



**HAL**  
open science

# CONTRIBUTIONS AU DESIGN DE NANOMATÉRIAUX ET À L'ÉVALUATION DE L'ACTIVITÉ ANTIBACTÉRIENNE DE NANOPARTICULES

Emmanuel Lamouroux

► **To cite this version:**

Emmanuel Lamouroux. CONTRIBUTIONS AU DESIGN DE NANOMATÉRIAUX ET À L'ÉVALUATION DE L'ACTIVITÉ ANTIBACTÉRIENNE DE NANOPARTICULES. Chimie inorganique. Université de Lorraine, 2022. tel-03660511

**HAL Id: tel-03660511**

**<https://hal.science/tel-03660511>**

Submitted on 5 May 2022

**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.

# Mémoire d'Habilitation à Diriger des Recherches

Présenté par

**Emmanuel LAMOUREUX**

*Maître de Conférences*

*Laboratoire Lorrain de Chimie Moléculaire (L<sup>2</sup>CM UMR 7053)*

## CONTRIBUTIONS AU DESIGN DE NANOMATÉRIAUX ET À L'ÉVALUATION DE L'ACTIVITÉ ANTIBACTÉRIENNE DE NANOPARTICULES

*Soutenance le 21 avril 2022*

### ☐ Rapporteurs

- ✓ **M<sup>me</sup> Caroline ANDREAZZA**  
(Professeur des Universités)  
ICMN, CNRS UMR 7374  
Université d'Orléans
- ✓ **M<sup>me</sup> Sylvie BÉGIN**  
(Professeur des Universités)  
IPCMS, CNRS UMR 7504  
Université de Strasbourg
- ✓ **M. Stéphane ROUX**  
(Professeur des Universités)  
UTINAM, UMR CNRS 6213  
Université de Franche-Comté

### ☐ Examineurs

- ✓ **M. Bruno CHAUDRET**  
(Directeur de Recherche CNRS *émérite*)  
LPCNO, CNRS UMR 5215  
INSA de Toulouse
- ✓ **M. Yves FORT** *Parrain Scientifique*  
(Professeur des Universités )  
L<sup>2</sup>CM, CNRS UMR 7053  
Université de Lorraine





UNIVERSITÉ  
DE LORRAINE

C2MP



# Mémoire d'Habilitation à Diriger des Recherches

Présenté par

**Emmanuel LAMOUREUX**

*Maître de Conférences*

*Laboratoire Lorrain de Chimie Moléculaire (L<sup>2</sup>CM UMR 7053)*

## CONTRIBUTIONS AU DESIGN DE NANOMATÉRIAUX ET À L'ÉVALUATION DE L'ACTIVITÉ ANTIBACTÉRIENNE DE NANOPARTICULES

*Soutenance le 21 avril 2022*

### ☐ Rapporteurs

- ✓ **M<sup>me</sup> Caroline ANDREAZZA**  
(Professeur des Universités)  
ICMN, CNRS UMR 7374  
Université d'Orléans
- ✓ **M<sup>me</sup> Sylvie BÉGIN**  
(Professeur des Universités)  
IPCMS, CNRS UMR 7504  
Université de Strasbourg
- ✓ **M. Stéphane ROUX**  
(Professeur des Universités)  
UTINAM, UMR CNRS 6213  
Université de Franche-Comté

### ☐ Examineurs

- ✓ **M. Bruno CHAUDRET**  
(Directeur de Recherche CNRS *émérite*)  
LPCNO, CNRS UMR 5215  
INSA de Toulouse
- ✓ **M. Yves FORT** *Parrain Scientifique*  
(Professeur des Universités)  
L<sup>2</sup>CM, CNRS UMR 7053  
Université de Lorraine



## RÉSUMÉ

Ce manuscrit est composé de deux éléments : une note de synthèse, retraçant mon parcours scientifique, complétée par des perspectives de recherche, et une notice individuelle regroupant des informations d'ordre administratif. La partie recherche présente mes travaux pouvant se regrouper autour des termes nanomatériaux et métal. Après une introduction de mes travaux de thèse sur les nanotubes de carbone monoparois (SWCNT), la synthèse de nanoparticules magnétiques (Co, Fe) de taille contrôlée est abordée. Puis, la description de mes activités de recherche au sein du L<sup>2</sup>CM, depuis mon recrutement en 2008, est réalisée suivant trois axes. Le premier traite de nanoparticules et nanostructures métalliques, et plus particulièrement de nanobâtonnets d'or et de nanoparticules de nickel supportées sur silice. Le second s'intéresse aux oxydes métalliques et matériaux nanostructurés : le niobate de lithium et l'oxyde d'indium-étain. Dans ce dernier cas, il s'agit de préparation d'électrodes conductrices pour des applications en spectroélectrochimie. Le troisième, quant à lui, est dédié aux nanoparticules (Au, Ag) et à leurs propriétés antibactériennes. Des perspectives de ces travaux sont également données. Pour finir, un projet de recherche ayant motivé le passage de l'HDR est introduit. Il s'intéresse à la synthèse de nanoparticules multifonctionnelles/multimodales.



*«Choisis un travail que tu aimes...*

*... et tu n'auras pas à travailler un seul jour de ta vie.»*

*Citation attribuée à Confucius.*



## TABLE DES MATIÈRES

Avant-Propos .....	i
Remerciements .....	iii
Abréviations .....	v

### NOTE DE SYNTHÈSE ET PERSPECTIVES DE RECHERCHE

Introduction .....	1
I - Activités de Recherche : Période 2002-2008 .....	3
1 - Travaux de thèse (2002-2005) : Synthèse de Nanotubes de Carbone Mono-Parois .....	3
2 - Travaux post-doctoraux (2006 -2008) : Nanoparticules Magnétiques De Taille Contrôlée .....	6
2.1 - Nanoparticules monodisperses de petites tailles : $d < 2$ nm .....	7
2.2 - Synthèse de nanoparticules par mûrissement de germes : cas du fer .....	8
II - Activités de Recherche : Depuis 2008 .....	9
Axe 1 - Nanoparticules et nanostructures métalliques .....	11
1- Influence du milieu réactionnel sur la morphologie des nanoparticules d'or .....	13
2- Nanoparticules catalytiques pour la croissance de SWCNT .....	15
Axe 2 - Oxydes métalliques et matériaux nanostructurés .....	19
1- Nanomatériaux à propriétés optiques et piézoélectriques : Le niobate de lithium .....	21
2- Électrodes conductrices nanostructurées : L'oxyde d'indium-étain .....	23
Axe 3 : Nanoparticules et propriétés antibactériennes .....	31
1- Note introductive .....	33
2- Nanoparticules métalliques et activité antibactérienne .....	35
3- Évaluation de l'activité antibactérienne de nanoparticules métalliques .....	37
III. Perspectives de recherche... ..	41
...Vers des nanoparticules multi-fonctionnelles .....	41
1- Contexte et positionnement .....	41
2- Stratégie générale et objectifs .....	42
3- Vers les domaines d'applications .....	44
En guise de conclusion... ..	45
Références.....	47
Table des Illustrations .....	57

### NOTICE INDIVIDUELLE

I - Notice Biographique .....	61
II - Liste des encadrements et suivis de travaux de recherche .....	66
III - Liste des travaux et publications .....	68
Annexe.....	74



## AVANT-PROPOS

Avant d'entreprendre toute chose il est important de comprendre la nature de cette chose en question. En effet, quoi de plus déstabilisant que de répondre à une autre question que celle posée ! Pour répondre à une question, le premier pas est la bonne compréhension de celle-ci. Il en va de même pour des consignes à appliquer ou des attentes à remplir. Il apparaît donc naturel de poser la question suivante : «Qu'est qu'une Habilitation à Diriger des Recherches (HDR) ?»

Pour obtenir des éléments de réponse, il est important de définir<sup>1</sup> les trois termes suivants : Habilitation, Diriger et Recherches. Une habilitation est le fait d'habiliter une personne. En d'autres termes, il s'agit de rendre cette personne apte à faire quelque chose, de lui reconnaître la capacité de faire quelque chose. Le deuxième terme est le verbe diriger. Diriger a deux sens, il peut mettre l'accent soit sur l'idée de responsabilité et d'animation, soit sur celle de mouvement vers un lieu ou un but à atteindre. Parmi les synonymes de diriger, nous pouvons trouver des verbes se référant à la notion d'autorité tels que conduire, gouverner, mener, commander, régir, pousser, régler, et d'autres reflétant la notion d'accompagnement comme aiguiller, orienter, conseiller et guider. Ce dernier synonyme, désigne au sens figuré, le fait d'éclairer, de renseigner quelqu'un en lui indiquant une voie intellectuelle. Il est intéressant de souligner que cette dernière définition s'applique également aux travaux dirigés qui sont l'occasion de guider les étudiants lors de la résolution d'exercices plus ou moins complexes. Le dernier des trois termes est recherches qui correspond aux réalisations de la recherche ou de ses applications. Le terme recherche au singulier, quant à lui, est relatif à une activité intellectuelle dont l'objet est la découverte, l'invention et la progression des connaissances. En prenant en compte les précédentes définitions, et ce comme d'autres collègues, je pense que diriger des recherches dans le sens faire aller dans une direction déterminée une activité intellectuelle ou des travaux—sans possibilité de s'écarter des sentiers battus—n'est pas l'objectif premier de cette habilitation. En effet, laisser une personne dans sa zone de confort (*i.e.*, en le dirigeant), elle ne progressera que légèrement, et risquera par la même occasion de développer une image surestimée d'elle-même (*i.e.*, c'est facile j'ai pu le faire sans trop d'effort). En revanche, en la poussant dans ses retranchements graduellement, elle progressera beaucoup plus, et elle saura qu'elle a plein de ressources permettant de surmonter ou contourner les difficultés. Ainsi, une «*habilitation à guider/conseiller en recherche*» me semble plus en adéquation avec notre responsabilité vis-à-vis des générations futures de chercheurs.

Les deux articles du décret n°0278 du 29/11/1988 modifié<sup>2</sup> relatif à l'HDR ci-dessous donnent des informations sur ce qui est attendu.

Article 1 « L'habilitation à diriger des recherches sanctionne la reconnaissance du haut niveau scientifique du candidat, du caractère original de sa démarche dans un domaine de la science, de son aptitude à maîtriser une stratégie de recherche dans un domaine scientifique ou technologique suffisamment large et de sa capacité à encadrer de jeunes chercheurs. Elle permet notamment d'être candidat à l'accès au corps des professeurs des Universités.»

Article 4 «Le dossier de candidature comprend soit un ou plusieurs ouvrages publiés ou dactylographiés, soit un dossier de travaux, accompagnés d'une synthèse de l'activité scientifique du candidat permettant de faire apparaître son expérience dans l'animation d'une recherche.» À cela peut s'ajouter des recommandations de l'Université où sera passée l'HDR, qui est le plus haut diplôme délivré par l'Université française. Les motivations principales pour passer son HDR sont de gagner en autonomie (être apte à guider/conseiller des chercheurs en devenant dans leurs travaux de

1. définitions issues du site <https://www.cnrtl.fr> (dernière consultation le 20/02/2022)

2. <https://www.legifrance.gouv.fr/loda/id/JORFTEXT000000298904/2022-02-08/> (consulté le 08/02/2022)

recherche) et, comme indiqué dans le décret officiel, de pouvoir être candidat au corps des Professeurs des Universités. Les laboratoires de recherche de rattachement y ont également un intérêt : le nombre de bourses de thèse attribué à un laboratoire est indexé sur le nombre de personnes habilitées dans celui-ci.

Cependant ces différents éléments ne nous renseignent pas réellement sur le détail du contenu attendu. Des éléments de réponses peuvent être trouvés en lisant les recommandations de plusieurs écoles doctorales. Mais les informations fournies n'en restent pas moins succinctes. Pour obtenir une discussion plus détaillée sur le sujet, nous pouvons regarder le rapport de la SFM (Société Française de Management) relatif à la séance du 12 septembre 2006.<sup>3</sup> Il est préconisé qu'il y ait trois éléments dans le dossier : une notice individuelle, une note de synthèse et un recueil de publications.

Il est intéressant de souligner qu'une notice individuelle est par définition un formulaire rassemblant les renseignements nécessaires à l'habilitation d'une personne. Ainsi, elle correspond à un document «curriculum vitae et travaux» :

- Une notice biographique (identité du candidat, établissement d'affectation, unité de recherche, titres et diplômes, activités professionnelles dans l'enseignement supérieur, autres activités et expériences professionnelles, et éventuellement des informations complémentaires),
- Une liste des encadrements de travaux scientifiques,
- Une liste exhaustive des travaux classés par catégories (articles, communications orales, communications affichées, etc.),
- Une partie sur les activités d'enseignement (le cas échéant).

Il est également conseillé de joindre le rapport de soutenance de thèse de doctorat en annexe. La note de synthèse (*i.e.*, partie mémoire HDR) doit retracer l'itinéraire scientifique du candidat. Celui-ci doit permettre de comprendre le cheminement scientifique en replaçant les travaux dans son contexte, et de faire ressortir la cohérence des différents travaux de recherche. Il s'agirait donc de les replacer dans le débat académique qui s'y rapporte, et de discuter des méthodes utilisées et des résultats obtenus, sans oublier de mettre en évidence l'aspect encadrement de travaux scientifiques. Retracer son parcours scientifique avec la description des méthodes et résultats de recherche reflétant une certaine cohérence entre les différents travaux permet de définir son identité scientifique (en d'autres termes l'ensemble des caractéristiques permettant de reconnaître ce scientifique et d'en établir son individualité). Cependant, il ne faut pas oublier de discuter du prolongement des futures recherches : «le projet de recherche». Là encore, nous pouvons trouver différentes manières de présenter les choses. Par exemple, certains préfèrent amener des perspectives de recherche au fur et à mesure du document, tandis que d'autres leurs dédient une partie spécifique qui est complétée par un projet de recherche pour les années futures. Le troisième élément préconisé est le recueil de publications qui semble se confondre avec la liste exhaustive des travaux.

Enfin, étant donné qu'il s'agit de définir l'identité scientifique d'un candidat, la forme est à la libre appréciation des candidats (pourvu que cela corresponde aux recommandations de l'école doctorale).

*Ce manuscrit est donc composé de deux parties correspondantes pour :*

- *La première à une note de synthèse des travaux et perspectives de recherche,*
- *La seconde à une notice individuelle.*

---

3. <https://sfm-management.org/wp-content/uploads/2020/09/Avis-de-la-SFM-HDR.pdf> (dernière consultation le 20 février 2022)

## REMERCIEMENTS

Une pensée pour mes parents qui tout au long de ma jeunesse ont su me fournir un environnement sécurisant et stimulant... m'ayant permis de devenir la personne que je suis aujourd'hui.

Il y a aussi ma femme, Virginie, et nos deux enfants, Mathieu et Mathilde, qui font preuve d'un soutien indéfectible, et de beaucoup de patience et compréhension face à mes nombreuses absences (et ce même pendant mes moments de présence physique !).

Je tiens à remercier Mesdames Caroline Andreazza et Sylvie Bégin, et Monsieur Stéphane Roux qui ont accepté d'évaluer mes travaux et de participer à mon jury d'Habilitation à Diriger des Recherches.

Un grand merci à Bruno Chaudret qui depuis notre premier échange téléphonique, il y a plus de vingt ans, a toujours trouvé le temps de répondre à mes sollicitations, dont celle de participer à ce jury.

Je tiens également à remercier chaleureusement Yves Fort qui, depuis mon accueil au sein de son équipe en 2008, m'a fait confiance et soutenu dans mes différentes démarches. Il m'a également fait l'honneur d'accepter d'être mon parrain scientifique.

Corinne, trouve dans ces quelques mots ma reconnaissance pour ton aide et ton soutien à mon arrivée au laboratoire, et surtout mes années en enseignements de chimie organique, qui n'auraient été aussi glorieuses pour un «matérialiste» tel que moi—comme tu aimes à le dire.

Aux cours de ces années, j'ai pu collaborer ou simplement échanger avec un certain nombre de collègues. La liste est longue et je préfère ne pas chercher à les énumérer de peur d'en oublier un trop grand nombre. Je suis certain qu'ils se reconnaîtront et je tiens à les remercier sincèrement.

Cependant, certains d'entre eux, de manière consciente ou inconsciente, m'ont impulsé un élan de motivation, à des moments clés, m'offrant la possibilité d'avancer. Parmi ceux-là, nous retrouvons Sandrine Adach, Vincent Brice, Manuel Dossot, Raphaël E Duval, Mathieu Etienne, Thomas Hauet, Fabien Lachaud, Didier Rouxel, ...

Sans oublier les étudiants, doctorants et chercheurs contractuels qui m'ont tous à leur manière apporté beaucoup.

Et je ne peux m'empêcher d'avoir une pensée particulière pour un collègue parti trop tôt, Patrice Miska (2018), avec qui nous avons collaboré tant en enseignements qu'en recherche.



## ABRÉVIATIONS

acac	(ion) acétylacétonate
ADN	Acide désoxyribonucléique
<i>et al.</i>	et autres ( <i>et alius</i> )
ARN	Acide ribonucléique
ATCC	“American Type Culture Collection”
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -butyllithium
C-CVD	Dépôt chimique en phase vapeur catalytique
CA-MH	Muller Hinton ajusté en cations
CDC	Centres pour le contrôle et la prévention des maladies
CMI	Concentration Minimale inhibitrice
CNT(s)	Nanotubes de carbone (“Carbon NanoTube(s)”)
<i>et coll.</i>	et collaborateur
CTAB	Bromure de cétyltriméthylammonium
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur (“Chemical Vapor Deposition”)
DLS	Diffusion dynamique de la lumière (“Dynamic light scattering”)
DMF	N, N-diméthylformamide
DRX	Diffraction des Rayons X
DWCNT(s)	Nanotube(s) de carbone double-parois (“Double-Walled Carbon NanoTube(s)”)
<i>E. coli</i>	<i>Escherichia coli</i>
<i>e.g.</i>	Par exemple ( <i>exemplari gratia</i> )
EtOH	Éthanol
HDA	Hexadécylamine
HDAHCl	Chlorure d’hexadécylammonium
HiPCO	High-pressure carbon monoxide
<i>i.e.</i>	C’est à dire ( <i>id est</i> )
IR-TF	Infra-rouge à Transformé de Fourier
ITO	Oxyde d’Indium-Étain (“Indium-Tin Oxide”)
LDI FTICRMS	Désorption/ionisation laser couplée à la spectrométrie de masse par résonance cyclotronique des ions à transformé de Fourier
MALDI-ToF-MS	Ionisation laser assistée par une matrice couplée à la spectrométrie de masse a temps de vol
MEB	Microscopie Électronique à Balayage
MeOH	Méthanol

mes	Mésitylène
MET	Microscopie Électronique à Transmission
MET-HR	Microscopie Électronique à Transmission à Haute Résolution
MH	Muller Hinton
MOF	Polymère de coordination (“Metal-Organic Framework”)
NP(s)	Nanoparticule(s)
NR(s)	Nanobâtonnet(s) (“NanoRod(s)”)
NW(s)	Nanofil(s) (“NanoWire(s)”)
OMCVD	Dépôt chimique en phase vapeur à partir de complexes organométalliques
P(VDF-TrFE)	fluorure de vinylidène et trifluoroéthylène
PEO	Oxyde de polyéthylène
PVA	Polyvinyle alcohol
PVP	PolyVinylePyrrolidone
RBM	Modes de respiration radiale (“Radial Breathing Mode”)
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
ROS	Espèces réactives de l’oxygène (“Reactive oxygen species”)
SERS	Diffusion Raman exaltée de surface - (“Surface Enhanced Raman Scattering”)
SPhOH	Mercaptophénol
<i>S. aureus</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>
SWCNT(s)	Nanotubes de carbone mono paroi (“Single-Walled Carbon NanoTube(s)”)
TCNE	Tétracyanoéthylène
THF	TétraHydroFurane
UV-vis	Ultraviolet-visible
VLS	Vapeur-Liquide-Solide (“Vapor-Liquid-Solid”)
IJL	Institut Jean-Lamour (UMR 7198)
IMN	Institut des Matériaux Jean-Rouxel de Nantes (CNRS 6502)
LCC	Laboratoire de Chimie de Coordination (UPR 8241)
L <sup>2</sup> CM	Laboratoire Lorrain de Chimie Moléculaire
LCPME	Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour les Matériaux et l’Environnement (UMR 7564)
SRSMC	Synthèse et Réactivité des Systèmes Moléculaires Complexes (UMR 7565)
SYMME	SYtème et Matériaux pour la MÉcatronique

**NOTE DE SYNTHÈSE ET  
PERSPECTIVES DE RECHERCHE**



## INTRODUCTION

Mes activités ont débuté lors de ma spécialisation en chimie et physico-chimie des éléments de transition—préparation de mon DEA (diplôme d'études approfondies) au Laboratoire de Chimie de Coordination de Toulouse (2001-2002). Mon travail de stage—sous la direction du Professeur Dominique de Caro—consistait en la mise en forme d'aimants moléculaires des types  $M(\text{TCNE})_x$ , avec  $M = \text{Mo}$  ou  $\text{Nb}$ , par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) à partir de complexes organométalliques zéro-valents. La préparation d'échantillons magnétiques à partir de TCNE et  $[\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_2]$  ou  $[\text{Nb}(\text{iPr}_2\text{-dad})_3]$ <sup>4</sup> a montré la faisabilité de films minces d'aimants moléculaires  $M(\text{TCNE})_x$  (où  $M = \text{Nb}, \text{Mo}$ ) par un procédé CVD.

Suite à l'obtention de mon DEA, mes activités de recherches n'ont cessé de graviter autour de deux mots-clés : «métaux (de transition)» et «nanomatériaux». Mes travaux de thèse traitent de la préparation de catalyseurs à base de fer supportés sur alumine- $\gamma$  pour la synthèse de nanotubes de carbone (CNTs) monoparois. Les catalyseurs ainsi que les CNTs ont été préparés par des procédés de CVD. L'importance du contrôle de la taille des nanoparticules (NPs) catalytiques m'a naturellement conduit à poursuivre sur ce sujet au travers de deux expériences post-doctorales portant sur le contrôle de taille des NPs (2006-2008). La première, en partie financée par la fondation Alexander von Humboldt, traitait de la préparation de nanoparticules de cobalt de petite taille (typiquement  $<2$  nm). La seconde, durant ma période en tant qu'ATER (2007-2008) m'a permis de m'initier à la synthèse de NPs de fer en solution par une approche organométallique.

Depuis mon recrutement en tant que Maître de Conférences, mes activités de recherche se déroulent au sein du Laboratoire Lorrain de Chimie Moléculaire (UMR 7053, anciennement SRSMC UMR 7565). Pendant ces pratiquement quinze dernières années, mes travaux de recherche se sont intéressés au travers de projets de recherche (nationaux de type ANR ou locaux) à différentes facettes des nanotechnologies allant de la synthèse «contrôlée» de nano-objets et nanomatériaux à leur utilisation comme agents structurants, à leurs applications en chimie analytique, ou à l'évaluation de leur activité antibactérienne.

Bien évidemment ces différents travaux n'ont pas pu être réalisés seul, et ont été l'occasion de collaborations, ainsi que d'encadrements et suivis de travaux de recherche. Ces différents éléments seront en partie détaillés dans la suite de cette partie. Les activités de recherche menées depuis 2002 permettront, je l'espère, de mieux appréhender les motivations du projet de recherche introduit en dernière partie.

---

4.  $[\text{Nb}(\text{iPr}_2\text{-dad})_3]$  : tris(1,4-diisopropyl-1,4-diazabuta-1,3-diène)niobium



## I - ACTIVITÉS DE RECHERCHE : PÉRIODE 2002-2008

### 1 - Travaux de thèse (2002-2005) : SYNTHÈSE DE NANOTUBES DE CARBONE MONO-PAROIS

-Préparation de catalyseur à base de fer supporté sur alumine- $\gamma$  par dépôt chimique en phase vapeur à partir de complexes organométalliques-

Université Paul-SABATIER (Toulouse 3) / Pr. Philippe SERP et Philippe KALCK

Ma thèse a débuté une dizaine d'année après la (re)découverte des nanotubes de carbone (CNT : Carbon NanoTube) par S. Iijima [1,2]. À cette époque, les travaux de recherche portant sur la synthèse de CNT et plus particulièrement de CNT mono-parois (SWCNT : single-Walled carbon nanotube) étaient en plein essor (Figure I.1).

Le laboratoire d'accueil avait un savoir-faire dans la préparation de catalyseurs supportés par OMCVD en lit fluidisé, et la synthèse de CNT multi-parois (MWCNT<sup>5</sup> : Multi-Walled CNT) par procédé de dépôt chimique en phase vapeur catalytique (C-CVD). L'intérêt des procédés CVD est le potentiel de transfert à l'échelle industrielle. Dans le cadre de ma thèse, il m'a été proposé de me nourrir de ces savoir-faire afin d'en développer un sur la synthèse de SWCNTs par C-CVD.

Un SWCNT peut être considéré comme un feuillet de graphène enroulé sur lui-même dont les 2 extrémités sont fermées par des héli-fullerènes. De plus, le feuillet de graphène peut être enroulé de différentes manières. En effet, leur structure est définie par un vecteur d'hélicité  $\vec{R}$ , exprimé dans la base  $(\vec{a}_1, \vec{a}_2)$ , et d'un angle d'hélicité  $\theta$  compris entre  $0^\circ$  et  $30^\circ$  dû à la symétrie du réseau hexagonal (Figure I.2) :

$$\vec{R} = n \times \vec{a}_1 + m \times \vec{a}_2$$

Il existe trois possibilités pour enrouler le feuillet de graphène sur lui-même : (i) si  $n = m$  et  $\theta = 0$ , alors c'est un SWCNT dit «armchair», (ii) si le vecteur d'hélicité est  $(n, 0)$  et  $\theta = 30^\circ$ , alors c'est un SWCNT dit «zig-zag», et (iii) les autres SWCNTs caractérisés par un couple  $(n, m)$  sont dit «chiraux».

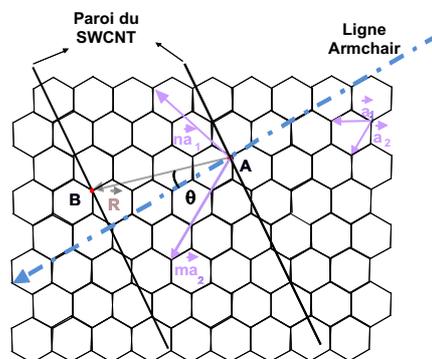


Figure I.2 : Considération vectoriel d'un SWCNT.

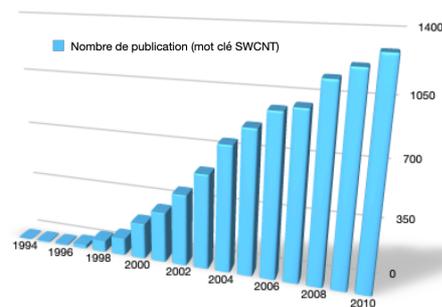


Figure I.1 : Tendence de l'évolution du nombre de publications contenant le terme SWCNT sur la période 1994-2010. (SciFinder<sup>®</sup> prise en compte de 19873/46722 publications)

5. Les MWCNT sont composés de plusieurs tubes de graphène concentriques ayant pour chaque extrémité un héli-fullerène.

Le type d'enroulement a une forte influence sur le comportement électrique du SWCNT considéré. En effet, si  $n = m$ , alors le SWCNT est caractérisé par un comportement métallique, autrement il possède un comportement semi-conducteur à faible bande d'énergie interdite. De plus, les SWCNTs possèdent une bonne stabilité thermique ( $\approx 600^\circ$ ) et une bonne conductivité thermique de l'ordre de  $3500 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  [3,4]. Cependant, des modélisations théoriques mettent en évidence que la limite haute pour la conductivité thermique est  $6600 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Ce type de matériau possède également des propriétés mécaniques intéressantes. Par exemple, leurs modules de Yung sont aussi élevés que celui du diamant. Les propriétés mécaniques sont néanmoins dépendantes de la qualité et de l'homogénéité de l'échantillon. Ainsi, les valeurs de module de Yung sont généralement comprises entre 0,60 et 1,25 TPa. De plus, les SWCNTs présentent une grande mobilité des électrons (de l'ordre de  $10^4$ - $10^5 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ).

Le mécanisme synthèse de CNTs par le procédé C-CVD peut être décrit par un modèle en trois grandes étapes : (i) le précurseur carboné est adsorbé à la surface du catalyseur, (ii) formation du carbone atomique (par déshydrogénation ou dismutation du précurseur carboné), et (iii) diffusion du carbone et structuration sous forme tubulaire. De plus, pour des températures  $> 600^\circ\text{C}$ , les nanoparticules catalytiques en raison de leurs tailles peuvent être considérées comme pseudo-liquides ou liquides [5]. Dans ce cas, le mécanisme VLS (Vapeur-Liquide-Solide) peut être appliqué à la croissance des CNTs [6]. Ainsi, le carbone atomique dissout induit une sursaturation du liquide qui pour revenir à l'équilibre expulse le carbone sous forme solide à l'interface Liquide-Solide. Cependant, dans le cas des SWCNTs, le mécanisme VLS peut également être abordé d'un point de vue énergétique. En effet, les nanoparticules métalliques possédant une énergie de surface importante, la formation d'une couche de carbone  $\text{sp}^2$  d'énergie plus faible se trouve thermodynamiquement favorisée. L'apport constant de carbone à l'interface NPs-C conduit à la croissance d'un SWCNT. Celle-ci peut se produire suivant deux modes : (i) par le sommet («Tip-growth»), la nanoparticule catalytique se détache du substrat au cours de la croissance, et (ii) par la base («Base-growth»), la nanoparticule catalytique reste attachée au substrat.

Ainsi, pour la croissance de mono-parois, de faibles performances en termes de sélectivité et d'activité des systèmes catalytiques sont liées en particulier à la difficulté d'obtenir des nanoparticules catalytiques de faibles tailles aux températures de synthèse utilisées ( $800$ - $1200^\circ\text{C}$ ). L'analyse de l'état de l'art de la synthèse de SWNT/DWNT, nous a conduits à porter notre attention sur des systèmes catalytiques à base de fer supportés sur alumine- $\gamma$ , susceptibles d'être dopés en molybdène. Les précurseurs métalliques retenus étaient  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  et  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ .

Mes objectifs de thèse étaient triples :

- (1) Étudier les paramètres permettant un bon contrôle de la préparation des catalyseurs par le procédé d'OMCVD en réacteur à lit fluidisé (en portant une attention particulière à la tailles des nanoparticules et à la pureté du dépôt).
- (2) Apporter au laboratoire un savoir-faire sur la synthèse de SWCNT par C-CVD.
- (3) Montrer la faisabilité de l'utilisation de catalyseurs préparés par OMCVD pour la synthèse de SWCNT et comparer leurs performances à celles obtenues à partir de systèmes catalytiques préparés par d'autres méthodes.

Afin d'obtenir un bon contrôle de la préparation des catalyseurs par le procédé d'OMCVD en réacteur à lit fluidisé, nous avons étudié l'influence du tamisage du support sur l'homogénéité du dépôt ainsi que l'influence de la vitesse du gaz sur la fluidisation de l'alumine- $\gamma$  tamisée. Cela nous a conduits à choisir de l'alumine- $\gamma$  tamisée entre  $100$  et  $125\mu\text{m}$  pour la préparation des catalyseurs par OMCVD. Le dépôt de métaux par OMCVD à partir de complexes carbonyle montre que les dépôts obtenus présentent souvent une contamination en carbone et en oxygène, liée à une mauvaise désorption des ligands  $\text{CO}$  [7]. Afin d'éviter cette pollution et considérant l'activité catalytique de  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  et des complexes  $[\text{M}(\text{CO})_6]$  dans la réaction de déplacement du gaz à l'eau ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$

$\text{CO}_2 + \text{H}_2$ ), nous avons ajouté de la vapeur d'eau à l'atmosphère de décomposition des précurseurs. Il est possible dès lors de diminuer de manière significative la quantité de carbone présente dans le dépôt (80% et 45% pour Fe et Mo respectivement), par formation de  $\text{CO}_2$  et inhibition de la dissociation du CO à la surface du dépôt réalisé à 220°C. Un autre point d'intérêt est la taille des particules déposées : plus celles-ci sont petites, plus la densité de sites actifs disponibles devient grande. La majorité des études paramétriques de procédés d'OMCVD pour la croissance de nanoparticules considèrent de préférence la température du substrat, les débits gazeux et le temps de dépôt, en laissant souvent de côté la sursaturation en précurseur. De plus, lors de l'utilisation d'un substrat, le phénomène de nucléation hétérogène/croissance a lieu au niveau de groupements fonctionnels tels que -OH et des défauts de surface. Nous avons donc étudié l'influence de la sursaturation en précurseur métallique ainsi que celle de la densité du substrat en groupements -OH et défauts de surface sur la taille des particules obtenues. Nous avons ainsi confirmé, en accord avec les théories de nucléation/croissance, que la taille des particules déposées est inversement proportionnelle à la tension de vapeur du précurseur, et montré que pour une sursaturation en précurseur métallique donnée la taille des particules est proportionnelle à la densité en groupements -OH et en défauts de surface. Cette première partie des travaux de thèse, nous a permis de définir les conditions de préparation des catalyseurs supportés sur alumine- $\gamma$  par OMCVD : présence de vapeur d'eau avec une température de décomposition de 220°C, et tensions de vapeur de  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  et  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$  maintenues à 55 et 10 Torr respectivement.

Pour la préparation de catalyseurs actifs pour la synthèse de SWNT, nous avons adopté deux stratégies :

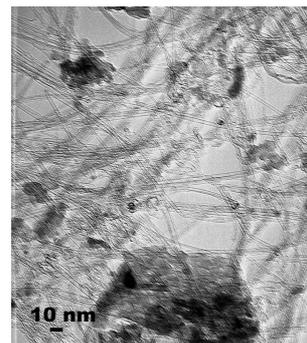
- La première consistait en l'adaptation du système OMCVD Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  largement étudié au sein du laboratoire pour la synthèse sélective et massive de MWNTs. Face à l'inactivité des systèmes OMCVD Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  et Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  la synthèse de SWNTs, nous nous sommes dirigés vers des systèmes bimétalliques FeMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
- La seconde stratégie était, quant à elle, basée sur le contrôle de la taille de particules de fer lors de la préparation des catalyseurs. En collaboration avec le Laboratoire de Chimie de Coordination et le Laboratoire de Génie Chimique, nous avons préparé différents catalyseurs par imprégnation liquide et imprégnation dite « en voie sèche » à partir de sels fer, d'un complexe amidure de fer et de colloïdes de fer [8,9].

L'étude des conditions d'activation des catalyseurs et de synthèse des SWCNTs nous a permis de montrer que :

- Pour les systèmes monométalliques, les meilleures sélectivités en SWNTs/DWNTs sont atteintes pour des catalyseurs dont la taille des particules est contrôlée, soit au cours de la préparation du catalyseur, soit par le gabarit des pores de l'alumine.
- Pour les systèmes bimétalliques, un rapport Fe/Mo < 0,4 permet d'obtenir une meilleure sélectivité en SWCNTs.
- Une phase d'activation à l'air (lente à 400°C) permet de stabiliser les phases actives  $\text{FeMoO}_4$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  lors de la montée en température. Ces phases sont ensuite réduites au cours du processus de synthèse des SWCNTs utilisant une atmosphère Ar/ $\text{CH}_4$  à 900°C pour conduire aux meilleures activités catalytiques couplées à de bonnes sélectivités (>70% dans le cas du système bimétallique).

Sur la base de tous ces résultats, nous avons préparé des systèmes monométalliques à base de fer par OMCVD. En présence d'oxygène, nous avons réalisé la décomposition du  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  afin d'obtenir des nanoparticules d'oxyde. Les tests de synthèse de SWNTs ont montré que ces systèmes à faible chargement (< 2,5 %massique) sont sélectifs en SWNTs (> 70 %). La caractérisation de ces systèmes montre qu'ils sont constitués de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  supporté sur l'alumine. Pour la synthèse de SWNTs, le principal intérêt de ce résultat est que le catalyseur n'a plus besoin de subir une étape d'oxydation lente à 400°C et peut alors être utilisé directement après préparation.

La comparaison de nos systèmes préparés par OMCVD à ceux préparés de manière conventionnelle (*i.e.*, par imprégnation) met en évidence que nos systèmes présentent un meilleur compromis entre l'activité et la sélectivité pour la croissance des SWCNT (S = 70 % et 6 % de carbone déposé pour un catalyseur Fe/MgO <sup>[10]</sup> et S = 90 et 1,6 % de carbone déposé pour un catalyseur CoMo/SiO<sub>2</sub> <sup>[11]</sup> par rapport à S = 70% et 8,1 et 7,2 % de carbone déposé pour un catalyseur FeMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CVD respectivement).



**Figure 1.3 :** Micrographie MET de SWCNT obtenus avec un catalyseur Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à partir d'un mélange Ar:CH<sub>4</sub> (1:1) à 900°C pendant 5 min.

Ainsi, ce travail de recherche nous a permis de mettre :

- En évidence l'influence de l'ajout de vapeur d'eau dans le réacteur lit fluidisé d'OMCVD sur la pureté du dépôt et celle de la sursaturation en précurseur organométallique sur le contrôle de la taille des nanoparticules déposées.
- En œuvre du savoir-faire du Laboratoire afin de préparer à la demande des catalyseurs mono- ou bi-métalliques par OMCVD à partir de précurseurs [M(CO)<sub>x</sub>].
- En évidence certains points clés qui favorisent une augmentation conjointe et de manière significative de la productivité et de la sélectivité en SWNT, et d'atteindre des sélectivités > 70% couplées à des activités > 4 g<sub>C</sub>/g<sub>Fe</sub>.h avec les systèmes préparés par OMCVD.

## 2 - Travaux post-doctoraux (2006 -2008) : NANOPARTICULES MAGNÉTIQUES DE TAILLE CONTRÔLÉE

Dans la continuité de mes travaux de thèse, j'ai poursuivi mes investigations sur la préparation de nanoparticules métalliques de taille et morphologie contrôlées par des approches ascendantes («Bottom-Up» : du bas vers le haut).

La théorie de la nucléation et croissance classique (aspect thermodynamique) indique que l'énergie de formation d'un agrégat solide d'atomes par association de n atomes à l'état liquide ou gazeux est la résultante de deux contributions : une surfacique (énergie nécessaire pour l'interface solide/liquide ou gaz) et une volumique (énergie de cohésion des atomes). L'évolution de l'énergie libre de système en fonction du rayon de l'agrégat solide fait ressortir un maximum dénommé point critique. À partir de ce point, l'agrégat peut soit se dissoudre en solution soit croître par ajout d'un monomère supplémentaire (*i.e.*, atome) ou rencontre avec un autre germe. Cette croissance va évoluer jusqu'à l'obtention du système thermodynamiquement le plus stable : le matériau massif correspondant. Ainsi pour limiter l'évolution du système et obtenir des nanoparticules de taille contrôlée, il est nécessaire d'agir sur cette étape de croissance. Cela peut être réalisé par l'ajout d'un agent stabilisant (*e.g.*, substrat, ligand, polymères, etc.) dans le milieu réactionnel.

Dans le cadre de mes travaux sur la préparation de nanoparticules magnétiques de taille contrôlée, nous nous sommes intéressés d'une part à la croissance de nanoparticules de cobalt au sein d'une structure hôte de taille nanométrique, et d'autre part à la séparation des étapes de nucléation et de croissance en utilisant des germes comme précurseur métallique de fer pour l'obtention de nanoparticules. Ces deux approches reviennent à contrôler la taille des nanoparticules synthétisées par limitation et contrôle de la croissance des nanoparticules, respectivement.

## 2.1 - Nanoparticules monodisperses de petites tailles : $d < 2$ nm système Co@MOF-5 (2006-2007)

Université de Bochum (Allemagne) / Pr. Roland A.K. FISCHER (AvH Fellowship)

Le projet de recherche déposé auprès de la Fondation Alexander-von-Humboldt portait sur la préparation de nanoparticules monodisperses de tailles typiquement inférieures à 2,5 nm. Les méthodes de synthèse chimique utilisant un mélange réactionnel constitué d'un précurseur métallique, de stabilisants et d'un solvant, ne permettent pas forcément d'avoir un bon contrôle des tailles pour des valeurs  $< 2.5$  nm.

Au début des années 2000, le concept de MOF («Metal-Organic Framework» : polymère de coordination nanoporeux) suscitait un grand intérêt pour la chimie en raison de leur grand potentiel en terme d'applications. Les MOF sont constitués soit d'ions mono-métalliques, soit de clusters métalliques carboxylés liés par des chaînes organiques (Figure I.4)<sup>[12-16]</sup>. Ces matériaux sont classiquement préparés par un procédé solvothermal et leurs pores sont remplis de solvant. Ce dernier peut être éliminé par évaporation sous vide. Après cette étape, le matériau obtenu est cristallin et affiche une surface spécifique très élevée (plus de  $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  ; modèle de surface Langmuir). Par exemple, le MOF-5 (Figure I.4) a une surface apparente de Langmuir de  $\sim 2900 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et un volume interstitiel de  $0,59 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  (avec une ouverture de pore de  $7,8 \text{ \AA}$ )<sup>[13]</sup>. Il convient également de noter que le choix de la chaîne organique utilisée lors de la synthèse permet de modifier la forme, le diamètre des pores ( $0,4$ - $2,9$  nm lorsque des clusters octaédriques Zn-O-C sont utilisés) ainsi que le volume libre ( $55,8$ - $91,1$  %) des MOF<sup>[15]</sup>.

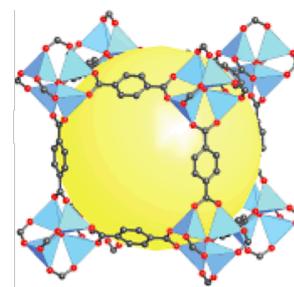


Figure I.4 : Représentation du MOF-5 ( $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6]_n$ ) ; C : noir, O : rouge, Zn : tétraèdre bleu, omission des H).

A la même époque, R.A. Fischer et son groupe ont utilisé le MOF-5 pour la préparation de NPs de palladium à partir du complexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$  par un procédé d'imprégnation en phase gazeuse puis décomposition sous hydrogène<sup>6</sup>. Cette approche leur a permis d'obtenir des NPs présentant un diamètre moyen de  $1,4 \pm 0,1$  nm (d'après les analyses par DRX et observations MET). Ainsi, nous nous sommes proposés d'utiliser le MOF-5 comme structure hôte pour la croissance de NPs de cobalt de taille  $< 2$  nm.

Pour la synthèse de nanoparticules, nous avons utilisé un amidure de cobalt  $[\text{Co}\{\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_2\}_2]_2$ . Les résultats montrent que le MOF-5 n'est altéré ni par l'insertion du complexe dans le réseau cristallin, ni par l'étape de réduction à  $65^\circ\text{C}$  sous 3 bar de  $\text{H}_2$  pendant 16h30 (XRD, IR-TF, RMN- $^1\text{H}$  et  $^{-13}\text{C}$ ). Les mesures de propriétés magnétiques (Figure I.5, collaboration Pr. Marc Respaud, LPCNO), indiquent que l'aimantation ne sature pas, même à fort champ, et que le moment magnétique par atome de cobalt est de  $1,12 \pm 0,05 \mu_B$ . Cette valeur est très faible comparée à celle attendue pour le cobalt massif ( $1,72 \mu_B$ ), et correspond à une perte de 35% de l'aimantation. Cet effet est attribué à une forte interaction avec le MOF-5. De plus, les nanoparticules ainsi préparées ont une taille moyenne  $\mu = 1,02$  nm ( $v = 0,20$ ), ce qui correspond à  $\approx 55$  atomes de cobalt.

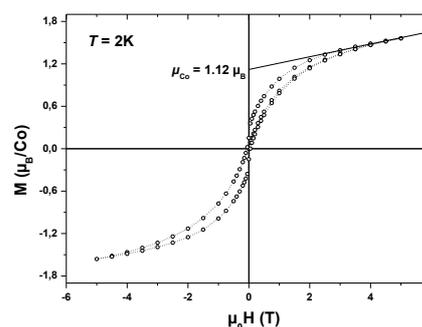


Figure I.5 : Cycle d'aimantation de l'échantillon Co@MOF-5 (5T ; 2K).

6. (a) Hermes, S. et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, 44, 6237-6241. DOI: 10.1002/anie.200462515. (b) Hermes, S., Schröder, F., Chelmoski, R., Wöll, C. & Fischer, R. A., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 13744-13745. DOI: 10.1021/ja053523l.

## 2.2 - Synthèse de nanoparticules par mûrissement de germes : cas du fer

Nanoparticules de fer pour des applications en hyperthermie (2007-2008)

INSA de Toulouse, Université Paul-Sabatier (Toulouse 3) / Pr. Guillaume VIAU

Après m'être intéressé aux procédés utilisant une phase gazeuse pour la préparation de nanoparticules, j'ai rejoint, pour la partie recherche de mon poste d'ATER, l'équipe de Chimie Organométallique et Nanostructures du LPCNO. Ce fut l'occasion de m'initier à la synthèse de nanoparticules métalliques en solution. Mes activités de recherche ont été réalisées dans le cadre du projet « NanoOncologie », dédié à la préparation de nanoparticules de fer pour des applications en hyperthermie et financé par la fondation InNaBioSati (coordinateur : Dr. Sébastien Lachaize). Mes travaux s'inscrivaient dans la thématique des travaux de thèse de Lise-Marie Lacroix<sup>[17]</sup>.

Pour une application comme l'hyperthermie, il est souhaitable d'avoir des NPs superparamagnétiques avec un fort moment magnétique. Le choix s'est donc porté sur la synthèse de nanoparticules de fer (élément possédant une forte aimantation à saturation et une faible anisotropie magnétocristalline). Afin d'obtenir un bon contrôle de la forme, de la distribution en taille et de l'état de surface, l'approche organométallique a été privilégiée. La corrélation existante entre les propriétés magnétiques des NPs et leur taille finale impose de bien contrôler les étapes de nucléation et croissance des NPs de fer.

Afin d'obtenir un meilleur contrôle de la taille finale des nano-objets, nous avons choisi de réaliser la croissance de nanoparticules de fer à partir de germes préformés, séparant ainsi les étapes de nucléation et de croissance de ces nano-objets. Les germes étaient préformés par réduction de  $[\text{Fe}(\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2)_2]$  sous 3 bar d' $\text{H}_2$  à  $150^\circ\text{C}$  dans du mésitylène<sup>[18]</sup>. Les germes ainsi obtenus ont une taille moyenne de 1,5 nm. L'étape de croissance de ces germes a été réalisée en présence d'un mélange de stabilisants (HDA/HDAHCl) dans du mésitylène à  $150^\circ\text{C}$ . Les résultats obtenus montrent que la morphologie et la taille des nano-objets sont fortement dépendantes du rapport HDA/HDAHCl. Ainsi, le passage d'un rapport molaire HDA/HDAHCl inférieur ou égal à 2/1 à un rapport supérieur permet d'obtenir préférentiellement des nanocubes (cotés ~10-50nm) au lieu de nanoparticules sphériques (diamètre ~8nm) au bout de 7 jours de réaction (Figure I.6).

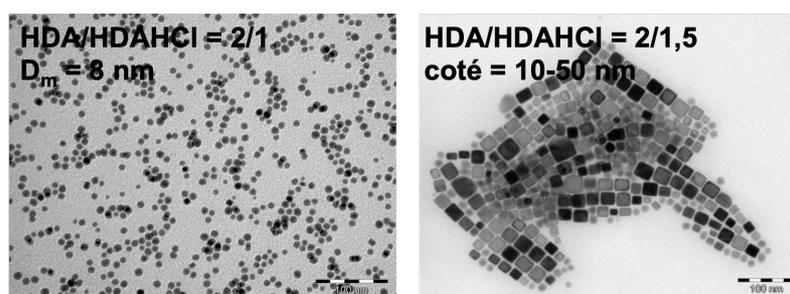


Figure I.6 : Influence du rapport molaire HDA/HDAHCl sur la croissance de nano-objets de fer à  $150^\circ\text{C}$ .

## II - ACTIVITÉS DE RECHERCHE : DEPUIS 2008

En 2008, j'ai été recruté en tant que Maître de Conférences à l'Université de Nancy (devenue Université de Lorraine en 2012). Le laboratoire d'accueil était l'UMR 7565 SRSMC (Synthèse et Réactivité de Systèmes Moléculaires Complexes, devenu le L<sup>2</sup>CM en 2018) et j'ai intégré l'équipe SOR (Synthèse Organométallique et Réactivité) dirigée par le Professeur Yves Fort. Cette équipe avait—*et a toujours*—un savoir faire reconnu en chimie organométallique avec notamment le développement de «super bases». Celles-ci leurs ont permis de mettre au point une approche originale de préparation de nanoparticules métalliques<sup>[19-22]</sup>. L'équipe souhaitait développer la thématique «nano», avec notamment le recrutement d'un enseignant-chercheur dont le profil recherche permettrait de renforcer la partie «nano» et de faire le lien entre chimistes—*plutôt organiciens*—et physiciens. Ce profil était en adéquation avec le mien—*chimie inorganique et nanomatériaux*—ayant collaboré avec des physiciens.

Depuis mon recrutement, mes travaux de recherche ont été réalisés dans le cadre de différents projets scientifiques (intra-unité, locaux et nationaux) que nous pouvons répartir suivant trois axes principaux :

1. Le premier axe s'intéresse aux nanoparticules et nanostructures métalliques de taille et/ou morphologie contrôlée. Cet axe est à voir comme un prolongement de mes précédentes expériences. L'objectif principal est la rationalisation de l'influence des conditions de synthèse sur la taille et morphologie des nanoparticules obtenues.
2. Le deuxième axe quant à lui regroupe des travaux portant sur la préparation d'oxydes métalliques et de matériaux nanostructurés, pour une utilisation dans la préparation de nanocomposites ou dans le domaine de l'analytique.
3. Enfin le troisième axe concerne une nouvelle thématique, initiée en 2015, au sein du laboratoire. Les nanoparticules à base de métal sont souvent suspectées d'être toxiques pour l'Homme. Cependant, cette potentielle «toxicité» peut être abordée en terme d'activité antibactérienne. Ainsi, le troisième concerne l'évaluation antibactérienne de nanoparticules.



## Axe 1 - Nanoparticules et nanostructures métalliques

Il est relativement aisé de préparer des nanoparticules (métalliques). Pour cela, il suffit d'utiliser un précurseur métallique, une source d'activation (telle que la chaleur ou un réducteur chimique), et un stabilisant (e.g, ions, ligands, polymère, support, etc.). Les difficultés se présentent quand nous souhaitons contrôler la taille et/ou la forme de celles-ci. Pour cela, il apparaît nécessaire de contrôler les étapes d'activation du précurseur et de stabilisation des nanoparticules.

Nous avons étudié ces phénomènes dans le cadre de deux actions principales. La première porte sur la préparation de nanobâtonnets d'or par croissance orientée. La seconde quant à elle traite de l'obtention de NPs de nickel de petites tailles (typiquement < 1-1,5 nm) sur un support de silice dans les conditions de synthèse de SWCNT. À la différence de mes travaux de thèse, l'objectif visé était de préparer un catalyseur supporté présentant une très grande dispersion de métal à sa surface pour synthétiser des SWCNTs «isolés».

Les noms associés aux travaux de recherche encadrés ou suivis, ainsi que la période associée, sont indiqués dans le texte.

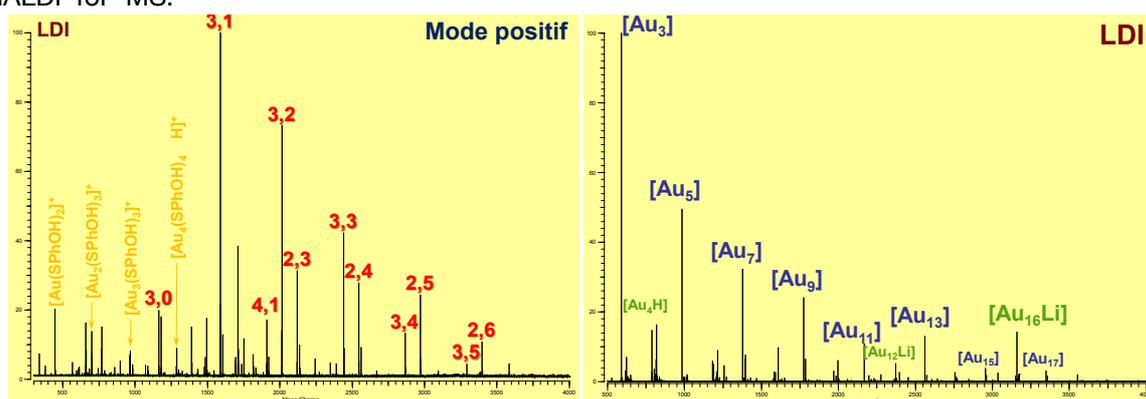
Les travaux décrits dans cette partie ont été majoritairement publiés dans les articles scientifiques suivants :

- New One-Pot Approach Towards Gold Nanorods and Nanowires: A Parametric Study of Gold Halide/Lithium tert-Butoxide Systems, E. Lamouroux, M. Cormier, A. Sallb, Y. Fort, J. Nanosci. Nanotechnol. 12 (2012) 9220–9229. doi:10.1166/jnn.2012.6780. <hal-01889060>
- Chemisorbed nickel catalyst for the production of SWCNTs with a very narrow size distribution, X. Devaux, S.Y. Tsareva, C. Carteret, M. Dossot, B. Gregoire, B. Humbert, J.Y. Mevellec, E. McRae, L. Aranda, E. Lamouroux, Y. Fort., Phys. Status Solidi B. 250 (2013) 2581–2585. doi:10.1002/pssb.201300090. <hal-00952883>
- A step towards controlled-diameter single walled carbon nanotubes, S.Y. Tsareva, X. Devaux, E. McRae, L. Aranda, B. Gregoire, C. Carteret, M. Dossot, E. Lamouroux, Y. Fort, B. Humbert, J.Y. Mevellec, Carbon. 67 (2014) 753–765. doi:10.1016/j.carbon.2013.10.067. <hal-00982671>



## 1- Influence du milieu réactionnel sur la morphologie des nanoparticules d'or

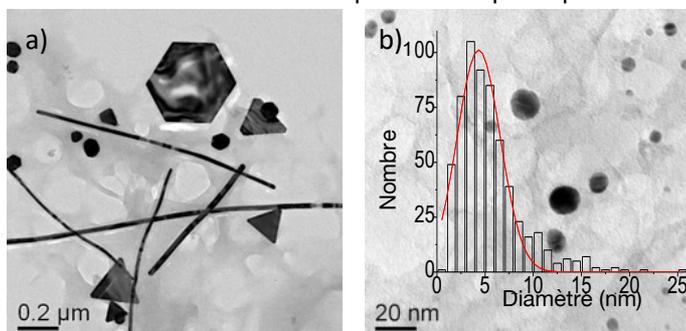
Ces travaux ont été initiés dans le cadre d'un projet PRIME (2009) financé par l'Institut Jean-Barriol (FR 2843) en collaboration avec les collègues du Laboratoire de Spectrométrie de Masse et de Chimie Laser (Frédéric Aubriet et Jean-Jacques Gaumet ; devenu depuis le LCP-A2MC). Celui-ci s'inscrivait dans la problématique de la caractérisation des nanoparticules de petites tailles (0,5 - 3,0 nm) et traitait de la caractérisation de nanoparticules d'or par spectrométrie de masse. L'étude menée a porté sur l'analyse de deux types d'échantillons préparés avec le même précurseur d'or, le  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  : le premier obtenu selon le protocole de Brust et al.<sup>[23]</sup> utilisant  $\text{NaBH}_4$  comme réducteur et le mercaptophénol (SPhOH) comme agent stabilisant, et le second en utilisant la base activée  $\text{LiO}^t\text{Bu}/\text{LiH}$  comme agent réducteur et stabilisant<sup>[24]</sup>. L'analyse par désorption/ionisation laser couplée à la spectrométrie de masse par résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier (LDI FTICRMS) des deux échantillons (Figure II.1) a démontré que le premier était bien greffé par du SPhOH mais dans des proportions non-stoechiométriques, alors que le second se présentait sous la forme d'agrégats d'or nu assez polydisperses au regard des analyses par ionisation laser assistée par une matrice couplée à la spectrométrie de masse à temps de vol (MALDI-ToF-MS ; confirmée par les observations par MET). De plus, la présence du motif  $\text{Au}_2\text{S}$  dans les agrégats ionisés détectés par FTICRMS pour les nanoparticules greffées par SPhOH allait dans le sens d'un cœur composé de sulfure d'or, empêchant la détermination de la taille des structures observées en MALDI-ToF-MS.



**Figure II.1 :** Résultats d'analyse LDI-FTI-CR-MS de nanoparticules d'or.  
(à gauche) stabilisées par du SPhOH et (à droite) «nues».

La polydispersité (confirmée par les observations MET) de l'échantillon préparé avec la base activée  $\text{LiO}^t\text{Bu}/\text{LiH}$  semblait en contradiction avec les résultats des travaux antérieurs<sup>[19,24]</sup>. Dans ces travaux, la base activée était préparée par réaction de  $^t\text{BuOH}$  avec  $\text{LiH}$  en léger excès avant l'ajout du sel métallique. Cette première étape s'accompagne d'un dégagement gazeux ( $\text{H}_2$ ) et la formation de  $\text{LiO}^t\text{Bu}$ <sup>[19,22]</sup>. Nous avons émis l'hypothèse que le réactif formé  $\text{LiO}^t\text{Bu}$  suffisait à activer le précurseur d'or par métathèse d'halogène, et initier la formation de nanoparticules. De plus, l'hydrolyse de  $\text{LiO}^t\text{Bu}/\text{LiH}$  conduit à la formation de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $^t\text{BuOH}$  et  $\text{LiOH}$ . Ainsi, l'utilisation du précurseur métallique  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  se traduit par une neutralisation partielle ou totale—en fonction du nombre d'équivalents—de la base activée  $\text{LiO}^t\text{Bu}/\text{LiH}$ . Cette neutralisation suffit à expliquer l'obtention de nanoparticules polydisperses (*i.e.* formation lente des germes et beaucoup de précurseur disponible pour la croissance). Dès lors, il nous est apparu nécessaire d'étudier l'influence de molécules d' $\text{H}_2\text{O}$  sur la synthèse de NPs d'or à partir non pas de la base activée mais de  $\text{LiO}^t\text{Bu}$ . Pour ce faire, les synthèses ont été réalisées en milieu anhydre sous atmosphère d'argon à partir des sels d'or anhydres ( $\text{AuCl}_3$  ou  $\text{AuBr}_3$ ) et  $\text{LiO}^t\text{Bu}$  (préparé à partir de  $n\text{-BuLi}$  et  $^t\text{BuOH}$  puis isolé sous forme solide), et une étude paramétrique a été réalisée (Morgane Cormier, 2010 ; Adrien Sallib, 2011).

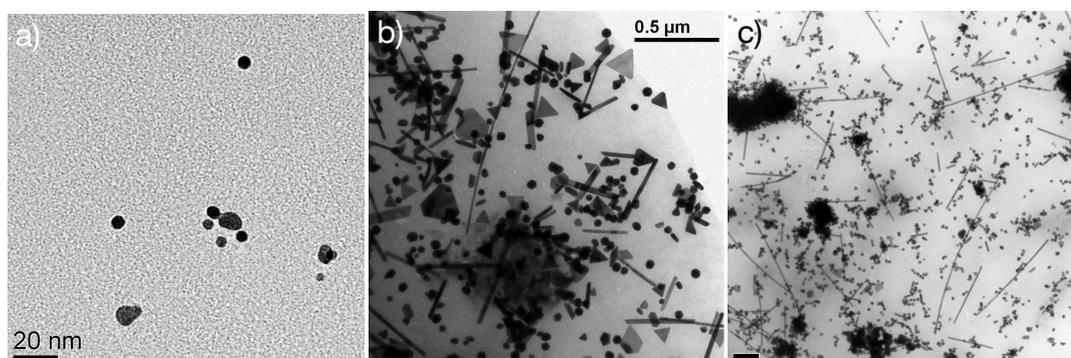
La première série de manipulations avec modification de la nature du solvant utilisé a mis en évidence que l'utilisation du couple  $\text{AuBr}_3/\text{LiO}^t\text{Bu}$  dans un solvant polaire aprotique (*i.e.*, THF) conduisait à la formation de nano-objets de formes anisotropes dont des nanobâtonnets/nanofils ( $\text{AuNRs/NWs}$ ) comme produit majoritaire (Figure II.2). De plus, le remplacement du THF par du toluène se traduit par la formation exclusive de nanoparticules sphériques.



**Figure II.2 :** Influence de la nature du solvant sur la morphologie des NPs d'or.  
(a) tétrahydrofurane et (b) toluène ( $\text{AuBr}_3$  et 3 équivalent de  $\text{LiO}^t\text{Bu}$ ).

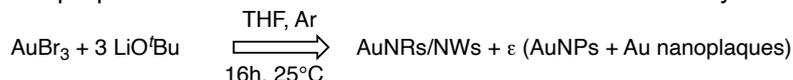
Dans un travail de revue de la littérature, Xia et al.<sup>[25]</sup> discutent les différentes voies d'accès conduisant à des nanocristaux métalliques cubiques à faces centrées de différentes formes, dont des NRs pentagonaux. Le point de départ pour obtenir de tels NRs est la formation de germes multi-maclés qui par croissance peuvent donner des icosaèdres ou des décaèdres. Dans ce dernier cas, la stabilisation des facettes  $\{100\}$  ou  $\{110\}$  au cours de leur croissance conduit à la formation de NRs. L'obtention de germes (multi-)maclés peut être favorisée en plaçant la réaction sous contrôle cinétique. Pour cela, il est nécessaire de ralentir la formation et/ou l'addition d'atomes métalliques. En pratique, ces conditions peuvent être atteintes en utilisant un réducteur doux et/ou en séparant l'étape de nucléation et de croissance, par exemple.

Pour la synthèse de  $\text{AuNRs/NWs}$ , l'approche la plus utilisée, dans la littérature, est la croissance de germes. Le procédé utilisé par Murphy *et coll.* (en pionniers) est constitué de deux étapes<sup>[26]</sup>. La première correspond à la préparation des germes d'or en solution aqueuse à partir de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  et d'un réducteur fort ( $\text{NaBH}_4$ ) en présence d'un agent stabilisant (citrate de sodium). La seconde étape consiste à faire croître les germes par ajout de précurseurs d'or ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) en présence d'un réducteur doux (acide ascorbique) et d'un stabilisant (CTAB). Une étape post-synthèse de centrifugation est nécessaire pour isoler les  $\text{AuNRs}$ . Il est à noter que l'ajout d'un sel d'argent permet de favoriser la croissance des  $\text{AuNRs}$ . Dans un premier temps, les ions  $\text{Ag}^+$  se décomposent préférentiellement au niveau des facettes  $\{110\}$ . Puis la forte interaction entre le CTAB et l'argent via Br<sup>-</sup> empêche le dépôt d'or sur les facettes  $\{110\}$ . Il est cependant suggéré que la présence de Br<sup>-</sup> est plus importante que celle de la chaîne alkyle du CTAB.

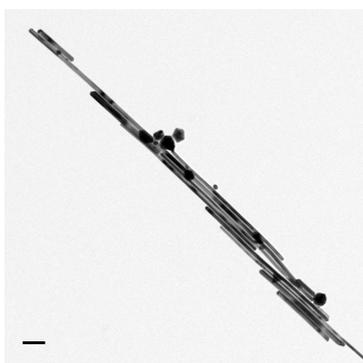


**Figure II.3 :** Influence de l'ion bromure.  
Micrographies MET (a)  $\text{AuCl}_3 + 3 \text{LiO}^t\text{Bu}$ , (b) ajout d'un équivalent de  $\text{LiBr}$ , et (c)  $\text{AuBr}_3 + 3 \text{LiO}^t\text{Bu} + \text{AuCl}$  dans THF.

La figure II.3 met en évidence l'influence des ions bromures sur le système «AuX<sub>3</sub> + 3 LiO<sup>t</sup>Bu» dans le THF. En absence d'ion bromure, la réaction entre AuCl<sub>3</sub> et LiOtBu conduit à la formation de nanoparticules pseuro-sphériques de 5,2 nm (s = 0,4). L'ajout d'un équivalent de LiBr au mélange réactionnel suffit à obtenir des AuNRs parmi les produits réactions. L'optimisation du système AuBr<sub>3</sub> /LiO<sup>t</sup>Bu pour la préparation de AuNrs/NWs conduit aux conditions de synthèse suivantes :



Ainsi, la simplification du système nous a permis de mettre en évidence que dans des conditions anhydres, une simple base lithiée telle que LiO<sup>t</sup>Bu était suffisante pour préparer des nanoparticules d'or à partir d'halogénure d'or. Étant dans des conditions de réduction douces, nous avons également pu montrer qu'en milieu polaire la présence de bromure était nécessaire pour la croissance de nanobâtonnets/nanofils d'or (Figure II.4).<sup>7</sup>



**Figure II.4 :** Nanomatériaux d'or après purification. Lavage à l'éthanol (x3) puis centrifugation (1500rpm, 10°C, 10 min) (barre d'échelle : 0,1µm).

## 2- Nanoparticules catalytiques pour la croissance de SWCNT

Ces travaux ont été menés dans le cadre du projet ANR blanc (projet SPRINT, coordonné par Manuel Dossot de janvier 2011 à juin 2015) qui impliquait trois partenaires nancéens (LPCME, IJL et SRSMC devenu L<sup>2</sup>CM pour la partie expérimentale) et un partenaire nantais (IMN). Le but de ce projet était d'étudier les propriétés physiques et la réactivité chimique des SWNTs pour le développement de capteurs pour la santé ou l'environnement. Notre contribution portait sur la préparation de catalyseurs supportés pour la croissance de SWCNTs présentant une distribution de diamètre étroite par C-CVD (Svetlana Tsareva, 2011-2012).

Dans le procédé de croissance de SWCNTs par C-CVD, les nanoparticules catalytiques fournissent une surface catalytique pour la précipitation du carbone ; et leurs caractéristiques morphologiques et chimiques contrôlent la chiralité des SWCNTs pendant la croissance<sup>[29]</sup>. Le diamètre des NPs catalytiques est un des paramètres clés pour la croissance de SWCNT (cf. I.1). De plus, plusieurs études mettent en évidence une forte corrélation entre diamètre de nanoparticules catalytiques et chiralité du SWCNT synthétisé<sup>[30-32]</sup>. Ainsi, l'obtention de SWCNTs présentant une distribution de diamètre étroite impose aux NPs catalytiques d'être isolées et monodisperses en taille (≈ 1 nm). Une forte interaction métal/support permet de limiter l'évolution de la taille des NPs catalytiques lors de la montée en température et de la croissance des SWCNTs.

Afin d'avoir un meilleur contrôle de la quantité de métal présente sur le support, nous avons choisi d'utiliser une préparation par imprégnation de support. Les complexes de coordination de type [M(acac)<sub>x</sub>] (avec M : métal de transition et x ∈ ℕ) peuvent réagir avec les groupes -OH de surface d'un oxyde tel que Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou SiO<sub>2</sub><sup>[33,34]</sup>. De plus, dans le cas de la silice, un traitement thermique

7. L'influence des ions bromure est un sujet toujours d'actualité<sup>[27,28]</sup>.

induisant la décomposition du complexe métallique ne s'accompagne pas d'une désorption du métal et permet l'obtention de NPs de métal avec une distribution de taille étroite<sup>[35]</sup>. Ainsi, nous avons choisi d'utiliser SiO<sub>2</sub> comme support.

Différents catalyseurs monométalliques ont été préparés, en milieu organique (THF), par chimisorption de [M(acac)<sub>x</sub>] (avec M = Fe, Co, Ni et x = 2 ou 3) sur de la silice (Degussa A200, 190 m<sup>2</sup>/g). Dans cette partie nous ne présenterons que les résultats obtenus avec [Ni(acac)<sub>2</sub>]. Avant l'imprégnation, le support de silice a subi une activation thermique de sa surface à 550°C (1h), suivie d'une étape de séchage sous vide à 120°C (désorption de l'eau). Des expériences préliminaires ont montré que la densité de groupement silanols de surface après le traitement thermique est proche de 3/nm<sup>2</sup>. La durée d'imprégnation et la concentration initiale en [Ni(acac)<sub>2</sub>] dans le THF permet de contrôler la quantité de précurseur adsorbée (de 0,1 à 2,7 atomes de métal / nm<sup>2</sup>). La caractérisation du support avant et après imprégnation, ainsi qu'après traitement thermique par spectroscopie Infra-Rouge (collaboration Cédric Carteret, LCPME) et analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse (collaboration Lionel Aranda, IJL) a permis de conclure que la chimisorption de Ni(acac)<sub>2</sub> sur la surface de SiO<sub>2</sub> conduit à la formation de l'espèce -Si-O-Ni(acac) accompagnée par la libération d'une molécule d'acétylacétone (Figure II.5)

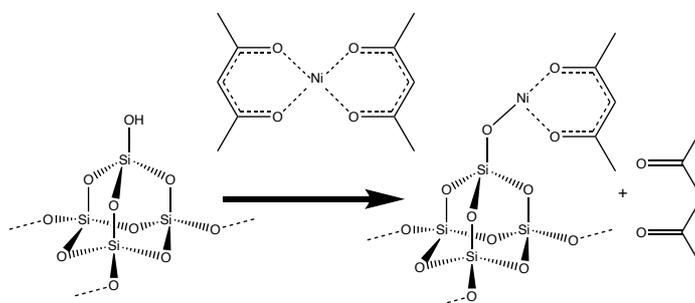


Figure II.5 : Sorption réactive du [Ni(acac)<sub>2</sub>] avec les groupes silanols (Si-OH).

L'observation des échantillons Ni(acac)/SiO<sub>2</sub> après traitement thermique à 600°C sous argon par MET (collaboration avec Xavier Devaux, IJL) ne permet pas de mettre en évidence la présence de NPs de nickel (Figure II.6a). Cependant, après une irradiation par le faisceau d'électron de 5 min, nous pouvons observer des NPs de 1 nm de diamètre dispersées sur la surface de la silice (Figure II.6b).

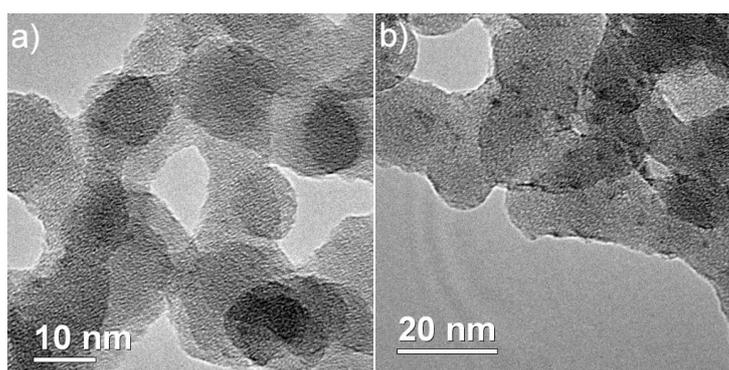
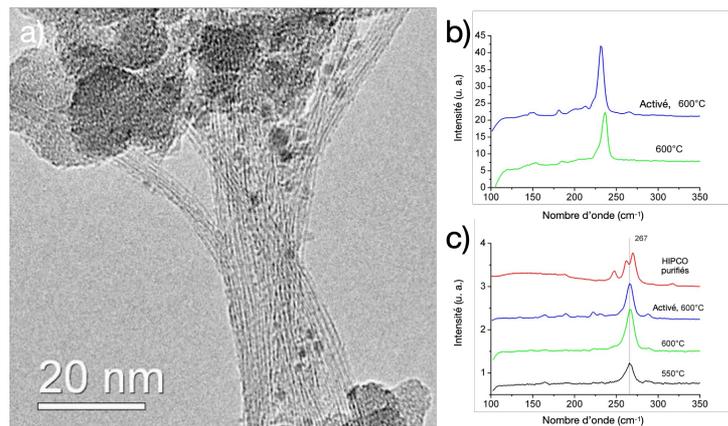


Figure II.6 : Micrographies MET du système Ni(acac)/SiO<sub>2</sub>.

(a) après traitement thermique à 600°C sous argon, et (b) après 5 min d'irradiation.

La croissance des SWCNT a été réalisée à 550 ou 600°C avec un mélange gazeux C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>:Ar (rapport 1:6:40) sous pression réduite (50-55 Torr). L'activation des pré-catalyseurs a été réalisée à la température de croissance des SWCNTs juste avant l'introduction du mélange gazeux. Il est à souligner que la croissance de SWCNT à une température modérée (550-600°C) est rendue possible par la présence de NPs de petites tailles. La Figure II.7a présente une micrographie de MET

des SWCNTs obtenus à 600°C avec un pré-catalyseur Ni(acac)/SiO<sub>2</sub> (2,3 Ni(acac)/nm<sup>2</sup>). Les SWCNTs ont un diamètre ≈ 1 nm et présentent une distribution étroite de diamètres. L'étude des propriétés des SWCNTs par spectroscopie Raman a été réalisée sur les différents échantillons de SWCNTs (collaboration Manuel Dossot, LCPME ; Bernard Humbert et Jean-Yves Mevellec, IMN). La fréquence de vibration des modes de respiration radiaux (RBM) d'un SWCNT est inversement proportionnelle à son diamètre. L'analyse de la région des vibrations RBM met en évidence l'influence de l'étape d'activation du pré-catalyseur sur le diamètre des SWCNTs (Figure II.7b), avec la présence d'un seul pic relativement étroit, dans le cas de nos échantillons. La comparaison des pics obtenus avec un échantillon de référence, HiPCO purifiés sur gel à gradient de densité, montre que nos échantillons présentent une plus faible distribution en taille (Figure II.7c).



**Figure II.7** : Caractérisations des SWCNTs.

(a) Micrographie MET-HR, et spectres Raman de la région RBM (b) pour une longueur d'onde excitatrice de 785 nm et (c) de 514 nm pour différentes conditions de croissance et une référence.

Une des suites à donner à ces travaux est l'étude de l'influence du support (modulation de la densité de -OH de surface et de l'interaction métal/support), ainsi que du précurseur de nickel (e.g., le bis(1,5-cyclooctadiène)nickel, plus réactif que [Ni(acac)<sub>2</sub>]) sur la taille des NPs et la sélectivité en SWCNTs.



## Axe 2 - Oxydes métalliques et matériaux nanostructurés

En parallèle des travaux sur les systèmes métalliques, nous avons également travaillé sur des projets plus orientés vers l'obtention d'oxydes métalliques et matériaux nanostructurés. Selon la norme ISO/TS 80004-4:2011(fr), il existe cinq catégories de matériaux nanostructurés : les poudres nanostructurées, les nanocomposites, les nanomousses solides, les matériaux nanoporeux et les nanodispersions fluides. Pour appartenir à l'une de ces catégories, le matériau doit avoir des éléments soit de surface, soit de volume présentant un certain nombre de caractéristiques nanométriques.

Ces caractéristiques nanométriques peuvent soit provenir de difficultés à maintenir les nano-objets indépendants (non-agrégés), soit résulter des conditions de préparation choisies. Au travers de deux actions menées, nous avons abordé ces deux aspects. La première s'intéresse à la synthèse de niobate de lithium pour une utilisation postérieure en tant que nanocharge pour nanocomposite ; et la seconde au développement d'électrodes conductrices transparentes pour des applications dans le domaine de l'électrochimie.

Les noms associés aux travaux de recherche encadrés ou suivis, ainsi que la période associée, sont indiqués dans le texte.

Les travaux décrits dans cette partie ont été majoritairement publiés dans les articles scientifiques suivants :

- Nanocomposite piezoelectric films of P(VDF-TrFE)/LiNbO<sub>3</sub>, V.S. Nguyen, L. Badie, E. Lamouroux, B. Vincent, F.D.D. Santos, M. Aufray, Y. Fort, D. Rouxel, J. Appl. Polym. Sci. 129 (2012) 391–396. doi:10.1002/app.38746. <hal-01292303>
- When Halides Come to Lithium Niobate Nanopowders Purity and Morphology Assistance, E. Lamouroux, L. Badie, P. Miska, Y. Fort, Inorg. Chem. 55 (2016) 2246–2251. doi:10.1021/acs.inorgchem.5b02638. <hal-01496649>
- Electrochemistry and Spectroelectrochemistry with Electrospun Indium Tin Oxide Nanofibers, M. Mierzwa, E. Lamouroux, I. Vakulko, P. Durand, M. Etienne, Electrochimica Acta. 202 (2016) 55–65. doi:10.1016/j.electacta.2016.03.136. <hal-01500438>
- Highly Interconnected Macroporous and Transparent Indium Tin Oxide Electrode, M. Mierzwa, E. Lamouroux, P. Durand, M. Etienne, ChemElectroChem. 5 (2018) 397–404. doi:10.1002/celec.201700781. <hal-01889032>
- Porous and Transparent Metal-Oxide Electrodes : Preparation Methods and Electroanalytical Application Prospects, M. Mierzwa, E. Lamouroux, A. Walcarius, M. Etienne, Electroanalysis. 23 (2018) 1482–19. doi:10.1002/elan.201800020. <hal-01889029>



### 1- Nanomatériaux à propriétés optiques et piézoélectriques : Le niobate de lithium

Nous nous sommes intéressés au niobate de lithium ( $\text{LiNbO}_3$ , LN) dans le cadre du projet ANR NANOPOP (coordonné par Didier Rouxel, IJL, de 2009 à 2012). Ce projet impliquait trois partenaires académiques (2 nancéens l'IJL et le SRMSC devenu L<sup>2</sup>CM, et 1 annécien le SYMME) et deux partenaires industriels (Piézotech et Schneider Electric). L'objectif de ce projet était de réaliser des nanocomposites souples à matrice polymères présentant des propriétés piézoélectriques et d'optique non linéaire, ainsi que des propriétés mécaniques renforcées par rapport au polymère seul. Notre contribution principale portait sur la préparation de (nano)particules de  $\text{LiNbO}_3$ .

Le niobate de lithium est un oxyde ferroélectrique possédant par définition de nombreuses propriétés telles que piézoélectriques, électro-optiques, acousto-optiques et d'optique non linéaire<sup>[37,38]</sup>. Ses différentes propriétés lui permettent d'avoir un grand nombre d'applications, la plus connue étant celle des dispositifs à ondes acoustiques de surfaces. LN cristallise dans une structure de type Pérovskite ( $\text{ABO}_3$ ), dont le groupe d'espace est  $R3c$ <sup>[39]</sup>. En 1965, la synthèse de monocristaux de LN fut réalisée par le procédé de Czochralski par A. A. Ballman<sup>[40]</sup>. Ce procédé consiste à faire croître un cristal servant de germe par solidification du matériau en fusion ( $T > T_f = 1257^\circ\text{C}$  pour le LN).

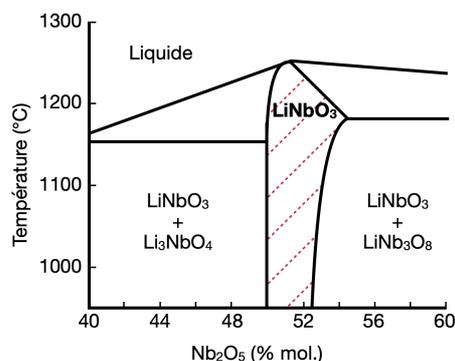


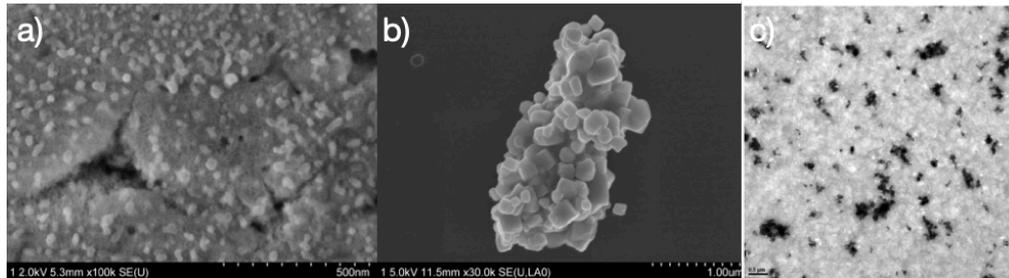
Figure II.8 : Diagramme de phase  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $\text{Li}_2\text{O}$  à proximité de  $\text{LiNbO}_3$ . Représentation schématique adaptée de<sup>[36]</sup>.

L'analyse du diagramme de phase du  $\text{LiNbO}_3$  met en évidence que cette phase existe sur une large gamme non-stoechiométrique riche en niobium (Figure II.8). De plus, un excès ou un défaut de niobium se traduit par la formation des phases  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$  ou  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  respectivement. Ainsi, l'une des principales difficultés limitant l'utilisation de LN est le contrôle de la composition chimique, la structure et l'homogénéité des mono-cristaux. Au début des années 2000, la majorité des travaux portant sur la synthèse de nanoparticules de LN utilisait l'approche sol-gel et hydrothermal<sup>[41,42]</sup>, un broyeur à bille à haute énergie<sup>[43]</sup>, ou un procédé faisant intervenir une matrice servant de moule<sup>[44,45]</sup>. Face au challenge du contrôle de la stoechiométrie et de l'homogénéité des nanoparticules, Fort et coll.<sup>[46]</sup> ont proposé une approche en trois étapes : (i)  $\text{NbCl}_5$  réagit avec 6 équivalents de  $\text{LiH}$  dans du Toluène à  $110^\circ\text{C}$  sous Ar, (ii) puis le produit est oxydé par exposition à l'air, (iii) enfin l'excès de  $\text{LiH}$  est hydrolysé. Après un traitement thermique à  $550^\circ\text{C}$  sous air, l'analyse DRX et les observations par MET confirment la présence de nanocristaux de LN. Cependant, compte tenu de la particularité de  $\text{NbCl}_5$  qui s'hydrolyse facilement en présence de trace d'eau conduisant à la formation de  $\text{NbOCl}_3$  (équation 1) puis d'oxydes de niobium, le détail du processus n'est pas complètement élucidé.



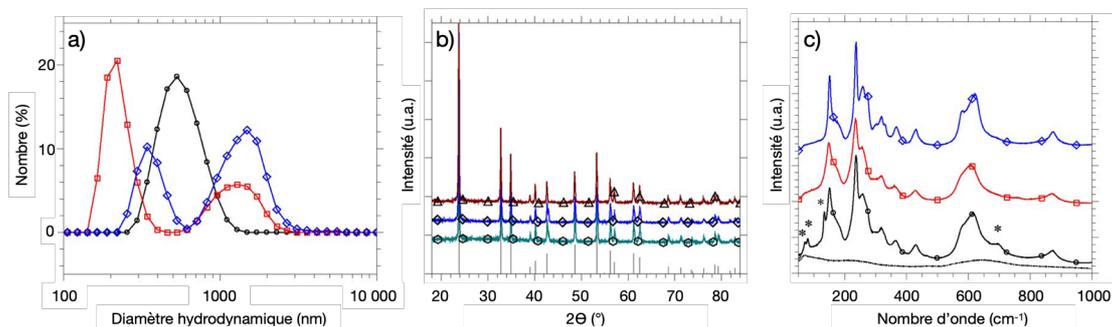
Au cours de nos travaux (Louis Zimmermann, 2009), l'étude de cette approche en 3 étapes a montré que l'étape de recuit à  $550^\circ\text{C}$  était nécessaire pour obtenir une phase  $\text{LiNbO}_3$  (DRX). Ce résultat est en accord avec la majorité des études portant sur la synthèse de LN, indiquant une étape

de traitement thermique dans les procédures<sup>[47,48]</sup>. Lors de cette étape, les cristallites vont croître et le lithium diffuser au sein de la maille cristalline. L'observation par microscopie électronique à balayage met en évidence que la phase LN se présente majoritairement sous la forme de particules primaires (20-150 nm) regroupées en agrégats de plusieurs microns (Figure II.9a et b). De tels échantillons ont été utilisés avec du PVDF-TrFE (polymère ferroélectrique<sup>[49]</sup>) pour préparer des nanocomposites LiNbO<sub>3</sub>@PVDF-TrFE. La caractérisation de ce type d'échantillon a mis en évidence que la présence de LN ne modifiait pas la morphologie et cristallinité du polymère tout en améliorant modérément les propriétés mécaniques (Figure II.9c, collaboration B. Vincent et D. Rouxel de l'IJL et F. Domingues Dos Santos de Piezotech).



**Figure II.9 :** Observations de LiNbO<sub>3</sub> et du nanocomposite LiNbO<sub>3</sub>@PVDF-TrFE. Micrographies (a) et (b) MEB de LiNbO<sub>3</sub> pur obtenu à partir de LiH dans le toluène à 110°C, après recuit à 550°C pendant 30 min, et (c) MET de LiNbO<sub>3</sub>@PVDF-TrFE (10 % massique).

Cependant la composition chimique des phases obtenues dépend fortement de la concentration en Lithium. En effet, la diffusion du lithium conduit à la formation de LN seul ou de LN et de Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub> ou LiNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub> si la quantité de lithium se trouve en excès ou en défaut respectivement. Notre objectif étant l'obtention d'une phase LN pure et des tailles les plus homogènes possibles (*i.e.*, limiter la présence d'agrégats). Nous nous sommes intéressés à l'étape de recuit à 550°C pendant 30 min. Pour cela, nous avons utilisé NbCl<sub>5</sub> et LiOH comme source de niobium et de lithium, et avons ajouté un sel lithié comme matrice inorganique (Morgane Cormier, 2011 ; Laurent Badie, 2011-2013). Les sels lithiés, tels que LiCl et LiBr, possèdent des températures de fusion supérieures ou égale à 550°C ( $T_f = 610$  et  $550^\circ\text{C}$  respectivement<sup>[50]</sup>). De plus, ce type de matrice est facilement éliminée par lavage à l'éthanol ou à l'eau. Notre hypothèse de départ était que le lithium provenant de LiOH diffuse dans cette matrice formée par LiCl ou LiBr, jusqu'à la rencontre du précurseur de Nb, qui en présence du dioxygène conduit à l'obtention de la phase LN. Une étude préliminaire a permis de mettre en évidence que le lithium du LiCl et LiBr ne participait pas à la formation de la phase LN.



**Figure II.10 :** Influence de la matrice LiX (X = Cl ou Br) sur le produit de synthèse. Spectres DLS (a), diffractogramme DRX (b) et spectres Raman (c) ; (a) et (c) ronds noirs sans matrice, avec matrice carrés rouges LiCl et losanges bleus LiBr.

Pour la matrice inorganique, notre choix s'est porté sur LiCl et LiBr en raison de leurs compositions chimiques et leurs solubilités dans l'eau (traitement post synthèse). Nous avons également fait le choix de simplifier le système en utilisant un mélange précurseurs de niobium et

LiOH pour la formation de LN au cours du recuit thermique. Cependant, le  $\text{NbCl}_5$  réagissant avec l'humidité de l'air ne permettait pas d'assurer une bonne répétabilité des synthèses. La réaction entre  $\text{NbCl}_5$  et  $\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{EtOH}$  conduit, respectivement, à la formation d'hydroxychlorure ou d'éthoxychlorure de niobium<sup>[51]</sup>. Le vieillissement de ces solutions permet l'évolution des systèmes vers la formation de gels (via un procédé sol-gel). Après broyage et pulvérisation (sélection de tailles), ils fournissent un précurseur de niobium relativement stable.

La Figure II.10 montre les résultats de diffusion de la lumière, d'analyse DRX et spectroscopie Raman pour des échantillons représentatifs de LN préparés en absence ou en présence de LiCl ou LiBr. Nous voyons que l'ajout d'une matrice ne permet pas d'éviter la formation d'agrégats de plusieurs centaines de nm. Cependant, cet ajout permet de modifier la distribution en taille du LN obtenu avec l'apparition d'une population de plus petite taille. L'analyse par DRX met en évidence l'obtention de phase cristalline LN pour les trois types d'échantillon. La spectroscopie Raman, réalisée en collaboration avec Patrice Miska (IJL), montre que l'utilisation d'une matrice permet d'obtenir une meilleure pureté de produit ; la meilleure pureté est atteinte pour la synthèse en présence de LiBr. De plus, une sélection de taille par centrifugation permet d'obtenir des nanoparticules de LN individuelles de taille moyenne inférieure à 100 nm (Figure II.11).

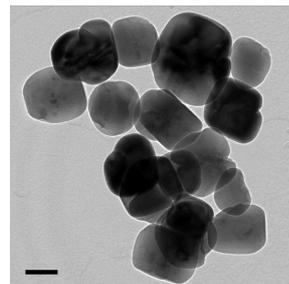


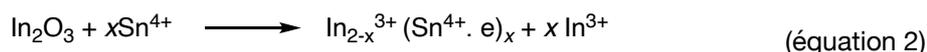
Figure II.11 : Micrographie MET de NPs de  $\text{LiNbO}_3$  après purification par centrifugation.

Récemment, l'équipe de B. D. Gates a synthétisé des nanoparticules de LN par un procédé solvothermal : alcool benzylique  $220^\circ\text{C}$  pendant 24 à 96h<sup>[52,53]</sup>. Il est intéressant de souligner que les protocoles utilisés font intervenir  $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$  et LiOH en présence de triéthylamine ou  $\text{Li}(\text{acac})$  comme précurseur de niobium et lithium respectivement. Des nanoparticules de  $30 \pm 5$  nm sont obtenues avec un temps de réaction de 30h. Cependant, avec un temps de réaction plus court (*i.e.* 24h), les NPs de taille  $< 10\text{nm}$  forment des agglomérats, tandis qu'une augmentation du temps de réaction (*i.e.*  $> 36\text{h}$ ) s'accompagne d'une augmentation de la distribution en taille des NPs.

En outre, il a également été rapporté que la présence de lithium peut influencer la croissance de nanoparticules d'oxyde de zinc<sup>[54]</sup>. Cette étude portant sur la synthèse de ZnO à partir de  $[\text{Zn}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2]$  par une approche organométallique met en évidence que la présence d'un amidure de lithium dans le milieu réactionnel permet de diminuer la taille des NPs obtenues. Cet effet est attribuable à la présence de lithium interstitiel ou substituant<sup>[55]</sup>. L'applicabilité d'une telle approche à un complexe organométallique de niobium tel que  $[\text{Nb}(\text{mes})_2]$  permettrait d'ouvrir la voie vers la synthèse de nanoparticules monodisperses de petites tailles ( $< 5\text{nm}$ ) de LN.

## 2- Électrodes conductrices nanostructurées : L'oxyde d'indium-étain

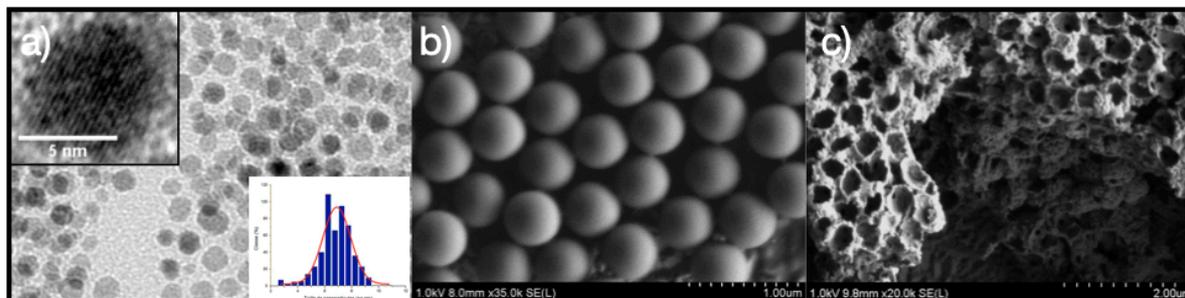
L'oxyde d'indium-étain (ITO) est un oxyde d'indium dopé en étain (équation 2). C'est un semi-conducteur de type-n possédant une grande transparence dans la gamme spectrale du visible et une faible résistivité<sup>[56]</sup>. En raison de ces caractéristiques, il est utilisé en tant qu'électrode conductrice transparente dans un grand nombre de domaines dont celui des cellules solaires ou des écrans tactiles/verres fonctionnels.



Nos travaux préliminaires sur la préparation d'électrodes conductrices nanostructurées (*i.e.*, méso/macro poreuses) ont été réalisés dans le cadre d'un projet financé par la start-up IS2. Le projet traitait de la préparation de cellules photovoltaïques à colorants photosensibles. Ces cellules sont constituées de différents éléments dont un électrolyte, un photosensibilisateur, un semi-conducteur (*e.g.*, NiO,  $\text{TiO}_2$ ), une électrode conductrice en platine et une électrode semi-conductrice à base d'ITO ( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ). Au sein de ce projet, nous (collaboration Mathieu Etienne, LCPME) avons en charge la préparation d'électrode d'ITO présentant une grande surface spécifique, afin d'augmenter sa

surface d'adsorption et ainsi l'efficacité du système final.

Les électrodes conductrices poreuses d'oxydes sont principalement préparées suivant cinq types d'approches différentes<sup>[57]</sup> : (1) le dépôt de nanoparticules par immersion d'un substrat ou dépôt à la tournette d'une suspension saturée, (2) le dépôt de nanoparticules en présence d'un agent structurant (e.g., particules de polystyrène) par immersion d'un substrat ou dépôt à la tournette ou d'une gouttelette d'une suspension saturée, (3) le dépôt par méthodes physiques (e.g., par évaporation sous pression réduite), (4) le dépôt par méthodes «Top-Down» (e.g., gravure par attaque chimique), et (5) le dépôt par électrofilage.



**Figure II.12** – Préparation d'électrodes poreuses à partir de nanoparticules et de particules de polystyrène. Micrographies (a) MET de nanoparticules d'ITO, (b) MEB des particules de polystyrène et (c) de l'électrode d'ITO particules de polystyrène et du dépôt obtenu après recuit.

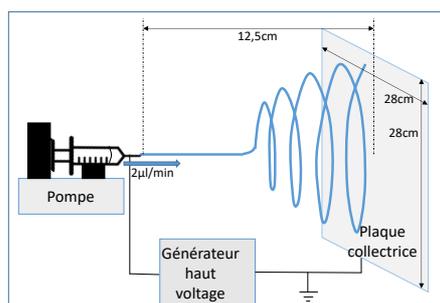
Dans le cadre du projet IS2, nous nous sommes intéressés à la préparation d'électrodes à partir de nanoparticules d'ITO (Thomas Platero, 2013). La caractéristique de pratiquement toutes les approches de type (1) est qu'elles conduisent à la formation d'électrodes mésoporeuses (taille de pores : 2-50 nm) et non ordonnées. Pour contourner cette difficulté, nous avons utilisé l'approche de type (2) utilisant un agent structurant, servant de modèle «mou». En effet, l'organisation de l'agent structurant mou permet d'augmenter fortement celle des dépôts et conduit à la formation de structures dont les pores sont interconnectés.

Les nanoparticules d'ITO ont été préparées selon la procédure publiée par Choi et al.<sup>[58]</sup>. Brièvement, un mélange de  $[\text{In}(\text{acac})_3]$  et de  $[\text{Sn}(\text{acac})_2\text{Cl}_2]$  dans l'oléylamine est chauffé à 250°C pendant 5h sous argon. Les nanoparticules d'ITO de diamètre moyen de 6,9 nm (Figure II.12a), ainsi obtenues, ont ensuite été co-déposées avec un mélange des précurseurs d'indium et d'étain et de billes de polystyrène (Figure II.12b) par un procédé «Doctor Blade»<sup>[59,60]</sup>. Le dépôt subit ensuite un traitement thermique pour améliorer sa cristallinité, éliminer le polystyrène et fournir des électrodes d'ITO méso/macro-poreuses (Figure II.12c, macropores de 500 nm de diamètre). Lors de cette dernière étape, des défauts, tels que des affaissements de cavités et des fissures au sein de la couche déposée, de dimensions variables apparaissent .

Cependant, la structuration des électrodes permet d'augmenter sa surface spécifique et par conséquent d'améliorer les performances du système électrochimique (en absence de défaut du dépôt). De plus, l'obtention d'électrodes nanostructurées offre également la possibilité de développer des outils analytiques permettant d'identifier avec une très bonne sélectivité et de quantifier de faibles concentrations de molécules cibles (telles que des perturbateurs endocriniens dans les eaux de surfaces et les eaux souterraines). Ainsi, nous avons poursuivi nos travaux avec pour objectif le développement d'électrodes conductrices transparentes nanostructurées pour l'analyse spectroélectrochimique (Maciej Mierzwa, 2014-2017).

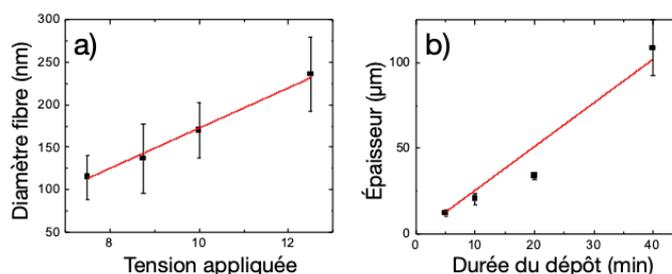
L'analyse spectroélectrochimique de traces impose d'avoir une grande surface spécifique (afin de concentrer l'analyte), ainsi qu'une bonne conductivité et transparence pour une gamme de longueurs d'ondes données (pour l'analyse électrochimique et spectroscopique, respectivement). Notre intérêt s'est porté sur l'approche de type (5) : l'électrofilage. Cette technique de préparation d'électrodes permet d'obtenir des électrodes flexibles, généralement macroporeuses, facilitant ainsi

le transfert de masse, mais ne possédant pas elle-mêmes une surface spécifique élevée. Cependant, il est possible de fonctionnaliser ces électrodes avec une couche de matériaux mésoporeux (e.g., couche mésoporeuse de  $\text{SiO}_2$ <sup>[61]</sup>). De plus, les électrodes obtenues par électrofilage après une étape de calcination peuvent atteindre des conductivités proches de celles d'électrodes planes d'ITO commerciales, et sont transparentes dans le domaine spectral du visible. Il est donc possible de coupler des mesures électrochimiques et une détection UV-vis avec de telles électrodes. Il est également intéressant de souligner que la technique d'électrofilage est une technique relativement simple à mettre en oeuvre et facilement transférable à l'échelle industrielle. Les électrodes d'ITO préparées par électrofilage trouvaient principalement des applications dans le domaine des dispositifs photovoltaïques<sup>[62]</sup> ou la détection de triméthylamine<sup>[63]</sup>, mais aucune étude portant sur les propriétés électrochimiques et spectroélectrochimiques n'avait été rapportée dans la littérature.



**Figure II.13** : Représentation schématique du montage d'électrofilage. (seringue de 5 mL avec une aiguille 21G de diamètre extérieur de 0,8 mm).

L'électrofilage d'ITO avait été réalisé avec différentes configurations, précurseurs (sels ou complexes d'indium et d'étain ou NPs), solvants ( $\text{H}_2\text{O}$ , MeOH, DMF:EtOH) et polymères (PVA, PEO, PVP)<sup>[62-69]</sup>. Concernant le rapport Sn/In, l'étude de l'influence de celui-ci sur les propriétés électriques de nanocristaux d'ITO menée par Ba *et al.*<sup>[73]</sup> a montré que le rapport atomique Sn/In optimal était de 0,16. Avec un tel rapport atomique, la conductivité atteint  $2,56 \text{ S.cm}^{-1}$ . Ainsi, dans le cadre de nos travaux, la suspension utilisée pour l'électrofilage est composée d' $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  et de  $\text{SnCl}_2$  avec un rapport atomique Sn/In de 0,16. Le mélange EtOH:DMF (rapport massique 1:1 auquel est ajouté du polyvinylpyrrolidone (PVP 12% massique) proposé par Qi *et al.*<sup>[63]</sup> a été trouvé comme étant le plus adapté. En effet le mélange de solvant permet une dissolution facile des précurseurs, et la proportion relativement élevée de PVP garantit une formation répétable des fibres tout au long du procédé d'électrofilage. Le montage d'électrofilage utilisé est décrit sur la Figure II.13. La distance aiguille/collecteur fut optimisée pour obtenir un échantillon de surface finale après traitement thermique (*vide infra*) de l'ordre du  $\text{cm}^2$ . Le débit de  $2 \mu\text{L}/\text{min}$  est le débit le plus élevé atteignable sans accumulation de suspension à la pointe de l'aiguille pouvant par la suite détériorer le dépôt par projection.



**Figure II.14** : Évolution (a) du diamètre des fibres d'ITO en fonction de la tension appliquée, et (b) de l'épaisseur du dépôt en fonction de la durée.

Une fois la distance aiguille/collecteur et le débit fixés, il reste deux paramètres principaux : la tension appliquée ainsi que la durée du dépôt (Figure II.14). Dans le procédé d'électrofilage, l'attraction électrostatique des composés chargés sortant de l'aiguille par la plaque collectrice mise

à la terre constitue la force motrice. La variation de la tension appliquée de 5 à 12,5 kV se traduit par une augmentation du diamètre des (nano)fibres obtenues de 70 à 250 nm. Cependant, l'utilisation d'une tension appliquée élevée (12,5 kV dans notre cas) conduit à des dépôts non homogènes possédant des défauts macroscopiques (certaines zones non recouvertes). Ainsi, 10 kV est la tension permettant d'obtenir les (nano)fibres les plus épaisses tout en gardant un dépôt homogène. La durée de dépôt quant à elle a un impact sur l'épaisseur de la couche de (nano)fibres déposées. La vitesse de dépôt est de  $3\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ .

A la fin de la procédure d'électrofilage, le dépôt consiste en un composite flexible d'hydroxyde d'étain et indium et de PVP (non transparent ni conducteur). Aussi un traitement thermique est nécessaire pour convertir ce composite en ITO (données de DRX).

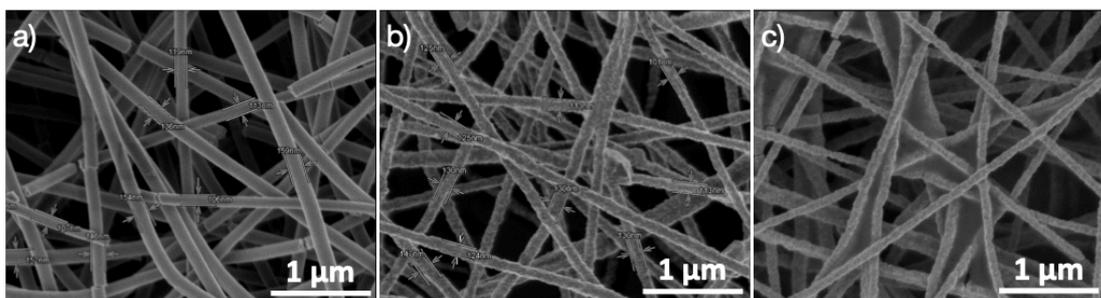
Des travaux antérieurs mettent en évidence l'influence de la température ainsi que de l'atmosphère utilisées pour ce traitement thermique sur les propriétés de l'ITO poreux. Pour obtenir des valeurs de résistance relativement faibles, il est possible d'adopter un traitement à haute température ( $1000^\circ\text{C}$ <sup>[60]</sup>) ou une atmosphère neutre ou réductrice<sup>[62,70,71]</sup>. L'utilisation d'une atmosphère «inerte» composée d'azote permet l'introduction de lacunes en oxygène et par conséquent une plus grande concentration en porteurs de charge induisant une augmentation de la conductivité<sup>[72]</sup>. Ces résultats nous ont conduits à évaluer l'influence de la température et d'une atmosphère d'azote sur les propriétés des fibres d'ITO. Le tableau II.1 rassemble les propriétés et caractéristiques des dépôts (tension de 10 kV et 20 min de dépôt) obtenus après les différents traitements thermiques : (i)  $500^\circ\text{C}$  air seul, ou  $500^\circ\text{C}$  air suivi de (ii)  $500^\circ\text{C}$   $\text{N}_2$  ou (iii)  $1000^\circ\text{C}$  air ou (iv)  $1000^\circ\text{C}$   $\text{N}_2$ .

	Résistance ( $\text{k}\Omega/\square$ )	Diamètre des fibre (nm)	Taille de cristallites (nm)		Pic de courant d'oxydation du diméthanol-férocène ( $\mu\text{A}$ )
			$\text{In}_2\text{O}_3$	$\text{SnO}_2$	
$500^\circ\text{C}$ air	4,50 ( $\pm 0,05$ )	130 $\pm$ 21	10,0 $\pm$ 0,2	76 $\pm$ 19	$\approx 25$
$500^\circ\text{C}$ $\text{N}_2$	0,90 ( $\pm 0,05$ )	132 $\pm$ 22	10,5 $\pm$ 0,5	72 $\pm$ 16	$\approx 50$
$1000^\circ\text{C}$ air	0,42 ( $\pm 0,01$ )	125 $\pm$ 12	21 $\pm$ 1	86 $\pm$ 26	78
$1000^\circ\text{C}$ $\text{N}_2$	0,25 ( $\pm 0,01$ )	124 $\pm$ 12	29 $\pm$ 1	73 $\pm$ 16	85

**Tableau II.1** : Influence du traitement thermique sur les propriétés et caractéristiques des dépôts d'ITO (10 kV, 20 min).

La résistance du dépôt est inversement proportionnel à la température de traitement thermique. De plus, l'utilisation d'une atmosphère exempte d' $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{O}_2$  permet de diminuer fortement la résistance des dépôts<sup>[73]</sup>, et permet d'atteindre une valeur de  $250\Omega/\square$  (ce qui reste 5 fois supérieur à celles rapportées pour des électrodes d'ITO  $10\text{-}50\Omega/\square$ <sup>[74]</sup>). Le traitement thermique a également un impact sur le diamètre des fibres ainsi que la taille des cristallites d'oxyde d'indium. En effet, une augmentation de la température de 500 à  $1000^\circ\text{C}$  conduit au rétrécissement des fibres (de  $\approx 131$  nm à  $\approx 125$  nm) et l'augmentation de la taille des cristallites d' $\text{In}_2\text{O}_3$  (multipliée par 2-3). La comparaison des micrographies MEB des fibres traitées à  $500^\circ\text{C}$  sous air et celles à  $1000^\circ\text{C}$  sous azote permet de mettre en évidence l'apparition d'une rugosité de surface couplée à une diminution du diamètre des fibres après le traitement à  $1000^\circ\text{C}$  sous azote (Figure II.15a et b). L'utilisation de ces films de fibres déposés sur du scotch en électrochimie met également en évidence l'influence du traitement thermique. Dans le cas d'un traitement à  $500^\circ\text{C}$ , la réponse électrochimique (voltampérométrie cyclique du 1,1'-diméthanol-férocène) apparaît irréversible et plus mauvaise qu'avec une électrode plane d'ITO commerciale. Tandis qu'avec un traitement à  $1000^\circ\text{C}$ , elle devient pseudo-réversible avec une différence entre les pics de potentiel de 0,335V et 0,280V pour  $1000^\circ\text{C}$  Air et  $1000^\circ\text{C}$   $\text{N}_2$  respectivement. Le pic de courant d'oxydation du 1,1'-diméthanol-férocène de 80-90 $\mu\text{A}$  est quant à lui légèrement plus faible que pour l'électrode plane d'ITO commerciale ( $>110$   $\mu\text{A}$ ). Cette contre-performance pour l'électrode composée de fibres électrofilées peut en partie être attribuée à la méthode d'immobilisation du film de fibres par du scotch.

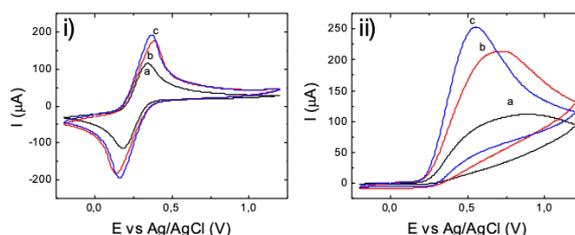
Nous avons donc adopté une nouvelle méthode d'immobilisation consistant en l'utilisation d'une solution de  $\text{SnCl}_4$  dans l'éthanol comme colle<sup>[75]</sup>. Une goutte de la solution de  $\text{SnCl}_4$  est déposée sur un substrat en verre, puis le film de fibres est déposé par dessus. L'électrode est prête une fois le solvant évaporé. Sur la Figure II.15c, nous pouvons voir que les fibres ne sont pas modifiées drastiquement, seule une couche diffuse d'un nouveau matériau est observée ainsi que la formation de ponts entre certaines fibres.



**Figure II.15** : Micrographies MEB des nanofibres d'ITO.

(a) après traitement thermique à 500°C sous air, (b) après traitement thermique à 1000°C sous azote et (c) après immobilisation avec  $\text{SnCl}_4$  et traitement à 1000°C sous azote.

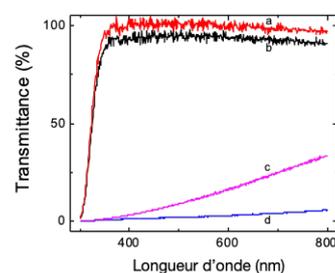
La Figure II.16 (i et ii) montre que le mode d'immobilisation a une grande influence sur les propriétés électrochimiques. En effet les résultats obtenus pour les électrodes électrofilées (5 min et 20 min, épaisseur du dépôt : 12 et 254  $\mu\text{m}$  respectivement) confirment que la surface électroactive des couches de fibres d'ITO sont supérieures à celles de l'électrode commerciale. De plus, dans le cas de l'acide ascorbique (Figure II.16 ii), l'électrode électrofilée avec un temps de dépôt de 20 min permet d'obtenir un pic d'oxydation bien défini, similaire à ceux obtenus pour l'oxydation du 1,1'-diméthanolferrocène (Figure II.16 i). Ce résultat montre que la détection n'est plus limitée par la réactivité de l'électrode mais certainement limitée par diffusion au travers et dans l'électrode. L'utilisation de ce type d'électrode pour la détermination électroanalytique appliquée à l'acide ascorbique permet d'atteindre une sensibilité de  $1,04 \text{ mA} \cdot \text{mM}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Cette sensibilité est 5 fois supérieure à celle rapportée pour une électrode d'ITO possédant une grande aire de surface<sup>[76]</sup>.



**Figure II.16** : Évaluation des propriétés électrochimiques des nanofibres d'ITO.

Diagrammes voltampérométrie cyclique du (i) 1,1'-diméthanolferrocène (5mM) et (ii) de l'acide ascorbique. (a) ITO commercial, dépôt d'ITO électrofilé à 10 kV pendant (b) 5min et (c) 20 min. Toutes les fibres ont été traitées thermiquement à 1000°C sous  $\text{N}_2$ . Électrolyte : 0,1M KCl dans l'eau ; vitesse de balayage :  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  ; surface géométrique d'électrode :  $12,6 \text{ mm}^2$ .

L'objectif d'une électrode pour l'analyse spectroélectrochimique nécessite, en plus de bonnes propriétés électrochimiques, une certaine transparence pour l'aspect spectroscopique. La Figure II.17 présente l'évolution de la transmittance en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de la lumière visible. La comparaison des courbes (b et d) obtenues pour l'ITO commercial et l'électrode électrofilée met en évidence la plus faible transparence de cette dernière (90% et 1-6% de transmittance, respectivement). Cependant, la réalisation des mesures dans l'eau (courbes a et c) permet d'améliorer notablement la transmittance de l'électrode électrofilée, atteignant 35% à 800nm et 3% à 400nm. Les différences de transmittance observées sont les résultantes de la porosité de l'électrode et de la différence d'indice de réfraction<sup>[77,78]</sup>. Cette transparence couplée aux bonnes propriétés électrochimiques des électrodes d'ITO électrofilées nous a permis d'appliquer ce type d'électrode déposée sur ITO à l'analyse spectroélectrochimique du système modèle Bleu de Prusse. Cependant,

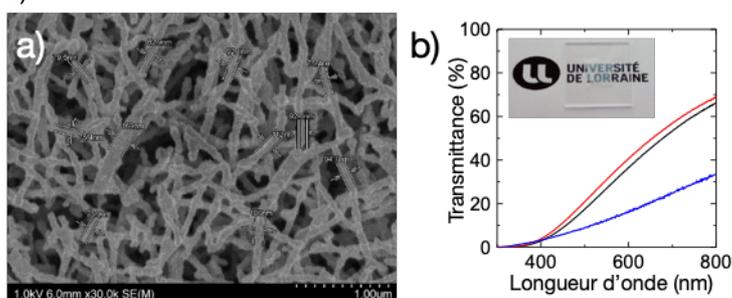


**Figure II.17** : Transparence des électrodes d'ITO dans le domaine spectral du visible.

(a, b) électrode d'ITO commerciale (c, d) fibres d'ITO. (a et c) obtenus dans l'eau et (b et d) obtenus à l'air. avec des échantillons secs.

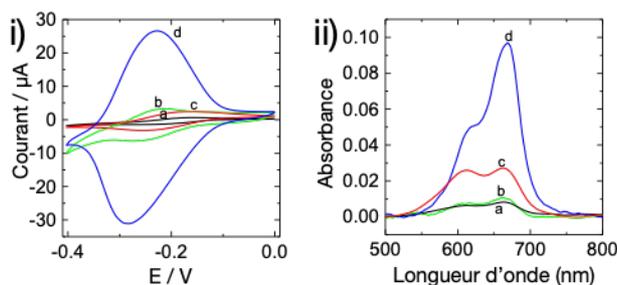
l'application de contraintes mécaniques (e.g., léger grattage) sur ces électrodes, suivi d'une étape de rinçage à l'eau, se traduit par la désolidarisation des fibres d'ITO du support.

Ainsi, nous nous sommes intéressés à l'amélioration de la stabilité mécanique des électrodes d'ITO électrofilées. L'idée fut de déposer directement l'ITO sur un substrat de verre afin d'améliorer l'adhérence après recuit. Les premiers tests ont mis en évidence qu'après traitement thermique, seules quelques fibres étaient présentes sur la surface du support en verre. La décomposition du PVP ( $360^{\circ}\text{C}^{[65]}$ ) s'accompagne du rétrécissement du dépôt et par conséquent de la rupture des fibres et du délaminage d'une grande proportion du dépôt de la surface de verre<sup>[66,68,75]</sup>. L'idée pour contourner cette difficulté est d'ajouter une couche intermédiaire dont les caractéristiques permettent d'autoriser le rétrécissement du dépôt sans rupture : être en fusion pour une température inférieure et se décomposer à une température supérieure à celle de décomposition du PVP. Le polystyrène (PS) remplissant ces conditions avec une température de fusion d'environ  $250^{\circ}\text{C}^{[79]}$  et une décomposition à partir de  $410^{\circ}\text{C}^{[76]}$  fut utilisé comme couche intermédiaire. L'utilisation d'une couche de PS de  $250\mu\text{m}$  d'épaisseur lors de l'électrofilage (9kV, 20 min) permet d'obtenir après traitement thermique à  $500^{\circ}\text{C}$  sous air puis  $1000^{\circ}\text{C}$  sous  $\text{N}_2$  à un dépôt d'ITO (DRX) d'environ  $2,5\mu\text{m}$  de  $\approx 200\Omega/\square$  de résistance. La Figure II.18a montre que le dépôt est composé de nanofilaments de surface irrégulière et rugueuse dont les diamètres varient de 70 à 170 nm. La structure apparaît relativement compacte, présentant un grand nombre d'interconnexions. Cette structuration permet d'accéder à de bonnes propriétés électrochimiques (supérieures à celles d'électrodes d'ITO commerciale plane), et d'atteindre une transmittance dans l'eau égale à 70% à 800 nm (Figure II.18b).



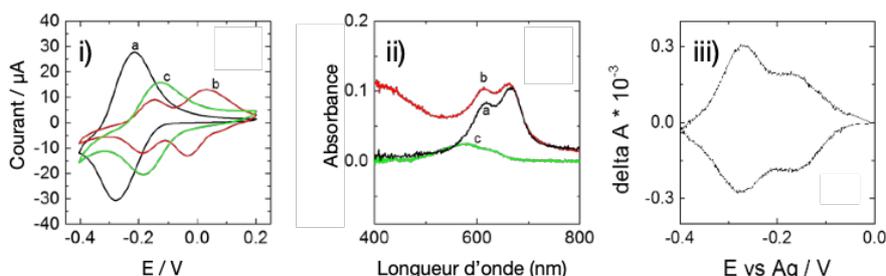
**Figure II.18** : Observation des nanofilaments d'ITO et évaluation de leur transparence. (a) Micrographie MEB des nanofilaments d'ITO obtenus par électrofilage (9kV, 20min), et (b) transparence dans le domaine spectral du visible pour les nanofilaments d'ITO (rouge) et les nanofilaments d'ITO modifiés avec de la silice méthylée (noire) et les fibres d'ITO (bleu).

L'objectif final de ces travaux était d'obtenir des outils analytiques permettant de quantifier de faibles concentrations de molécules cibles. Ainsi, après avoir obtenu une électrode possédant de bonnes propriétés électrochimiques et une bonne transparence, nous avons cherché à concentrer l'analyte à la surface de celle-ci. En nous basant sur le savoir-faire du LCPME (Mathieu Etienne<sup>[61,80]</sup>), une couche de silice méthylée mesostructurée a été électrodéposée sur la surface des nanofilaments ( $m\text{-SiO}_2/\text{ITO}$ ).



**Figure II.19** : Étude en voltampérométrie cyclique du bleu de méthylène. (i) Diagramme voltampérométrie cyclique du bleu de méthylène  $100\mu\text{M}$  à  $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  dans  $0,1\text{M}$  KCl (surface géométrique d'électrode :  $12,6\text{ mm}^2$ ), et (ii) spectres UV-visible du bleu de méthylène (adsorption : 60 s à partir d'une solution à  $100\mu\text{M}$ ). (a) ITO commercial, (b) nanofilaments d'ITO, (c) ITO commercial modifié par de la silice méthylée, et (d) nanofilaments d'ITO modifiés par de la silice méthylée (20s).

La Figure II.19 montre l'apport important de cette couche de silice sur l'analyse électrochimique d'un polluant industriel (le bleu de méthylène<sup>[81,82]</sup>). Sur la gamme de concentration 20nM - 2 $\mu$ M, l'électrode *m*-SiO<sub>2</sub>/ITO possède une sensibilité de détection du bleu de méthylène égale à 0,87 $\mu$ A. $\mu$ M<sup>-1</sup>. De plus, la limite de détection avec un rapport signal sur bruit de 3:1 est 17nM, ce qui est en deçà des niveaux de concentration dans l'environnement (120-740nM<sup>[83]</sup>) et de phytotoxicité (15,6 $\mu$ M<sup>[84]</sup>). Un autre enjeu en chimie analytique est d'avoir une bonne sélectivité. Cet aspect a été testé pour la résolution d'un mélange de colorants industriels par spectroélectrochimie (Figure II.20).



**Figure II.20** : Caractérisation de colorants et analyse spectroélectrochimique d'un mélange.

(i) Diagramme voltampérométrie cyclique du (a) bleu de méthylène (b) vert de méthylène, et (c) bleu de meldola (100 $\mu$ M) à 50mV.s<sup>-1</sup> dans 0,1M KCl avec une électrode de nanofilaments d'ITO modifiés par de la silice méthylée (surface géométrique d'électrode : 12,6 mm<sup>2</sup>), (ii) Spectres UV-visible correspondants aux trois espèces, et (iii) voltabsotogramme dérivé de bleu de méthylène et bleu de meldola co-adsorbés sur des nanofilaments d'ITO modifiés (silice méthylée ; adsorption des colorants 5 min dans une solution de bleu de méthylène à 50 $\mu$ M et bleu de meldola à 100 $\mu$ M ; 10mV.s<sup>-1</sup> dans 0,1M KCl.

Ainsi, le développement d'électrodes d'ITO nanostructurées par électrofilage (fibres d'ITO) a permis de démontrer le potentiel de celles-ci dans le domaine de l'analyse électrochimique. De plus, la transparence de ces électrodes dans un milieu aqueux rend leur utilisation possible pour l'analyse spectroélectrochimique de système simple tel que l'acide ascorbique. L'amélioration de la tenue mécanique des électrodes électrofilées, nous a conduit à l'obtention de nanofilaments d'ITO. L'ajout d'une couche de silice mésoporeuse à la surface de ces nanofilaments permet de détecter de faibles concentrations d'analyte (limite de détection pour le bleu de méthylène de 17 nM) et de résoudre un mélange de colorants par cette même technique.

Parmi les suites à donner à ce travail, il apparaît intéressant d'envisager le couplage des électrodes nanostructurées avec des NPs d'or (collaboration avec Manuel Dossot et Mathieu Etienne, LCPME). En effet, ce couplage permettra d'utiliser l'effet de diffusion Raman exaltée de surface (effet SERS) pour des analyses de spectroélectrochimie Raman, et d'augmenter ainsi la sensibilité de détection.



### Axe 3 - Nanoparticules et propriétés antibactériennes

De nos jours, les nanoparticules inorganiques possèdent des propriétés intrinsèques/spécifiques (telles que la résonance plasmonique de surface et le superparamagnétisme) largement utilisées dans le domaine du biomédical. Cependant, depuis les premières études portant sur la toxicité potentielle des nanomatériaux<sup>[85]</sup>, une attention particulière est portée sur son évaluation aux différentes étapes de conception des nanomatériaux. L'une des difficultés est la détermination des caractéristiques des nanomatériaux induisant leur «toxicité»<sup>8</sup>. Ce terme «toxicité» fait souvent peur, car nous le rapportons à l'Homme (*i.e.* toxicité vis à vis de l'être humain). En revanche, si nous l'envisageons vis-à-vis de micro-organismes pathogènes, telles que les bactéries, ce terme «toxicité» revêt un caractère bénéfique et se trouve remplacé par activité anti-bactérienne.

Suite à de nombreux échanges avec Raphaël E. Duval (Professeur de microbiologie), nous avons initié l'axe de recherche «activité anti-bactérienne des nanoparticules inorganiques» au sein du L<sup>2</sup>CM en 2015.

Ces travaux, portant sur la synthèse de nanoparticules d'or et d'argent et l'évaluation de leurs propriétés antibactériennes ont été initiés dans le cadre du stage de Master 2 de Maria Bueno Serrano (2015). Il a permis d'obtenir les premiers résultats et de mettre en évidence le potentiel de ce sujet. Ces travaux ont été poursuivis dans le cadre du stage de Master 2 puis de la thèse de Jimmy Gouyau (2016-2019).

Les travaux décrits dans cette partie ont été majoritairement publiés dans les articles scientifiques suivants :

- Limitations of Recent Studies Dealing with the Antibacterial Properties of Silver Nanoparticles: Fact and Opinion, R. E. Duval, J. Gouyau, E. Lamouroux, *Nanomaterials*. 9 (2019) 1775. DOI: 10.3390/nano9121775.
- Investigation of nanoparticle metallic core antibacterial activity: gold and silver nanoparticles against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*, J. Gouyau, R. E. Duval, A. Boudier, E. Lamouroux, *International journal of molecular sciences*. 22 (2021) 1905. DOI: 10.3390/ijms22041905.

---

8. La «toxicité» étant dépendante de la concentration du composé considéré, il nous apparaît plus approprié de nuancer ce terme en le mettant entre guillemets. Cela permet de souligner qu'un nanomatériau n'est pas toxique en lui-même, mais qu'une concentration plus ou moins élevée de celui-ci peut présenter une «toxicité».



## 1 - Note introductive

Une bactérie<sup>[86]</sup> est un micro-organisme unicellulaire autonome, adoptant une organisation cellulaire procaryote. À la différence des cellules eucaryotes, elles ne possèdent pas de membrane nucléaire, ainsi les chromosomes sont directement au contact du cytoplasme. De plus, elles ne possèdent ni mitochondrie, ni chloroplaste ; et il n'y a pas de méiose.

Il existe deux catégories de bactéries différenciables par leur structure de paroi cellulaire : (i) les bactéries à Gram-Positif, et (ii) les bactéries à Gram-Négatif (Figure II.21). Cette dénomination est issue de la coloration de Gram, mise au point par Hans Christian Gram en 1882<sup>[87]</sup>, permettant de colorer les bactéries et de les différencier par leur aptitude à fixer le violet de gentiane ou la fuschine (correspondant à une bactérie à Gram-Positif et une bactérie à Gram-Négatif, respectivement).

La figure II.21 donne une représentation schématique des parois cellulaires de ces deux types de bactéries. Elles (*i.e.*, à Gram-Positif et à Gram-Négatif) possèdent, en plus d'une membrane cytoplasmique, un peptidoglycane—hétéropolymère constitué de chaînes glucidiques réticulées par formation de ponts peptidiques. Dans le cas des bactéries à Gram-Positif, le peptidoglycane représente 90% des constituants de la paroi et est très solide. À sa surface se trouve de l'acide teichoïque qui est chargé négativement et permet le maintien de la structure de la paroi. En comparant ce premier type de structure à celui des bactéries à Gram-Négatif, elle apparaît beaucoup plus complexe. Contrairement aux bactéries à Gram-Positif, le peptidoglycane n'est pas le constituant principal de la paroi et correspond à une couche mince. L'autre particularité de la paroi des bactéries à Gram-Négatif est la présence d'une membrane externe. Elle est constituée d'une double couche de phospholipides, dont certains de la couche externe sont remplacés par des lipopolysaccharides. De plus, certaines protéines enchassées dans la membrane externe (les porines) participent à la cohésion de celle-ci mais assurent également différentes fonctions dont celle de perméabilité sélective ou non (passage de petites molécules hydrophiles telles que des antibiotiques).

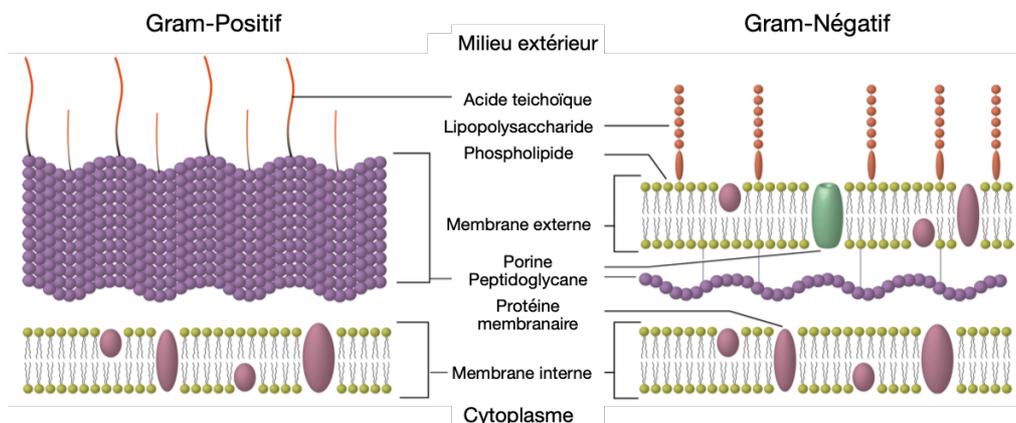


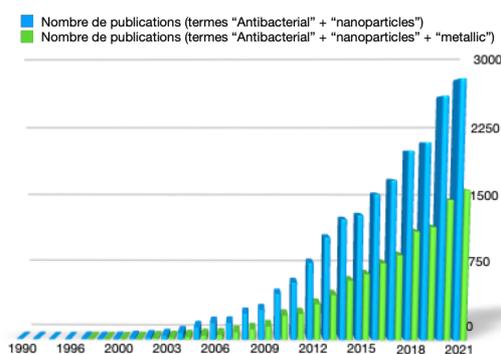
Figure II.21 : Parois cellulaires des bactéries à Gram-Positif et à Gram-Négatif.

Au delà de la catégorisation par type de paroi, les bactéries sont classées à différents niveaux par ordre de spécificité : Ordre, Famille, Genre, Espèce et Souche. Ce classement est réalisé par séquençage de l'ARN ribosomique et repose en partie sur des caractères phénotypiques<sup>9</sup>. Ainsi un antibiotique défini pourra être actif sur certaines souches d'une même espèce, mais se retrouver inactif face à une souche présentant certaines spécificités (expression de gènes différents des autres souches). Dans ce cas, la souche sera dite résistante à tel antibiotique. Il existe trois principaux types de mécanismes de résistances aux antibiotiques : (i) la modification de l'antibiotique par la bactérie, (ii) la modification de la cible de l'antibiotique, et (iii) la diminution de la concentration en antibiotique dans la bactérie.

9. Phénotype : Ensemble des caractères observable d'un organisme (*i.e.*, facteurs héréditaires et modifications liées au milieu environnant). Cela correspond à l'ensemble des gènes exprimés.

Un des problèmes de santé publique d'actualité est la résistance aux anti-microbiens<sup>[88]</sup> ; en particulier la résistance aux antibiotiques et la propagation de bactéries multirésistantes aux médicaments sont un problème mondial<sup>[89]</sup>. Les projections les plus pessimistes prédisent 10 millions de décès par an d'ici 2050<sup>[90]</sup>. Le 3 avril 2018, les «Centers-for-Disease-Control-and-Prevention» (CDC) ont publié sur leur site Web officiel un article sur les «bactéries cauchemardesques». Un rapport récent des CDC montre également que plus de 2,8 millions d'infections résistantes aux antibiotiques se produisent chaque année aux États-Unis, et plus de 35000 personnes meurent<sup>[91]</sup>. La situation en Europe est similaire avec 33000 décès par an causés par les bactéries MDR<sup>[92]</sup>. Parmi ces bactéries, les bactéries à Gram-Positif, comme *Staphylococcus aureus*, et les bactéries à Gram-Négatif, comme *Enterobacteriaceae*, *Pseudomonas peruginosa* et *Acinetobacter baumannii*, sont les bactéries les plus fréquemment rencontrées dans les infections humaines<sup>[93]</sup>. La mise au point de nouveaux antibiotiques efficaces contre ces bactéries est donc une urgence prioritaire<sup>[94]</sup>. Face à cette problématique sanitaire, la communauté scientifique entrevoit une solution dans l'utilisation des nanoparticules à base de métal.

En 2015, les études portant sur les antibactériens et les nanoparticules étaient en pleine expansion, et cela n'a pas cessé depuis (Figure II.22). C'est à cette période que nous nous sommes intéressés au potentiel des nanoparticules métalliques pour répondre à l'enjeu sociétal de la lutte contre les bactéries.

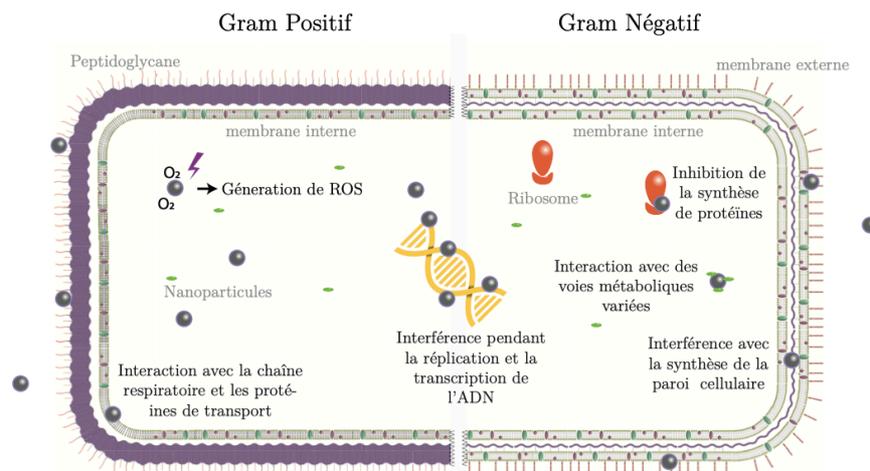


**Figure II.22 :** Nombre de publications contenant les mots clés “antibacterial”, “nanoparticles” et “metallic” en fonction de l’année pour la période 1990-2021. (base de donnée SCIFINDER®)

Cet engouement de la communauté scientifique pour l'utilisation de nanoparticules repose sur deux faits principaux : le premier est l'existence de travaux traitant des propriétés antibactériennes de plusieurs métaux comme le platine, le cuivre, l'or et l'argent—les propriétés antibactériennes de l'or et de l'argent sont même connues depuis l'antiquité—, et le second est le développement des connaissances sur les nanoparticules à base de métal. Cependant, les résultats quelques fois contradictoires sur l'activité antibactérienne des nanoparticules à base de métal, posent le problème de la rationalisation des données. Par exemple, Azam et al.<sup>[95]</sup> ont comparé l'activité de trois oxydes—ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CuO—de tailles différentes—19,9 nm, 35,2 nm et 29,1 nm, respectivement. Sur la base de leurs résultats, ils concluent à la fin de leur étude que l'ordre d'activité antibactérienne est ZnO > CuO > Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Toutefois, la différence de taille/morphologie des nanoparticules ainsi que de leur composition chimique ne permet pas de conclure sur l'ordre d'activité antibactérienne de ces nano-oxydes et encore moins de généraliser ce résultat. Des contradictions peuvent également apparaître entre deux études. Par exemple, l'évaluation de l'activité antibactérienne de nanoparticules d'or de 20 nm stabilisées par du citrate face à *E. coli* (ATCC 25922) conduit à : une activité avec une concentration minimale inhibitrice de 0,1 µg/mL<sup>[96]</sup>, ou à une absence d'activité antibactérienne<sup>[97]</sup>. Ces apparentes contradictions nous ont amenés à faire une étude de la littérature portant sur les nanoparticules du métal le plus utilisé : l'argent.

## 2 - Nanoparticules métalliques et activité antibactérienne

Sur la base des connaissances actuelles<sup>[98-103]</sup>, quatre mécanismes d'action principaux sont envisagés (Figure II.23) : (i) la formation de radicaux libres (e.g., espèces réactives d'oxygène) par réaction redox, (ii) l'adhésion des NPs à la membrane cellulaire des bactéries entraînant sa déstabilisation, (iii) l'intercalation des NPs entre les bases d'ADN inhibant la réplication et la transcription de l'ADN et (iv) l'inhibition de la synthèse de protéines par les NPs impliquant la déstabilisation des ribosomes. Cependant, le mécanisme d'action des NPs n'est toujours pas élucidé : l'activité antibactérienne des NPs provient-elle de la libération d'ions métalliques ou des NPs elles-mêmes ou les deux ?



**Figure II.23 :** Mécanismes d'action suspectés des nanoparticules métalliques.  
(ROS : Espèces réactives de l'oxygène).

Une étude de la littérature, traitant de NPs d'argent pour la période 2015-2018, nous a permis de faire plusieurs constats :

- La plupart des études s'intéressant aux NPs associées à des antibiotiques ou à toutes autres molécules potentiellement actives, comme le chitosan<sup>[104]</sup>, attribuent l'activité antibactérienne aux NPs. Cependant, les NPs métalliques sont des agrégats d'atomes métalliques et certains de ces agrégats possédant à leur surface des ligands coordonnés sont des systèmes organométalliques (*i.e.*, nanoparticules organométalliques). Ces deux types de systèmes pouvant être stabilisés par gêne stérique (e.g., matrice polymère) et/ou interaction électrostatique. Dans le cas d'une NP stabilisée, l'activité du stabilisant doit également être évaluée afin de ne pas introduire un biais en attribuant l'activité à l'agrégat métallique.
- L'autre protagoniste de ces études est la bactérie. Malheureusement, de nombreuses études ne mentionnent pas l'origine des bactéries ou ne fournissent pas les antibiogrammes correspondants pour un isolat clinique. Chaque souche d'une même espèce ayant ses spécificités propres, il n'est pas possible de généraliser les résultats obtenus sur une souche à une espèce entière (cela nécessite d'étudier plusieurs souches et de croiser les données).
- Une fois les NPs et stabilisants (NPs@stab) ainsi que les bactéries bien caractérisés, il est également nécessaire de bien renseigner la méthode et les conditions d'évaluation de l'activité antibactérienne. Par exemple, le milieu de culture peut déstabiliser les NPs@stab.

Ces constats nous ont conduits à proposer des recommandations (Tableau II.2) concernant l'évaluation de l'activité antibactérienne de NPs métalliques stabilisées. Celles-ci portent sur la synthèse et caractérisation de NPs ainsi que sur les bactéries et l'évaluation de l'activité antibactérienne elle-même.

Échantillon de NPs stabilisées	
Synthèse	Spécifier tous les produits chimiques utilisés
Caractérisation	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Taille du cœur métallique (MET)</li> <li>• Taille hydrodynamique (DLS)</li> <li>• Potentiel Zêta</li> <li>• Concentration en métal ou masse de métal dans la solution mère</li> </ul>
Microbiologie	
Activité antibactérienne	Spécification de la procédure utilisée pour la détermination de l'activité antibactérienne : <ul style="list-style-type: none"> <li>• Procédures de dilution (macrodilution, microdilution, etc.)</li> <li>• Méthode Kirby-Bauer</li> <li>• Conformément aux dénominations standard et approuvées</li> </ul> Sans oublier de spécifier les conditions de croissance (température et temps d'incubation, sous agitation ou non)
Bactérie	Spécification de l'origine de la bactérie : Souches issues de collections internationales (e.g., ATCC) ou isolat clinique (avec antibiogrammes appropriés)
	Par exemple : <ul style="list-style-type: none"> <li>• <i>Escherichia coli</i> ATCC 25922</li> <li>• <i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 2913</li> <li>• <i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 27853</li> </ul>
Milieu de culture	Mueller Hinton (MH) MH ajusté en cations (CA-MH) Supplémenté en accord avec la souche bactérienne étudiée, etc.

**Tableau II.2 :** Recommandations pour l'évaluation de l'activité antibactérienne des NPs.

Pour les nanoparticules, les paramètres toujours pris en compte sont la nature du métal rentrant dans sa composition ainsi que la taille et la forme de celles-ci. Cependant, d'autres paramètres peuvent avoir une influence sur l'activité antibactérienne des NPs. En effet, il est important d'avoir des éléments permettant de caractériser la stabilité des NPs en solution aqueuse mais également dans le milieu de culture. Ce dernier pouvant avoir une composition complexe (protéines, sels, etc.), il est nécessaire de recourir à différentes analyses dépendantes de la nature de la NPs étudiée. Par exemple pour des nanoparticules d'or ou d'argent, la combinaison des résultats de spectroscopie UV-vis et de MET permet d'avoir une première estimation de la stabilité dans le milieu de culture. Cette stabilité est en partie due à la présence d'agents stabilisants, qui peuvent selon les conditions permettre soit d'éviter, soit d'induire l'agrégation des NPs<sup>[111]</sup>, ou la formation d'assemblage de NPs<sup>[112,113]</sup>. De plus, l'interaction NPs/surface des bactéries devant jouer un rôle crucial dans l'activité antibactérienne des NPs, il est important de vérifier l'accessibilité de la surface des NPs. Les bactéries possédant un potentiel Zêta négatif (*i.e.*, -10 mV pour *S. aureus* ATCC 12600<sup>[114]</sup> et -8mV à 37°C pour *E. coli* ATCC 25922<sup>[115]</sup>), l'utilisation d'une réaction catalytique, faisant intervenir des réactifs chargés négativement, adaptée aux NPs étudiées permettrait une première idée de la possibilité d'interaction (*e.g.*, la réduction catalytique du 4-nitrophénol par NaBH<sub>4</sub> dans le cas des NPs d'or ou d'argent). Enfin, il est essentiel de connaître l'ensemble des produits chimiques ainsi que la procédure de synthèse utilisée. En effet, les différents précurseurs et solvants peuvent avoir une influence sur l'activité antibactérienne (*e.g.*, l'éthanol ou CTAB utilisé comme stabilisant<sup>[116,117]</sup>). Il apparaît donc important d'évaluer l'activité (si elle n'est pas déjà connue) des différents produits chimiques intervenant dans le mode de préparation des NPs.

Concernant l'aspect microbiologie, il est essentiel de pouvoir comparer les résultats issus de différentes études. Pour ce faire, une possibilité est d'utiliser de manière systématique des souches issues de collections internationales, comme par exemple *Escherichia coli* ATCC 25922 et *Staphylococcus aureus* ATCC 2913 (faisant partie des bactéries les plus fréquemment rencontrées dans les infections humaines). De plus, lors de l'utilisation d'isolats cliniques, il est nécessaire de fournir l'antibiogramme approprié ; dans ce cas les souches référencées serviraient de tests témoins. Pour les techniques d'évaluation de l'activité<sup>[106]</sup>, les procédures de dilution et la méthode de Kirby-Bauer (*i.e.*, diffusion) sont les deux approches recommandées. Cependant, les procédures de

dilution permettent de s'affranchir des difficultés de diffusion des NPs dans la gélose (méthode de Kirby-Bauer) et de déterminer la concentration minimale inhibitrice (CMI) le cas échéant. Les méthodes de diffusion semblent plus adaptées si l'application visée est relative à un traitement de surface ou l'utilisation d'un milieu visqueux. De plus, la composition du milieu de culture peut avoir une grande influence sur l'évolution des bactéries. Les standards actuels préconisent l'utilisation du milieu Mueller Hinton (MH) ou MH ajusté en cations (CA-MH)<sup>[118]</sup>.

### 3 - Évaluation de l'activité antibactérienne de nanoparticules métalliques : cas de l'or et de l'argent

Les recommandations de la partie précédente ont été appliquées à l'étude de l'activité antibactérienne de nanoparticules d'or et d'argent (*nanoparticules métalliques : agrégats métalliques*). Le but de cette étude était également de comparer les activités antibactériennes de ces deux types de nanoparticules.

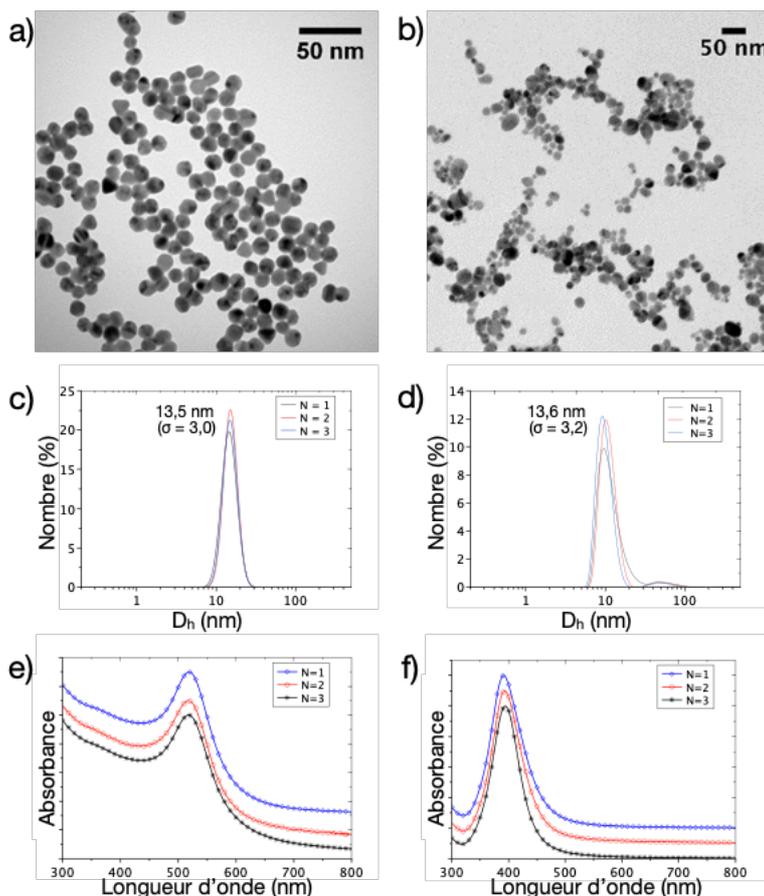
#### 3.1 Nanoparticules d'or et d'argent

Pour la synthèse de nanoparticules d'or et d'argent en solution aqueuse, nous avons choisi d'utiliser le citrate de sodium comme stabilisant<sup>[119,120]</sup>. De plus, il ne possède pas d'activité antibactérienne dans la gamme de concentration utilisée<sup>[121]</sup>, et son interaction relativement faible avec le métal laisse possible une modification ultérieure de l'état de surface<sup>[122,123]</sup>.

Dans le cas de l'or, l'approche développée par Turkevich<sup>[120]</sup> permet facilement de synthétiser des nanoparticules de différentes tailles moyennes et présentant une distribution de taille plus ou moins large (dépendant des conditions de synthèse). Cette synthèse fait intervenir un précurseur d'or  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , un réducteur/stabilisant le citrate de sodium ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) et un solvant ( $\text{H}_2\text{O}$ , en ébullition). L'étude menée sur ce système a mis en évidence l'importance du contrôle de la température sur la morphologie des NPs ainsi que la répétabilité des synthèses. L'utilisation d'un rapport  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 = 5$  et d'une étape de refroidissement lent permet d'obtenir de façon répétable des NPs d'or de diamètre moyen égale à 12,1 nm ( $\sigma = 1,1$ ).

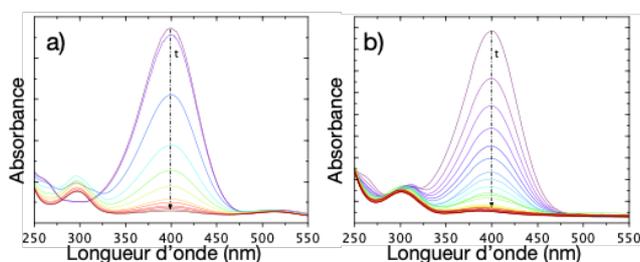
Dans le cas de l'argent, l'utilisation d'un réducteur «fort» ( $\text{NaBH}_4$ ) s'est avéré nécessaire pour obtenir des NPs présentant une distribution en taille relativement faible. L'étude du système  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{NaBH}_4$  et  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  en solution aqueuse, nous a permis de synthétiser de manière répétable des NPs d'argent stabilisées par l'ion citrate de diamètre moyen de 12,2 nm ( $\sigma = 2,7$ ).

La Figure II.24 montre les micrographies MET représentatives de ces échantillons, ainsi que les diamètres hydrodynamiques et spectres UV-vis obtenus pour trois échantillons indépendants. Elle souligne également l'accord existant entre les résultats des différentes techniques d'analyse. De plus, les potentiels Zêta de ces NPs sont égaux à -43 et -40 mV pour l'or et l'argent, respectivement.



**Figure II.24** : Caractérisation des nanoparticules d'or et d'argent.  
 Micrographies MET (a et b), diamètre hydrodynamique (c et d) et spectres UV-vis (e et f)  
 des NPs d'or (a, c et e) et des NPs d'argent (b, d et f) stabilisées par du citrate.

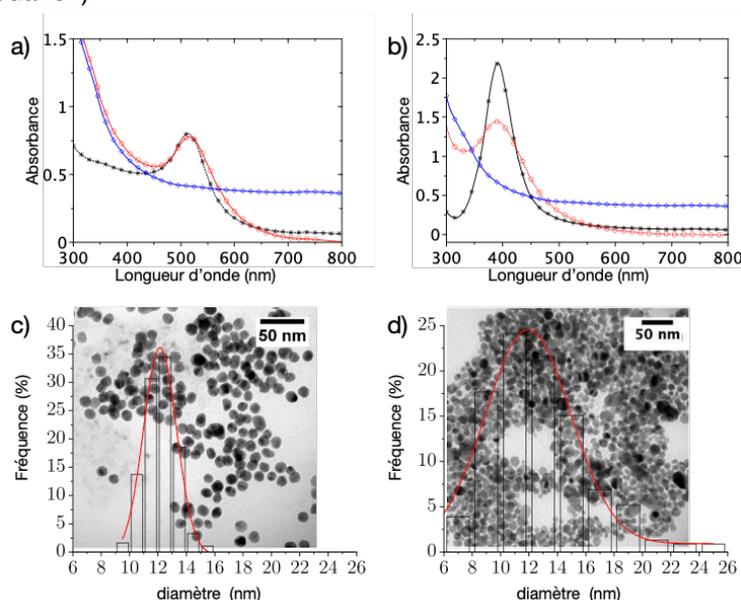
Pour tester l'accessibilité des surfaces des NPs ainsi que leur réactivité, nous les avons employées comme catalyseur dans la réaction de réduction du 4-nitrophénol par du  $\text{NaBH}_4$  (à  $35^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 10$ ). La Figure II.25 met en évidence la diminution de la bande à 400 nm et l'augmentation de celle à 300 nm au cours de la réaction. Ces deux variations correspondent à la consommation du 4-nitrophénol et à la formation du 4-aminophénol, respectivement. De plus, les constantes apparentes de cette réaction d'ordre 1 sont égales à  $5,3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  pour l'or et  $2,8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  pour l'argent. Ces valeurs étant en accord avec celles publiées par d'autres groupes<sup>[124-126]</sup>, nous pouvons conclure que les deux types de NPs présentent une bonne accessibilité des surfaces.



**Figure II.25** : Suivi de la réduction catalytique du 4-nitrophénol par spectroscopie UV-vis.  
 NPs d'or (a) et de l'argent (b). Conditions :  $\text{pH} = 10$ ,  $T = 35^\circ\text{C}$ ,  $5 \mu\text{g}$  de métal,  $10 \mu\text{L}$  de 4-nitrophénol  
 à  $1 \times 10^{-2} \mu\text{mol.L}^{-1}$ , et  $50 \mu\text{L}$  de  $\text{NaBH}_4$  à  $0,4 \mu\text{mol.L}^{-1}$ .

### 3.2 Activité antibactérienne

Avant de réaliser l'évaluation de l'activité antibactérienne, nous avons vérifié la stabilité des NPs dans le milieu de culture : le CA-MH. La Figure II.26 présente les spectres UV-vis des NPs dans l'eau et dans le CA-MH à  $t_0$  et  $t_0+24h$  ainsi que les micrographies MET et la distribution des diamètres des NPs dans le CA-MH à  $t_0+24h$ . L'interaction entre les constituants du milieu et la surface des NPs ne permet pas d'observer la bande associée à la résonance plasmonique de surface des NPs, et donc de conclure sur la stabilité des NPs. Cependant, les observations MET montrent que les deux types de NPs restent sphériques et qu'elles n'ont pas le même comportement : les NPs d'or restent relativement bien dispersées sur la surface de la grille de MET, tandis que les NPs d'argent sont plus agglomérées semblant incluses dans une gangue organique. La comparaison des distributions des diamètres de NPs (12,2 nm ( $\sigma = 1,2$ ), et 11,9 nm ( $\sigma = 3,0$ ) pour l'or et l'argent respectivement) avec celles obtenues pour les NPs dans l'eau permettent de conclure que les NPs sont stables dans le CA-MH pendant au moins 24h (*i.e.*, temps d'incubation des bactéries pour l'évaluation).



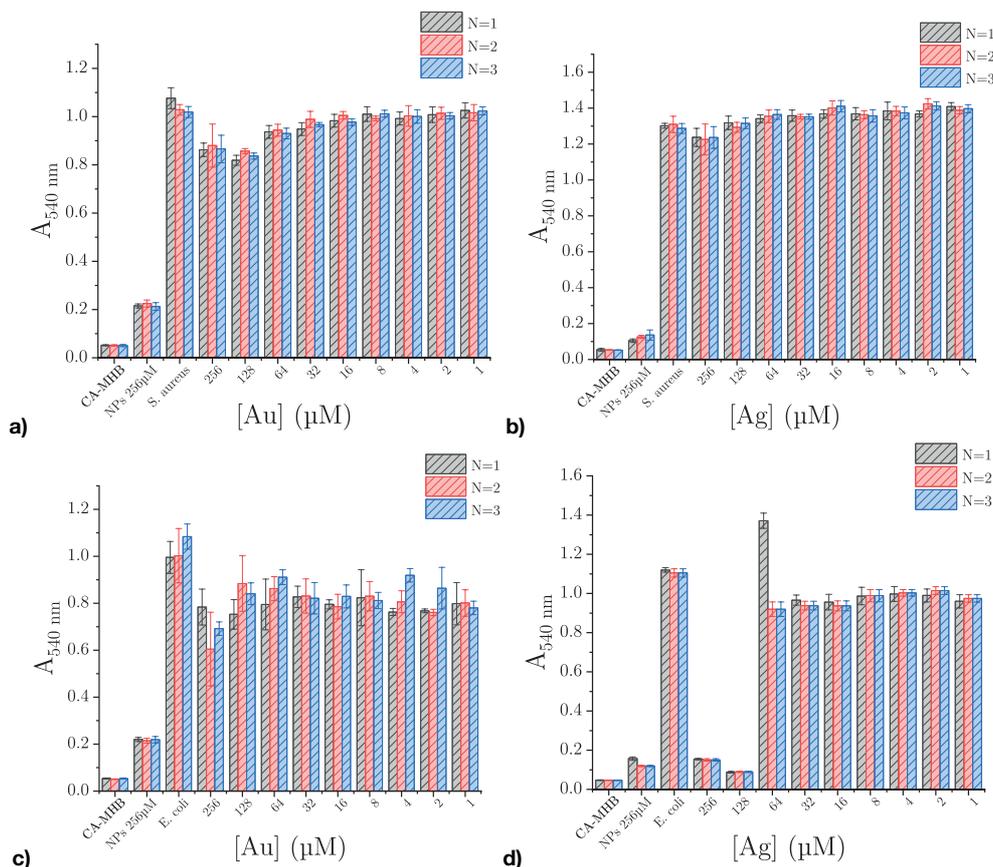
**Figure II.26** : Évaluation de la stabilité des nanoparticules dans le milieu de culture CA-MH. (a et b) Spectre UV-vis (noire : dans l'eau, rouge : dans CA-MH  $t_0$  et bleue :  $t_0+24h$ ) et (c et d) micrographies MET et distribution des diamètres de NPs d'or (a et c) et d'argent (b et d).

Nous avons ensuite évalué l'activité antibactérienne des NPs d'or et d'argent face à *Staphylococcus aureus* (ATCC 29213) et *Escherichia coli* (ATCC 25922) par la méthode de microdilution (*S. aureus* est une représentante des bactéries à Gram-Positif et *E. coli* des bactéries à Gram-Négatif). La Figure II.27 présente les résultats obtenus. Cette série de tests nous a permis de conclure que les NPs d'or stabilisées par du citrate de 12 nm possédaient une légère activité antibactérienne pour les plus hautes concentrations testées (diminutions de l'absorbance pour une concentration de 256  $\mu$ M correspondantes à une efficacité de 12-14% et 20% face à *S. aureus* et *E. coli*, respectivement). Dans le cas de l'argent, les NPs ne présentaient pas d'activité antibactérienne face à *S. aureus* (pour la gamme de concentrations étudiée) mais en avaient une face à *E. coli* avec une CMI de 128  $\mu$ M.

La comparaison de ces résultats avec ceux d'autres équipes montre que l'activité (même légère) des NPs d'or sont en contradiction avec les travaux montrant une inactivité des NPs d'or sur les mêmes souches de bactéries<sup>[127,128]</sup>. Pour l'argent, des différences entre résultats liées principalement à l'utilisation de souches différentes, des distributions en tailles de NPs plus larges ou

la présence d'agent antibactérien dans la procédure de préparation des NPs<sup>[129–132]</sup> sont observables. Néanmoins, la valeur de CMI de 128  $\mu\text{M}$  est en accord avec celles d'autres études<sup>[130,133]</sup>.

Les NPs d'argent possédant une activité antibactérienne face à *Escherichia coli* (ATCC 25922), nous avons testé des souches de *E. coli* présentant des résistances aux antibiotiques (isolats cliniques EcR1, pénicillines, et EcR2, surproduction de cephalosporinase) : les deux mécanismes de résistance les plus communément rencontrés<sup>[134]</sup>. Face à ces deux isolats cliniques, les propriétés antibactériennes des NPs d'argent sont maintenues.



**Figure II.27** : Détermination de la CMI des nanoparticules d'or et d'argent de 12 nm.

NPs d'Au (a et c) et Ag (b et d) stabilisées par du citrate par la méthode de microdilution en milieu liquide pour le (a et b) *Staphylococcus aureus* (ATCC 29213) et (c et d) *Escherichia coli* (ATCC 25922).

Gamme de concentration : de 256 $\mu\text{M}$  à 1 $\mu\text{M}$  de métal. Agitation : 150 rpm.

Depuis octobre 2020, Nour Mammari (Docteur en infectiologie et immunologie), ATER à la Faculté de Pharmacie de Nancy, continue l'évaluation de l'activité antibactérienne des nanoparticules d'or et d'argent sur différentes souches bactériennes principalement à Gram-Négatif. En parallèle, les synthèses d'autres nanoparticules métalliques (mono et bimétalliques) de tailles, formes et compositions chimiques différentes sont développées. L'un des objectifs est par exemple de voir si un effet de synergie entre deux métaux peut être obtenu.

### III. Perspectives de recherche...

Certaines perspectives de recherche pour les années à venir ont déjà été introduites dans la partie dédiée à la synthèse des travaux de recherche. Elles correspondent principalement à la continuité des travaux déjà initiés, et seront réalisées dans le cadre des collaborations existantes. Une nécessité d'autonomie pour «diriger» des recherches (encadrer des étudiants et/ou diriger une équipe de recherche) est une des raisons à l'origine du passage de l'HDR. Elle est le plus souvent motivée par un projet de recherche nécessitant le recrutement de personnes pour le mener à bien et dont la thématique reflète une certaine identité académique du candidat<sup>10</sup>.

Ma formation et mon parcours m'ont amené à m'intéresser à différents types de (nano)matériaux et des domaines d'application allant de la catalyse à la microbiologie en passant par la physique. Mon centre d'intérêt se porte surtout sur la relation entre la voie de préparation et les caractéristiques des nanomatériaux obtenus. Ma volonté de passer l'HDR est liée à un projet traitant de préparation de nanoparticules à base de métal alliant différentes propriétés complémentaires (dépendantes du domaine d'application envisagé).

#### ...Vers des nanoparticules multi-fonctionnelles

##### 1- Contexte et positionnement

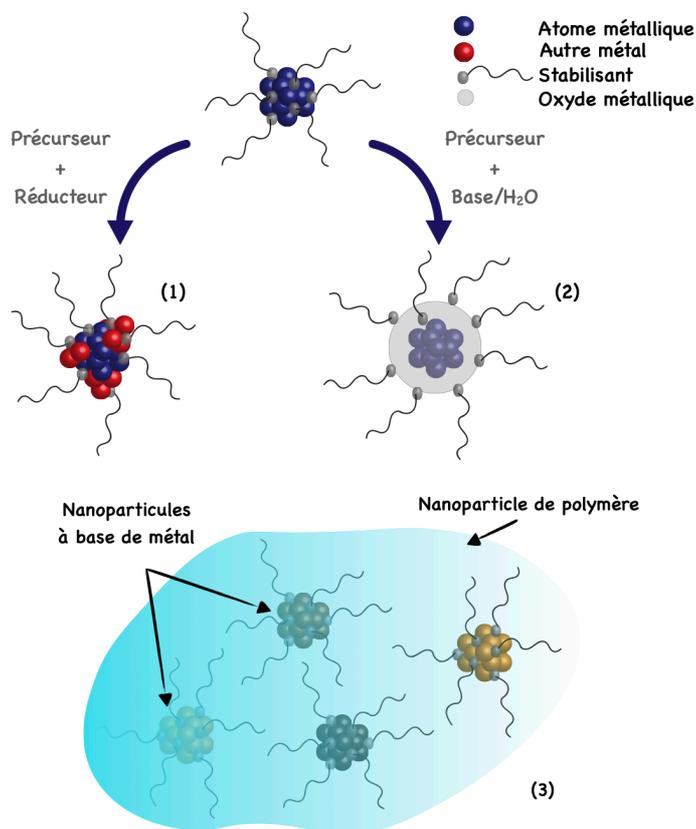
De nos jours, les nanoparticules sont largement utilisées dans des applications du quotidien. Cependant, les applications présentes et futures nécessitent le développement de nanomatériaux possédant plusieurs fonctions et modes d'activation. Envisageons un tel nanomatériau possédant plusieurs propriétés telles que magnétiques, optiques, et piézoélectriques. Prises individuellement ou par paires, ces propriétés ont une multitude d'applications ; mais rassemblées au sein d'un même nano-objet, cela ouvre à la fois la voie aux nanomatériaux polyvalents et à ceux possédant une très grande sensibilité de détection. Par exemple, dans le domaine de l'analytique<sup>[135]</sup>, la partie magnétique servirait à concentrer un analyte par chimisorption à sa surface ; tandis que la partie optique couplée à une autre piézoélectrique permettrait d'augmenter la sensibilité de détection<sup>[136]</sup>. Une autre application bien établie concerne l'utilisation de nanoparticules multi-fonctionnelles comme agents théranostiques. Dans ce cas, les différentes propriétés physiques peuvent être utilisées de manière complémentaire afin d'augmenter la résolution de la détection ou d'offrir un effet cumulatif pour le traitement. Les exemples les plus connus sont les NPs d'oxyde de fer superparamagnétiques (SPIONs), utilisant leurs propriétés magnétiques pour l'imagerie par résonance magnétique ainsi que l'hyperthermie servant à tuer les cellules tumorales<sup>[137]</sup>. D'autres exemples existent faisant appel aux propriétés plasmoniques ou ferroélectriques pour la détection et le traitement de cellules tumorales<sup>[138,139]</sup>.

Du point de vue de l'élaboration par voie ascendante<sup>11</sup> (« bottom-up ») de tels systèmes<sup>[140]</sup>, il existe principalement trois manières de préparer ce type de nanomatériaux multifonctionnels/multimodaux (*i.e.*, rassemblant des matériaux de différentes natures ; Figure III.1). Les deux premières approches consistent à former des architectures cœur@coquille (inorganique@inorganique) en utilisant les nanoparticules du premier matériaux comme substrat pour la croissance du second. La Figure III.1(1) présente la croissance d'un nouveau matériau métallique à la surface d'une nanoparticule ; cette dernière sert de point d'ancrage pour le processus hétérogène de nucléation et de croissance du nouveau matériau. La deuxième approche utilise le processus de polycondensation inorganique pour former une coquille d'oxyde métallique entourant la nanoparticule (Figure III.1(2)). Et la troisième approche, utilisée principalement pour la préparation d'agents théranostiques, est basée sur le mélange de différents types de nanoparticules

10. Ensemble des caractéristiques permettant de reconnaître ce scientifique et d'en établir son individualité.

11. Approche permettant d'accéder à de plus petites tailles que l'approche descendante (« top-down »)

inorganiques au sein d'une même matrice polymère formant une nanoparticule (de type (multi-)cœur@coquille inorganique@organique) (Figure III.1(3)).



**Figure III.1** : Principales voies de préparation de nanomatériaux multifonctionnels/multimodaux.

Pour l'obtention de NPs cœur@coquille inorganique@inorganique, deux approches peuvent être employées : (i) séparation de la préparation du cœur et de la coquille (pouvant nécessiter une modification de la surface), et (ii) la préparation du cœur in-situ, puis de la coquille. Les difficultés associées à ces approches sont principalement le contrôle de l'homogénéité de la structure (taille, épaisseur de coquille, taux de recouvrement de la surface), et de la composition chimique. L'approche (i) peut permettre, dans certains cas, d'éviter le piégeage de contaminant lors de la formation de la couche externe. Cependant les nanoparticules cœur@coquille consistent généralement dans l'association de deux matériaux différents ; les quelques exemples rapportant des systèmes de type cœur@multicoquilles (ou «onion») traitent principalement de NPs semi-conductrices possédant une composition chimique contrôlée par dopage suivant le rayon des nanoparticules, ou par modification progressive de la composition chimique du système (e.g., NaYbF<sub>4</sub>@Na(Yb, Gd)F<sub>4</sub><sup>[141]</sup> ou CdSe@CdS@ZnS<sup>[142]</sup>, respectivement). Le challenge de la préparation de NPs cœur@mutli-coquille est le même que pour la préparation de NPs mono-matériaux ou NPs cœur@coquille : il réside dans le contrôle de chaque étape pour l'obtention de nano-objets possédant les mêmes propriétés (i.e., nano-objets identiques). Le fait de multiplier les étapes de synthèse (i.e. ajout successive de couche) s'accompagne d'une augmentation graduelle de la difficulté de contrôle se traduisant le plus souvent par des élargissements successifs de la distribution en taille<sup>[143,144]</sup>.

## 2- Stratégie générale et objectifs

La stratégie générale de synthèse est schématisée sur la Figure III.2. Elle repose sur la considération de la NPs non pas comme un simple substrat pour le dépôt d'une coquille, mais plutôt

comme un réactif organométallique (agrégats métalliques+ligands) nécessaire au dépôt contrôlé d'une coquille. En se plaçant sous contrôle cinétique lors de la formation des couches métalliques, celle-ci se fera de manière homogène sur l'ensemble de la surface de la NPs.

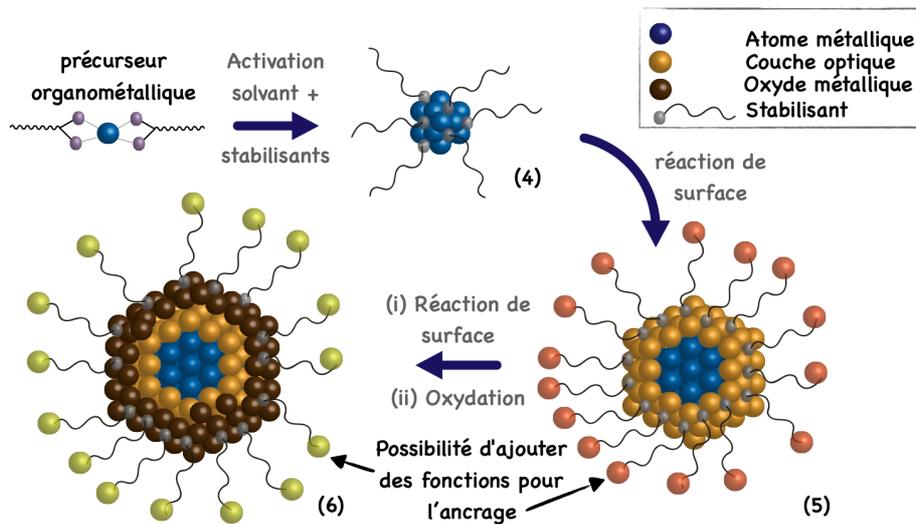


Figure III.2 : Représentation schématique de la stratégie générale de synthèse.

Considérons une nanoparticule métallique (présentant des propriétés magnétiques) obtenue par une approche organométallique (Figure III.2(4)). Les atomes métalliques externes peuvent être utilisés comme catalyseur pour la formation d'une enveloppe métallique (Figure III.2(5)). Cette coque constituée d'un système optique, par exemple, pourrait être à son tour recouverte par une autre métallique ou de complexes organométalliques. Une étape d'oxydation ultérieure formerait une enveloppe piézoélectrique externe des NPs magnétique@optique@piézoélectrique (Figure III.2(6)). Au cours de ce processus, une attention particulière doit être accordée à la stabilité de surface des NPs, et donc à la fois à la chimie organométallique et chimie de surface de celles-ci. Cependant, des difficultés de synthèse peuvent être rencontrées, par exemple lors de l'utilisation de matériaux avec des compositions chimiques complexes (*i.e.*, plus de deux éléments chimiques) ou un état de surface incompatible avec la croissance de la couche du nouveau matériau. Dans ces cas, la fonctionnalisation de surface sera utilisée pour contourner ces difficultés. De plus, une fonction d'ancrage présente sur le stabilisant de la NPs servira de point d'ancrage pour la coquille.

À titre d'exemple (Figure III.3), l'ajout à une solution colloïdale de NPs de fer superparamagnétiques sphériques de 3,3 nm dans un solvant organique [schéma (7)], un sel d'or conduit à une solution colloïdale «rosée» [schéma (8)]. Cette solution «rosée» présente une résonance plasmonique de surface à 516 nm, et l'évolution de la taille des NPs permet d'estimer une épaisseur moyenne de la coquille de 1,6 nm. Cependant, la distribution en taille des NPs Fe@Au est plus étendue que celle des NPs de Fe.

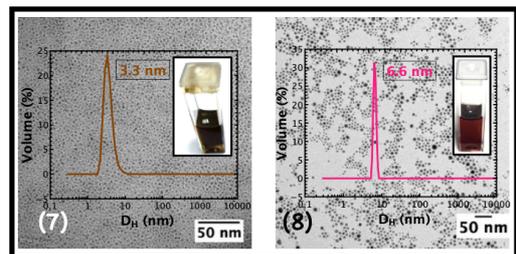


Figure III.3 : (7) NPs de Fe et (8) NPs Fe@Au

Une telle approche (réduction par transmétallation ou remplacement galvanique) a déjà été utilisées pour la préparation de différents systèmes Métal@Métal le plus souvent avec une couche externe composée d'un métal plus noble que le premier (*e.g.*, Ni@Au<sup>[145]</sup>, Ag@Au<sup>[146]</sup>). Afin de limiter l'élargissement de la distribution en taille<sup>[145]</sup>, Chen *et al.* ont synthétisé des NPs Ni@Au par réaction rédox-transmétallation dans une microémulsion inverse. Dans leur étude, l'utilisation d'un rapport Ni/Au de 0,5 leurs a permis d'obtenir des couches d'or très homogènes. Dans le cas de rapport plus

élevés, des nanoparticules isolées d'or se forment en plus des systèmes cœur@coquille. Ainsi, l'un des paramètres clés est la quantité couplée à la vitesse d'ajout du précurseur métallique.

Dans le cadre de nos travaux, nous envisageons d'utiliser une approche organométallique. Elle présente la possibilité de modifier l'état de surface des NPs<sup>[147,148]</sup>. Cela permettra de le moduler pour faciliter la réaction avec le précurseur de la couche suivante (*i.e.*, modulation du potentiel de réduction en fonction de la taille de la NPs et de l'interaction métal-ligand). Cette chimie de surface permettra également des modifications post-synthèse ou la présence de fonctions rendant possible le greffage par «click-chemistry».

Les deux objectifs principaux sont de développer un savoir-faire sur la synthèse contrôlée de NPs cœur@coquille@coquille (ou «onions»), et d'étudier l'influence de la microstructure des interfaces sur les propriétés de ces nano-objets. Nous chercherons également à identifier les meilleurs candidats pour obtenir des propriétés s'additionnant ou s'exaltant par ajout de/des autres matériaux.

Pour cela, nous nous focaliserons dans un premier temps sur des systèmes monométalliques et cœur@coquille (tels que Fe, Au, Fe@Au et Au@ZnO). Certains de ces systèmes (Fe<sup>[9]</sup>, Au<sup>[23,120]</sup> et Au@ZnO<sup>[149,150]</sup>), ayant déjà été étudiés, nous nous appuyerons sur les études correspondantes pour développer notre approche. En collaboration avec la Dr. S. Fleutot<sup>[151,152]</sup> (Institut Jean-Lamour, UMR 7198), nous étudierons également la possibilité de préparer de manière contrôlée des systèmes du type Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>@Au possédant un cœur sous forme oxyde.

La formation d'une interface peut engendrer certaines contraintes au niveau de celle-ci. Ainsi, nous étudierons l'impact de la microstructure des nano-objets sur certaines de leurs propriétés physiques. Les propriétés optiques et électroniques des NPs seront étudiées en collaboration avec le Pr. O. Pluchery<sup>[153-155]</sup> (Institut de NanoSciences de Paris, UMR 7588). L'utilisation d'un microscope hyperspectral permettra d'enregistrer le spectre optique de particules plasmoniques uniques. De plus, des mesures de la nanodéformation des NPs seront réalisées par l'intermédiaire d'un AFM. Les propriétés magnétiques seront étudiées avec la collaboration du Dr. T. Hauet<sup>[156,157]</sup> (Institut Jean-Lamour, UMR 7198). Une attention particulière sera portée aux impacts directs et indirects des coquilles sur le cœur magnétique.

Dans un second temps, nous nous intéresserons à la préparation de NPs cœur@coquille@coquille (ou «onions»), et étendrons l'étude à des systèmes plus complexes (*e.g.*, ajout de LiNbO<sub>3</sub>). En parallèle, nous étudierons l'influence de la forme des NPs (anisotropes) sur le contrôle de la synthèse des systèmes cœur@coquille et cœur@coquille@coquille, ainsi que sur les propriétés résultantes.

### 3- Vers les domaines d'applications

Au delà du but de développement des connaissances sur le sujet, les différents systèmes cœur@coquille et cœur@coquille@coquille pourront trouver des applications dans différents domaines. Les deux exemples développés dans la partie «contexte et positionnement» utilisent les propriétés des NPs pour faciliter l'analyse de traces ou le diagnostic et le traitement des cancers (agents théranostiques).

Pour ce type d'application, des études de la stabilité ainsi que de leur potentielle toxicité des différents systèmes développés sont primordiales. Celles-ci seront réalisées avec le concours des Pr. A. Boudier et I. Clarot (CITHEFOR, EA 3452), via l'association NanoControl (promotion du contrôle analytique des NPs selon les exigences pharmaceutiques), et le Pr. R. E. Duval (L<sup>2</sup>CM UMR 7053) pour l'aspect toxicité. De plus, au vue des propriétés associées aux différents matériaux utilisés, des applications dans les domaines de la catalyse et de la microélectronique seront également envisageables.

## En guise de conclusion...

Dès mes débuts dans le domaine de la recherche, ma curiosité (engagement intellectuel) se portait sur les nanoparticules à base de métal. L'étude de trois systèmes assez proches, tout en étant très éloignés les uns des autres, m'a permis d'acquérir une certaine connaissance sur la synthèse de nanoparticules métalliques. Ces différentes expériences m'ont également offert l'opportunité de travailler avec des physiciens. Suite à mon recrutement en tant que Maître de Conférences, j'ai continué à m'intéresser aux systèmes métalliques, tout en autorisant l'oxygène à rejoindre la liste des éléments chimiques utilisés. Cette modeste ouverture m'a conduit à porter mon intérêt sur des systèmes plus complexes, faisant intervenir trois éléments au niveau de la partie inorganique. Ce fut l'occasion de former (ou plutôt déformer) des étudiants en les aidant à développer leur esprit scientifique (critique), mais également de travailler avec des collègues d'horizons différentes. De cette ouverture, il n'y avait qu'un pas pour passer d'un monde assez rationnel à celui du vivant, qui a été franchi avec l'initiation d'une thématique de recherche nanoparticules inorganiques et activité antibactérienne au sein du L<sup>2</sup>CM. Toutes ces expériences m'ont permis de faire évoluer ma vision des nanoparticules à base de métal, ce qui m'a amené à proposer un projet portant sur la préparation de systèmes multifonctionnels / multimodaux...

Ainsi, cette demande d'habilitation s'accompagne d'une volonté de recentrage de mes activités de recherche : mes efforts se concentreront sur la synthèse et caractérisation de nanoparticules multifonctionnelles. De plus, le développement de ce projet nécessite un environnement favorable, tant humain, qu'intellectuel et technique ; cela m'a amené à initier un changement d'affectation. Cependant, ce changement ne rime pas avec rupture des relations passées, et pourra au contraire permettre de leurs donner un second souffle.

Permettez- de finir avec une citation attribuée à Confucius (*adaptée*) :

*«On a deux vies.*

*La deuxième commence quand tu réalises que tu n'en as qu'une.»*



## RÉFÉRENCES

1. Iijima, S., Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **1991**, 354, 56-58. DOI: 10.1038/354056a0.
2. Iijima, S. & Ichihashi, T., Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature* **1993**, 363, 603-605. DOI: 10.1038/363603a0.
3. Choudhary, N., Hwang, S. & Choi, W. in *Handbook of Nanomaterials Properties 709-769* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2014**). ISBN: 9783642311062
4. Ma, P.-C., Siddiqui, N. A., Marom, G. & Kim, J.-K., Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. *Composites, Part A* **2010**, 41, 1345-1367. DOI: 10.1016/j.compositesa.2010.07.003.
5. Lahmani, M. & Houdy, P. *Les nanosciences* 2006). ISBN: 9782701138312
6. Wagner, R. S. & Ellis, W. C., Vapor-Liquid-Solid mechanism of single crystal growth. *Appl. Phys. Lett.* **1964**, 4, 89-90. DOI: 10.1063/1.1753975.
7. Serp, P., Kalck, P. & Feurer, R., Chemical vapor deposition methods for the controlled preparation of supported catalytic materials. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3085-3128. DOI: 10.1021/cr9903508.
8. Barthe, L., Hemati, M., Desportes, S., Philippot, K. & Chaudret, B., Synthesis of Metal Nanoparticles inside a Porous Support in Fluidized Bed: Application to Supported Catalysts. **2006**, The 2006 Spring National Meeting.
9. Dumestre, F., Chaudret, B., Amiens, C., Renaud, P. & Fejes, P., Superlattices of iron nanocubes synthesized from Fe[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. *Science* **2004**, 303, 821-823. DOI: 10.1126/science.1092641.
10. Colomer, J.-F. et al., Large-scale synthesis of single-wall carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition (CCVD) method. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 317, 83-89. DOI: 10.1016/S0009-2614(99)01338-x.
11. Alvarez, W. E., Kitiyanan, B., Borgna, A. & Resasco, D. E., Synergism of Co and Mo in the catalytic production of single-wall carbon nanotubes by decomposition of CO. *Carbon* **2001**, 39, 547-558. DOI: 10.1016/S0008-6223(00)00173-1.
12. Janiak, C., Engineering coordination polymers towards applications. *Dalton Trans.* **2003**, 2781-2804. DOI: 10.1039/B305705B.
13. Li, H., Eddaoudi, M., O'Keeffe, M. & Yaghi, O. M., Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature* **1999**, 402, 276-279. DOI: 10.1038/46248.
14. Rowsell, J. L. & Yaghi, O. M., Strategies for hydrogen storage in metal-organic frameworks. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, 44, 4670-4679. DOI: 10.1002/anie.200462786.
15. Stein, A., Advances in Microporous and Mesoporous Solids—Highlights of Recent Progress. *Adv. Mat.* **2003**, 15, 763-775. DOI: 10.1002/adma.200300007.
16. Sudik, A. C., Millward, A. R., Ockwig, N. W., Côté, A. P., Kim, J. & Yaghi, O. M., Design, synthesis, structure, and gas (N<sub>2</sub>, Ar, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and H<sub>2</sub>) sorption properties of porous metal-organic tetrahedral and heterocuboidal polyhedra. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 7110-7118. DOI: 10.1021/ja042802q.
17. Lacroix, L.-M. (**2008**) *Nanoparticules de fer de taille contrôlée pour l'hyperthermie : synthèse par voie organométallique, caractérisations magnétiques et mesures de puissance dissipée*. Thèse de Doctorat, Université de Toulouse.
18. Lacroix, L.-M. et al., Ultrasmall iron nanoparticles: Effect of size reduction on anisotropy and magnetization. *J. Appl. Phys.* **2008**, 103, 07D521. DOI: 10.1063/1.2837625.
19. Jurvilliers, X., Schneider, L. R., Fort, Y., Walcarius, A. & Ghanbaja, J., Novel single-phase and gram-scale synthesis of thiol-uncapped stable colloidal gold nanoparticles. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2005**, 5, 282-287. DOI: 10.1166/jnn.2005.032.
20. Illy, S., Tillement, O., Machizaud, F., Dubois, J., M., Massicot, F., Fort, Y., & Ghanbaja, J., First direct evidence of size-dependent structural transition in nanosized nickel particles. *Philos. Mag. A* **1999**, 79, 1021-1031. DOI: 10.1080/01418619908210344.

21. Jurvilliers, X., Schneider, R., Fort, Y. & Ghanbaja, Jafar., Aluminasupported nickel catalyst for liquid phase reactions: an expedient and efficient heterogeneous catalyst for hydrogenation reactions. *Appl. Organomet. Chem.* **2003**, 17, 161-167. DOI: 10.1002/aoc.398.
22. Fort, Y., Lithium hydride containing complex reducing agent: A new and simple activation of commercial lithium hydride. *Tet. Lett.* **1995**, 36, 6051-6054. DOI: 10.1016/0040-4039(95)01240-1.
23. Brust, M., Fink, J., Bethell, D., Schiffrin, D. J. & Kiely, C., Synthesis and reactions of functionalised gold nanoparticles. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1655-1656. DOI: 10.1039/C39950001655.
24. Jurvilliers, X. (2003) *Nanoparticules fonctionnalisées pour une vectorisation médicale active*. Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine.
25. Xia, Y., Xiong, Y., Lim, B. & Skrabalak, S. E., Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: simple chemistry meets complex physics. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, 48, 60-103. DOI: 10.1002/anie.200802248.
26. Jana, N. R., Gearheart, L. & Murphy, C. J., Wet Chemical Synthesis of High Aspect Ratio Cylindrical Gold Nanorods. *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 4065-4067. DOI: 10.1021/jp0107964.
27. Brown, M. & Wiley, B. J., Bromide Causes Facet-Selective Atomic Addition in Gold Nanorod Syntheses. *Chem. Mater.* **2020**, 32, 6410-6415. DOI: 10.1021/acs.chemmater.0c01494.
28. Zech, T., Schmutzler, T., Noll, D. M., Appavou, M. S. & Unruh, T., Effect of Bromide on the Surfactant Stabilization Layer Density of Gold Nanorods. *Langmuir* **2022**, 38, 2227-2237. DOI: 10.1021/acs.langmuir.1c02733.
29. Gavillet, J. et al., Nucleation and growth of single-walled nanotubes: the role of metallic catalysts. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2004**, 4, 346-359. DOI: 10.1166/jnn.2004.068.
30. Cheung, C. L., Kurtz, A., Park, H. & Lieber, C. M., Diameter-Controlled Synthesis of Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 2429-2433. DOI: 10.1021/jp0142278.
31. Nasibulin, A. G., Pikhitsa, P. V., Jiang, H. & Kauppinen, E. I., Correlation between catalyst particle and single-walled carbon nanotube diameters. *Carbon* **2005**, 43, 2251-2257. DOI: 10.1016/j.carbon.2005.03.048.
32. Zhu, H., Suenaga, K., Wei, J., Wang, K. & Wu, D., A strategy to control the chirality of single-walled carbon nanotubes. *J. Cryst. Growth* **2008**, 310, 5473-5476. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2008.09.174.
33. Babich, I. V., Plyuto, Y., Van Langeveld, A. D. & Moulijn, J. A., Role of the support nature in chemisorption of Ni(acac)<sub>2</sub> on the surface of silica and alumina. *Appl. Surf. Sci.* **1997**, 115, 267-272. DOI: 10.1016/s0169-4332(96)01016-1.
34. Molina, R., Centeno, M. A. & Poncelet, G.,  $\alpha$ -Alumina-Supported Nickel Catalysts Prepared with Nickel Acetylacetonate. 1. Adsorption in the Liquid Phase. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 6036-6046. DOI: 10.1021/jp9905427.
35. Stievano, L., Kemache, N., Chakroune, N. & Lambert, J.-F., Synthesis and characterisation of highly dispersed Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts prepared by gas-phase impregnation/decomposition (GPI/D) of a Ni(II)  $\beta$ -diketonate precursor complex. *Catal. Lett.* **2005**, 100, 169-176. DOI: 10.1007/s10562-004-3450-9.
36. Tellekamp, M. B., Shank, J. C. & Doolittle, W. A., Molecular Beam Epitaxy of lithium niobium oxide multifunctional materials. *J. Cryst. Growth* **2017**, 463, 156-161. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2017.02.020.
37. Dmitriev, V. G., Gurzadyan, G. G. & Nikogosyan, D. N. *Handbook of Nonlinear Optical Crystals* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1999). ISBN: 9783642084720
38. Weis, R. S. & Gaylord, T. K., Lithium niobate: Summary of physical properties and crystal structure. *Appl. Phys A* **1985**, 37, 191-203. DOI: 10.1007/bf00614817.
39. Megaw, H. D., A note on the structure of lithium niobate, LiNbO<sub>3</sub>. *Acta Crystallogr. Sect. A* **1968**, 24, 583-588. DOI: 10.1107/s0567739468001282.
40. Ballman, A., Growth of Piezoelectric and Ferroelectric Materials by the Czochralski Technique. *J. Am. Ceram. Soc.* **1965**, 48, 112-113. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1965.tb11814.x.

41. Chadwick, A. V., Pooley, M. J. & Savin, S. L. P., Lithium ion transport and microstructure in nanocrystalline lithium niobate. *Physica Status Solidi C* **2005**, 2, 302-305. DOI: 10.1002/pssc.200460170.
42. Yu, J. & Liu, X., Hydrothermal synthesis and characterization of LiNbO<sub>3</sub> crystal. *Mater. Lett.* **2007**, 61, 355-358. DOI: 10.1016/j.matlet.2006.04.087.
43. Indris, S., Bork, D. & Heitjans, P., Nanocrystalline Oxide Ceramics Prepared by High-Energy Ball Milling. *J. Mater. Synth. Process.* **2000**, 8, 245-250. DOI: 10.1023/a:1011324429011.
44. Pitcher, M. W., He, Y. & Bianconi, P. A., Facile in situ synthesis of oriented LiNbO<sub>3</sub> single crystals in a polymer matrix. *Mater. Chem. Phys.* **2005**, 90, 57-61. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2004.09.030.
45. Wohlrab, S., Weiss, M., Du, H. & Kaskel, S., Synthesis of MNbO<sub>3</sub> Nanoparticles (M = Li, Na, K). *Chem. Mater.* **2006**, 18, 4227-4230. DOI: 10.1021/cm060367o.
46. Aufray, M., Menuel, S., Fort, Y., Eschbach, J., Rouxel, D. & Vincent, B., New synthesis of nanosized niobium oxides and lithium niobate particles and their characterization by XPS analysis. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2009**, 9, 4780-4785. DOI: 10.1166/jnn.2009.1087.
47. Camargo, E. R. & Kakihana, M., Chemical Synthesis of Lithium Niobate Powders (LiNbO<sub>3</sub>) Prepared from Water-Soluble dl-Malic Acid Complexes. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 1905-1909. DOI: 10.1021/cm000900e.
48. Liu, M. & Xue, D., An efficient approach for the direct synthesis of lithium niobate powders. *Solid State Ionics* **2006**, 177, 275-280. DOI: 10.1016/j.ssi.2005.11.007.
49. Cheng, H., Klein, R., Feng, X., Hengfeng, L., Zhang, Q. M., Bauer, F. & Cheng, Z.-Y., Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) based high performance electroactive polymers. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **2004**, 11, 299-311. DOI: 10.1109/tdei.2004.1285901.
50. Handbook, C. R. C. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 88th Edition* (CRC Press, 2007). ISBN: 0849304881.
51. Alquier, C., Vandenborre, M. T. & Henry, M., Synthesis of niobium pentoxide gels. *J. Non-Cryst. Solids* **1986**, 79, 383-395. DOI: 10.1016/0022-3093(86)90235-8.
52. Ali, R. F. & Gates, B. D., Synthesis of Lithium Niobate Nanocrystals with Size Focusing through an Ostwald Ripening Process. *Chem. Mater.* **2018**, 30, 2028-2035. DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b05282.
53. Ali, R. F., Bilton, M. & Gates, B. D., One-pot synthesis of sub-10 nm LiNbO<sub>3</sub> nanocrystals exhibiting a tunable optical second harmonic response. *Nanoscale Adv.* **2019**, 1, 2268-2275. DOI: 10.1039/C8NA00171E.
54. Glaria, A., Kahn, M. L., Cardinal, T., Senocq, F., Jubera, V. & Chaudret, B., Lithium ion as growth-controlling agent of ZnO nanoparticles prepared by organometallic synthesis. *New J. Chem.* **2008**, 32, 662-669. DOI: 10.1039/b715583b.
55. Ullah Awan, S., Hasanain, S. K., Bertino, M. F. & Hassnain Jaffari, G., Ferromagnetism in Li doped ZnO nanoparticles: The role of interstitial Li. *J. Appl. Phys.* **2012**, 112, 103924. DOI: 10.1063/1.4767364.
56. Chen, Z., Li, W., Li, R., Zhang, Y., Xu, G. & Cheng, H., Fabrication of highly transparent and conductive indium-tin oxide thin films with a high figure of merit via solution processing. *Langmuir* **2013**, 29, 13836-13842. DOI: 10.1021/la4033282.
57. Mierzwa, M., Lamouroux, E., Walcarius, A. & Etienne, M., Porous and Transparent Metal-Oxide Electrodes: Preparation Methods and Electroanalytical Application Prospects. *Electroanalysis* **2018**, 23, 1482-1419. DOI: 10.1002/elan.201800020.
58. Choi, S.-I., Nam, K. M., Park, B. K., Seo, W. S. & Park, J. T., Preparation and Optical Properties of Colloidal, Monodisperse, and Highly Crystalline ITO Nanoparticles. *Chem. Mater.* **2008**, 20, 2609-2611. DOI: 10.1021/cm703706m.
59. Chen, H., Zhu, L., Liu, H. & Li, W., ITO Porous Film-Supported Metal Sulfide Counter Electrodes for High-Performance Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 3739-3746. DOI: 10.1021/jp309967w.
60. Gross, M., Winnacker, A. & Wellmann, P. J., Electrical, optical and morphological properties of nanoparticle indium-tin-oxide layers. *Thin Solid Films* **2007**, 515, 8567-8572. DOI: 10.1016/j.tsf.2007.03.136.

61. Guillemin, Y., Etienne, M., Aubert, E. & Walcarius, A., Electrogeneration of highly methylated mesoporous silica thin films with vertically-aligned mesochannels and electrochemical monitoring of mass transport issues. *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 6799. DOI: 10.1039/c0jm00305k.
62. Dunkel, C., Wark, M., Oekermann, T., Ostermann, R. & Smarsly, B. M., Electrodeposition of zinc oxide on transparent conducting metal oxide nanofibers and its performance in dye sensitized solar cells. *Electrochim. Acta* **2013**, 90, 375-381. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.12.048.
63. Qi, Q. et al., Trimethylamine sensors with enhanced anti-humidity ability fabricated from La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>FeO<sub>3</sub> coated In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> composite nanofibers. *Sens. Actuators, B* **2014**, 203, 111-117. DOI: 10.1016/j.snb.2014.06.082.
64. Jin, M.-J., Ma, T., Ling, T., Qiao, S.-Z. & Du, X.-W., Three-dimensional networks of ITO/CdS coaxial nanofibers for photovoltaic applications. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 13057. DOI: 10.1039/c2jm32173d.
65. Lee, Y. I., Lee, K. J., Kim, K. D., Kim, H. T., Chang, Y. W., Kang, S. C. & Choa, Y. H., Synthesis and electrical property of indium tin oxide nanofibers using electrospinning method. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2007**, 7, 3910-3913. DOI: 10.1166/jnn.2007.048.
66. Lin, D., Wu, H., Zhang, R. & Pan, W., Preparation and electrical properties of electrospun tin-doped indium oxide nanowires. *Nanotechnol.* **2007**, 18, 465301. DOI: 10.1088/0957-4484/18/46/465301.
67. Munir, M. M., Iskandar, F., Yun, K. M., Okuyama, K. & Abdullah, M., Optical and electrical properties of indium tin oxide nanofibers prepared by electrospinning. *Nanotechnol.* **2008**, 19, 145603. DOI: 10.1088/0957-4484/19/14/145603.
68. Wu, H. et al., Low reflectivity and high flexibility of tin-doped indium oxide nanofiber transparent electrodes. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 27-29. DOI: 10.1021/ja109228e.
69. Wu, X., Wang, Y. & Yang, B., Effects of Sn doping on the morphology, structure, and electrical property of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanofiber networks. *Appl. Phys. A* **2014**, 117, 781-786. DOI: 10.1007/s00339-014-8639-1.
70. Ederth, J., Heszler, P., Hultåker, A., Niklasson, G. A. & Granqvist, C. G., Indium tin oxide films made from nanoparticles: models for the optical and electrical properties. *Thin Solid Films* **2003**, 445, 199-206. DOI: 10.1016/s0040-6090(03)01164-7.
71. Liu, Y., Štefanić, G., Rathouský, J., Hayden, O., Bein, T. & Fattakhova-Rohlfing, D., Assembly of mesoporous indium tin oxide electrodes from nano-hydroxide building blocks. *Chem. Sci.* **2012**, 3, 2367. DOI: 10.1039/c2sc20042b.
72. Ito, D., Masuko, K., Weintraub, B. A., McKenzie, L. C. & Hutchison, J. E., Convenient preparation of ITO nanoparticles inks for transparent conductive thin films. *J. Nano. Res.* **2012**, 14, DOI: 10.1007/s11051-012-1274-x.
73. Ba, J., Fattakhova Rohlfing, D., Feldhoff, A., Brezesinski, T., Djerdj, I., Wark, M. & Niederberger, M., Nonaqueous Synthesis of Uniform Indium Tin Oxide Nanocrystals and Their Electrical Conductivity in Dependence of the Tin Oxide Concentration. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 2848-2854. DOI: 10.1021/cm060548q.
74. Cao, W., Li, J., Chen, H. & Xue, J., Transparent electrodes for organic optoelectronic devices: a review. *J. Photonics Energy* **2014**, 4, 040990. DOI: 10.1117/1.jpe.4.040990.
75. Ostermann, R., Zieba, R., Rudolph, M., Schlettwein, D. & Smarsly, B. M., Electrospun antimony doped tin oxide (ATO) nanofibers as a versatile conducting matrix. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 12119-12121. DOI: 10.1039/c1cc13724g.
76. Wei, M.-Y., Huang, R. & Guo, L.-H., High catalytic activity of indium tin oxide nanoparticle modified electrode towards electro-oxidation of ascorbic acid. *J. Electroanal. Chem.* **2012**, 664, 156-160. DOI: 10.1016/j.jelechem.2011.10.020.
77. Kim, J. et al., Light-Extraction Enhancement of GaInN Light-Emitting Diodes by Graded-Refractive-Index Indium Tin Oxide Anti-Reflection Contact. *Adv. Mater.* **2008**, 20, 801-804. DOI: 10.1002/adma.200701015.

78. Yan, X., Mont, F. W., Poxson, D. J., Schubert, M. F., Kim, J. K., Cho, J. & Schubert, E. F., Refractive-Index-Matched Indium–Tin-Oxide Electrodes for Liquid Crystal Displays. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2009**, 48, 120203. DOI: 10.1143/jjap.48.120203.
79. Woo, E. M., Lee, M. L. & Sun, Y.-S., Interactions between polystyrenes of different tacticities and thermal evidence for miscibility. *Polymer* **2000**, 41, 883-890. DOI: 10.1016/S0032-3861(99)00247-5.
80. Walcarius, A., Sibottier, E., Etienne, M. & Ghanbaja, J., Electrochemically assisted self-assembly of mesoporous silica thin films. *Nat. Mater.* **2007**, 6, 602-608. DOI: 10.1038/nmat1951.
81. Sohrabnezhad, S., Pourahmad, A. & Radaee, E., Photocatalytic degradation of basic blue 9 by CoS nanoparticles supported on AlMCM-41 material as a catalyst. *J. Hazard Mater.* **2009**, 170, 184-190. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.04.108.
82. Upendar, G., Dutta, S., Chakraborty, J. & Bhattacharyya, P., Removal of methylene blue dye using immobilized bacillus subtilis in batch & column reactor. *Mater. Today* **2016**, 3, 3467-3472. DOI: 10.1016/j.matpr.2016.10.029.
83. Hassan, S. S., Nafady, A., Sirajuddin, Solangi, A. R., Kalhor, M. S., Abro, M. I. & Sherazi, S. T. H., Ultra-trace level electrochemical sensor for methylene blue dye based on nafion stabilized ibuprofen derived gold nanoparticles. *Sens. Actuators, B* **2015**, 208, 320-326. DOI: 10.1016/j.snb.2014.11.021.
84. Yu, X. Z., Feng, Y. X. & Yue, D. M., Phytotoxicity of methylene blue to rice seedlings. *Global J. Env. Sci. Manag.* **2015**, 1, 199-204. DOI: 10.7508/GJESM.2015.03.002.
85. European Commission (2004) Nanotechnologies: a preliminary risk analysis on the basis of a workshop organized in brussels on 1–2 march 2004 by the health and consumer protection directorate general of the european commission. Available online: [https://ec.europa.eu/health/ph\\_risk/documents/ev\\_20040301\\_en.pdf](https://ec.europa.eu/health/ph_risk/documents/ev_20040301_en.pdf). (accessed on 12 July 2021).
86. Singleton, P. *Bactériologie: Pour la médecine, la biologie et les biotechnologies* 2005). ISBN: 9782100488735.
87. Holt, J. G. *Bergey's Manual of Determinative Bacteriology* (Lippincott Williams & Wilkins, 1994). ISBN: 9780683006032.
88. Duval, R. E., Grare, M. & Demoré, B., Fight Against Antimicrobial Resistance: We Always Need New Antibacterials but for Right Bacteria. *Molecules* **2019**, 24, 3152. DOI: 10.3390/molecules24173152.
89. WHO (2020) Antimicrobial resistance. Available online: <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/antimicrobial-resistance>. (accessed on 12 october 2020)
90. TDRIG Tackling Drug-Resistant Infections Globally: Final Report and Recommendations. Available online: [https://amr-review.org/sites/default/files/160525\\_Final%20paper\\_with%20cover.pdf](https://amr-review.org/sites/default/files/160525_Final%20paper_with%20cover.pdf). (accessed on 12 October 2020)
91. Centers for Disease Control and Prevention (U.S.), Antibiotic resistance threats in the United States, 2019. **2019**, DOI: 10.15620/cdc:82532.
92. Cassini, A. et al., Attributable deaths and disability-adjusted life-years caused by infections with antibiotic-resistant bacteria in the EU and the European Economic Area in 2015: a population-level modelling analysis. *Lancet Infect. Dis.* **2019**, 19, 56-66. DOI: 10.1016/S1473-3099(18)30605-4.
93. Boucher, H. W. et al., Bad bugs, no drugs: no ESKAPE! An update from the Infectious Diseases Society of America. *Clin. Infect. Dis.* **2009**, 48, 1-12. DOI: 10.1086/595011.
94. WHO (2017) Publishes List of Bacteria for Which New Antibiotics Are Urgently Needed. Available online: [www.who.int/news-room/detail/27-02-2017-who-publishes-list-of-bacteria-for-which-new-antibiotics-are-urgently-needed](http://www.who.int/news-room/detail/27-02-2017-who-publishes-list-of-bacteria-for-which-new-antibiotics-are-urgently-needed). (accessed on 12 October 2020)
95. Azam, A., Ahmed, A. S., Oves, M., Khan, M. S., Habib, S. S. & Memic, A., Antimicrobial activity of metal oxide nanoparticles against Gram-positive and Gram-negative bacteria: a comparative study. *Int. J. Nanomedicine* **2012**, 7, 6003-6009. DOI: 10.2147/IJN.S35347.
96. Zhou, Y., Kong, Y., Kundu, S., Cirillo, J. D. & Liang, H., Antibacterial activities of gold and silver nanoparticles against Escherichia coli and bacillus Calmette-Guérin. *J. Nanobiotechnol.* **2012**, 10, 19. DOI: 10.1186/1477-3155-10-19.

97. Amin, R. M., Mohamed, M. B., Ramadan, M. A., Verwanger, T. & Krammer, B., Rapid and sensitive microplate assay for screening the effect of silver and gold nanoparticles on bacteria. *Nanomedicine* **2009**, 4, 637-643. DOI: 10.2217/nnm.09.50.
98. *Silver nanoparticles for antibacterial devices: biocompatibility and toxicity* (CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2017). ISBN: 978-1-4987-2532-3
99. Franci, G., Falanga, A., Galdiero, S., Palomba, L., Rai, M., Morelli, G. & Galdiero, M., Silver Nanoparticles as Potential Antibacterial Agents. *Molecules* **2015**, 20, 8856-8874. DOI: 10.3390/molecules20058856.
100. Haider, A. & Kang, I.-K., Preparation of Silver Nanoparticles and Their Industrial and Biomedical Applications: A Comprehensive Review. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2015**, 2015, 1-16. DOI: 10.1155/2015/165257.
101. Khodashenas, B., The Influential Factors on Antibacterial Behaviour of Copper and Silver Nanoparticles. *Indian Chem. Eng.* **2016**, 58, 224-239. DOI: 10.1080/00194506.2015.1026950.
102. Ullah Khan, S. et al., Nanosilver: new ageless and versatile biomedical therapeutic scaffold. *Inter. J. Nanomed.* **2018**, Volume 13, 733-762. DOI: 10.2147/IJN.S153167.
103. Yan, X., He, B., Liu, L., Qu, G., Shi, J., Hu, L. & Jiang, G., Antibacterial mechanism of silver nanoparticles in *Pseudomonas aeruginosa*: proteomics approach. *Metallomics* **2018**, 10, 557-564. DOI: 10.1039/C7MT00328E.
104. Perinelli, D. R. et al., Chitosan-based nanosystems and their exploited antimicrobial activity. *Eur. J. Pharm. Sci.* **2018**, 117, 8-20. DOI: 10.1016/j.ejps.2018.01.046.
105. Xiaoyu, G. & Gregory, V. L., Progress towards standardized and validated characterizations for measuring physicochemical properties of manufactured nanomaterials relevant to nano health and safety risks. *NanoImpact* **2018**, 9, 14-30. DOI: 10.1016/j.impact.2017.09.002.
106. Balouiri, M., Sadiki, M. & Ibsouda, S. K., Methods for in vitro evaluating antimicrobial activity: A review. *J. Pharm. Anal.* **2016**, 6, 71-79. DOI: 10.1016/j.jpha.2015.11.005.
107. Cockerill, F. *Methods for Dilution Antimicrobial Susceptibility Tests for Bacteria that Grow Aerobically: Approved Standard* (Clinical and Laboratory Standards Institute, 2012). ISBN: 9781562387839
108. EUCAST (European Committee on Antimicrobial Susceptibility Testing). Routine and Extended Internal Quality Control for MIC Determination and Disk Diffusion as Recommended. Available online: [http://www.eucast.org/fileadmin/src/media/PDFs/EUCAST\\_files/QC/v\\_8.0\\_EUCAST\\_QC\\_tables\\_routine\\_and\\_extended\\_QC.pdf](http://www.eucast.org/fileadmin/src/media/PDFs/EUCAST_files/QC/v_8.0_EUCAST_QC_tables_routine_and_extended_QC.pdf). (accessed on 31 July 2018)
109. ISO20776-1. Clinical Laboratory Testing and In Vitro Diagnostic Test Systems—Susceptibility Testing of Infectious Agents and Evaluation of Performance of Antimicrobial Susceptibility Test Devices—Part 1: Reference Method for Testing the In Vitro Activity of Antimicrobial Agents Against Rapidly Growing Aerobic Bacteria Involved in Infectious Diseases. La Plaine Saint Denis, France, 2007).
110. ISO20776-2. Clinical Laboratory Testing and In Vitro Diagnostic Test Systems—Susceptibility Testing of Infectious Agents and Evaluation of Performance of Antimicrobial Susceptibility Test Devices—Part 2: Evaluation of Performance of Antimicrobial Susceptibility Test Devices La Plaine Saint Denis, France, 2007).
111. Hepel, M. & Stobiecka, M. in *Fine Particles in Medicine and Pharmacy* (ed Matijević, E.) 241-281 (Springer US, Boston, MA, **2012**). ISBN: 9781461403784
112. Hepel, M., Blake, D., McCabe, M., Stobiecka, M. & Coopersmith, K., Assembly of Gold Nanoparticles Induced by Metal Ions. *ACS Symposium Series: Functional Nanoparticles for Bioanalysis, Nanomedicine, and Bioelectronic Devices Volume 1* **2012**, 207-240. DOI: 10.1021/bk-2012-1112.ch008.
113. Stobiecka, M. & Hepel, M., Rapid functionalization of metal nanoparticles by moderator-tunable ligand-exchange process for biosensor designs. *Sens. Actuators, B:* **2010**, 149, 373-380. DOI: 10.1016/j.snb.2010.06.049.
114. Gottenbos, B., Grijpma, D. W., van der Mei, H. C., Feijen, J. & Busscher, H. J., Antimicrobial effects of positively charged surfaces on adhering Gram-positive and Gram-negative bacteria. *J. Antimicrob. Chemother.* **2001**, 48, 7-13. DOI: 10.1093/jac/48.1.7.

115. Kim, J. K. & Harrison, M. A., Surrogate selection for Escherichia coli O157:H7 based on cryotolerance and attachment to romaine lettuce. *J. Food. Prot.* **2009**, 72, 1385-1391. DOI: 10.4315/0362-028x-72.7.1385.
116. Ishikawa, S., Matsumura, Y., Katoh-Kubo, K. & Tsuchido, T., Antibacterial activity of surfactants against Escherichia coli cells is influenced by carbon source and anaerobiosis. *J. Appl. Microbiol.* **2002**, 93, 302-309. DOI: 10.1046/j.1365-2672.2002.01690.x.
117. Maneedaeng, A., Phoemboon, S., Chanthasena, P. & Chudapongse, N., Synthesis, interfacial properties, and antimicrobial activity of a new cationic gemini surfactant. *Korean J. Chem. Eng.* **2018**, 35, 2313-2320. DOI: 10.1007/s11814-018-0133-6.
118. CLSI. *Methods for Dilution Antimicrobial Susceptibility Tests for Bacteria That Grow Aerobically* (Clinical and Laboratory Standards Institute, 2018). ISBN: 1-56238-837-1
119. Agnihotri, S., Mukherji, S. & Mukherji, S., Size-controlled silver nanoparticles synthesized over the range 5–100 nm using the same protocol and their antibacterial efficacy. *RSC Adv.* **2014**, 4, 3974-3983. DOI: 10.1039/c3ra44507k.
120. Turkevich, J., Stevenson, P. C. & Hillier, J., A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discuss. Farad. Soc.* **1951**, 11, 55-75. DOI: 10.1039/df9511100055.
121. Lee, Y. L., Cesario, T., Owens, J., Shanbrom, E. & Thrupp, L. D., Antibacterial activity of citrate and acetate. *Nutrition* **2002**, 18, 665-666. DOI: 10.1016/s0899-9007(02)00782-7.
122. Ansar, S. M., Mohammed, F. S., von White, G., Budi, M., Powell, K. C., Mefford, O. T. & Kitchens, C. L., Effect of Postsynthesis Purifications on Gold and Silver Nanoparticle Ligand Coverage. *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 6842-6850. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b12423.
123. Dinkel, R., Braunschweig, B. & Peukert, W., Fast and Slow Ligand Exchange at the Surface of Colloidal Gold Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 1673-1682. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b11055.
124. Corma, A. & Serna, P., Chemoselective hydrogenation of nitro compounds with supported gold catalysts. *Science* **2006**, 313, 332-334. DOI: 10.1126/science.1128383.
125. Satapathy, S., Mohanta, J. & Si, S., Modulating the Catalytic Activity of Gold Nanoparticles through Surface Tailoring. *ChemistrySelect* **2016**, 1, 4940-4948. DOI: 10.1002/slct.201600985.
126. Wu, K.-J. & Torrente-Murciano, L., Continuous synthesis of tuneable sized silver nanoparticles via a tandem seed-mediated method in coiled flow inverter reactors. *React. Chem. Eng.* **2018**, 3, 267-276. DOI: 10.1039/c7re00194k.
127. López-Lorente, Á. I., Cárdenas, S. & González-Sánchez, Z. I., Effect of synthesis, purification and growth determination methods on the antibacterial and antifungal activity of gold nanoparticles. *Mater. Sci. Eng. C* **2019**, 103, 109805. DOI: 10.1016/j.msec.2019.109805.
128. Zhu, S., Shen, Y., Yu, Y. & Bai, X., Synthesis of antibacterial gold nanoparticles with different particle sizes using chlorogenic acid. *R. Soc. Open Sci.* **2020**, 7, 191141. DOI: 10.1098/rsos.191141.
129. Kubo, A. L. et al., Antimicrobial potency of differently coated 10 and 50 nm silver nanoparticles against clinically relevant bacteria Escherichia coli and Staphylococcus aureus. *Colloids Surf. B* **2018**, 170, 401-410. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2018.06.027.
130. Quintero-Quiroz, C. et al., Optimization of silver nanoparticle synthesis by chemical reduction and evaluation of its antimicrobial and toxic activity. *Biomater. Res.* **2019**, 23, 27. DOI: 10.1186/s40824-019-0173-y.
131. Wei, H. J., Awang, M. S., Dyana, N., Kernain, D. & Bustami, Y., Evaluation of anti bacteria effects of citrate-reduced silver nanoparticles in Staphylococcus aureus and Escherichia coli. *Int. J. Res. Pharm. Sci* **2019**, 10, 3636-3643.
132. Zarei, M., Karimi, E., Oskoueian, E., Es-Haghi, A. & Yazdi, M. E. T., Comparative Study on the Biological Effects of Sodium Citrate-Based and Apigenin-Based Synthesized Silver Nanoparticles. *Nutr. Cancer* **2020**, 1-9. DOI: 10.1080/01635581.2020.1801780.
133. Li, D. et al., The interaction of Ag<sub>2</sub>O nanoparticles with Escherichia coli: inhibition-sterilization process. *Sci. Rep.* **2021**, 11, 1703. DOI: 10.1038/s41598-021-81305-5.
134. ECDC. *Antimicrobial Resistance in the EU/EEA (EARS-Net). Annual Epidemiological Report 2019* (European Centre for Disease Prevention and Control, Stockholm, Sweden, 2020). ISBN:

135. Sajid, M. & Plotka-Wasyłka, J., Nanoparticles: Synthesis, characteristics, and applications in analytical and other sciences. *Microchem. J.* **2020**, 154, 104623. DOI: 10.1016/j.microc.2020.104623.
136. Ponelyte, S. & Palevicius, A., Novel piezoelectric effect and surface plasmon resonance-based elements for MEMS applications. *Sensors* **2014**, 14, 6910-6921. DOI: 10.3390/s140406910.
137. Jin, R., Lin, B., Li, D. & Ai, H., Superparamagnetic iron oxide nanoparticles for MR imaging and therapy: design considerations and clinical applications. *Curr. Opin. Pharmacol.* **2014**, 18, 18-27. DOI: 10.1016/j.coph.2014.08.002.
138. Diab, R. et al. *Nanomedicine Clinical and Preclinical Use*, In: Biomedical Application of Nanoparticles 53-96 (Routledge, **2017**). ISBN: 978-1-4987-5001-1.
139. Marino, A., Battaglini, M., De Pasquale, D., Degl'Innocenti, A. & Ciofani, G., Ultrasound-Activated Piezoelectric Nanoparticles Inhibit Proliferation of Breast Cancer Cells. *Sci. Rep.* **2018**, 8, 6257. DOI: 10.1038/s41598-018-24697-1.
140. Ghosh Chaudhuri, R. & Paria, S., Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications. *Chem. Rev.* **2012**, 112, 2373-2433. DOI: 10.1021/cr100449n.
141. Wen, H. et al., Upconverting near-infrared light through energy management in core-shell-shell nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2013**, 52, 13419-13423. DOI: 10.1002/anie.201306811.
142. Wang, Y. et al., Stimulated emission and lasing from CdSe/CdS/ZnS core-multi-shell quantum dots by simultaneous three-photon absorption. *Adv. Mater.* **2014**, 26, 2954-2961. DOI: 10.1002/adma.201305125.
143. López-Ortega, A. et al., Galvanic Replacement onto Complex Metal-Oxide Nanoparticles: Impact of Water or Other Oxidizers in the Formation of either Fully Dense Onion-like or Multicomponent Hollow MnOx/FeOx Structures. *Chemistry of Materials* **2016**, 28, 8025-8031. DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b03765.
144. Sartori, K. et al., A Detailed Investigation of the Onion Structure of Exchanged Coupled Magnetic Fe<sub>3-δ</sub>O<sub>4</sub>@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Fe<sub>3-δ</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, 13, 16784-16800. DOI: 10.1021/acsami.0c18310.
145. Chen, D., Liu, S., Li, J., Zhao, N., Shi, C., Du, X. & Sheng, J., Nanometre Ni and core/shell Ni/Au nanoparticles with controllable dimensions synthesized in reverse microemulsion. *J. of Alloys Comp.* **2009**, 475, 494-500. DOI: 10.1016/j.jallcom.2008.07.115.
146. Ji, Y., Yang, S., Guo, S., Song, X., Ding, B. & Yang, Z., Bimetallic Ag/Au nanoparticles: A low temperature ripening strategy in aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2010**, 372, 204-209. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2010.10.028.
147. Chaudret, B. in *Surface and Interfacial Organometallic Chemistry and Catalysis: Topics in Organometallic Chemistry* 233-259 (Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, ISBN: 3540264965
148. Chaudret, B., Organometallic approach to nanoparticles synthesis and self-organization. *C. R. Phys.* **2005**, 6, 117-131. DOI: 10.1016/j.crhy.2004.11.008.
149. Chen, Q. Q. et al., Au@ZIF-8 Core-Shell Nanoparticles as a SERS Substrate for Volatile Organic Compound Gas Detection. *Anal. Chem.* **2021**, 93, 7188-7195. DOI: 10.1021/acs.analchem.0c05432.
150. Shao, X., Li, B., Zhang, B., Shao, L. & Wu, Y., Au@ZnO core-shell nanostructures with plasmon-induced visible-light photocatalytic and photoelectrochemical properties. *Inorg. Chem. Front.* **2016**, 3, 934-943. DOI: 10.1039/c6qi00064a.
151. Girardet, T., Cherraj, A., Pinzano, A., Henrionnet, C., Cleymand, F. & Fleutot, S., Study of the influence of autoclave sterilization on the properties of citrate functionalized iron oxide nanoparticles. *Pure Appl. Chem.* **2021**, 93, 1265-1273. DOI: 10.1515/pac-2021-0303.
152. Venturini, P. et al., Facile One-Step Synthesis of Polyoxazoline-Coated Iron Oxide Nanoparticles. *ChemistrySelect* **2018**, 3, 11898-11901. DOI: 10.1002/slct.201802234.
153. Bossard-Giannesini, L., Cruguel, H., Lacaze, E. & Pluchery, O., Plasmonic properties of gold nanoparticles on silicon substrates: Understanding Fano-like spectra observed in reflection. *Appl. Phys. Lett.* **2016**, 109, 111901. DOI: 10.1063/1.4962731.

154. Pluchery, O., Caillard, L., Dollfus, P. & Chabal, Y. J., Gold Nanoparticles on Functionalized Silicon Substrate under Coulomb Blockade Regime: An Experimental and Theoretical Investigation. *J. Phys. Chem. B* **2018**, 122, 897-903. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b06979.
155. Zhang, Y., Pluchery, O., Caillard, L., Lamic-Humblot, A. F., Casale, S., Chabal, Y. J. & Salmeron, M., Sensing the charge state of single gold nanoparticles via work function measurements. *Nano Lett.* **2015**, 15, 51-55. DOI: 10.1021/nl503782s.
156. Haye, E. et al., Tuning the Magnetism of Plasma-Synthesized Iron Nitride Nanoparticles: Application in Pervaporative Membranes. *ACS Appl. Nano Mater.* **2019**, 2, 2484-2493. DOI: 10.1021/acsanm.9b00385.
157. Louis, D., Lacour, D., Hehn, M., Lomakin, V., Hauet, T. & Montaigne, F., A tunable magnetic metamaterial based on the dipolar four-state Potts model. *Nat. Mater.* **2018**, 17, 1076-1080. DOI: 10.1038/s41563-018-0199-x.



## TABLE DES ILLUSTRATIONS

### Liste des figures

#### Activités de Recherche : Période 2002-2008

<b>Figure I.1</b> : Tendence de l'évolution du nombre de publications contenant le terme SWCNT sur la période 1994-2010.	3
<b>Figure I.2</b> : Considération vectoriel d'un SWCNT.	3
<b>Figure I.3</b> : Micrographie MET de SWCNT obtenus avec un catalyseur $Fe_2O_3/Al_2O_3$ à partir d'un mélange Ar:CH <sub>4</sub> (1:1) à 900°C pendant 5 min.	6
<b>Figure I.4</b> : Représentation du MOF-5.	7
<b>Figure I.5</b> : Cycle d'aimantation de l'échantillon Co@MOF-5 (5T ; 2K).	7
<b>Figure I.6</b> : Influence du rapport molaire HDA/HDAHCl sur la croissance de nano-objets de fer à 150°C.	8

#### Activités de Recherche : Depuis 2008

<b>Figure II.1</b> : Résultats d'analyse LDI-FTI-CR-MS de nanoparticules d'or.	13
<b>Figure II.2</b> : Influence de la nature du solvant sur la morphologie des NPs d'or.	14
<b>Figure II.3</b> : Influence de l'ion bromure.	14
<b>Figure II.4</b> : Nanomatériaux d'or après purification.	15
<b>Figure II.5</b> : Sorption réactive du [Ni(acac) <sub>2</sub> ] avec les groupes silanols (Si-OH).	16
<b>Figure II.6</b> : Micrographies MET du système Ni(acac)/SiO <sub>2</sub> .	16
<b>Figure II.7</b> : Caractérisations des SWCNTs.	17
<b>Figure II.8</b> : Diagramme de phase Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Li <sub>2</sub> O à proximité de LiNbO <sub>3</sub> .	21
<b>Figure II.9</b> : Micrographies de LiNbO <sub>3</sub> et du nanocomposite LiNbO <sub>3</sub> @PVDF-TrFE.	22
<b>Figure II.10</b> : Influence de la matrice LiX (X=Cl ou Br) sur le produit de synthèse.	22
<b>Figure II.11</b> : Micrographie MET de NPs de LiNbO <sub>3</sub> après purification par centrifugation.	23
<b>Figure II.12</b> : Préparation d'électrodes poreuses à partir de nanoparticules d'ITO et de particules de polystyrène.	24
<b>Figure II.13</b> : Représentation schématique du montage d'électrofilage.	25
<b>Figure II.14</b> : Évolution (a) du diamètre des fibres d'ITO en fonction de la tension appliquée, et (b) de l'épaisseur du dépôt en fonction de la durée.	25
<b>Figure II.15</b> : Micrographies MEB des nanofibres d'ITO.	27
<b>Figure II.16</b> : Évaluation des propriétés électrochimiques des nanofibres d'ITO.	27
<b>Figure II.17</b> : Transparence des électrodes d'ITO dans le domaine spectral du visible.	27
<b>Figure II.18</b> : Observation des nanofilaments d'ITO et évaluation de leur transparence.	28
<b>Figure II.19</b> : Étude en voltampérométrie cyclique du bleu de méthylène.	28
<b>Figure II.20</b> : Caractérisation de colorants et analyse spectroélectrochimique d'un mélange.	29

<b>Figure II.21</b> : Parois cellulaires des bactéries à Gram-Positif et à Gram-Négatif.	33
<b>Figure II.22</b> : Nombre de publications contenant les mots clés “antibacterial”, “nanoparticles” et “metallic” en fonction de l’année pour la période 1990-2021.	34
<b>Figure II.23</b> : Mécanismes d’action suspectés des nanoparticules métalliques.	35
<b>Figure II.24</b> : Caractérisation des nanoparticules d’or et d’argent.	38
<b>Figure II.25</b> : Suivi de la réduction catalytique du 4-nitrophénol par spectroscopie UV-vis.	38
<b>Figure II.26</b> : Évaluation de la stabilité des nanoparticules dans le milieu de culture CA-MH.	39
<b>Figure II.27</b> : Détermination de la CMI des nanoparticules d’or et d’argent de 12 nm.	40
<b>Perspectives de Recherche</b>	
<b>Figure III.1</b> : Principales voies de préparation de nanomatériaux multifonctionnels/multimodaux.	42
<b>Figure III.2</b> : Représentation schématique de la stratégie générale de synthèse.	43
<b>Figure III.3</b> : NPs de Fe et NPs Fe@Au.	43

#### Liste des tableaux

<b>Tableau II.1</b> : Influence du traitement thermique sur les propriétés et caractéristiques des dépôts d’ITO (10 kV, 20 min).	26
<b>Tableau II.2</b> : Recommandations pour l’évaluation de l’activité antibactérienne des NPs.	36

## NOTICE INDIVIDUELLE



## I - Notice Biographique

**Emmanuel LAMOUROUX**

Né le 1<sup>er</sup> avril 1979 à TOULOUSE (31)  
marié, 2 enfants

### Situation Actuelle

---

Maître de Conférences, Classe Normale, 7<sup>ème</sup> échelon.  
Université de Lorraine (32<sup>ème</sup> section CNU).

### Coordonnées professionnelles

---

Laboratoire Lorrain de Chimie Moléculaire, UMR CNRS 7053 (L<sup>2</sup>CM),  
CNRS-Université de Lorraine  
Faculté des Sciences et Technologies, Boulevard des Aiguillettes  
54506 Vandoeuvre-Lès-Nancy CEDEX

☎ : +33 (0)372 745 668

### Formation doctorale

---

2001-2005 **Formation doctorale** de Chimie et Physico-Chimie des Éléments de Transition,  
Université Toulouse III, Paul-SABATIER.

2005 **Doctorat.** *École doctorale de Chimie.*

**SYNTHÈSE DE NANOTUBES DE CARBONE MONO-PAROIS**

*-Préparation de catalyseurs à base de fer supporté sur alumine- $\gamma$  par dépôt chimique en phase vapeur à partir de complexes organométalliques-*

Directeurs de thèse : Pr. Philippe SERP et Pr. Philippe KALCK  
Laboratoire de Chimie de Coordination, UPR 8241. Équipe Catalyse et Chimie Fine.  
(Anciennement Laboratoire de Catalyse, Chimie Fine et Polymère de l'ÉNSIACET/INPT)

2002 **Diplôme d'Études Approfondies**

*"Élaboration de films minces d'aimants moléculaires à base de phase M(TCNE),  
(où M = Nb et Mo)."*

Superviseur : Dr. Dominique De CARO.  
Laboratoire de Chimie de Coordination, UPR 8241.

### Qualifications aux fonctions de Maître de Conférences

---

2006 Sections CNU 31, 32 et 33 (n°06233171042).

### Parcours professionnel

---

2008-... **Maître de Conférences** - Université de Lorraine / Faculté des Sciences et Technologies  
*Axe Hétérocycles et Matériaux Fonctionnels (HéMaF),*  
Laboratoire Lorrain de Chimie Moléculaire (L<sup>2</sup>CM, UMR CNRS 7053)  
(Initialement Laboratoire Structure et Réactivité de Systèmes Moléculaires Complexes  
UMR CNRS 7565)  
Directrice de l'unité : Pr. Andreaa PASC.

- 2007-2008 **Attaché Temporaire à l'Enseignement et la Recherche.** à l'Université Paul-SABATIER, Toulouse III.  
Activité de recherche au sein de l'équipe chimie organométallique et nanostructures du Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets de l'INSA de Toulouse (responsable d'équipe : Pr. Guillaume VIAU) .  
Thématique de Recherche : « Synthèse de nanoparticules de fer et optimisations pour une application hyperthermie »
- 2006-2007 **Chercheur** au sein de l'équipe Chimie organométallique et matériaux du Laboratoire de Chimie Inorganique II dirigé par le Prof. Dr. Roland A. K. FISCHER, « Ruhr-Universität Bochum (Allemagne). Thématique de recherche : « Nanoparticules monodisperses de Cobalt stabilisées par des MOF-5 »
- 2002-2005 **Moniteur.** École Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques Et Technologiques. Institut National Polytechnique de Toulouse.

### Sociétés savantes

---

Membre de la Société Chimique de France (SCF) et de la Société Française de Physique (SFP).

- Trésorier (2013-2021), puis secrétaire (depuis 2022) de la subdivision Nanosciences / Division de Chimie Physique-SCF,
- Vice-président de la section Lorraine de la SCF (depuis 2019)

### Responsabilités pédagogiques

---

- Membre du groupe de travail de l'offre de formation de **Licence** (2011, 2022) et de **Master** de Chimie (2017, 2022).
- **Responsabilité de l'UE** transverse anglais et projet personnel et professionnel (L3), **UE** chimie organométallique et de coordination, pour le Master 1 chimie en présentiel et le Master 1 Chimie À Distance : Fondamentale et Appliquée à distance (depuis 2018), et **UE** -Esprit critique : construire un avis éclairé du **projet ORION** (*Programme d'Investissement d'Avenir* ; depuis 2021).
- **Enseignant référent** pour étudiants de L1 (2015-2018)
- **Membre du groupe** d'analyse des pratiques dans le cadre des enseignement de PPP (Projet Personnel et Professionnel) (depuis 2019).

### Responsabilités collectives

---

- **Représentant** du L<sup>2</sup>CM (UMR 7053) dans l'axe M2H de l'Institut Jean-Barriol (depuis 2015).
- Membre élu au **conseil du pôle scientifique Chimie et Physique Moléculaires** (2018 - 2022).
- **Membre de plusieurs comités de sélection MCF** en 2011 (poste 33-MC-0000, Nancy-Université, section CNU 33), et en 2012 (poste 28-MC-0030, Université de Lorraine, section CNU 28 ; poste MCF 0386 INP/ENSIACET, Institut National Polytechnique de Toulouse, section CNU 32).
- Membre élu du bureau du département de Chimie de la Faculté des Sciences et Technologies de l'Université de Lorraine (2011-2014).
- Représentant du L<sup>2</sup>CM (UMR 7053) dans l'axe M2H de l'institut Jean-Barriol (depuis 2015).
- Membre élu au conseil de secteur Physique Géosciences Chimie Mécanique (PGCM) de la Faculté des Sciences et Technologies, Université de Lorraine (2014-2018).
- Membre élu au **conseil du pôle scientifique Chimie et Physique Moléculaires** (2018-2022).
- Participation au **GdR Or-nano**, correspondant GdR Or-nano du laboratoire L<sup>2</sup>CM, (depuis janvier 2021).

## Expertises

---

Évaluations scientifiques pour différents organismes :

- le **conseil régional du Languedoc Roussillon**, appel à projet *Chercheur d'avenir* 2011 & 2013.
- le service scientifique de l'**ambassade de France aux Etats-Unis** en 2013, sélection de candidats pour le "*US-French Post-Graduate Seminar on Nanocharacterization: Chemical Analysis, France, Toulouse, March 2014*".
- l'**Agence Nationale de la Recherche** (ANR) pour l'appel à projet Produits Procédés et Matériaux, plan d'action 2014 et l'appel à projet générique, plan d'action 2020.

Evaluation d'articles pour les éditeurs :

- **Elsevier** (Carbon, Catalysis communication, Materials chemistry and physics, Thin solid films, Microporous & macroporous materials, Journal of alloys and compounds, Ressources, environment and sustainability, CR de Chimie)
- **Royal Chemical Society** (Analyst, New journal of chemistry)
- **Wiley** (Advanced healthcare materials, Applied organometallic chemistry, Advanced functional materials)
- **Springer** (Indian journal of physics, Journal of material science, Journal of nanoparticles research)
- **MDPI** (Materials, Energies, Applied sciences, Sensors, C-journal of carbon research, Crystal, Catalysts, Pharmaceutical, Molecules, Coatings, Metals, Nanomaterials, Polymers, Photonics)

## Diffusion et promotion de la Science, ...

---

- Cafés des sciences Nancy - *Sciences de demain : Jamais sans les Nanos*, 2010. *Intervenant*. [https://www.canal-u.tv/video/canal\\_u\\_medecine/cafes\\_des\\_sciences\\_nancy\\_2010\\_sciences\\_de\\_demain\\_jamais\\_sans\\_les\\_nanos.6267](https://www.canal-u.tv/video/canal_u_medecine/cafes_des_sciences_nancy_2010_sciences_de_demain_jamais_sans_les_nanos.6267).
- J. Gouyau, (R. E. Duval, E. Lamouroux). "*Les nanoparticules : antibiotiques du futur ?*" Prétexte, Nancy (France), 13 avril 2017.
- Fête de la science – 2016 – intervention dans l'école primaire de Brabois, Vandoeuvre-les-Nancy. Atelier : "Molécules odorantes" (classe de CE1).
- Salon post-Bac Oriaction de Nancy- 2018 - stand "Année de la chimie" (exposant). "La chimie et ses métiers".
- Fête de la Science – 2019 – intervention avec des étudiants de L3 pluridisciplinaire dans l'école primaire de Brabois, Vandoeuvre-les-Nancy. Ateliers : "photoluminescence", "bulles de savon géantes", "liquides non newtoniens", "jardins chimiques", "arbres magiques", "encres magiques" (classes de CM1 et CM2).
- Journée Portes ouvertes de la Faculté des Sciences et Technologies ce Nancy - 5 mars 2022 - stand "L3 Pluridisciplinaire (Professorat des écoles)".

## Rayonnement, Collaborations, Évènements scientifiques, ...

---

- **Alexander von Humboldt Fellowship**, Ruhr Universität Bochum, Allemagne (2006-2007).
- **International visiting professor**, Sathyabama University, Chennai, Inde (fév-mars 2017).
- **Collaborations nationales** : LCPME UMR-CNRS 7564 (Projet ANR SPINT + co-direction d'une thèse) ; IJL (UMR-CNRS 7198) : Projet ANR NANOPOP et SPRINT) ; Institut des Matériaux Jean-Rouxel UMR-CNRS 6502, Nantes (Projet ANR SPRINT).
- **Collaboration internationale** : Université Mahatmata Gandhi en Inde (Prof Sabu Thomas)
- **Organisation de congrès** : Co-organisateur du Workshop "Nanosciences et magnétisme" Nancy 2016 ; Membre du comité scientifique et d'organisation des Journées Nanosciences (JNANO19, Rennes) ; Gestion trésorerie (subdivision Nanosciences, DCP/SCF-SFP) des congrès Elecmlol 2018 et Elecmlol 2020.
- **Bénéficiaire PEDR** (critère d'attribution B) 2016-2019 et 2021-2024.

## Principaux enseignements

### 1) 2002-2005 et 2007-2008 - Activités contractuelles

Monitorat à l'ÉNSIACET-INPT (2002 - 2005) :

- TP de physico-chimie (élèves en 2<sup>ème</sup> année).

Attaché Temporaire de l'Enseignement et de la Recherche (2007 - 2008) :

- CM et TD de statistiques appliquées aux procédés (M1).
- TP de thermodynamique (L1).
- Tutorat en chimie générale (L1).
- CM UE d'ouverture : «vous avez dit nano ?», mise au point des supports (L3 et M1).

### 2) Depuis 2008 - Maître de Conférences, 32<sup>ème</sup> section CNU :

Nommé en septembre 2008 à la Faculté des Sciences et Technologies de Nancy, la majorité de mon activité d'enseignement est réalisée au sein du département de chimie.

Au cours de la période 2008-2012, j'ai participé aux enseignements de chimie moléculaire (TD/TP), chimie organométallique des éléments de transition (TD/TP), physico-chimie (TD), Chimie réinvestie pour l'enseignement (CM) et développé l'enseignement sur les matériaux moléculaires (CM/TD).

Sur la période 2013-2022, le programme de mes enseignements se décompose comme suit :

- Chimie et Physique expérimentale (physico-chimie/L1; synthèse moléculaire/M1; nanosciences et nanotechnologies/M2)
- Chimie organométallique et de coordination (responsable d'UE en M1 Chimie)
- Matériaux inorganiques et clusters, nanosciences et nanotechnologies (niveau Master)
- Chimie réinvestie pour l'enseignement (Master 1 puis Licence 3)
- Projet personnel et professionnel (Licence 2 et 3)
- Rédaction et documentation scientifique (Licence 2 et 3)

#### Création de nouveaux enseignements :

Mes activités de recherche m'ont permis de participer à la mise en place d'enseignements spécifiques pour les étudiants de Master 2 Recherche à partir de 2013-2014 :

- Participation au montage de **TP Nanosciences** (Microscopie à balayage, microscopie à force atomique, confinement quantique, préparation de nanoparticules plasmoniques, ...) pour des étudiants en Master 2 Matière Condensée et Nanophysique, (*développement du TP "nanoparticules et confinement optique"*).
- Cours magistral sur les **nanoparticules inorganiques et leurs applications biomédicales** pour des étudiants de Master 2 BioSciences et Ingénierie de la Santé (M.BSIS.9.606 "Nanotechnologies, Vectorisation, Santé").

A cette époque, j'ai également élaboré un TP associant chimie et informatique :

- **TP architecture moléculaire sur ordinateur** permettant aux étudiants de visualiser les orbitales atomiques et moléculaires (application du cours d'atomistique).

Lors de la mise en place de l'accréditation 2018-2022 :

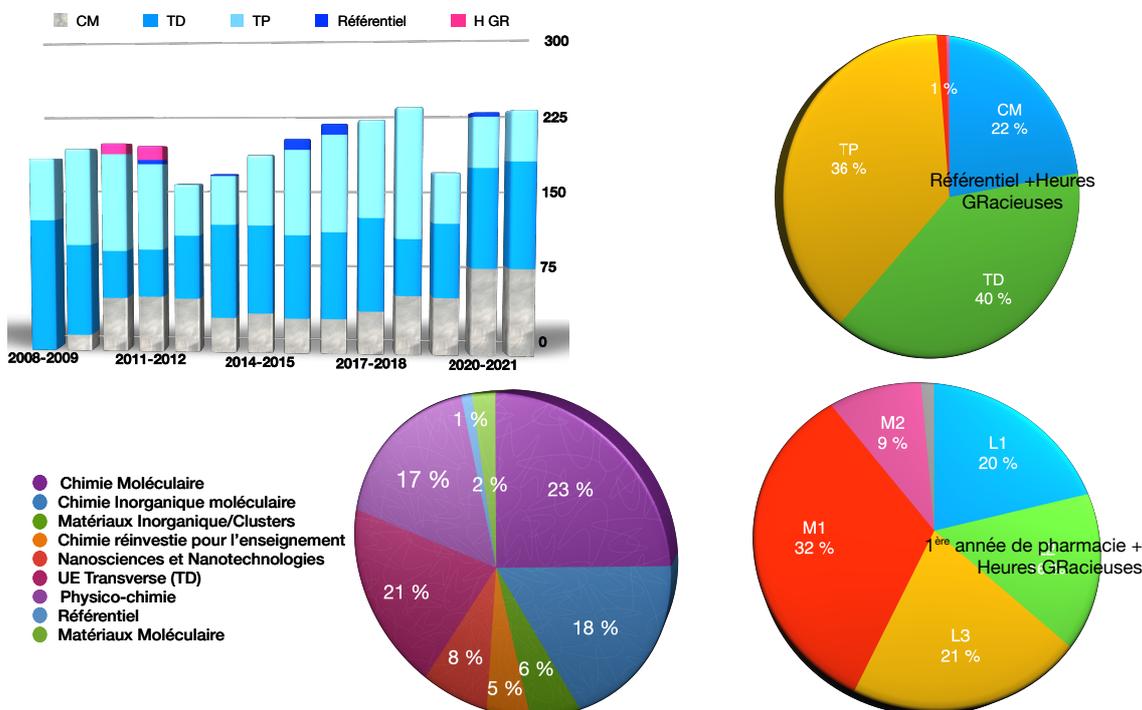
- Participation à la création de la **3<sup>ème</sup> année de Licence pluridisciplinaire** pour les étudiants en réorientation vers le concours du professorat (Responsable : Dr. F. Valsaque).
- Participation à la création de la formation **Master de Chimie À Distance** : des Fondamentaux aux Applications (Responsable : Dr. M. Dossot).

Suite au financement du projet ORION (Osez la Recherche durant la formation ; chargé de mission : Dr. M. Tarek) dans le cadre du programme d'investissement d'avenir :

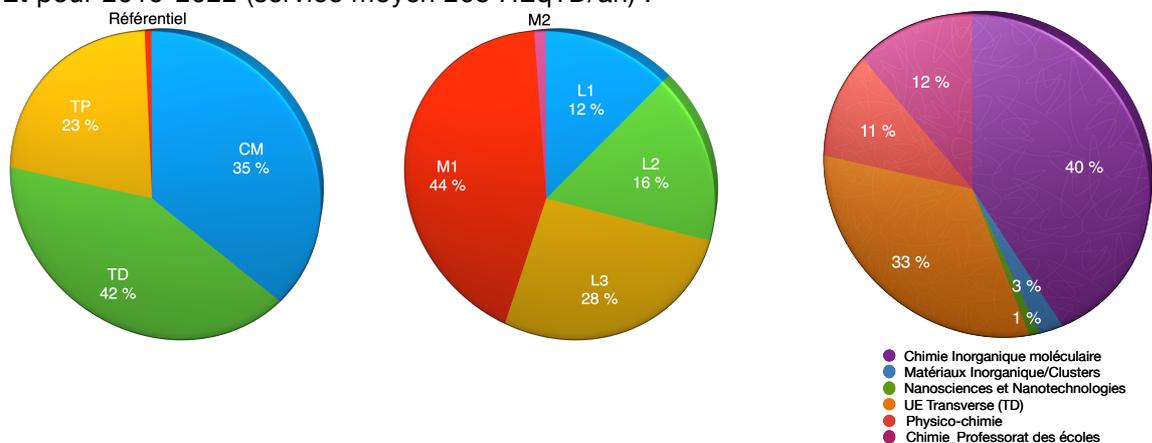
- Participation à la création du contenu de l'**UE-Esprit critique** : construire un avis éclairé (ouverte en septembre 2021)

## Présentation graphique des enseignements

Pour la période 2008-2022 (service moyen 197 HEqTD/an) :



Et pour 2019-2022 (service moyen 208 HEqTD/an) :



La majorité des enseignements ( $\approx 90\%$ ) est réalisée dans le cadre de la formation initiale en présentielle. Les  $\approx 10\%$  restants sont relatifs à un enseignement à distance (population d'étudiants en formation initiale et formation continue). Cet enseignement à distance représente environ 1/3 du service en chimie inorganique moléculaire de niveau M1.

## II - Liste des encadrements et suivis de travaux de recherche

6 Master 1 ; 5 Master 2 ; 2 étudiantes en préparation de Thèse à l'étranger ; 2 doctorants ; 4 chercheurs contractuels (stage post-doctoral et ATER).

### Encadrement de Master 1<sup>ère</sup> année

- |                               |                               |
|-------------------------------|-------------------------------|
| (1) Morgane CORMIER (2012)    | (4) Bertrand HEIDINGER (2014) |
| (2) Roseline ESMILAIRE (2012) | (5) Jimmy GOUYAU (2015)       |
| (3) Martin D'HALLUIN (2012)   | (6) Laure BRICE (2021)        |

### Encadrement de Master 2<sup>ème</sup> année

- (1) Louis ZIMMERMANN (2009) *Synthèse de nanoparticules d'oxydes métalliques à base de niobium et de zinc.*
- (2) Adrien SALIB (2011) *Préparation de nanobâtonnets d'or.*  
Communications associées : ACL-8
- (3) Thomas PLATERO (2013, projet IS2) *Texturation d'électrode transparente à partir de nanoparticules d'oxyde semi-conductrices pour application photovoltaïque.*
- (4) Maria BUENO-SERRANO (2015) *Nanoparticules métalliques et propriétés antibactériennes.*  
Communications associées : CAF-F1
- (5) Jimmy GOUYAU (2016) *Synthèse et évaluation de l'activité antibactérienne de nanoparticules métalliques.*

### Étudiants étrangers en préparation de Thèse

(Encadrement séjours en France à 100%)

- (1) Houria GHERIB (02/11/2012-04/12/2012 et 14/02/2014-07/05/2014) doctorante à la Faculté des Sciences du 8 mai 45 à Guelma en Algérie (direction Prof. Abdelghari Boudjahem)  
*Préparation de catalyseurs supportés et non supportés à base de Rhodium.*
- (2) Lakshmipriya SOMASEKHARAN (08/04/2014-15/07/2014) doctorante à l'Université Mhatmata Gandhi en Inde (direction Prof. Sabu Thomas)  
*Préparation de oligomères polyédriques silsesquioxanes (POSS) fonctionnels et de nanocomposite POSS/MWCNT.*  
Communications associées : ACL 16

### Co-direction de Thèse (Co-direction à 50%)

- (1) Maciej MIERZWA (Octobre 2014-Septembre 2017) soutenue le 7 décembre 2017  
Co-direction : E. Lamouroux et M. Etienne (50%)  
*Électrodes macroporeuses d'oxyde d'indium dopé à l'étain préparées par électrofilage pour l'analyse spectro-électrochimique.*  
Communications associées : ACL 15, ACL 17, ACL18, C-Inv10, C-Inv11, CO-F7, CO-F9, CO-I10, CO-I11, CAF-F10, CAF-I7, CAF-I9
- (2) Jimmy GOUYAU (Octobre 2016-Septembre 2019) soutenue le 18 décembre 2019  
Co-direction : E. Lamouroux et R. E. Duval (50%)  
*Nanoparticules d'or et d'argent : de la synthèse à l'évaluation de l'activité antibactérienne.*  
Communications associées : C-GP1, ACL 19, ACL 20, CO-F8, CO-F10, CO-F11, CO-F12, CAF-F11, CAF-F12, C-AF-F13, CAF-F14, C-Inv5, C-Inv6

## **Chercheurs contractuels**

(1) Laurent BADIE (01/09/2011-31/03/2013) **Projet ANR NANOPOP**

*Préparation et caractérisation de nanoparticules à propriétés piézoélectriques.*

Communications associées : ACL 7, ACL 10 , ACL 14 , CAF-I3, CO-F3, CO-F6, CAF-F5, CAF-F8

(2) Svetlana TSAREVA (15/09/2011-31/12/2012) **Projet ANR Sprint**

*Préparation et caractérisation de catalyseurs supportés sur silice à base de fer, cobalt et/ou nickel pour la synthèse de nanotubes de carbone monoparois.*

Communications associées : ACL 11, ACL 12, CO-I3, CO-I8, CAF-I4, CAF-I5

(3) Nicolas NERAMBOUR (01/01/2013 – 31/08/2014) **Contrat de Recherche IS2-SAS**

*Traitement de surface (structuration) d'électrodes pour cellules solaires à colorant de types Grätzel-systèmes Méso- et Macro-poreux.*

(4) Kevin BATHELEMY (01/02/2013 – 31/07/2013) **ATER/ Faculté des Sciences et Technologies de Nancy/ Université de Lorraine**

*Synthèse et caractérisation de tensio-actifs magnétiques.*

### III - Liste des travaux et publications

h-index : 10 ; nombre total de citations : 461  
(Au 9 février 2022)

#### Publications internationales (ACL)

##### Articles publiés ou acceptés

- [1] *Molybdenum-tetracyanoethylene-based thin film magnets prepared by chemical vapor deposition: effect of deposition temperature on morphology*, **E. Lamouroux**, D. de Caro, L. Valade, *Thin Solid Films*. 467 (2004) 93–97. doi:10.1016/j.tsf.2004.03.015. <hal-01889130>
- [2] H. Vu, F. Gonçalves, R. Philippe, **E. Lamouroux**, M. Corrias, Y. Kihn, D. Plee, P. Kalck, P. Serp, *Bimetallic catalysis on carbon nanotubes for the selective hydrogenation of cinnamaldehyde*, *Journal of Catalysis*. 240 (2006) 18–22. doi:10.1016/j.jcat.2006.03.003. <hal-03390547>
- [3] *New efficient Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and FeMo supported OMCVD catalysts for single wall carbon nanotubes growth*, **E. Lamouroux**, P. Serp, Y. Kihn, P. Kalck, *Catal. Commun.* 7 (2006) 604–609. doi:10.1016/j.catcom.2006.01.020. <hal-01889128>
- [4] *Identification of key parameters for the selective growth of single or double wall carbon nanotubes on FeMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CVD catalysts*, **E. Lamouroux**, P. Serp, Y. Kihn, P. Kalck, *Appl. Catal., A*. 323 (2007) 162–173. doi:10.1016/j.apcata.2007.02.019. <hal-01889126>
- [5] *Catalytic Routes Towards Single Wall Carbon Nanotubes*, **E. Lamouroux**, P. Serp, P. Kalck, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* 49 (2007) 341–405. doi:10.1080/01614940701313200. <hal-01889123>
- [6] *Improving Purity and Size Control of Iron- and Molybdenum-Supported Nanoparticles Prepared by OMCVD from their Carbonyl Precursors*, **E. Lamouroux**, M. Corrias, L. Ressler, Y. Kihn, P. Serp, P. Kalck, *Chem. Vap. Deposition*. 14 (2008) 275–278. doi:10.1002/cvde.200804265. <hal-01889122>
- [7] *Nanocomposite piezoelectric films of P(VDF-TrFE)/LiNbO<sub>3</sub>*, V.S. Nguyen, L. Badie, **E. Lamouroux**, B. Vincent, F.D.D. Santos, M. Aufray, Y. Fort, D. Rouxel, *J. Appl. Polym. Sci.* 129 (2012) 391–396. doi:10.1002/app.38746. <hal-01292303>
- [8] *New One-Pot Approach Towards Gold Nanorods and Nanowires: A Parametric Study of Gold Halide/Lithium tert-Butoxide Systems*, **E. Lamouroux**, M. Cormier, A. Salib, Y. Fort, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 12 (2012) 9220–9229. doi:10.1166/jnn.2012.6780. <hal-01889060>
- [9] *Nanoparticle-free magnetic mesoporous silica with magneto-responsive surfactants*, S. Kim, C. Bellouard, A. Pasc, **E. Lamouroux**, J.-L. Blin, C. Carteret, Y. Fort, M. Emo, P. Durand, M.J. Stébé, *J. Mater. Chem. C*. 1 (2013) 6930–6934. doi:10.1039/c3tc31617c. <hal-01276616>
- [10] *Influence of cluster size and surface functionalization of ZnO nanoparticles on the morphology, thermomechanical and piezoelectric properties of P(VDF-TrFE) nanocomposite films*, V.S. Nguyen, D. Rouxel, B. Vincent, L. Badie, F.D.D. Santos, **E. Lamouroux**, Y. Fort, *Appl. Surf. Sci.* 279 (2013) 204–211. doi:10.1016/j.apsusc.2013.04.070. <hal-01889055>
- [11] *Chemisorbed nickel catalyst for the production of SWCNTs with a very narrow size distribution*, X. Devaux, S.Y. Tsareva, C. Carteret, M. Dossot, B. Gregoire, B. Humbert, J.Y. Mevellec, E. McRae, L. Aranda, **E. Lamouroux**, Y. Fort., *Phys. Status Solidi B*. 250 (2013) 2581–2585. doi:10.1002/pssb.201300090. <hal-00952883>
- [12] *A step towards controlled-diameter single walled carbon nanotubes*, S.Y. Tsareva, X. Devaux, E. McRae, L. Aranda, B. Gregoire, C. Carteret, M. Dossot, **E. Lamouroux**, Y. Fort, B. Humbert, J.Y. Mevellec, *Carbon*. 67 (2014) 753–765. doi:10.1016/j.carbon.2013.10.067. <hal-00982671>

- [13] *pH- and glutathione-responsive release of curcumin from mesoporous silica nanoparticles coated using tannic acid-Fe(III) complex*, S. Kim, S. Philippot, S. Fontanay, R.E. Duval, **E. Lamouroux**, N. Canilho, Andreea Pasc, RSC Adv. 5 (2015) 90550–90558. doi:10.1039/C5RA16004A. <hal-01495963>
- [14] *When Halides Come to Lithium Niobate Nanopowders Purity and Morphology Assistance*, **E. Lamouroux**, L. Badie, P. Miska, Y. Fort, Inorg. Chem. 55 (2016) 2246–2251. doi:10.1021/acs.inorgchem.5b02638. <hal-01496649>
- [15] *Electrochemistry and Spectroelectrochemistry with Electrospun Indium Tin Oxide Nanofibers*, M. Mierzwa, **E. Lamouroux**, I. Vakulko, P. Durand, M. Etienne, Electrochimica Acta. 202 (2016) 55–65. doi:10.1016/j.electacta.2016.03.136. <hal-01500438>
- [16] *Multiwalled carbon nanotubes@octavinyl polyhedral oligomeric silsesquioxanes nanocomposite preparation via cross-linking reaction in acidic media*, L. Somasekharan, S. Thomas, C. Comoy, A. Sivasankarapillai, N. Kalarikkal, **E. Lamouroux**, Journal of Nanoparticle Research. 18 (2016) 337 (1–10). doi:10.1007/s11051-016-3653-1. <hal-02186860>
- [17] *Highly Interconnected Macroporous and Transparent Indium Tin Oxide Electrode*, M. Mierzwa, **E. Lamouroux**, P. Durand, M. Etienne, ChemElectroChem. 5 (2018) 397–404. doi:10.1002/celec.201700781. <hal-01889032>
- [18] *Porous and Transparent Metal-Oxide Electrodes: Preparation Methods and Electroanalytical Application Prospects*, M. Mierzwa, **E. Lamouroux**, A. Walcarius, M. Etienne, Electroanalysis. 23 (2018) 1482–19. doi:10.1002/elan.201800020. <hal-01889029>
- [19] *Limitations of Recent Studies Dealing with the Antibacterial Properties of Silver Nanoparticles: Fact and Opinion*, R. E. Duval, J. Gouyau, **E. Lamouroux**, Nanomaterials. 9 (2019) 1775. DOI: 10.3390/nano9121775. <hal-02542780>
- [20] *Investigation of nanoparticle metallic core antibacterial activity: gold and silver nanoparticles against Escherichia coli and Staphylococcus aureus*, J. Gouyau, R. E. Duval, A. Boudier, **E. Lamouroux**, International journal of molecular sciences. 22 (2021) 1905. DOI: 10.3390/ijms22041905. <hal-03145777>
- [21] *Current Knowledge on the Oxidative-Stress-Mediated Antimicrobial Properties of Metal-Based Nanoparticles*, N. Mammari, **E. Lamouroux**, A. Boudier, R. E. Duval, Microorganisms. 10 (2022) 437 (1-20). DOI: 10.3390/microorganisms10020437.

### Conférences internationales avec actes et comité de lecture

- [1] *Niobium and molybdenum-based molecular magnets grown as thin films by chemical vapor deposition*, **E. Lamouroux**, E. Alric, H. Casellas, L. Valade, D. de Caro, M. Etienne, D. Gatteschi, Proc. - Electrochem. Soc. 2003-8 (2003) 1040–1046.

### Critique de livre

- [1] *Nanoparticles. By Raz Nouselinek. De Gruyter, 2015. Pp. 283. Price EUR 69.95. ISBN 9783110330021*, **E. Lamouroux\***, Acta Cryst (2016). B72, 288-289 [Doi:10.1107/S205252061600353X]. (2016) 1–2. doi:10.1107/S205252061600353X.

### Chapitres d'ouvrage

(\*: auteur correspondant)

- [1] *Exploiting Surface Chemistry to Prepare Metal-Supported Catalysts by Organometallic Chemical Vapor Deposition*, P. Kalck\*, **E. Lamouroux**, P. Serp\*, in: Modern Surface Organometallic Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2009: pp. 347–373. doi:10.1002/9783527627097.ch9.

- [2] *An overview of nanocomposite nanofillers and their functionalization*, **E. Lamouroux\***, Y. Fort\*, in: *Spectroscopy of Polymer Nanocomposites*, Elsevier, **2016**: pp. 15–64. doi:10.1016/B978-0-323-40183-8.00002-1.
- [3] *Nanomedicine Clinical and Preclinical Use*, R. Diab\*, S. Kim, I. Pavel, N. Canilho, F. Haffner, S. Li, A. Celzard, M. Varbanov, **E. Lamouroux**, A. Pasc, in: *Biomedical Application of Nanoparticles*, Routledge, **2017**: pp. 53–96. doi:10.1201/9781315152363-4.

## Conférences et séminaires invités

### Conférencier invité (C-inv)

- [1] *Metallic Nanoparticles: from synthesis to nanocomposites*, **E. Lamouroux**, Y. Fort, Franco-Malaysian workshop, Nancy-Université, France, 13-15 Novembre **2012**. *Keynote Invitée*
- [2] *Preparation of Transparent Electrodes & Application as Photo-Anode in DSSC*, **E. Lamouroux**, M. Mierzwa, M. Étienne, J.-L. Blin, M. Beley, Ph. C. Gros, International Conference on Energy Materials-EAPP2016, Chennai (Inde), 27-29 Juin **2016**,
- [3] *Nanoscience & nanotechnologies: state of the art*, **E. Lamouroux**, Education and Public Welfare (ICEPW-2017), Chennai (Inde), 9-11 Février **2017**.
- [4] *Transparent Nanostructured Indium Tin Oxide Electrodes: Preparation And Characterization*, **E. Lamouroux**, M. Mierzwa, M. Étienne, International Conference on Advances Nanostructures (ICAN- 2018), Pathanamthitta (Inde), 12-14 Mars **2018**.
- [5] *Citrate-capped gold and silver nanoparticles: synthèses, Characterization and Antibacterial activity*, **E. Lamouroux**, Franco-Indian workshop on Polymers, Nanoparticles and Nanocomposites, ARTEM-Université de Lorraine, Nancy, France, 3 Mai **2019**.
- [6] *Metallic nanoparticles and their antibacterial activity*, **E. Lamouroux**, International e-Conference on Advanced Materials in Biomedical Application, BMC affiliated to Mahatma Gandhi University, Kerala India, 2-4 December **2020**.

### Séminaires invités

- [1] *FeMo CVD catalysts for the synthesis of single-walled carbon nanotubes*, **E. Lamouroux**, Seminar, Ruhr Universität Bochum, Germany, 21 July **2005**.
- [2] *Gold Nanorods/Nanowires : New synthetic approach*, **E. Lamouroux**, Seminar, Krakow University, Poland, 21 October **2011**.

## Communications Internationales

### Communications orales (CO-I)

- [1] *Bi-metallic catalysis on carbon nanotubes for the selective hydrogenation of cinnamaldehyde*, H. Vu, F. Gonçalves, R. Philippe, **E. Lamouroux**, M. Corrias, Y. Khin, Ph. Kalck and Ph. Serp, Carbocat-II, St Petersburg, (Russie), 12-14 Juillet **2006**.
- [2] *New approach towards gold nanorods*, **E. Lamouroux**, 6<sup>th</sup> International Conference on Surfaces, Coatings and NanoStructured Materials, NANOSMAT 2011, Krakow, Poland, 19 October **2011**.
- [3] *Direct production of single-walled carbon nanotubes with a narrow size distribution*, X. Devaux, S. Yu. Tsareva, M. Dossot, C. Carteret, L. Aranda, E. McRae, **E. Lamouroux**, Y. Fort, Carbon 2012, Krakow, Poland, 17-22 June **2012**.
- [4] *Nano-organized assemblies: towards porous or hybrid materials*, A. Pasc, **E. Lamouroux**, N. Canilho, M.J. Stebe, J.L. Blin, Y. Fort, International Workshop "Materials Science: Biomaterials, Nanomaterials, Composite Materials, Photonic and Electronic Materials, Membrane Materials", Nancy 13-15 Novembre **2012**.

- [5] *Metallic & metal oxides Nanoparticles*, **E. Lamouroux**, Franco-Malaysian workshop, Nancy, 13-15 Novembre **2012**.
- [6] *Nano-organized assemblies*, A. Pasc, **E. Lamouroux**, N. Canilho, M.J. Stebe, J.L. Blin, Y. Fort, Franco-Malaysian workshop, Nancy, 13-15 Novembre **2012**.
- [7] *Responsive surfactants and solid lipid nanoparticles templating porous materials*, A. Pasc, S. Kim, C. Bellouard, N. Canilho, **E. Lamouroux**, M.J. Stébé, J.L. Blin, M4 Colloids Symposium 2013, University of Bath, Angleterre, 18 Juillet **2013**.
- [8] *Highly chiral-selective growth of SWCNTs by CVD at moderate temperature*, X. Devaux, S. Tsareva, E. McRae, L. Aranda, **E. Lamouroux**, Y. Fort, B. Grégoire, C. Carteret, M. Dossot, B. Humbert, International Conference on Diamond and Carbon Materials, Madrid, Espagne, 7-11 Septembre **2014**.
- [9] *Nano-organized assemblies: towards porous or hybrid materials*, A. Pasc, **E. Lamouroux**, N. Canilho, M.J. Stebe, J.L. Blin, Y. Fort, 1<sup>st</sup> Workshop on Advanced Materials, Wuhan University of Technology, Wuhan (Chine), 10-12 Novembre **2014**.
- [10] *Electrochemistry and Spectroelectrochemistry with Electrospun Indium Tin Oxide Nanofibers*, M. Mierzwa, **E. Lamouroux**, I. Vakulko, P. Durand, M. Étienne, ElecNano 7, Lille, (France), 23-25 Mai **2016**.
- [11] *Electrospun indium tin oxide nanofibers as transparent electrode material for spectroelectrochemical analysis*, M. Mierzwa, **E. Lamouroux**, P. Durand, M. Étienne, CPC2016 - 16 Congress of Physical Chemistry, Nancy, (France), 17-20 Octobre **2016**.

#### Communications par affiches (CAF-I)

- [1] *Mono- and Bi-Metallic Catalysts Supported on Nanostructured Carbons for the Selective Hydrogenation of Cinnamaldehyde*, H. Vu, R. Philippe, **E. Lamouroux**, P. Kalck, P. Serp, ISHHC XII, Florence (Italie), 18-22 Juillet **2005**.
- [2] *FeMo CVD catalysts for the selective preparation of single-walled carbon nanotubes*, **E. Lamouroux**, Y. Kihn, Ph. Kalck, Ph. Serp, Carbocat-II, St Petersburg, (Russie), 12-14 Juillet **2006**.
- [3] *Preparation and characterization of P(VDF-TrFE)/LiNbO<sub>3</sub> nanocomposite films*, V. S. Nguyen, D. Rouxel, B. Vincent, L. Badie, D. Dos Santos, **E. Lamouroux**, Y. Fort, 6<sup>th</sup> International Conference on Surfaces, Coatings and NanoStructured Materials, NANOSMAT 2011, Krakow, Poland, 19 October **2011**.
- [4] *Direct production of single-walled carbon nanotubes with a narrow size distribution*, X. Devaux, S. Yu. Tsareva, M. Dossot, C. Carteret, B. Grégoire, L. Aranda, E. McRae, **E. Lamouroux**, Y. Fort, Carbon 2012, Krakow, Poland, 17-22 June **2012**.
- [5] *Production of single-wall carbon nanotubes with a very narrow size distribution on chemisorbed nickel catalyst*, X. Devaux, S. Tsareva, C. Carteret, M. Dossot, B. Grégoire, B. Humbert, J.-Y. Mevellec, E. McRae, L. Aranda, **E. Lamouroux**, Y. Fort, 27<sup>th</sup> International Winterschool on: Electronic Properties of Novel Materials: "Molecular nanostructures", IWEPM 2013, Kirchberg, Austria, 2-9 March **2013**.
- [6] *Electrospun indium tin oxide nanofibers as transparent electrode material for spectroelectrochemical analysis*, M. Mierzwa, I. Vakulko, **E. Lamouroux**, M. Étienne, 7<sup>th</sup> International Workshop on Surface Modification for Chemical and Biochemical Sensing SMCBS'2015, Pultusk (Poland), 6-10 Novembre **2016**.
- [7] *Electrospun indium tin oxide as transparent and porous electrode material*, M. Mierzwa, **E. Lamouroux**, M. Étienne, The 2<sup>nd</sup> European Conference on Physical Chemistry, Borgo (France), 24-27 Septembre **2017**.

## Communications nationales

### Communications orales (CO-F)

- [1] *Effet de la préparation des catalyseurs sur la croissance par CVD catalytique de nanotubes de carbone monofeuillets*, **E. Lamouroux**, S. Desporte, Ph. Kalck, Ph. Serp, B. Chaudret, M. Hémati, Y. Khin, 14<sup>ème</sup> journée GSO, Toulouse (France), 26 Novembre **2004**.
- [2] Synthèse de nanotubes de carbone mono-parois -Préparation de catalyseurs à base de fer supporté sur alumine- $\gamma$  par dépôt chimique en phase vapeur à partir de complexes organométalliques-, **E. Lamouroux**, participation au Prix de thèse SFC, Toulouse (France), 19 Janvier **2006**.
- [3] *Nanoparticules de  $\text{LiNbO}_3$ : synthèse, propriétés ONL et nanocomposites*, R. Hadji, V. S. Nguyen, B. Vincent, D. Rouxel, O. Dietz, Y. Fort, **E. Lamouroux**, R. Le Dantec, Y. Mugnier, L. Badie, C. Galez, Journées de la Matière Condensée (JMC12), Troyes (France), 23-27 Août **2010**.
- [4] *Nanoparticles et nanocomposites piézoélectriques : préparation et caractérisation de  $\text{LiNbO}_3$  et  $\text{LiNbO}_3@P(\text{VDF-TrFe})$* , **E. Lamouroux**, Journées DCP de Grenoble "du côté nano", Autrans (France), 28-30 Août **2013**.
- [5] *Nanoparticles-free magnetic mesoporous silica with magneto-responsive surfactants*, S. Kim, C. Bellouard, **E. Lamouroux**, M.J. Stébé, J.L. Blin, A. Pasc, 4<sup>èmes</sup> Journées Francophones des Jeunes Physico-Chimistes (JFJPC14), Fréjus (France), 14-18 Octobre **2013**.
- [6] *Influence des halogénures sur la pureté et la morphologie du niobate de lithium ( $\text{LiNbO}_3$ )*, **E. Lamouroux**, L. Badie, P. Miska, Y. Fort, Journée scientifique de l'Institut Jean-Barriol, Metz (France), 20 Novembre **2015**.
- [7] *Développement d'électrodes pour la détection de polluants par spectroélectrochimie Raman*, M. Mierzwa, M. Dossot, M. Etienne, **E. Lamouroux**, Journée Scientifique de l'Axe « Matériaux Moléculaires et Hybrides » M2H de l'Institut Jean-Barriol, Villers-Lès-Nancy (France), 2 Décembre **2016**.
- [8] *Synthèse et caractérisation de nanoparticules d'or à visée antibactérienne*, J. Gouyau, R. E. Duval, **E. Lamouroux**, Congrès SCF Grand Est 8, Mulhouse (France), 11 et 12 mai **2017**.
- [9] *Electrospun Indium Tin Oxide nanofibers as transparent electrode material for spectroelectrochemical analysis*, M. Mierzwa, **E. Lamouroux**, P. Durand, M. Étienne, DocSciLor 2017 - La Journée Des Doctorants Lorrains, Nancy (France), 15 Juin **2017**.
- [10] *Citrate-capped silver nanoparticles facing Gram-negative bacteria*, J. Gouyau, R. E. Duval, **E. Lamouroux**, Symposium "Matériaux antimicrobiens", Reims (France), 19 Septembre **2018**.
- [11] *Citrate-capped gold and silver nanoparticles: Synthesis, Characterization and Antibacterial activity*, J. Gouyau, R. E. Duval, **E. Lamouroux**, Journée scientifique de l'Institut Jean-Barriol, Nancy (France), 10 Décembre **2018**.
- [12] *Citrate-capped gold and silver nanoparticles: synthesis, characterization and antibacterial activity*, J. Gouyau, R. E. Duval, **E. Lamouroux**, Journées Nanosciences 2019, Rennes (France), 13-14 Février **2019**.

### Communications par affiches (CAF-F)

- [1] *Films minces  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  sur  $\text{Si}(001)$  modifié en surface - Etude Raman*, D. de Caro, H. Casellas, E. Alric, **E. Lamouroux**, L. Valade, P. Cassoux, L. Ariès, A. Zwick, R. Péchiénas, 3<sup>ème</sup> Journée de Spectroscopie de vibration, Toulouse (France), 26 Avril **2002**.

- [2] *Nanowires and thin films of molecule-based conductors and magnets*, D. de Caro, H. Casellas, L. Valade, E. Alric, **E. Lamouroux**, P. Cassoux, SFC Eurochem, Toulouse (France), 8-11 Juillet **2002**.
- [3] *Effect of catalyst preparation on single wall carbon nanotubes growth by catalytic CVD*, **E. Lamouroux**, S. Desporte, Ph. Kalck, Ph. Serp, B. Chaudret, M. Hémati, Y. Khin, NanoteC and 1<sup>st</sup> GDR-E 2004, Batz-sur-Mer (France), 10-15 Octobre **2004**.
- [4] *Etude en mode LDI et MALDI d'agrégats d'or greffés de taille nanométrique par spectrométrie de masse en tandem*, F. Aubriet, D. Arl, **E. Lamouroux**, Y. Fort, J.-J. Gaumet, Spectrométrie de Masse et Analyses, Protéoniques, Dijon (France), 14-17 Septembre **2009**.
- [5] *Nanocomposites à propriétés piézoélectriques et optiques*, V. S. Nguyen, D. Rouxel, B. Vincent, L. Badie, D. Dos Santos, **E. Lamouroux**, Y. Fort, Journées Nationales Nanosciences et Nanotechnologies, Toulouse (France), 7-11 Novembre **2009**.
- [6] *Synthèse de nanoparticules d'or de morphologies contrôlées*, **E. Lamouroux**, Y. Fort, Journées de la Matière Condensée (JMC12), Troyes (France), 23-27 Août **2010**.
- [7] *Nanoparticules de LiNbO<sub>3</sub> : Synthèse, propriétés ONL et nanocomposite*, **E. Lamouroux**, Y. Mugnier, Y. Fort, Journées de la Matière Condensée (JMC12), Troyes (France), 23-27 Août **2010**.
- [8] *Nanoparticules et Nanocomposites à propriétés piézoélectriques et optiques*, V. S. Nguyen, D. Rouxel, B. Vincent, L. Badie, D. Dos Santos, **E. Lamouroux**, Y. Fort, Journées Nationales Nanosciences et Nanotechnologies, Strasbourg (France), 7-11 Novembre **2011**.
- [9] *Towards new antibacterial agent: study of antibacterial properties of nanoparticles containing metal*, M. Serano, R E. Duval, **E. Lamouroux**, DocSciLor 2015 - La Journée Des Doctorants Lorrains, Nancy (France), 4 Juin **2015**.
- [10] *Electrospun Indium Tin Oxide nanofibers as transparent electrode material for spectroelectrochemical analysis*, M. Mierzwa, **E. Lamouroux**, P. Durand, Mathieu Étienne, DocSciLor 2015 - La Journée Des Doctorants Lorrains, Nancy (France), 4 Juin **2015**.
- [11] *Évaluation de l'activité antibactérienne de nanoparticules : Cas d'un système modèle*, J. Gouyau, R E. Duval, **E. Lamouroux**, Congrès SCF Grand Est 8, Mulhouse (France), 11 et 12 Mai **2017**.
- [12] *Synthesis and characterization of gold nanoparticles for antibacterial purpose*, J. Gouyau, R E. Duval, **E. Lamouroux**, GdR Or-Nano, Nancy (France), 12-14 Juin **2017**.
- [13] *Synthesis and characterization of gold nanoparticles*, J. Gouyau, R E. Duval, **E. Lamouroux**, DocSciLor 2017 - La Journée Des Doctorants Lorrains, Nancy (France), 15 Juin **2017**.
- [14] *Metallic nanoparticles: Synthesis, Characterization and Antibacterial properties*, J. Gouyau, R E. Duval, **E. Lamouroux**, Workshop "Matériaux pour la Santé", Reims (France), 16 Janvier **2018**.



## ANNEXE



ANNEXE 1 : rapport de soutenance de thèse



DOCTORAT DE L' UNIVERSITÉ PAUL SABATIER

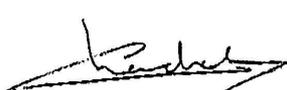
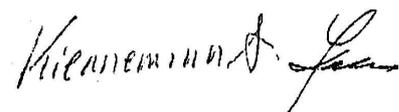
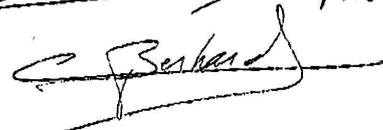
RAPPORT DE SOUTENANCE

Nom du (ou de la) candidat(e) : Emmanuel Lemaire

Président du Jury : Bruno Chauvet

Aucours d'un excellent exposé, clair et pédagogique, le candidat a présenté une bonne synthèse de son travail de thèse. L'ensemble des résultats obtenus constitue une somme de travail assez considérable. L'ensemble du jury a particulièrement remarqué la grande clarté de cette présentation. Ce sujet, très pluridisciplinaire, se prête à de nombreuses questions ; le candidat, connaissant bien son sujet, a participé au débat avec autorité. Devant les questions très diversifiées au point de vue des disciplines abordées a montré une culture scientifique assez large et un bon esprit de synthèse.

Emargement des membres du jury :





## RÉSUMÉ

Ce manuscrit est composé de deux éléments : une note de synthèse, retraçant mon parcours scientifique, complétée par des perspectives de recherche, et une notice individuelle regroupant des informations d'ordre administratif. La partie recherche présente mes travaux pouvant se regrouper autour des termes nanomatériaux et métal. Après une introduction de mes travaux de thèse sur les nanotubes de carbone monoparois (SWCNT), la synthèse de nanoparticules magnétiques (Co, Fe) de taille contrôlée est abordée. Puis, la description de mes activités de recherche au sein du L<sup>2</sup>CM, depuis mon recrutement en 2008, est réalisée suivant trois axes. Le premier traite de nanoparticules et nanostructures métalliques, et plus particulièrement de nanobâtonnets d'or et de nanoparticules de nickel supportées sur silice. Le second s'intéresse aux oxydes métalliques et matériaux nanostructurés : le niobate de lithium et l'oxyde d'indium-étain. Dans ce dernier cas, il s'agit de préparation d'électrodes conductrices pour des applications en spectroélectrochimie. Le troisième, quant à lui, est dédié aux nanoparticules (Au, Ag) et à leurs propriétés antibactériennes. Des perspectives de ces travaux sont également données. Pour finir, un projet de recherche ayant motivé le passage de l'HDR est introduit. Il s'intéresse à la synthèse de nanoparticules multifonctionnelles/multimodales.