au niveau de la jonction). A une température donnée, un facteur permet d'englober ces trois paramètres. Il s'agit du facteur de mérite  $ZT$  (sans dimension) donné par la relation :  $ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T$ . C'est ce paramètre qui est très largement employé pour définir l'efficacité thermoélectrique d'un matériau. Les modules thermoélectriques actuellement commercialisés sont utilisés dans deux domaines d'application : la génération d'électricité (modules Seebeck) et la réfrigération ou le chauffage (modules Peltier). Quelle que soit l'application visée, le module thermoélectrique est constitué d'une branche semi-conductrice de type p (caractérisée

par une augmentation de la densité de trous,  $S > 0$ ) et d'une branche semi-conductrice de type n (caractérisée par une augmentation de la densité d'électrons,  $S < 0$ ). Ces deux branches semi-conductrices sont reliées par un métal de faible coefficient Seebeck. Le tellure de bismuth ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) est le matériau de choix pour les modules Peltier ( $ZT$  de 0,75 à 1). Par ailleurs, des valeurs de  $ZT$  de 2,5 à 3 ont été obtenues pour des super-réseaux constitués de multicouches de tellure de bismuth et d'antimoine ou bien de tellure et de sélénure de plomb. Les inconvénients majeurs de ces matériaux sont le coût et la toxicité des précurseurs. C'est la raison pour laquelle, ces dernières années, de nombreuses équipes se sont intéressées à des alternatives aux tellures et sélénures, notamment en lançant des investigations sur les polymères conducteurs. L'un des plus étudiés est le PEDOT:PSS (poly(3,4-éthylènedioxythiophène):poly(styrène sulfonate) de sodium, figure 7) pour lequel le facteur de mérite  $ZT$  est de l'ordre de 0,4 à température ambiante.

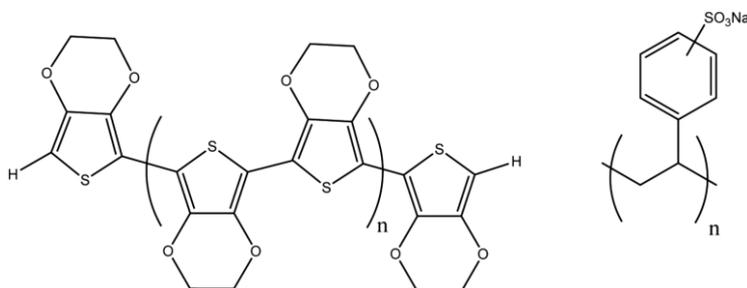


Figure 7 - Le PEDOT:PSS.

Les sels d'ions radicaux n'ont été que très peu étudiés pour leurs propriétés thermoélectriques. Les valeurs de  $ZT$  sur les rares monocristaux étudiés à ce jour ne dépassent pas 0,01.<sup>(11)</sup> En outre, il a été remarqué que les matériaux inorganiques nanostructurés (tels que  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ) présentaient un facteur de mérite supérieur à celui du même matériau sous sa forme massive.<sup>(12)</sup> Nous avons effectué la première mesure d'un facteur de mérite pour des nanoparticules d'un sel d'ion radical. Le coefficient Seebeck des nanoparticules de  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  est de  $S = 30 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$  à température ambiante, ce qui est tout à fait correct pour un conducteur organique. Cette valeur positive montre que les nanoparticules ont un

comportement de semi-conducteur de type p. A température ambiante, la conductivité électrique  $\sigma$  vaut  $10 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  et la conductivité thermique  $\kappa$  est de  $0,175 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . Cette dernière, faible par rapport aux métaux, a un effet très positif sur le facteur de mérite puisqu'elle intervient au dénominateur de  $ZT$ . Le facteur de mérite de nos nanoparticules de  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  a été donc évalué à  $ZT \sim 0,0015$ .<sup>(10)</sup> Cette valeur reste malgré tout relativement modeste puisqu'elle est 100 à 1000 fois plus faible que celle des matériaux inorganiques et des polymères conducteurs. Cependant, selon nous, ces résultats sont encourageants et constituent une bonne raison pour continuer l'étude d'autres sels dérivés du TTF sous forme de nanoparticules, notamment ceux possédant dans leur structure un métal de transition (tel que le nickel)<sup>(13)</sup> et pour lesquels le coefficient Seebeck est négatif (semi-conducteurs de type n).

### Nanoparticules du métal moléculaire TTF·TCNQ en présence d'octylamine

Nous avons déjà parlé du conducteur à transfert de charge TTF·TCNQ dans l'introduction. Rappelons qu'il fut le premier métal purement organique à être synthétisé. Le système est composé des deux molécules planes de TTF et de TCNQ formant des empilements parallèles dans lesquels les transferts électroniques peuvent se produire (figure 8).

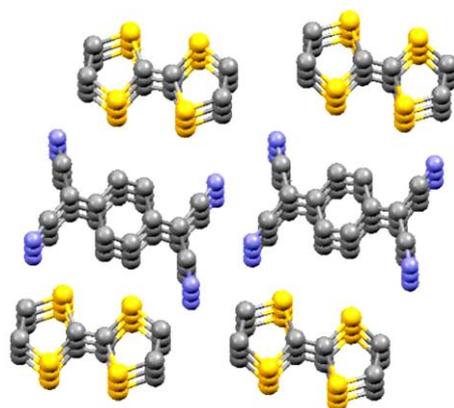
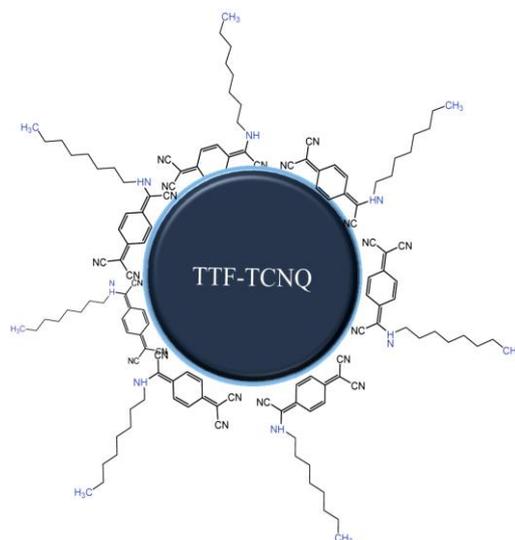


Figure 8 - Structure cristalline de TTF·TCNQ.

Les orbitales impliquées dans la conduction, la HOMO (highest occupied molecular orbital) du TTF et la LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) du TCNQ, sont délocalisées sur l'ensemble des molécules et non, localisées sur un atome en particulier. Le recouvrement est beaucoup plus fort entre deux molécules au sein d'un empilement qu'entre deux molécules appartenant à deux colonnes différentes ce qui entraîne une conductivité fortement anisotrope. Le transfert électronique entre le TTF (donneur) et le TCNQ (accepteur) est de 0,59 électron (ramené à une molécule de TTF), d'où l'écriture  $[\text{TTF}^{0,59+}][\text{TCNQ}^{0,59-}]$ . Un monocristal de TTF·TCNQ possède une conductivité de l'ordre de  $500 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  à 25°C le long des empilements moléculaires. En outre, il présente un comportement métallique entre la température ambiante et -215°C, température en dessous de laquelle il devient rapidement isolant. Cette transition métal-isolant s'explique par une conduction de type onde de densité de charge (CDW : charge density wave). Sans vouloir entrer dans des détails physiques complexes, il est à noter que ces ondes de densité de charge expliquent ses propriétés électroniques fortement non linéaires et anisotropes et sont à l'origine de permittivités diélectriques géantes pour ce composé. Ceci ouvre des perspectives dans le domaine du blindage électromagnétique, c'est-à-dire le fonctionnement d'un équipement dans son environnement électromagnétique sans être perturbé ou sans perturber les équipements voisins.

Notre équipe a été à l'origine de la synthèse des premières nanoparticules de TTF·TCNQ grâce à l'ajout d'un liquide ionique (agissant comme régulateur de croissance) à une solution de TTF avant addition de celle de TCNQ.<sup>(14)</sup> Un mélange de nanoparticules (diamètre de 10 à 60 nm) et de micro-bâtonnets de TTF·TCNQ est généralement obtenu. La proportion de micro-bâtonnets varie de 5 à 20 % selon la nature du liquide ionique, sa quantité molaire par rapport au TTF ou bien la température d'addition. Par ailleurs, à l'image des monocristaux de TTF·TCNQ, cette poudre ne donne pas lieu à une dispersion stable dans les solvants

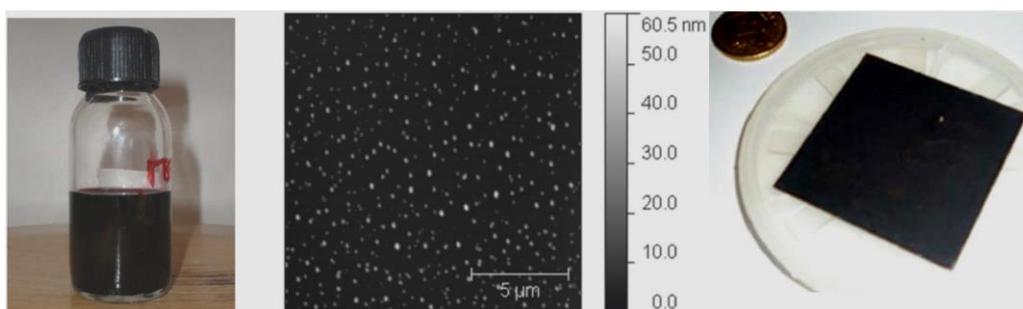
organiques classiques. Afin de tenter d'obtenir sélectivement des nanoparticules de TTF·TCNQ en solution colloïdale, la piste des molécules amphiphiles a été privilégiée. Parmi toutes les entités amphiphiles explorées (amines, imines, acides carboxyliques, esters contenant une ou plusieurs longues chaînes carbonées), seule l'octylamine ( $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2$ ) a donné des résultats probants en nanostructuration de TTF·TCNQ.<sup>(15)</sup> Le succès de cette nanostructuration réside dans le fait qu'il se forme une liaison chimique entre la molécule amphiphile (octylamine notée OA par la suite) et l'accepteur électronique (TCNQ). En effet, l'ajout d'octylamine à une solution de TCNQ conduit à la formation d'une certaine proportion de TCNQ-OA, composé dans lequel un groupement CN du TCNQ a été substitué par un groupement  $\text{NH}(\text{C}_8\text{H}_{17})$ . L'ajout ultérieur d'une solution de TTF initie la réaction entre TTF et TCNQ et la croissance du conducteur TTF·TCNQ se trouve rapidement bloquée par la présence en surface de TCNQ-OA (figure 9).



*Figure 9 - Représentation schématique d'une nanoparticule de TTF·TCNQ stabilisée en surface par des molécules de TCNQ-OA.*

L'association par interaction hydrophobe entre TCNQ-OA et OA libre forme une couche protectrice autour de chaque nanoparticule permettant d'éviter l'agglomération en solution des particules entre elles, et ainsi, de disposer de dispersions stables dans des solvants tels que l'acétone, l'éthanol ou le tétrahydrofurane (figure 10). Les nanoparticules obtenues présentent

une faible dispersion en taille et leur diamètre est de l'ordre de 40 nm (figure 10). En outre, les micro-bâtonnets observés lorsque la synthèse s'effectue en milieu liquide ionique ont pu être totalement évités. Après évaporation du solvant, il est possible d'isoler une poudre stable à l'air qui peut être à nouveau dispersée sans changement de taille des nanoparticules. A partir de ces solutions colloïdales, il est relativement aisé de préparer des films sur des substrats métalliques, de verre ou bien d'alumine (figure 10).

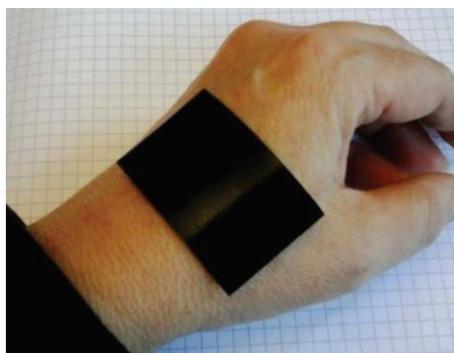


*Figure 10 - De gauche à droite : solution colloïdale dans le tétrahydrofurane de TTF·TCNQ-octylamine ; image de microscopie à force atomique des nanoparticules de TTF·TCNQ-octylamine déposées sur mica ; et film nanoparticulaire homogène sur substrat d'alumine.*

Ces dépôts montrent généralement une bonne tenue mécanique. Du fait de l'existence dans les nanoparticules d'un « cœur » de TTF·TCNQ et d'une surface contenant des molécules de TCNQ-OA liées par interactions  $\pi$  aux molécules terminales des empilements de TCNQ, les caractéristiques spectroscopiques et les propriétés physiques sont fortement modifiées par rapport à celles d'une poudre microcristalline. Par exemple, la spectroscopie infrarouge met en évidence plusieurs modes de vibrations de valence CN alors qu'il n'en existe qu'un pour TTF·TCNQ monocristallin. Ceci constitue la preuve d'états de charges distincts entre molécules du « cœur » et molécules de surface des particules. En outre, la présence d'une couche d'octylamine isolante en surface entraîne une très forte diminution de la conductivité électrique de TTF·TCNQ. A 25°C, celle-ci passe de  $10 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  pour une poudre microcristalline à  $0,01 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  pour les nanoparticules stabilisées par l'octylamine. En revanche, la réduction de taille et l'excellent état de dispersion des particules ont un effet

bénéfique sur les performances diélectriques. La permittivité diélectrique d'un matériau ( $\epsilon$ ) permet de quantifier la manière dont ses charges électriques se réorganisent sous l'effet d'un champ électrique  $\vec{E}$ . La permittivité diélectrique est une grandeur complexe qu'on note  $\epsilon = \epsilon' + i \epsilon''$  avec  $\epsilon'$  la permittivité réelle et  $\epsilon''$  la permittivité imaginaire. La partie réelle traduit l'énergie stockée dans le matériau tandis que la partie imaginaire caractérise les pertes par dissipation d'énergie. Le blindage électromagnétique consiste à diminuer l'intensité du champ électromagnétique au voisinage d'un objet en plaçant une « barrière » entre la source du champ et l'objet à protéger. Dans le domaine du blindage électromagnétique, il est important de disposer de matériaux à forte permittivité diélectrique  $\epsilon$ . Par exemple, des composites contenant une céramique telle que  $\text{BaTiO}_3$  sont de bons candidats. Cependant, ces matériaux céramiques peuvent être de mise en œuvre relativement difficile et posséder une masse volumique importante (environ  $6 \text{ g.cm}^{-3}$  pour  $\text{BaTiO}_3$  par exemple). Comme pour le domaine de la thermoélectricité dont nous avons parlé plus haut, des alternatives « carbonées » sont également évaluées dans le domaine du blindage électromagnétique. Les composites à base de noir de carbone ou de nanotubes de carbone sont les plus étudiés actuellement. A 20 GHz (domaine des micro-ondes) et à température ambiante, la permittivité diélectrique complexe des nanoparticules de TTF·TCNQ stabilisées par l'octylamine a été mesurée par une technique en cavité résonnante, méthode qui a permis d'obtenir :  $\epsilon_r = 115 + 105 i$ .<sup>(16)</sup> Ces valeurs de permittivité réelle et de pertes (partie imaginaire) sont supérieures à celles du noir de carbone et du même ordre de grandeur que celles de nanotubes de carbone pour la même fréquence de 20 GHz. Les nanoparticules de TTF·TCNQ/octylamine s'avèrent donc être de très bonnes candidates au blindage et à l'absorption électromagnétique. Leur masse volumique est de l'ordre de  $1 \text{ g.cm}^{-3}$ . Par ailleurs, contrairement aux matériaux carbonés, elles sont dispersables en solution et se prêtent facilement à une incorporation dans une matrice polymère thermoplastique ou thermodurcissable.<sup>(16)</sup> Nous étudions actuellement

la réalisation de composites polymère/TTF·TCNQ-OA en collaboration avec le Centre National d'Etudes Spatiales (CNES-Toulouse) et Thales Alenia Space (figure 11).<sup>note</sup>



*Figure 11 - Photographie d'un matériau composite souple polymère/nanoparticules de TTF·TCNQ.*

### **En guise de conclusion : trois voies d'application en cours**

Les conducteurs moléculaires à transfert de charge ou sous forme de sels d'ions radicaux se prêtent difficilement à une croissance sous forme d'objets sphériques et encore moins nanométriques du fait de leur caractère unidimensionnel. Pourtant, nous avons montré qu'il était possible de préparer des nanoparticules de ces derniers grâce à l'utilisation d'une entité amphiphile agissant comme régulateur de croissance en solution. Dans cet article, nous avons focalisé sur deux exemples pour lesquels des applications dans les domaines de la thermoélectricité et du blindage électromagnétique sont prometteurs. Il est à noter que nous avons également pu élaborer d'autres systèmes moléculaires nanométriques aux caractéristiques physiques tout à fait originales mais pour lesquels le coût prohibitif des précurseurs condamne toute possibilité d'application.<sup>(17)</sup> Pour terminer, précisons que nous explorons actuellement l'utilisation de nanoparticules de TTF·TCNQ dans le domaine de la santé.

Note : pour des raisons de confidentialité, nous ne pouvons pas révéler la nature des matrices polymères ainsi que les gammes de fréquences dans lesquelles les matériaux composites sont évalués.

### Références

- [1] Ferraris J., Cowan D. O., Walatka V., Perlstein J. H., Electron transfer in a new highly conducting donor-acceptor complex, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1973**, 95(3), p. 948.
- [2] Underhill A. E., Molecular metals and superconductors, *J. Mater. Chem.*, **1992**, 2(1), p. 1.
- [3] Gorgues A., Jubault M., Batail P., Conducteurs moléculaires dérivés du tétrathiafulvalène (TTF), *L'Act. Chim.*, **1997**, 3, p. 3.
- [4] Ouahab L., Assemblages moléculaires organiques/inorganiques : matériaux conducteurs et magnétiques, *L'Act. Chim.*, **1999**, 12, p. 10.
- [5] Fabre J.-M., De la molécule organique aux supraconducteurs, *L'Act. Chim.*, **2000**, 10, p. 4.
- [6] Avarvari N., Chiralité et électroactivité : des conducteurs moléculaires à la catalyse asymétrique, *L'Act. Chim.*, **2009**, 8-9, p. 18.
- [7] Savy J.-P., de Caro D., Faulmann C., Valade L., Almeida M., Koike T., Fujiwara H., Sugimoto T., Fraxedas J., Ondarçuhu T., Pasquier C., Nanowires of molecule-based charge-transfer salts, *New. J. Chem.*, **2007**, 31(4), p. 519.
- [8] Williams J. M., *Organic superconductors*, R. N. Grimes, Prentice Hall, **1992**, p. 115-179.
- [9] Catala L., Volatron F., Brinzel D., Mallah T., Fonctionnal coordination nanoparticles, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48(8), p. 3360.
- [10] Chtioui-Gay I., Faulmann C., de Caro D., Jacob K., Valade L., de Caro P., Fraxedas J., Ballesteros B., Steven E., Choi E. S., Lee M., Benjamin S. M., Yvenou E., Simonato J.-P.,

D. de Caro, C. Faulmann, L. Valade, L'Actualité Chimique N° 433, Octobre 2018, p 11-16.

Carella A., Synthesis, characterization, and thermoelectric properties of superconducting (BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> nanoparticles, *J. Mater. Chem. C*, **2016**, 4(31), p.7449.

[11] Yoshino H., Papavassiliou G. C., Murata K., Thermoelectric figure of merit of  $\tau$ -(EDO-S,S-DMEDT-TTF)<sub>2</sub>(AuBr<sub>2</sub>)<sub>1+y</sub> ( $y \leq 0.875$ ) and (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>, *Synth. Met.*, **2009**, 159(21-22), p. 2387.

[12] Serrano-Sánchez F., Gharsallah M., Nemes N. M., Biskup N., Varela M., Martínez J. L., Fernández-Díaz M. T., Alonso J. A., Enhanced figure of merit in nanostructured (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> with optimized composition, prepared by a straightforward arc-melting procedure, *Scientific Reports*, **2017**, 7, article number: 6277.

[13] Fourmigué M., Domercq B., Un ligand « non innocent » en chimie de coordination : la famille des dithiolènes, *L'Act. Chim.*, **1998**, 11-12, p. 9.

[14] de Caro D., Jacob K., Hahioui H., Faulmann C., Valade L., Kadoya T., Mori T., Fraxedas J., Viau L., Nanoparticles of organic conductors: synthesis and application as electrode material in organic field effect transistors, *New J. Chem.*, **2011**, 35(6), p. 1315.

[15] de Caro D., Souque M., Faulmann C., Coppel Y., Valade L., Fraxedas J., Vendier O., Courtade F., Colloidal solutions of organic conductive nanoparticles, *Langmuir*, **2013**, 29(28), p. 8983.

[16] Souque M., *Développement de conducteurs moléculaires et d'oxydes métalliques nanostructurés pour l'industrie aérospatiale*, thèse de doctorat, Toulouse 3, **2011**.

[17] Winter L. E., Steven E., Brooks J. S., Benjamin S., Park J.-H., de Caro D., Faulmann C., Valade L., Jacob K., Chtioui I., Ballesteros B., Fraxedas J., Spin density waves and superconducting properties of nanoparticle organic conductor assemblies, *Phys. Rev. B*, **2015**, 91, p. 035437.