

# Vers une nanochimie douce et biomimétique

Jacques Livage et Clément Sanchez

- Résumé** Le domaine des nanomatériaux connaît actuellement un essor important. L'approche des chimistes, dite « bottom-up », qui consiste à assembler progressivement des entités moléculaires, ouvre des perspectives particulièrement prometteuses. Le développement des méthodes de synthèse par « chimie douce » associées à l'observation de la nature mène à une nouvelle nanochimie qui conduit à des matériaux hybrides organo-minéraux associant la robustesse du monde minéral et la souplesse de la chimie organique.
- Mots-clés** **Nanomatériaux, nanoparticules, chimie douce, hybrides, biominéralisation.**
- Abstract** **Towards a soft and biomimetic nanochemistry**  
Nanomaterials are becoming more and more important. The so-called « bottom-up » approach developed by chemists opens new possibilities. It is based on the controlled assembly of molecular species. The development of soft chemistry syntheses together with bio-inspired processes lead to a new nanochemistry in which hybrid organic-inorganic materials take advantage of the strength of the inorganic world together with the versatility of organic chemistry.
- Keywords** **Nanomaterials, nanoparticles, soft chemistry, hybrids, biomineralisation.**

## État des lieux

Les nanosciences sont sans aucun doute, au même titre que la biologie, l'un des domaines du développement scientifique et technologique les plus prometteurs du XXI<sup>e</sup> siècle. A l'aube du troisième millénaire, l'irruption du monde des nanomatériaux dans les technologies avancées au sens large est déjà très nettement déclarée. Son expansion paraît inéluctable et induit un profond courant de rapprochement sur ce thème entre physiciens et chimistes, tendance qui s'élargit à la biologie.

Nous restreindrons les nanomatériaux à ceux constitués d'entités (molécules, clusters, particules, pores, fils...) dont au moins l'une des dimensions se situe dans un domaine compris entre le nanomètre et la dizaine de nanomètres. Ceci se traduit par la présence d'agrégats constitués de quelques atomes (voire un atome, une molécule) à un millier selon le système. Parmi les entités de « taille nanométrique » constituant ces matériaux, les plus étudiées sont : les métaux et alliages, les chalcogénures et semi-conducteurs III-V, les oxydes métalliques, les fullerènes, les nanotubes de carbone et les systèmes poreux.

En raison de leur petite taille (effet de confinement) et du rapport surface/volume élevé, les nanomatériaux présentent des propriétés très variées (mécaniques, électroniques, électriques, magnétiques, optiques, chimiques...) qui offrent de nombreuses potentialités d'applications.

La valorisation de tout domaine associé aux nanomatériaux nécessite justement de ne pas dissocier l'approche fondamentale de leurs propriétés physiques exaltantes de celle de leur synthèse, stabilisation ou caractérisation. La relation structure/propriété du solide en vue d'une application particulière est en général connue, et la difficulté principale reste bien souvent l'élaboration du matériau avec des caractéristiques physico-chimiques

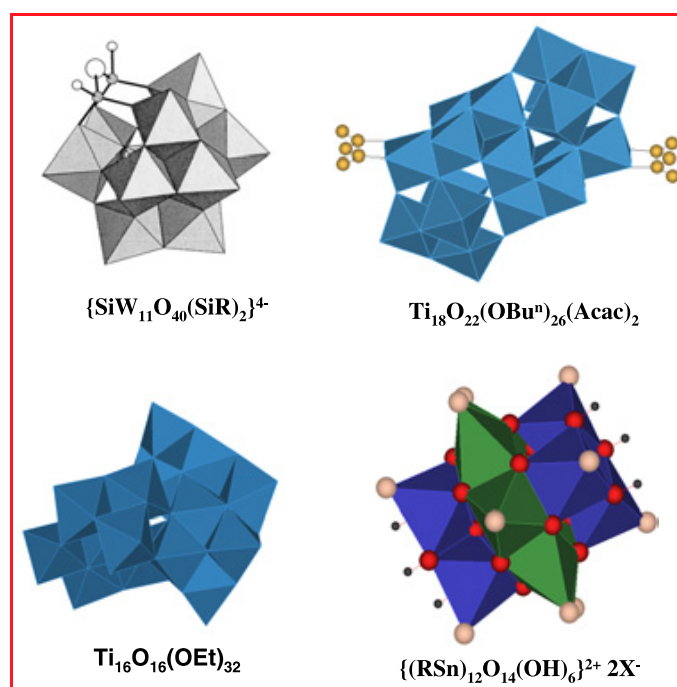


Figure 1 - Clusters moléculaires pouvant servir de briques élémentaires pour la construction de nanomatériaux inorganiques.

parfaitement contrôlées (structure cristalline, homogénéité chimique et granulométrique, taille et morphologie des grains, texture...), afin d'obtenir la propriété performante pour l'application souhaitée. Il arrive même, dans le cas de certains « nanomatériaux » et tout particulièrement des matériaux magnétiques, que la physique soit encore en cours d'étude et que ce soit l'expérimentation qui nécessite

l'élaboration d'objets ayant des caractéristiques physico-chimiques parfaitement définies.

Des voies de synthèse très variées permettent d'élaborer d'innombrables composés et matériaux, tout en contrôlant leur taille et leurs propriétés. Parmi les méthodes physiques, des techniques telles que la MBE (« molecular beam epitaxy »), l'OMVPE (« organometallic vapor phase epitaxy »), la mécanosynthèse, l'hypertrempe de vapeurs métalliques, les procédés lithographiques, l'érosion électrique ou l'ablation laser ont permis d'élaborer de manière reproductible une large variété de nanomatériaux et de nanostructures. Toutefois, la plupart de ces méthodes sont complexes, certaines d'entre elles ne permettant pas toujours un contrôle suffisant des caractéristiques dimensionnelles et structurales des particules. Le traitement du matériau au cours de son élaboration peut entraîner un grossissement du grain, des phénomènes de précipitation, des transformations de phase, voire même son amorphisation. De plus, la plupart de ces méthodes d'élaboration ne peuvent être utilisées qu'à l'échelle du laboratoire car leur coût de mise en œuvre élevé et/ou les contingences techniques associées sont peu compatibles avec une production à l'échelle industrielle.

## Émergences et perspectives

La synthèse de nanoparticules *via* des réactions de « chimie douce », par assemblage contrôlé d'atomes ou de molécules sur un substrat ou dans une solution, est une alternative très polyvalente et moins coûteuse qui permet d'élaborer des nanomatériaux à une plus grande échelle. Ces synthèses sont réalisées dans une gamme de températures où les objets les plus stables ne sont pas systématiquement obtenus. Elles s'effectuent plutôt dans un régime où d'importants effets cinétiques se manifestent à cause de la faible labilité des phases condensées obtenues qui peuvent correspondre à des états métastables d'organisation supérieure. Cette démarche de chimie douce par construction (légochimie) permet d'accéder à des matériaux totalement originaux dont les structures et textures sont déterminées par des minima d'énergie locaux plutôt que globaux [1].

L'assemblage d'atomes métalliques, générés au moyen de réactions de réduction ou de décomposition de précurseurs (sels, organométalliques), permet l'obtention de nanoparticules de métaux et alliages. L'une des méthodes les plus couramment utilisées pour la production de nanomatériaux de type oxydes est la condensation de précurseurs moléculaires (ions métalliques, alcoxydes métalliques...) en solution aqueuse ou organique. Ces techniques sont largement utilisées, principalement en raison de leur commodité de mise en œuvre, mais le contrôle effectif de certains paramètres (taille, morphologie, homogénéité chimique et dimensionnelle, texture...) pose encore de nombreuses difficultés.

Le contrôle de la taille et de la morphologie des nanoparticules (métaux, chalcogénures, oxydes) formées par condensation en solution fait depuis longtemps l'objet de très nombreux travaux et des techniques variées sont utilisées à cette fin. Les unes consistent à décorréliser les étapes cinétiques de nucléation et de croissance du phénomène de précipitation. Les autres visent à limiter la croissance de l'objet à l'aide de complexants qui jouent le rôle d'inhibiteurs et de stabilisants, le rapport précurseur/

inhibiteur permettant de régler le rapport surface/volume et donc de contrôler la taille des nanoparticules [2].

D'autres méthodes sont fondées sur l'idée de limiter l'espace offert à la croissance des particules. La synthèse est alors le plus souvent conduite en milieu polyphasé : le réacteur peut être constitué par des micelles ou des vésicules formées dans des émulsions, microémulsions ou dans des résines échangeuses d'ions. La synthèse peut aussi être effectuée en milieu homogène mais visqueux (gels, solutions de polymères). La diminution de la vitesse de diffusion des précurseurs limite dans ce cas la taille des objets.

Dans certaines conditions de synthèse, des systèmes inorganiques très divisés peuvent être thermodynamiquement stables. C'est le cas des microémulsions dont la stabilité vis-à-vis de la coalescence est due à l'abaissement de la tension interfaciale eau/huile par adsorption de tensioactifs. Dans le cas de la précipitation d'un oxyde, la variation de composition chimique, ainsi que le développement de la charge de surface des particules, peuvent conduire à un abaissement significatif de la tension interfaciale solide/solution et par conséquent permettre de moduler l'étendue de l'interface par les conditions physico-chimiques du milieu de synthèse. En modifiant les contraintes imposées au système (pH, force ionique), en particulier la charge électrostatique de surface, celui-ci réagit en modifiant l'étendue de l'interface, c'est-à-dire la taille des domaines cristallins et donc des nanoparticules. Ces particules sont stables du point de vue dimensionnel si la surface est électrostatiquement saturée. Cette condition permet de diminuer suffisamment la tension interfaciale pour que la réduction de l'étendue de l'interface par dissolution-cristallisation n'ait pas lieu [3].

La surface des nanoparticules obtenues par des processus de « chimie douce » est différente de celle des nanomatériaux obtenus par voie sèche ou par des méthodes physiques. En solution, l'introduction de ligands minéraux ou organiques, polymères, agents tensioactifs, permet de contrôler la taille et de stabiliser les nano-objets. L'inhibition sélective de la croissance de certaines faces cristallines (l'affinité des molécules pour une face donnée dépend notamment de la nature et de la coordinence du métal, de la charge de surface, de la compétition avec les autres ligands présents, etc.) permet d'induire des anisotropies et de nouvelles textures. Ces principes, souvent utilisés empiriquement, sont encore très mal compris au niveau fondamental et ne sont donc pas du tout rationalisés. Bien que la présence de molécules organiques fonctionnelles puisse aussi entraîner des problèmes de contamination ou de récupération du solide ultra-divisé, leur utilisation astucieuse permet de créer des nanocomposites hybrides organique-inorganique possédant de nouvelles propriétés chimiques et physiques [4-5].

Ces fonctions organiques variées permettent l'assemblage des nano-objets (particules, clusters...) par l'intermédiaire de réactions diverses (couplage, polymérisation, hydrosilylation, etc.) au moyen de sollicitations chimiques, thermiques ou photoniques [6-7].

L'approche qui consiste à construire l'interface *in situ* permet plus de souplesse dans le choix et la définition des interfaces, et donc l'accès à des matériaux multifonctionnels. De plus, selon la nature des fonctions de surface, les dispersions colloïdales peuvent être aqueuses ou organo-dispersibles et préparées pour subir un couplage éventuel.

Il semble intéressant de remarquer que les synthèses de nanomatériaux sous contrainte mécanique (cisaillement,

extrusion réactive) et/ou en flux ouvert, qui sont encore très peu étudiées dans les laboratoires universitaires, devraient également donner naissance à de nouvelles architectures et textures.

## Les chimistes à l'école de la nature

La nature produit des nanomatériaux depuis des millions d'années (les bactéries magnétotactiques, la ferritine, les dents de certains mollusques, etc.) en utilisant des structures hautement sélectives. La construction de structures complexes est promue par des liaisons spécifiques et des conformations topologiques riches et variées. Par exemple, il est bien connu que les processus de reconnaissance en biologie (antigène/anticorps, enzymes, etc.) sont très efficaces et dépendent souvent de structures moléculaires associées à une échelle nanométrique.

La biologie montre un chemin très prometteur pour la conception des nanomatériaux du futur [8]. Les matériaux issus de la nature peuvent servir de modèles pour développer de nouveaux concepts et de nouvelles stratégies dans l'ingénierie des matériaux. Une telle approche « biomimétique » circonscrit un domaine de recherche qui se trouve à la jonction entre les biotechnologies et les matériaux. L'apprentissage du savoir-faire de certains systèmes vivants et de la transcription de leurs règles et modes de construction devrait permettre d'élaborer des matériaux nouveaux ou plus performants que ceux que nous connaissons actuellement. Analyser et comprendre les processus de formation des objets biologiques, savoir contrôler les liens chimiques et physico-chimiques aux interfaces, la forme et le compactage des nanoparticules, figurent parmi des objectifs de recherche importants qui devraient permettre d'améliorer les matériaux (structuraux, fonctionnels...), les procédés et les produits [9].

A nouveau, la « chimie douce » avec ses réactions à température ambiante et en solution, compatibles avec la présence de composantes minérales, organiques ou biologiques, son grand choix de précurseurs (monomères ou

condensés) et de substrats organiques ou biologiques, ses facilités de mise en forme, représente un terrain de prédilection pour développer une approche « biomimétique » des matériaux. Bien que la recherche dans ce domaine soit encore dans sa petite enfance, plusieurs voies de synthèse sont actuellement en cours d'exploration [10] :

- par *transcription*, en utilisant des gabarits (organiques, bio ou inorganiques) moléculaires, supramoléculaires ou macromoléculaires, pré-organisés ou auto-assemblés, afin de servir de moules structurant le matériau ;
- par *assemblage en synergie* : dans ce cas, les précurseurs et les agents texturants (les gabarits) sont co-assemblés *in situ* dans des architectures organisées ;
- par *morpho-synthèse*, en utilisant des transformations chimiques dans des géométries confinées (micro-émulsions, micelles, vésicules...) pour produire des matériaux avec des formes complexes ;
- par *synthèse intégrative*, dans laquelle les méthodes précédentes sont combinées simultanément afin de générer des matériaux possédant des structures hiérarchisées.

D'autre part, la biologie et la biochimie développent actuellement la synthèse d'un très grand nombre de nouveaux polymères originaux à base d'acides nucléiques, d'acides aminés et de sucres. Ces macromolécules qui sont utilisées dans le domaine médical pourraient également servir d'éléments de construction ou de gabarits dans le domaine de l'élaboration des nanomatériaux.

Une meilleure compréhension des mécanismes de formation devrait permettre de concevoir des nanomatériaux originaux, élaborés sur mesure, dans des domaines aussi variés que l'optique linéaire et non linéaire (capteurs, afficheurs, guides, cristaux photoniques, etc.), le magnétisme, l'isolation (isolant, tenue au feu...), la catalyse et la photocatalyse (environnement, énergie...), la séparation (filtres, nanomembranes hybrides ou non), la vectorisation (encapsulation spécifique), la cosmétique, les muscles artificiels ou les batteries.

## Les propriétés originales des systèmes ultra-divisés

Les matériaux ultra-divisés devraient permettre une meilleure accessibilité à cœur, une miniaturisation des systèmes et une haute sensibilité pour une puissance d'adressage minimum (capteurs), une diffusion plus aisée et donc des cinétiques plus rapides. Des temps de réponse plus courts pourraient être ainsi obtenus dans les applications concernant les capteurs, les afficheurs et les muscles artificiels. Dans le cas des batteries, des rendements pratiques plus élevés (actuellement les rendements sont inférieurs à 50 % du rendement théorique) devraient être accessibles.

Une approche chimique permettant la construction d'objets sur mesure devrait permettre de mieux appréhender la relation structure/propriété des nano-solides en vue d'une application donnée. En particulier, dans le domaine de l'électronique (moléculaire et nano), un effort dans la recherche de couples molécule/particule plus adaptés doit être réalisé. Une meilleure optimisation des interfaces devrait permettre d'établir de meilleurs contacts et donc un adressage plus efficace.

Dans le domaine des matériaux, aucune application ne peut être décorrélée des propriétés mécaniques du système. La présence de coupleurs organiques permettra également une modulation des propriétés mécaniques (ductilité,

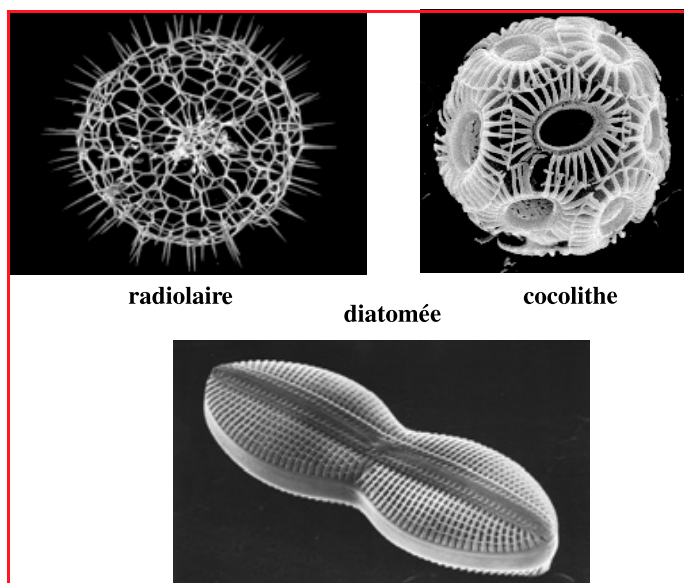


Figure 2 - Les micro-organismes élaborent des architectures complexes dans des conditions beaucoup plus douces que celles que nous utilisons.

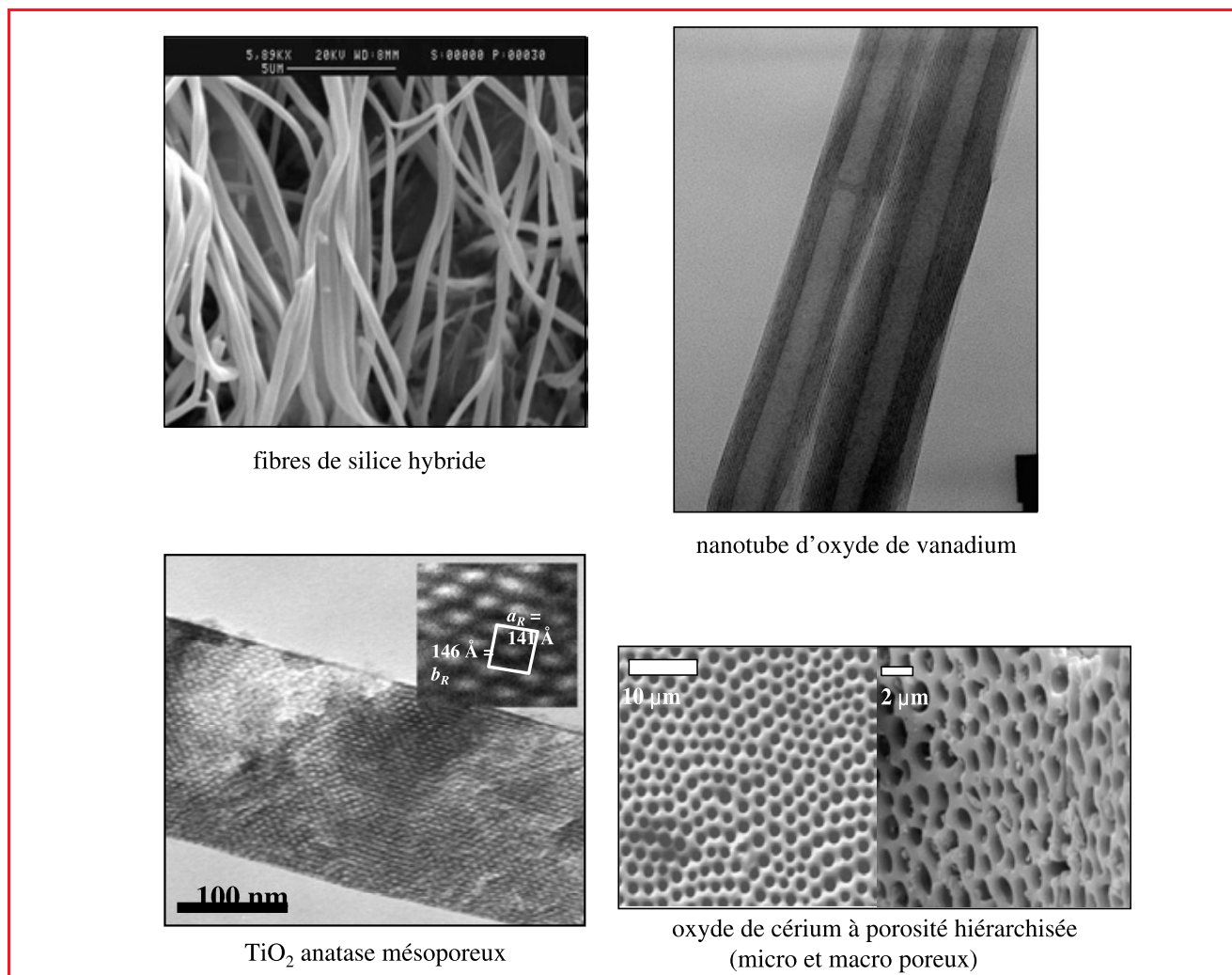


Figure 3 - Matériaux nanostructurés obtenus par polymérisation inorganique.

rigidité, résistance à l'abrasion), tout en donnant accès à d'autres fonctionnalités (hydrophobie par exemple). Un ensemble de nanoparticules fonctionnalisées devrait permettre d'améliorer les propriétés optiques et les performances des écrans, aussi bien du point de vue de la résolution que de celui de la réponse optique, et ceci grâce au greffage de molécules optiquement actives (colorants luminescents, photochromes...).

De nombreuses études concernent les binaires de nanoparticules ou clusters (par exemple, un oxyde monométallique  $\text{MO}_2$ ). En revanche, les systèmes plus complexes (ternaire, quaternaire), pourtant très riches dans le cas des solides massifs, sont moins étudiés à l'échelle nanométrique. Le rôle des défauts (substitution et insertion d'atomes ou de lacunes...), bien que très étudié dans le cas des solides massifs aussi bien par les physiciens que par les chimistes du solide, fait l'objet de très peu de recherches dans le domaine des nanomatériaux.

A ce jour, la frontière entre le comportement chimique (réactivité, stabilité...) et physique des clusters (optique, magnétique...) et des nanoparticules d'oxyde métalliques n'est toujours pas clairement établie. Dans ces systèmes, un certain nombre de questions ne trouvent que des réponses très partielles : y a-t-il une transition brusque des propriétés en fonction de la taille de l'entité ? Dans le cas des oxydes, le rôle des effets de bord et de la non-stœchiométrie sur le

confinement et sur les variations du gap optique est encore mal compris. Il peut y avoir des assemblées de défauts dont le rôle va être encore plus marqué que dans un solide massif puisque dans ce domaine de taille ( $2R < 100 \text{ \AA}$ ), la surface et le cœur communiquent directement. Les modèles simples corrélant le gap optique à la taille de l'objet considèrent que la masse effective des porteurs dans l'oxyde est constante et que la constante diélectrique du nano-oxyde est celle de l'oxyde massif. On peut se demander si ces hypothèses sont toujours réalistes lorsque l'on atteint ces petites tailles pour lesquelles la non-stœchiométrie et les défauts peuvent être prépondérants.

### Des applications variées

Sur le plan industriel et technologique, de nombreux domaines d'applications pourront sans doute tirer bénéfice d'une telle démarche dans laquelle les nanocomposites hybrides offrent de nombreuses perspectives. Parmi celles-ci, citons à titre d'exemples et de manière non exhaustive : - les applications fonctionnelles (capteurs, catalyseurs, modulateurs...) : la fonctionnalisation, par synthèse ou par insertion de micro-organismes (protéines, enzymes, anticorps, bactéries...), des matériaux nano et/ou mésostructurés, devrait permettre d'élaborer des systèmes hautement spécifiques et sensibles afin d'obtenir des catalyseurs ou

capteurs extrêmement efficaces. Il serait par exemple intéressant d'associer les propriétés photocatalytiques de certains oxydes à la spécificité d'antigènes greffés afin d'obtenir des réactions (chimiques et photochimiques) sélectives sur certaines cellules ou tissus ;

- *les applications mécaniques* : il est connu que la très grande quantité de joints de grains dans les systèmes ultra-divisés permet l'élaboration de matériaux nanophasés dont les propriétés mécaniques peuvent être très particulières, c'est le cas des céramiques superplastiques. Dans le futur, d'autres propriétés mécaniques pourraient être développées. Les associations protéine/oxyde pourraient sans doute permettre d'élaborer de nouveaux nanocomposites plus performants et biocompatibles. La conception et la synthèse de nouveaux nanocomposites tridimensionnels (particulièrement performants dans la nature) devraient être possible ;

- *les revêtements de surface* : la modification des propriétés tribologiques, l'exaltation de l'effet hydrophile-hydrophobe (en optimisant la rugosité des surfaces), le contrôle ou pilotage des caractéristiques optiques des surfaces (en s'inspirant d'une certaine manière de ce que l'on trouve chez certains animaux), devraient permettre la synthèse de nouveaux matériaux biocompatibles (sous forme de films protecteurs, de membranes, de capteurs...) qui pourraient être utilisés dans la protection de l'environnement, la cosmétique, etc. ;

- *les nouveaux adhésifs*, s'inspirant des biomatériaux, pourraient être conçus en optimisant les interfaces par amélioration des emboîtements entre nanostructures solides, par augmentation de la qualité de l'interface (en ajustant les liaisons chimiques entre phases différentes et/ou en modifiant les phénomènes de décohésion *via* la synthèse d'interfaces à gradient) ;

- *l'encapsulation et le relargage contrôlés* devraient permettre une meilleure vectorisation de produits pharmaceutiques ou cosmétiques et la conception de nouveaux catalyseurs [11].

Pour conclure, les stratégies offertes par la « nanochimie douce et biomimétique », basées sur un codage de plus en plus précis et intelligent, sont en train de donner naissance à une « chimie vectorielle » assemblant des édifices variés (nanoparticules, clusters, nanocomposites hybrides) dans des architectures de plus en plus complexes [12]. Des structures hiérarchisées se développant sur plusieurs échelles de taille (nano-méso-micro) sont déjà obtenues.

Elles ouvriront sans aucun doute un jour la porte à des matériaux très originaux, autoréparables ou autorépliquables.

## Références

- [1] Corriu R., Leclercq D., Recent developments of molecular chemistry for sol-gel processes, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, *35*, p. 1420.
- [2] Jolivet J.-P., *De la solution à l'oxyde*, EDP Sciences-CNRS Éditions, collection Savoirs Actuels, **1994**.
- [3] Ozin G.A., Nanochemistry: synthesis in diminishing dimensions, *Adv. Mater.*, **1992**, *4*, p. 612.
- [4] OFTA, *Matériaux hybrides*, C. Sanchez (ed), Arago 17, **1996**.
- [5] Sanchez C., Ribot F., Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry, *New J. Chem.*, **1994**, *18*, p. 1007.
- [6] Sanchez C., Soler-Illia A.A., Ribot F., Lalot T., Mayer C.R., Cabuil V., Designed hybrid organic-inorganic nanocomposites from functional nanobuilding blocks, *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, p. 3061.
- [7] Sanchez C., Lebeau B., Design and properties of hybrid organic-inorganic nanocomposites for photonics, *MRS Bull.*, mai **2001**, p. 377.
- [8] OFTA, *Biomimétisme et matériaux*, C. Sanchez (ed), Arago 25, **2001**.
- [9] Mann S., Burkett S.L., Davis S.A., Fowler C.E., Mendelson N.H., Sims S.D., Walsh D., Whilton N.T., Sol-gel synthesis of organized matter, *Chem. Mater.*, **1997**, *9*, p. 2300.
- [10] Mann S., The chemistry of form, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, p. 392.
- [11] Livage J., Coradin T., Roux C., Encapsulation of biomolecules in silica gels, *J. Phys. Cond. Mater.*, **2001**, *13*, p. R673.
- [12] Sanchez C., Arribart H., Graud-Guille M.M., Biomimeticism and bioinspiration as tools for the design of innovative materials and systems, *Nature Materials*, **2005**, *4*(4), p. 277.



J. Livage

### Jacques Livage

est membre de l'Académie des sciences, professeur au Collège de France et effectue ses travaux de recherche au Laboratoire de la matière condensée de l'UPMC\*.



C. Sanchez

### Clément Sanchez

est directeur de recherches au CNRS et dirige le Laboratoire de chimie de la matière condensée à l'UPMC\*.

\* Laboratoire de chimie de la matière condensée, tour 54, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.

Tél. : 01 44 27 33 65/55 34.

Fax : 01 44 27 47 69.

Courriels : livage@ccr.jussieu.fr, clems@ccr.jussieu.fr

Tél. : 01 44 27 55 34. Fax : 01 44 27 47 69.

Site web : <http://www.ccr.jussieu.fr/lcmc>

## Graine de Chimiste



Créée en 1991, l'association a pour objectifs d'exploiter le potentiel gestuel des enfants dès leur plus jeune âge, de les motiver à recevoir ultérieurement un enseignement scientifique, d'initier tout type de public à une démarche scientifique, de sensibiliser aux valeurs telles que le soin, la sécurité, l'organisation, l'autonomie... et de donner à chacun l'occasion de mieux comprendre le monde qui l'entoure.

La méthodologie est basée sur l'affectif, la mise en confiance et le jeu. Chacun manipule selon un protocole expérimental, il s'approprie la manipulation par les sens. Il est mis dans la peau du chimiste puisqu'il porte une blouse et se trouve responsable du matériel et des produits confiés. L'association s'adresse à tout public, particulièrement aux enfants et aux adolescents à partir de 4 ans. Les activités se déroulent dans des établissements scolaires, de loisirs, culturels, de vacances... principalement en Ile-de-France, mais aussi en province ou à l'étranger.

- Association Graine de Chimiste, Université Pierre et Marie Curie, Boite 67, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05. Tél./Fax : 01 44 27 30 71. Courriel : [gdc@icrp.jussieu.fr](mailto:gdc@icrp.jussieu.fr). [www.sfc.fr/Graine%20de%20chimiste/presentation.htm](http://www.sfc.fr/Graine%20de%20chimiste/presentation.htm)