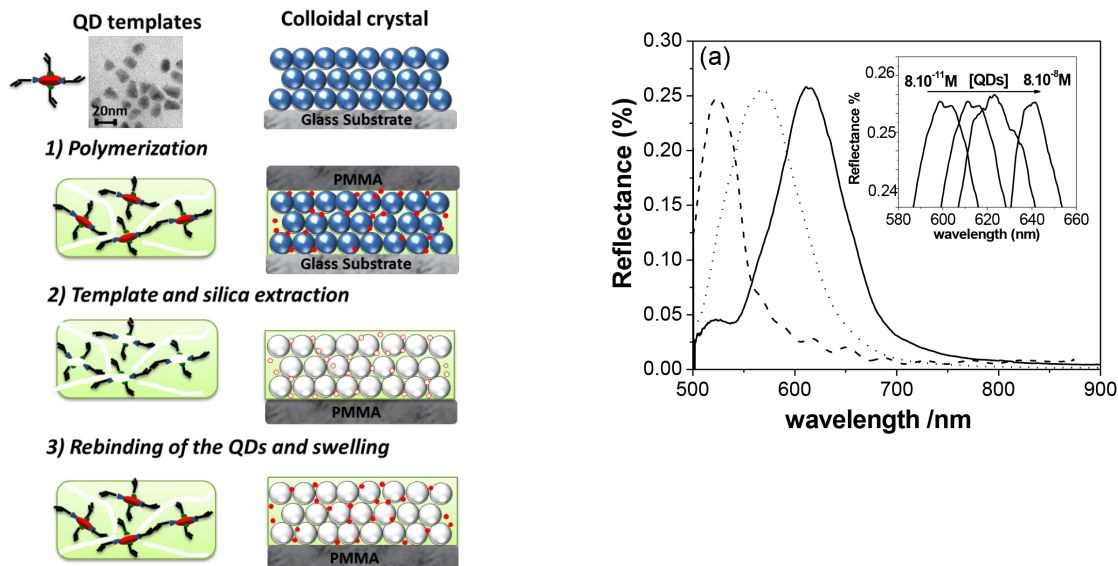


## Les nanoparticules laissent leur empreinte dans les opales

*Les nanoparticules sont utilisées dans de nombreux produits manufacturés et sont abondamment rejetées dans l'environnement. Or, on leur soupçonne des effets toxiques sur les écosystèmes et l'être humain. La détection sensible et sélective des nanoparticules est donc un défi environnemental et de santé. C'est dans ce contexte que l'équipe Nanostructures et optique de l'INSPI, en collaboration avec des chimistes du Laboratoire ITODYS, a développé un capteur optique de nanoparticules alliant sensibilité et sélectivité en taille et chimie de surface. Avantage supplémentaire, la synthèse, simple et peu coûteuse, est basée sur des techniques de chimie douce. L'originalité de ce capteur est d'associer pour la première fois les concepts de cristal photonique et de polymère à empreinte de nanoparticules.*

De par les propriétés particulières que leur confère leur petite taille, les nanoparticules sont utilisées comme agents antifongiques, anti-agglomérants ou blanchissants dans des secteurs aussi variés que la production de peintures, de cosmétiques ou l'industrie alimentaire. Leur petite taille, qui participe à leur toxicité, limite la possibilité de les filtrer et facilite leur inhalation. De plus, il a été démontré que leur toxicité dépend fortement de leur taille et de leur chimie de surface. Il est donc indispensable de pouvoir mesurer les taux d'exposition aux nanoparticules dans l'air ou en milieu aquatique en fonction de leur composition, leur taille et leur chimie de surface.

Le capteur développé est une opale à base d'un polymère à empreinte de nanoparticules, c'est-à-dire d'un polymère qui se dilate en présence de la nanoparticule « cible » que l'on cherche à détecter. Les opales sont constituées d'un empilement 3D ordonné de sphères. Ce sont des cristaux photoniques : la périodicité de leur constante diélectrique à l'échelle de la longueur d'onde de la lumière induit l'apparition de bandes interdites à la propagation des photons. En conséquence, bien que les matériaux qui la composent soient transparents, pour certaines longueurs d'onde et dans certaines directions dépendant du diamètre des sphères et de l'indice optique de l'opale, un faisceau lumineux incident sur l'opale est réfléchi. Dans ces travaux, le capteur est une opale inverse : il se compose d'un empilement de sphères d'air au sein du polymère à empreinte de nanoparticules. Son principe est le suivant : en présence de la cible, le polymère gonfle, ce qui se traduit par une augmentation du diamètre des sphères d'air et donc par une modification de la réponse optique de l'opale. Cette modification est mesurée en éclairant le capteur à une incidence fixée par un faisceau de lumière blanche. On observe alors un décalage vers les grandes longueurs d'onde du spectre du faisceau réfléchi, ce décalage augmentant avec la quantité de nanoparticules cible (voir Figure 1 (droite)).



**Figure 1**

À gauche : étapes de fabrication de l'opale inverse en polymère à empreintes de nanoparticules.

À droite : exemple de spectre de réflexion spéculaire à un angle de 20° avant (tirets) et après (traits pleins) infiltration de nanocristaux cible (concentration de  $8 \times 10^{-11}$  M). L'inset montre le décalage spectral en fonction de la concentration des nanocristaux cible.

La synthèse du capteur, qui repose sur des techniques de chimie douce, est schématisée sur la Figure 1 (gauche). L'échantillon de départ est une opale de billes de silice de diamètre 340 nm, synthétisée au laboratoire. Elle est infiltrée avec une solution contenant des monomères fonctionnels et réticulants ainsi que les nanoparticules cible (ici des nanocristaux colloïdaux de 10 nm environ). Le mélange est ensuite photopolymérisé sous lampe UV et la silice et les nanocristaux sont extraits à l'acide fluorhydrique. On obtient ainsi une opale inverse en polymère présentant des nanocavités (nanopores) avec des liaisons spécifiques à la nanoparticule cible avec laquelle elle a été synthétisée. Lorsque l'opale est remise en présence de la nanoparticule cible, celle-ci réintègre les nanocavités, elle s'y fixe et induit un gonflement du polymère.

Ce capteur a été caractérisé en termes de sensibilité et sélectivité. Sans chercher à atteindre la limite de sensibilité, nous avons détecté des concentrations en nanocristaux aussi faibles que  $8 \times 10^{-11}$  mol/L ( $\sim 0.025$  ng.mL<sup>-1</sup>) correspondant à un décalage spectral de 40 nm par rapport à une solution tampon de référence. Cette valeur de concentration mesurée est mille fois plus faible que la limite de détection obtenue par méthode électrochimique pour des nanocristaux de CdS, ce qui montre la grande sensibilité de notre méthode. Nous avons également mis en évidence les propriétés de sélectivité du capteur en infiltrant l'opale inverse avec des nanoparticules de composition, taille ou fonction de surface différentes. Pour ces différents types de nanoparticules de même concentration que les nanocristaux cible, nous avons mesuré des décalages spectraux quatre fois plus faibles que pour les cibles. Nous avons en particulier montré que des nanoparticules, de même composition chimique et même fonction de surface mais de taille inférieure à la cible, induisaient un gonflement très faible du polymère alors qu'elles pouvaient, de par leur taille, s'infiltrer dans les nanocavités.

Nous avons donc réalisé une preuve de principe de l'association d'opales avec des polymères à empreintes de nanoparticules pour réaliser des capteurs de fabrication peu coûteuse, sensibles et sélectifs en taille et en chimie de surface. Le développement de procédés de fabrication adaptés à une plus large gamme de cibles et à des portions d'opales de dimensions microscopiques utilisables en microfluidique pourrait permettre à terme de réaliser des réseaux de capteurs pour des analyses de pollution de l'eau.

### Référence

"Imprinted photonic hydrogels for the size and shell selective recognition of nanoparticles"

Sarra Gam-Derouich, Céline Bourdillon, Soraya Lakhdar Chaouche, Laurent Coolen, Agnès Maître, Claire Mangeney and Catherine Schwob

*Angewandte Chemie* - 56, 9710-9714 (2017)

<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.201702540/full>

### Contact

Catherine Schwob : [schwob@insp.jussieu.fr](mailto:schwob@insp.jussieu.fr)