

“La nature, source d’inspiration pour la science des matériaux”

*Clément SANCHEZ,
Chaire de Chimie des Matériaux Hybrides*



Université Libre de Saint Germain en Laye, 20 Avril 2018

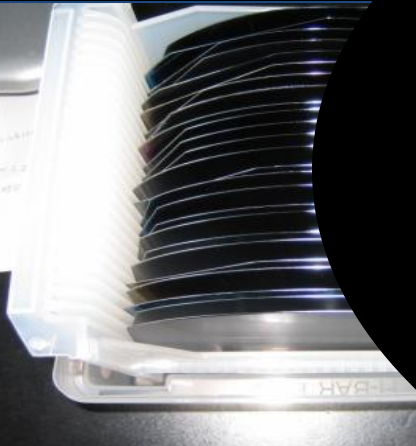
L'évolution de l'humanité ↔ Développement de la "science" des matériaux



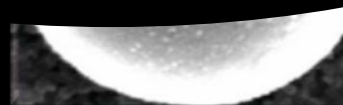
Pierre



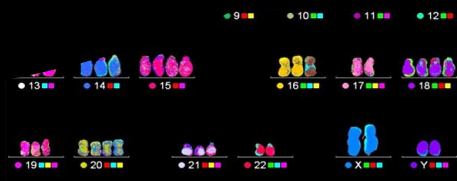
Verre



Silicium et microélectronique



N³ Nanomatériaux, Nanosciences et Nanotechnologies



“Approches Biomimétiques et Bioinspirées pour le design de nouveaux matériaux fonctionnels”

Défits: Energie, Environnement, Santé, Eau...



Martin Pêcheur
TGV Shinkansen



Couleur des Papillons
Cristaux Photoniques



Os compact
Nanocomposites, Implants



Carapace du Crabe
Hybrides auto-assemblés



Fleur carnivore
Surface intelligente

**Au bout de 3,8 milliards d'années d'évolutions,
la nature possède une expérience que nous n'avons pas.**

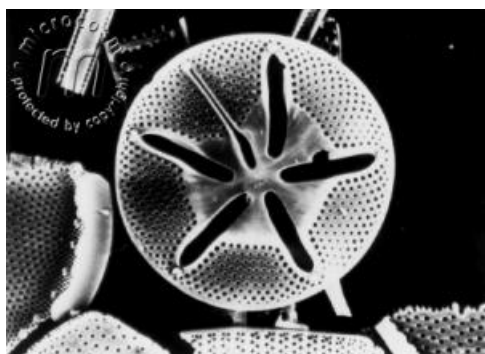
**Approches bionspirées ou
biomimétiques des matériaux
Retour à l'Ecole de la Nature**



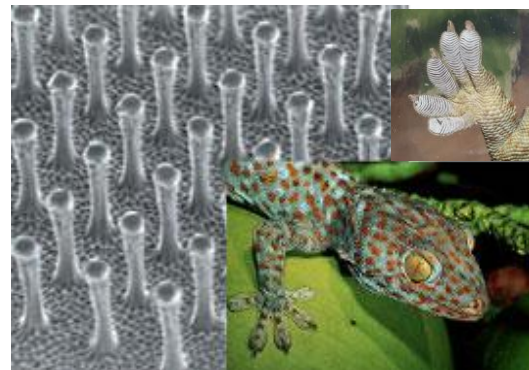
Fleur de Bardanne
Velcro



Byssus des Moules
Hybrides autoréparables



Diatomées
Capteurs, Catalyse



Lézard Gekko
Adhésifs



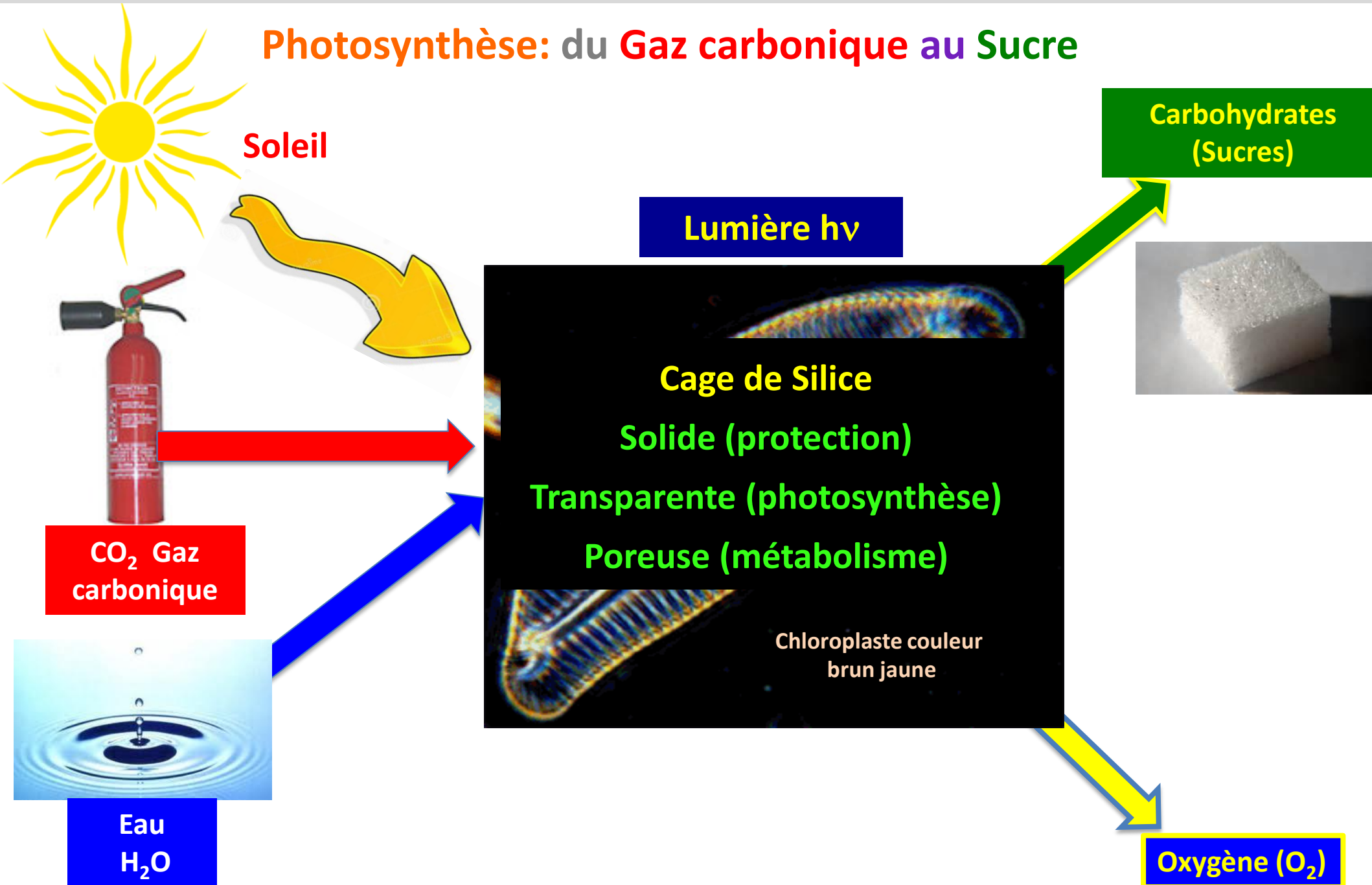
Fil d'araignée
Gilet de Protection



Peau de Requin
Riblets d'avion, Combinaisons

Diatomées: micro-algues unicellulaires photosynthétiques

Photosynthèse: du **Gaz carbonique** au **Sucre**



La Nature: source d'inspiration en science des matériaux

* Les processus de biominéralisation couplent auto-assemblage, minéralisation, hybridation et utilisent des stratégies chimiques douces

Hiérarchie

* Les matériaux naturels guérissent ou s'auto-réparent

* Les matériaux naturels: La survie implique une "certaine forme d'intelligence"

Crabe



Diatomées



Feuille de lotus



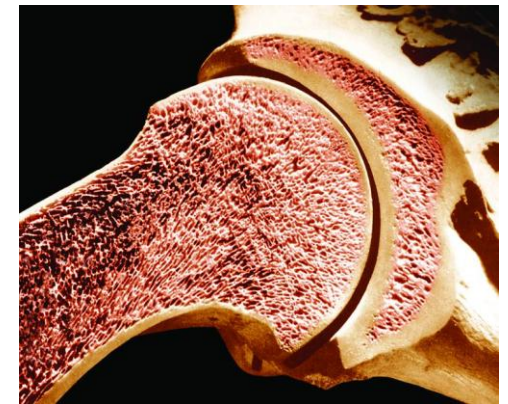
Plantes carnivores



Biomatériaux nanocomposites **organo-minéraux**



La nature **sait hybrider** les
composantes
organiques et **inorganiques**
pour créer des
nanocomposites hybrides
très performants



Elle effectue les réactions
à température ambiante
et **minéralise**

des assemblages

organiques constitués de
Bio-polymères

- Polysaccharides, Protéines...

Cuticule des crustacés

Carbonate de Calcium

+

Chitine

Os humain
(spongieux, compact)

**Phosphate de
Calcium**

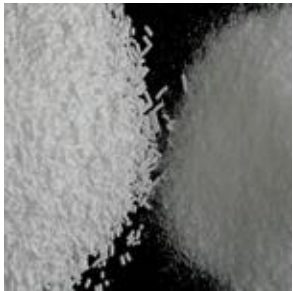
+ **Collagène**

AUTO ASSEMBLAGE + CHIMIE DOUCE ET APPROCHE ASCENDANTE

Bio-inspiration : Comprendre un concept et l'extrapoler

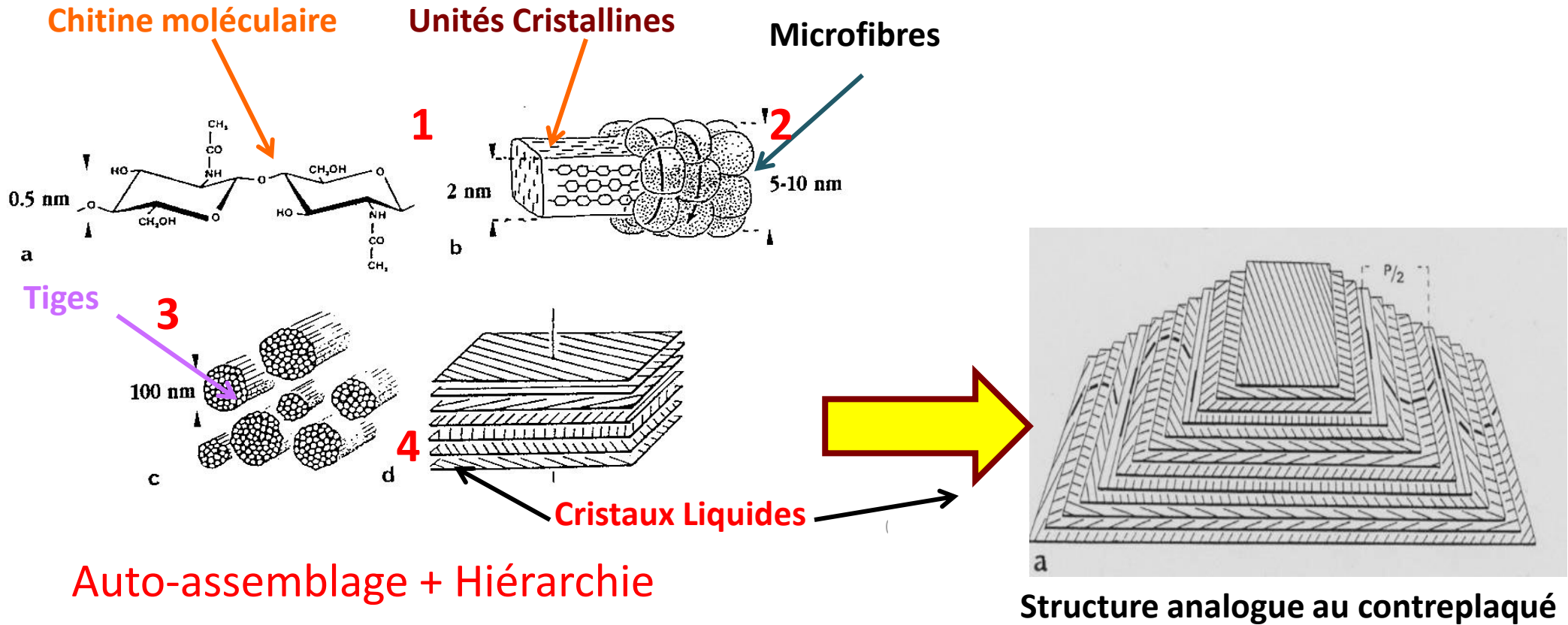


Carapaces des crustacés



Nanocomposite Hybride Biopolymère-Inorganique:

Hybrides PolyAcétylglucosamide (Chitine) / CaCO_3



Auto-assemblage + Hiérarchie

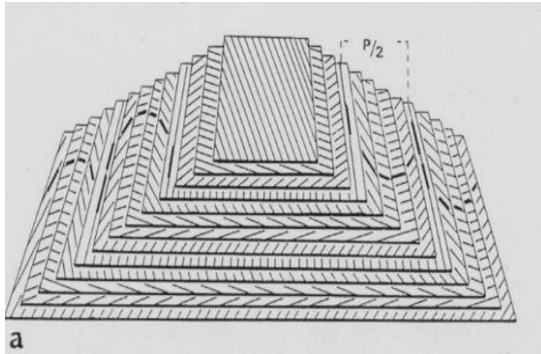
- 1-** Assemblage 18-25 chaînes de **chitine moléculaire** en **longues Unités Cristallines** (Diamètre 2 nm)
- 2-** **Unités Cristallines + Protéines** = **Microfibres** (Diamètre 5-10nm)
- 3-** Assemblage des **Microfibres** = **Tiges** (Diamètre 100nm)
- 4-** Assemblage des **tiges** sous forme de **Cristaux Liquides**



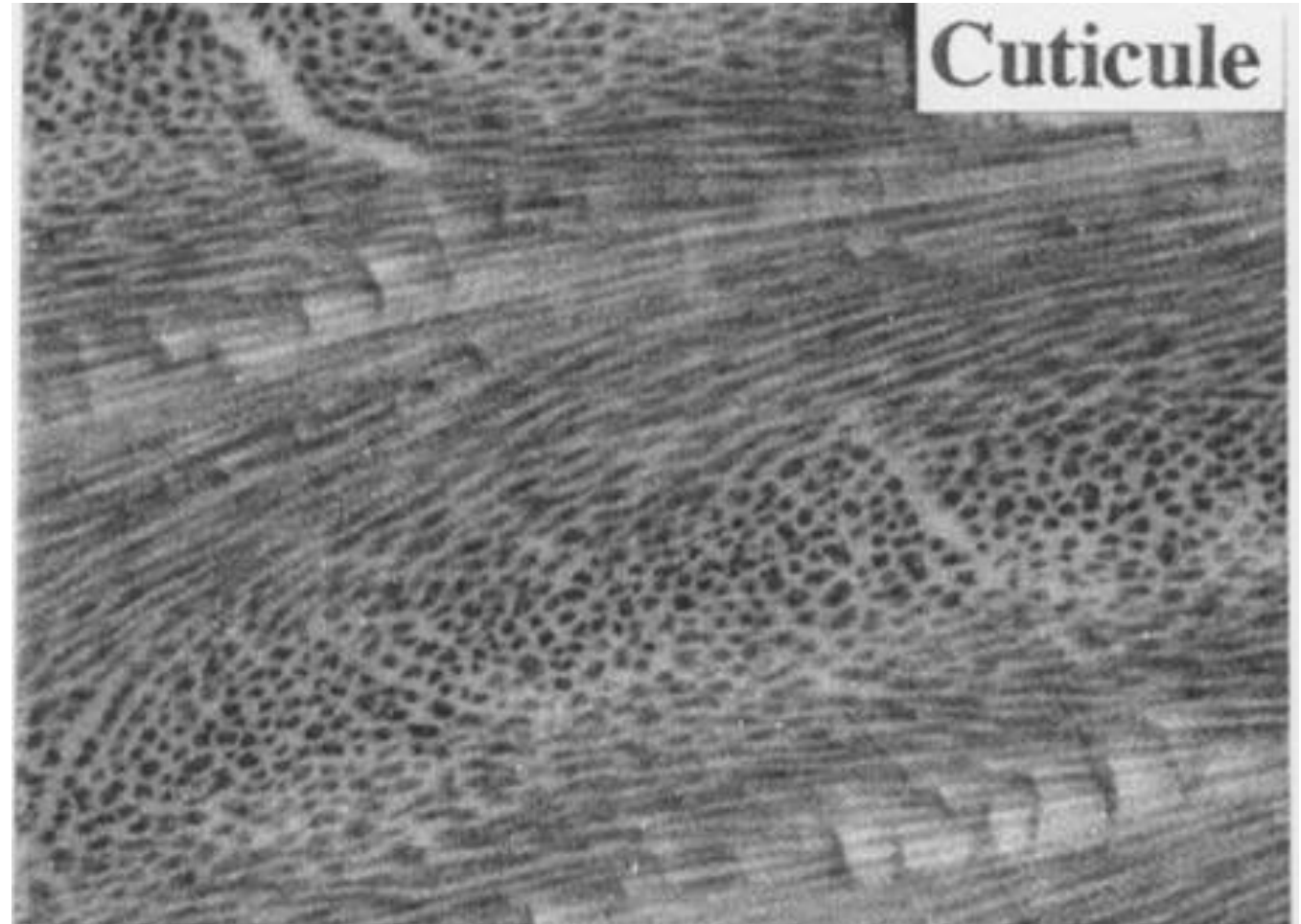
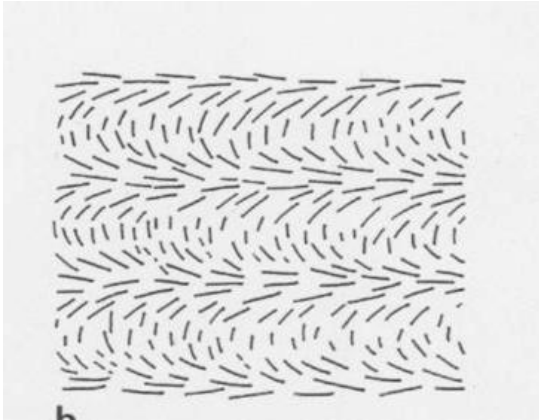
Flottage du bois près de Port Gentil, Gabon, (photo de Yann Arthus-Bertrand)

Coupes Obliques de Tissus Squelettiques Déminéralisés

Structure analogue
au contreplaqué



Structures en arceaux



PROCESSUS D'AUTOASSEMBLAGE

Y. Bouligand, MM Giraud-Guille, 1985 "Biology of Invertebrate and Lower Vertebrate »

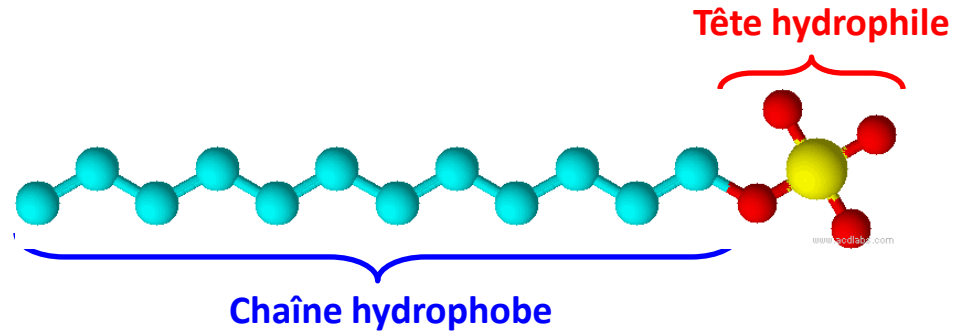
MM Giraud-Guille dans Biomimétisme et Matériaux, ARAGO 25, OFTA, 2001, page 47

Cristaux Liquides Lyotropes : du savon dans l'eau

Tensioactifs = Molécules amphiphiles

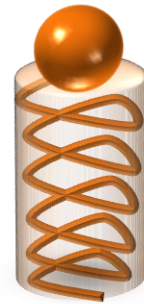
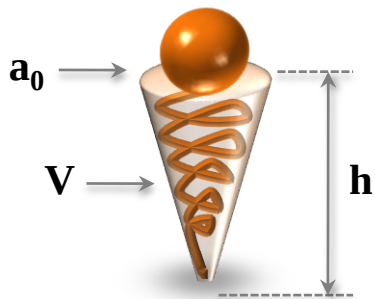
● Une partie hydrophobe (chaîne) 

● Une partie hydrophile (tête) 



La forme des agrégats micellaires dépend de la géométrie et de la concentration du tensioactif.

Paramètre géométrique : $g = V/a_0 \cdot h$



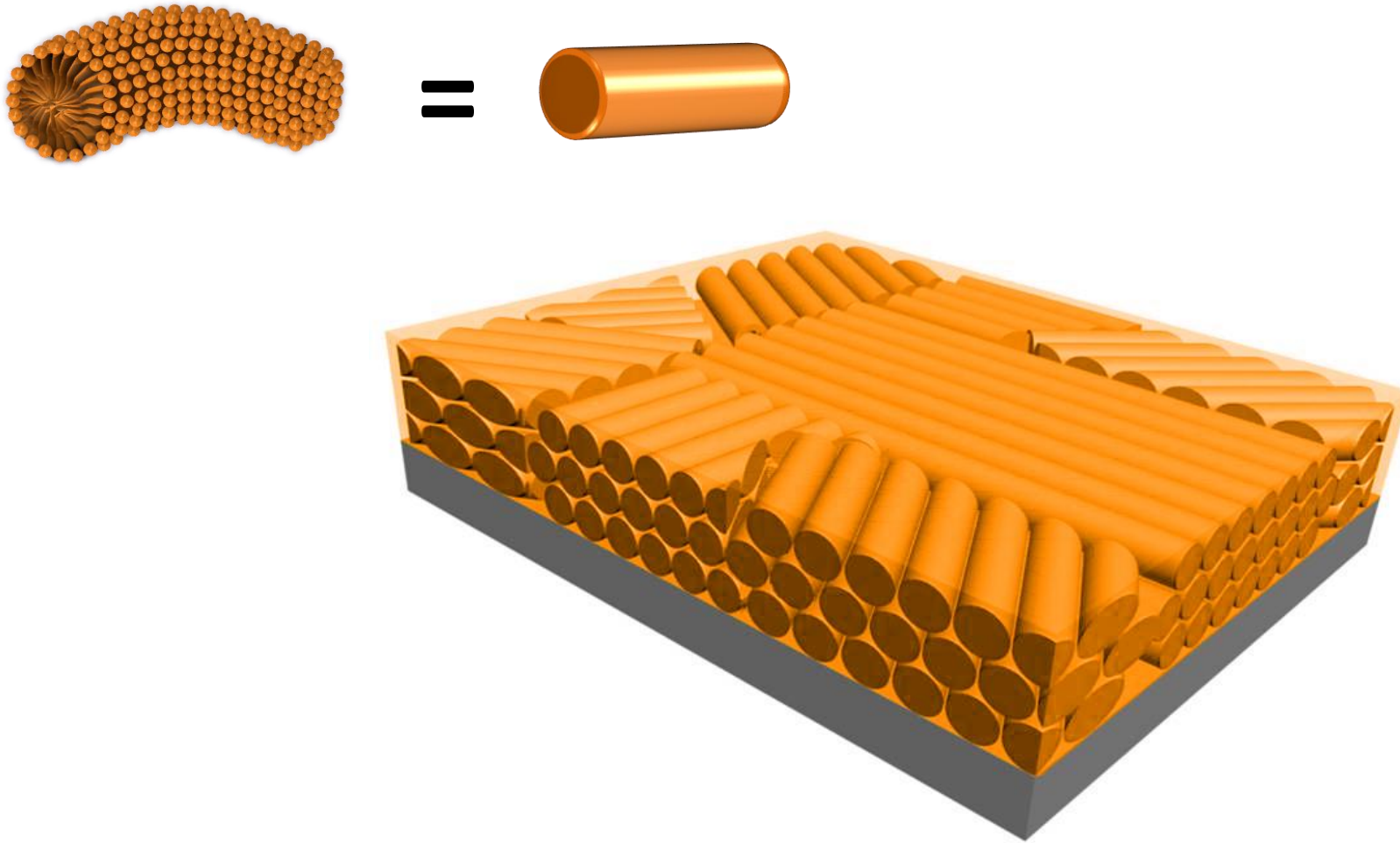
Micelle
sphérique

Micelle
cylindrique

Lamellaire

La séquence correspond à la variation monotone de la courbure interfaciale

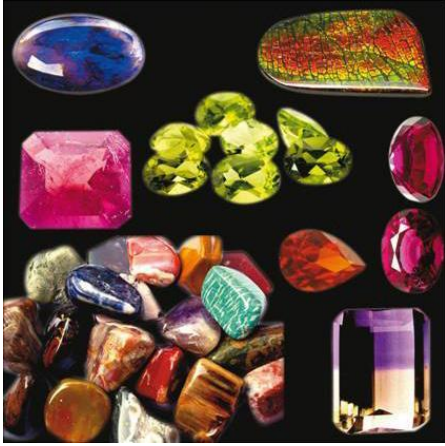
Organisation de micelles cylindriques en phases hexagonales de cristaux liquides : **Mésophases**



Ces mésophases organiques vont servir de « Moules ou de Gabarits supramoléculaires » dans lesquels la minéralisation aura lieu

Des matériaux aux caractéristiques et propriétés différentes

COMPOSANTES MINERALES (INORGANIQUES)



Cristaux de Quartz
(SiO_2)

(oxydes, phosphates,
carbonates, sulfates...)

Dur, cassant,
Forte densité

Stabilité thermique
Stabilité temporelle

Optique, Electrique, Magnétique
Catalytique....

COMPOSANTES ORGANIQUES ou BIOLOGIQUES



Caoutchouc naturel
Polyisoprène



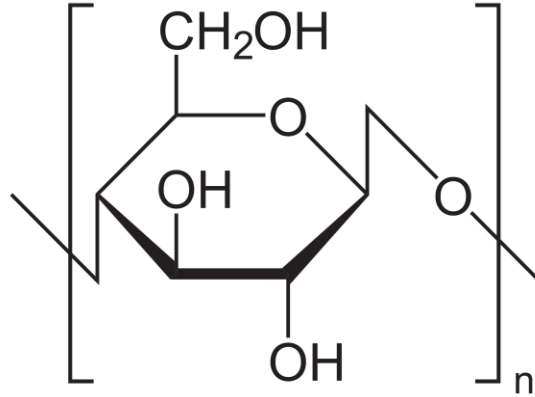
Feuilles
Cellulose/lignine

Plasticité, élasticité
Faible densité

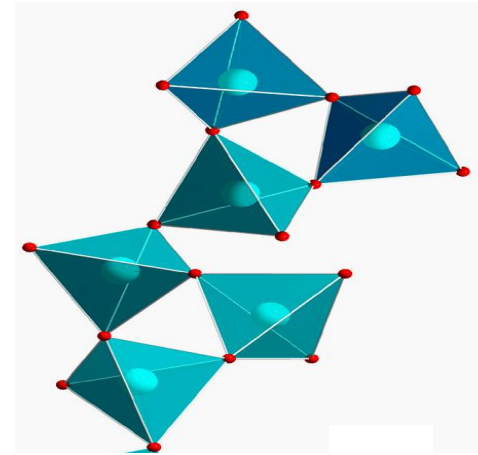
Processus de reconnaissance
Réactivité, Sélectivité

Auto-réparation, Auto-réplication

Le mariage de la **feuille** et du **cristal**



Cellulose, Lignine, Pectine



"SiO₄"

Silice (SiO₂)



CHIMIE DOUCE

polymères



Verre

Températures élevées: (T = 1000°C - 1500°C)

Comment coupler, associer des caractères et affinités très différents ?



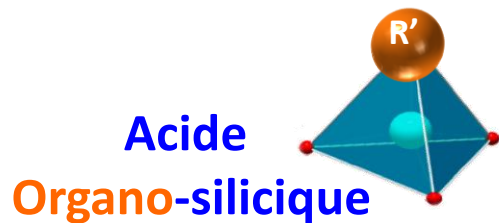
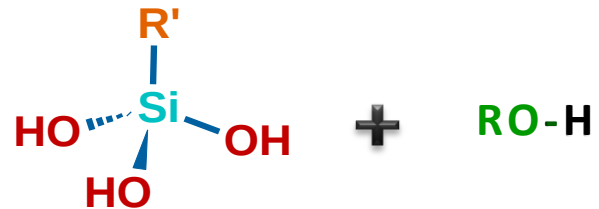
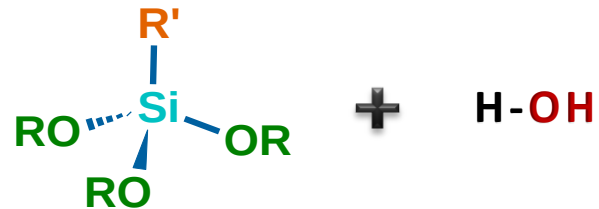
APPROCHE ASCENDANTE : DU PETIT VERS LE GRAND



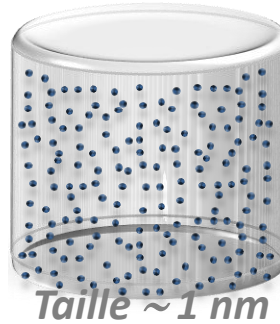
CHIMIE DOUCE ET APPROCHE ASCENDANTE

Solution de précurseurs
moléculaires hybrides

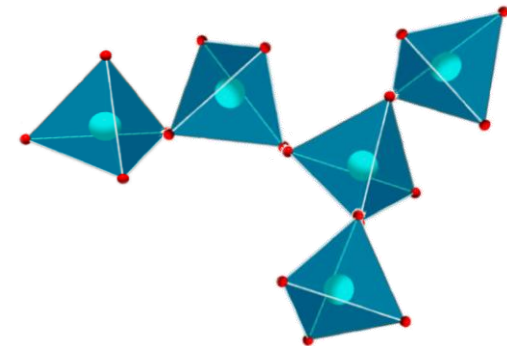
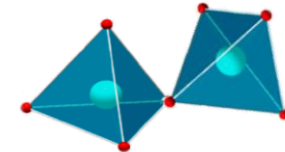
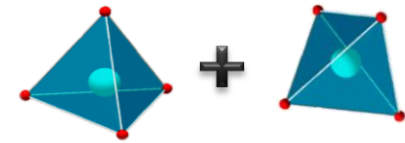
Hydrolyse



Solution



Condensation

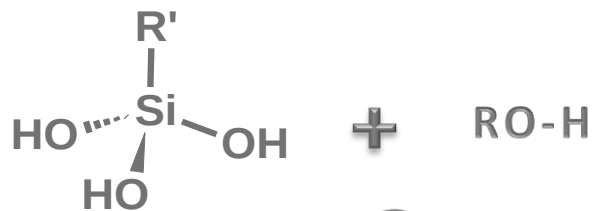
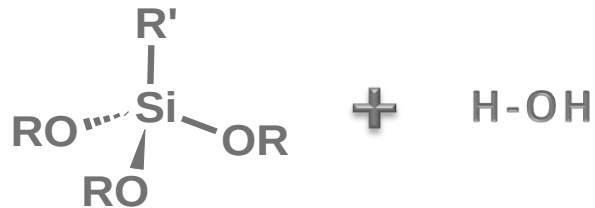


R' = FONCTION ORGANIQUE

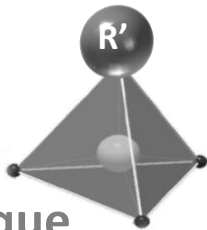
CHIMIE DOUCE ET APPROCHE ASCENDANTE

Solution de précurseurs
moléculaires hybrides

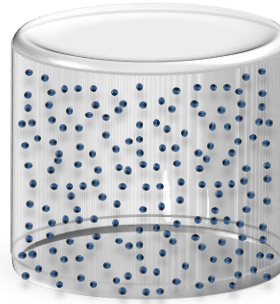
Hydrolyse



Acide
Organo-silicique



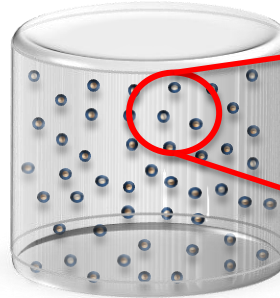
Solution



Taille ~ 1 nm

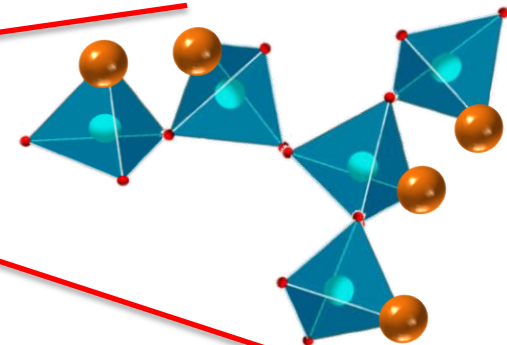
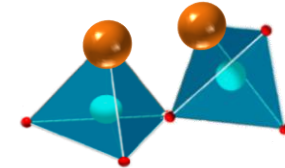
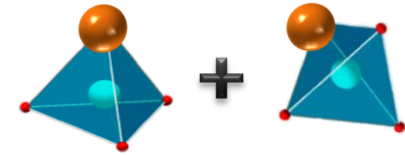
POLYMÉRISATION
INORGANIQUE

Sol



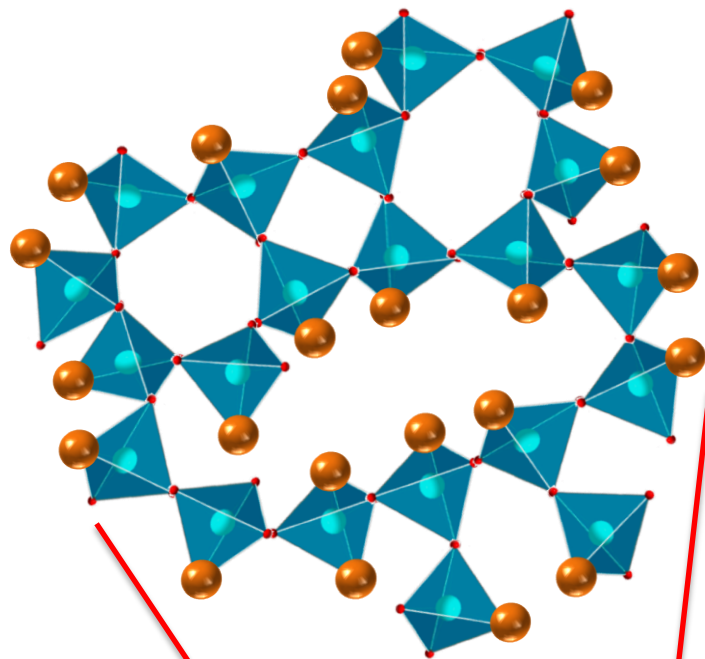
Taille ~ 10 nm

Condensation

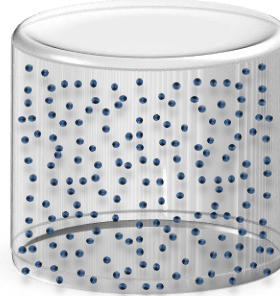


etc...

CHIMIE DOUCE ET APPROCHE ASCENDANTE



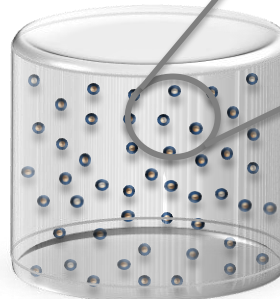
Solution



Taille ~ 1 nm

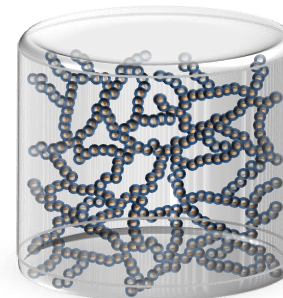
**POLYMÉRISATION
INORGANIQUE**

Sol



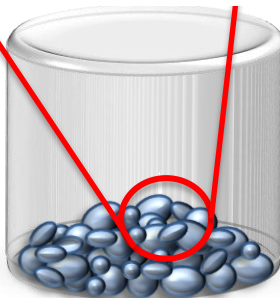
Taille ~ 10 nm

Gel

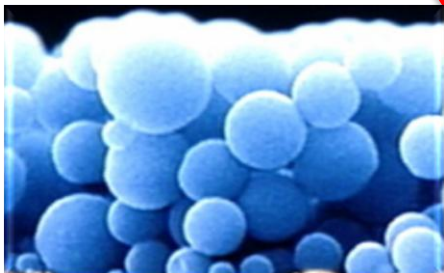
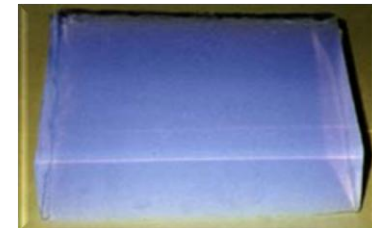
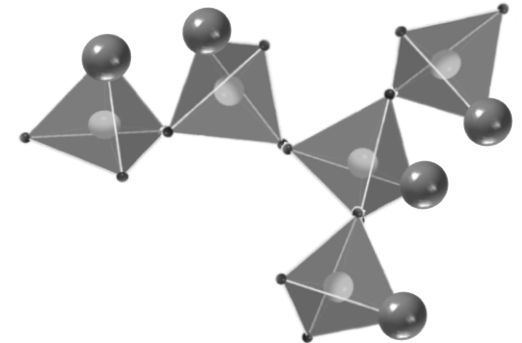


Taille ~ 100 nm – 1 µm

Poudre

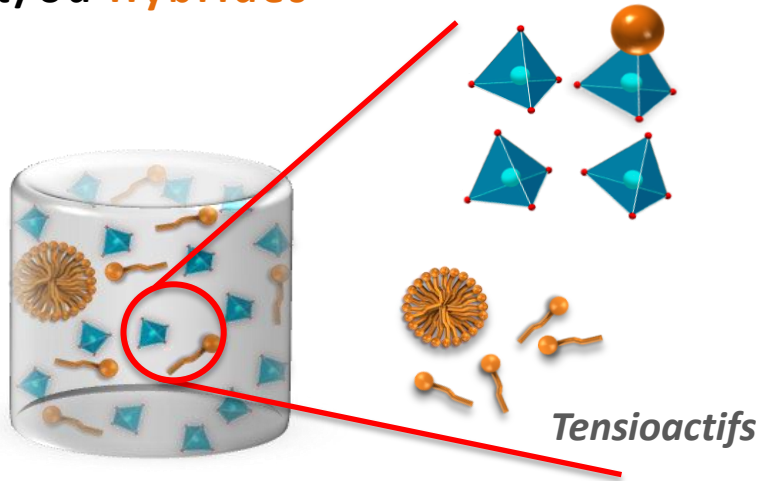


Taille ~ 100 nm – 1 µm



Mésophases Hybrides - Matériaux Mésoporeux

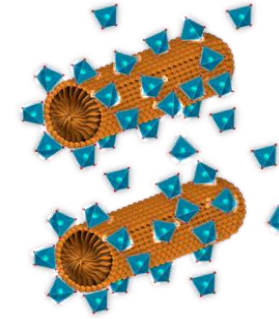
Précurseurs **Inorganiques**
et/ou **Hybrides**



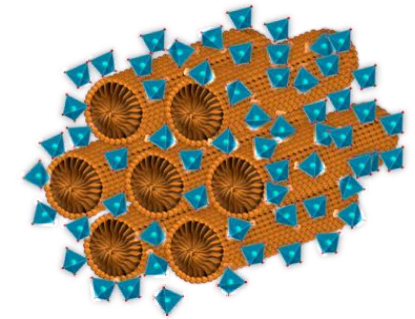
*Tensioactifs / H₂O /
Solvant / Catalyseur*

Auto-assemblage

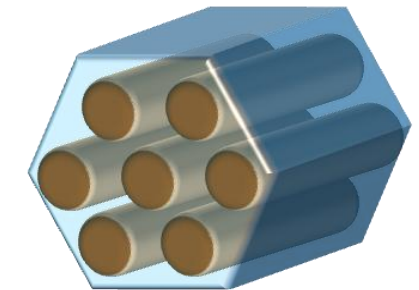
Coopératif



**Crystal liquide
hybride**



Condensation
étendue



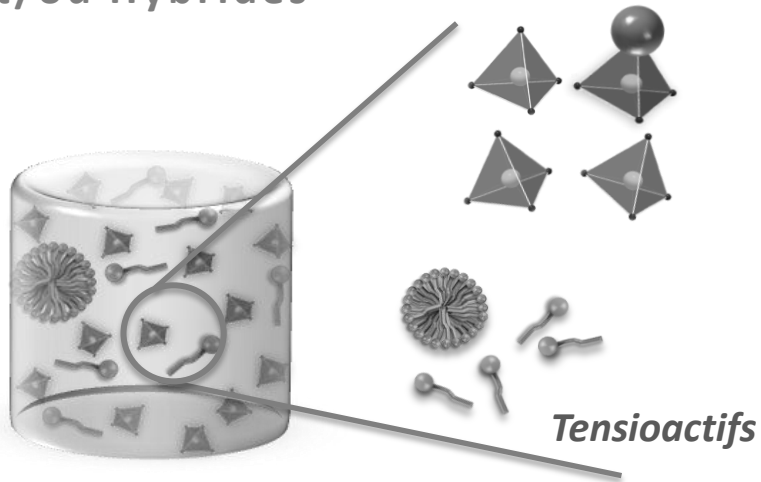
**Phase hybride
intermédiaire**

Kuroda K et al., BCS Jpn 1990

Kresge C. et al., Nature 1992

Mésophases Hybrides - Matériaux Mésoporeux

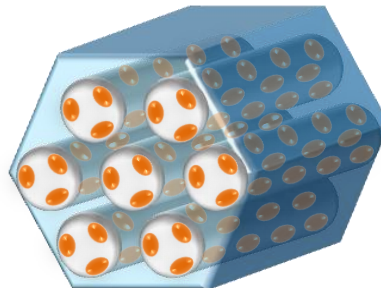
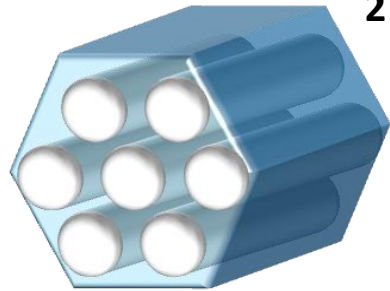
Précurseurs Inorganiques
et/ou Hybrides



Auto-assemblage

Coopératif

Mésoporosité Périodique
2 - 20 nm



Matériau Hybride

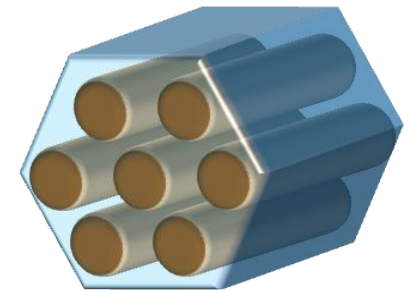


Elimination

Tensioactif

Crystal liquide
hybride

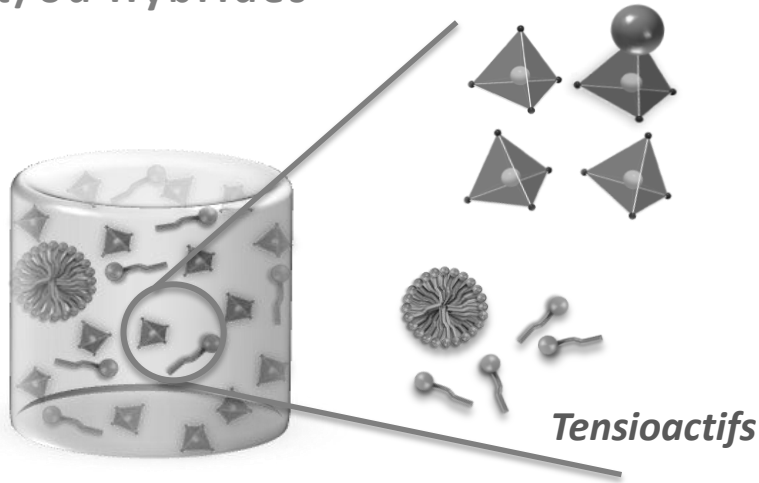
Condensation
étendue



Phase hybride
intermédiaire

Mésophases Hybrides - Matériaux Mésoporeux

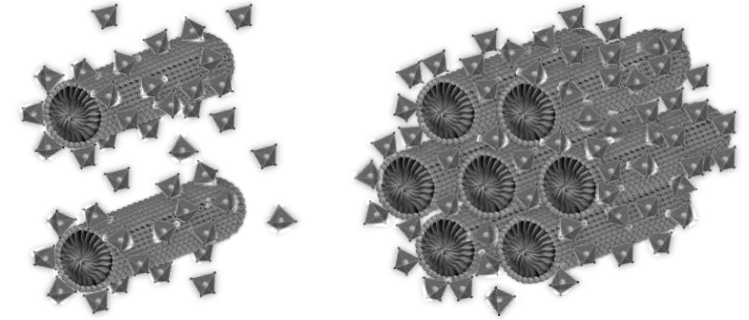
Précurseurs Inorganiques
et/ou Hybrides



Auto-assemblage

Coopératif

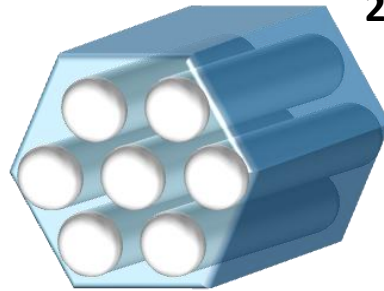
Crystal liquide
hybride



Condensation
étendue

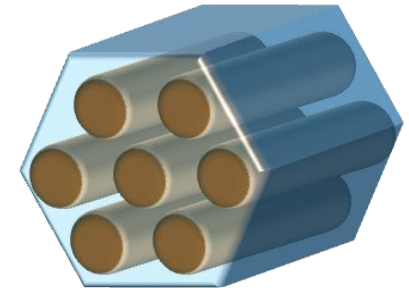


Mésoporosité Périodique
2 - 20 nm

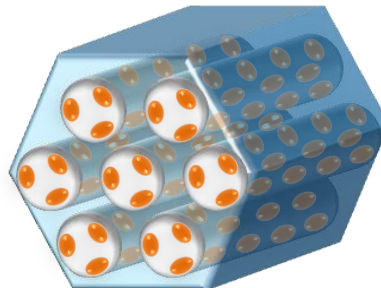


Elimination

Tensioactif



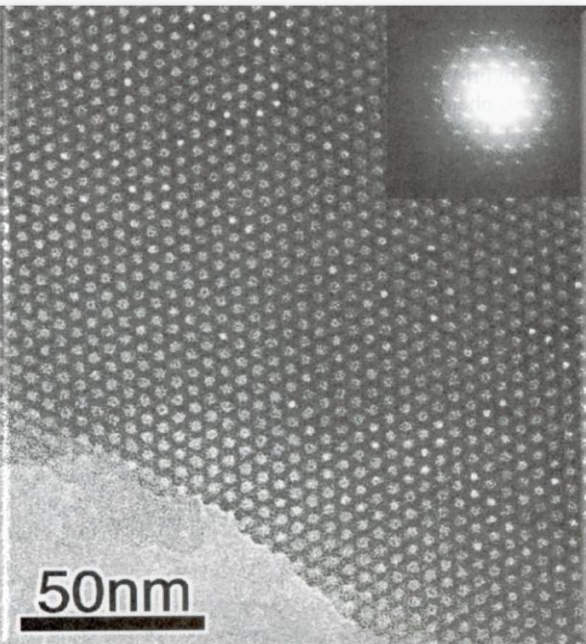
Phase hybride
intermédiaire



Matériau **Hybride**



R'



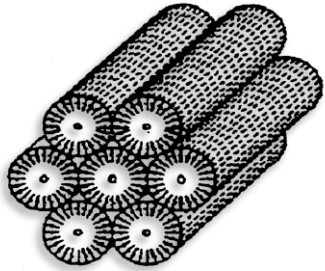
Microscopie Electronique

Mésophases Hybrides - Matériaux Mésoporeux

Couplage entre des phases micellaires issues de composants amphiphiles et la polymérisation inorganique

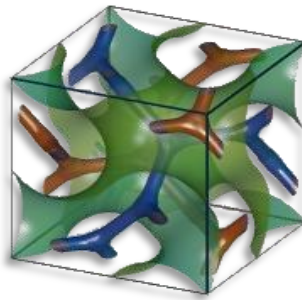
Hexagonale $p6mm$

MCM-41, SBA-15



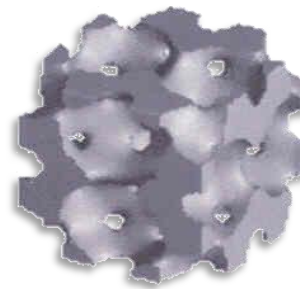
Cubique $la-3d$

MCM-48



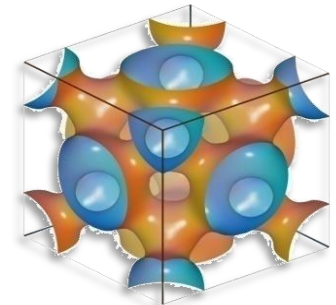
Cubique $Pm-3n$

SBA-1

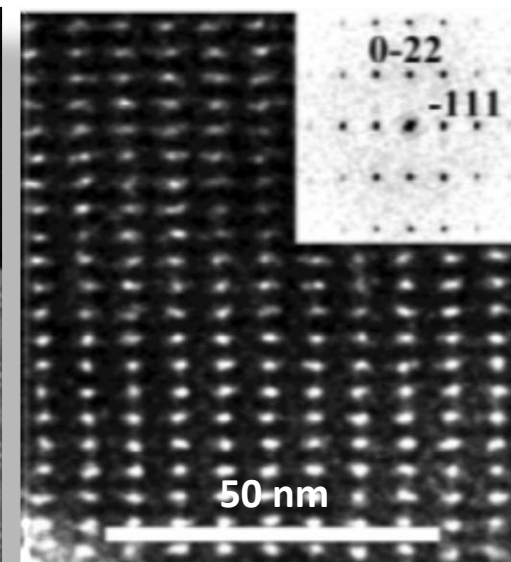
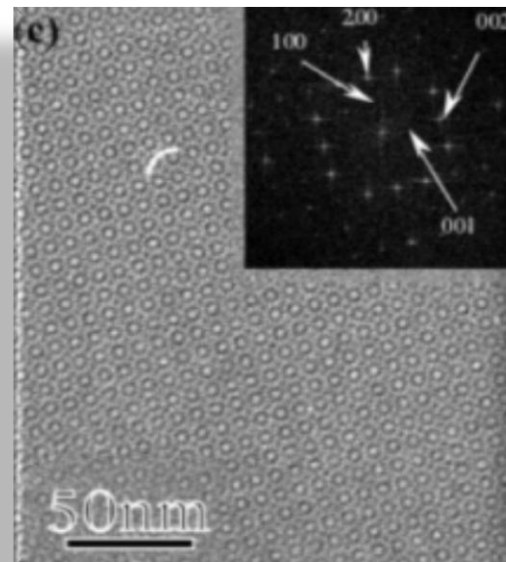
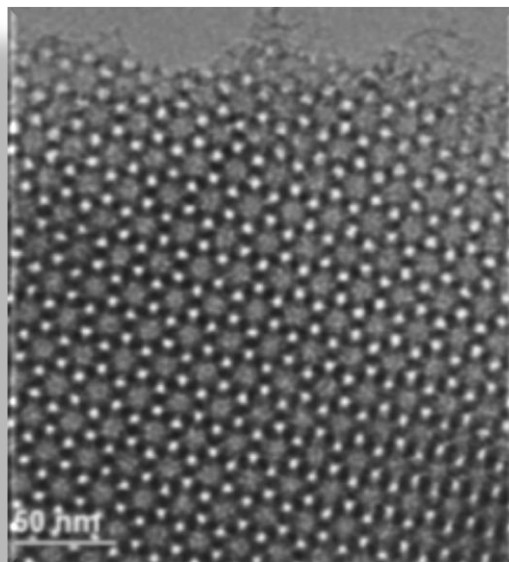
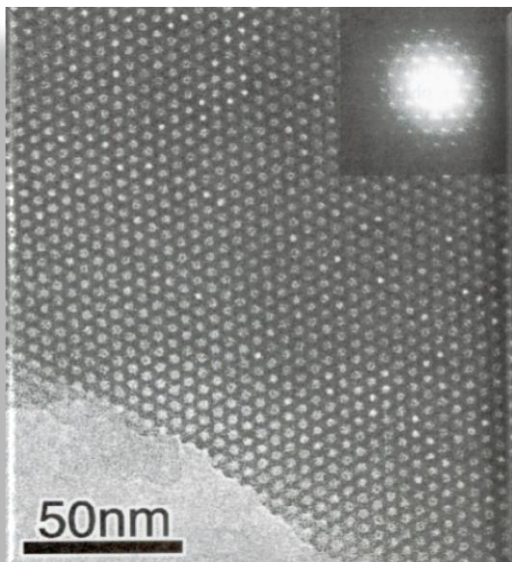


Cubique $Fm-3m$

KIT-5



Microscopie électronique en transmission



Matière divisée

Petites Particules, Petits pores = Grande Surface



Grande surface = Réactivité exaltée

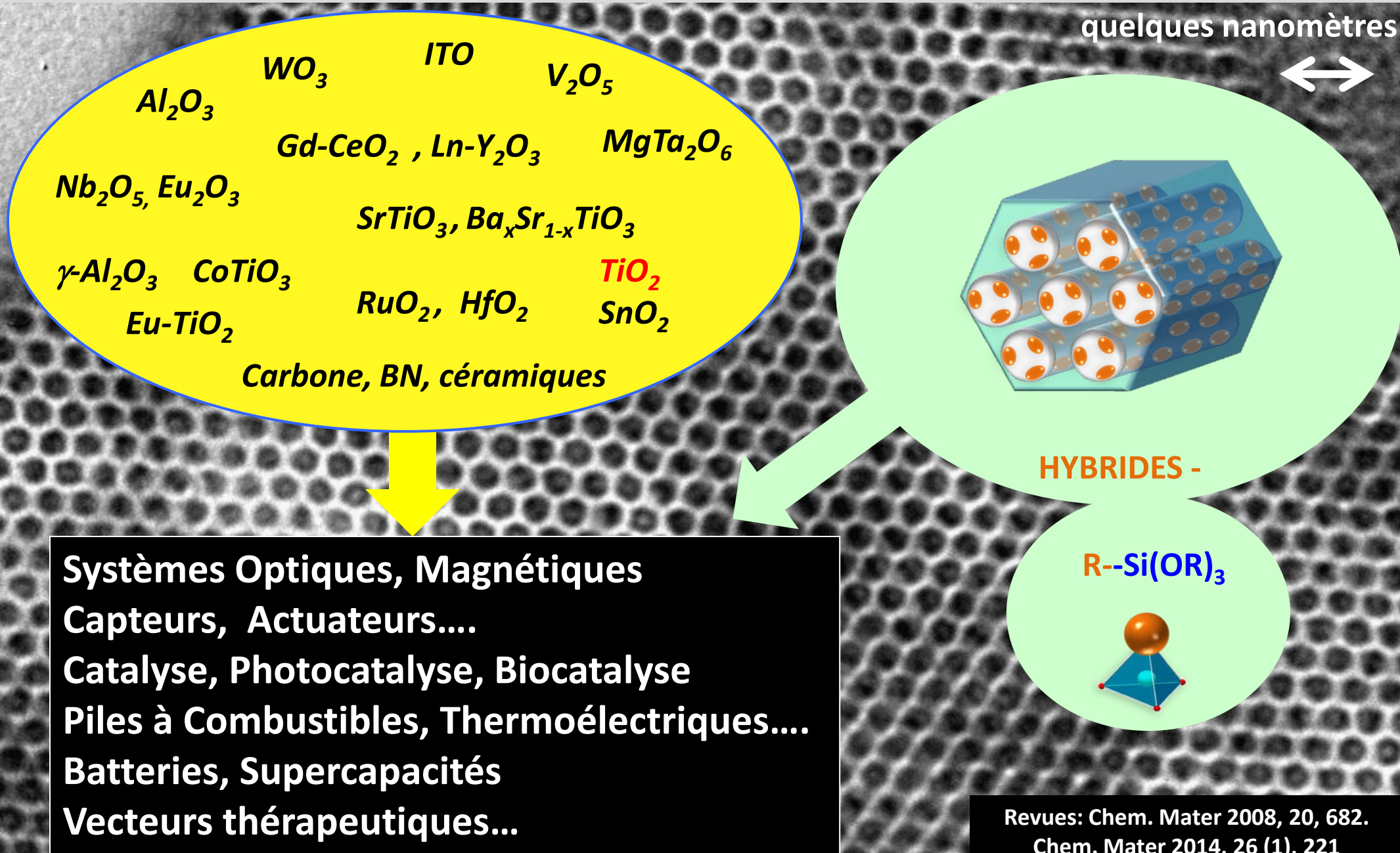
Membranes, catalyseurs, capteurs, adsorbants, pour **l'environnement**

Des nanomatériaux hautement structurés: les nids d'abeilles

quelques
mm
↔



Richesse des compositions + Grande surface spécifique + Mises en forme variées (films, poudres, monolithes, mousses...)



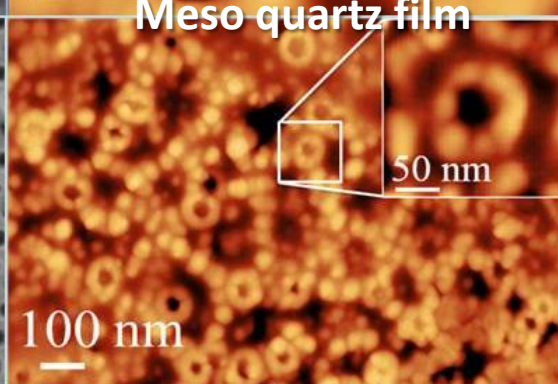
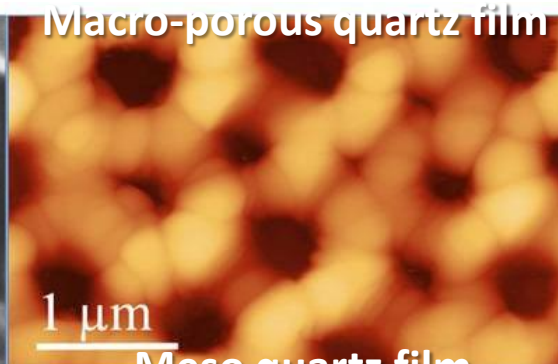
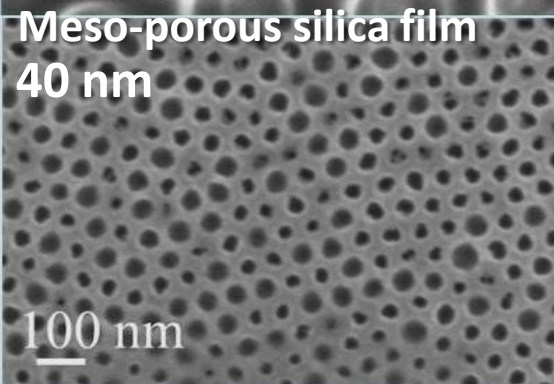
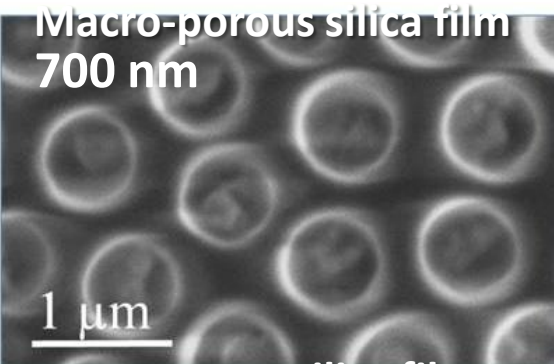
Dépôts par chimie douce d'oxyde de Titane



Vitrages auto-nettoyants du grand théâtre national de Pékin

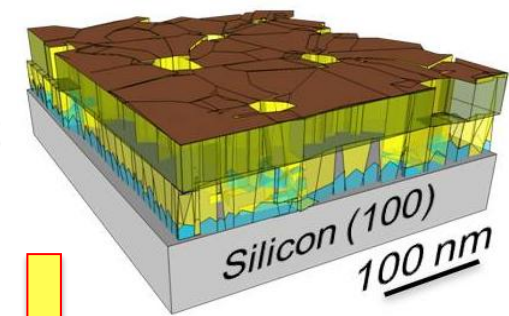
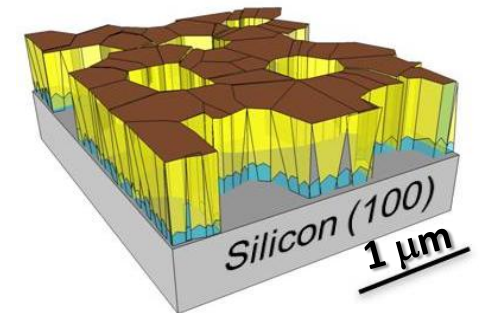
Films poreux via la croissance hétéro-épitaxiale de quartz- α piezoelectrique

Conditions air, $T = 900^\circ\text{C}$ - 5 Hours

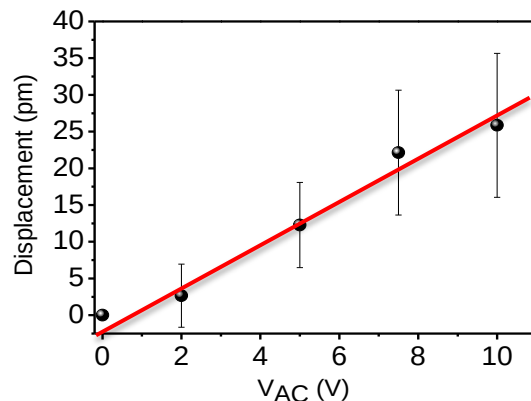


250 nm
100
0
-100
-250
Film Macroporeux
de quartz

40 nm
20
0
-20
-40
Film Mésoporeux
de quartz

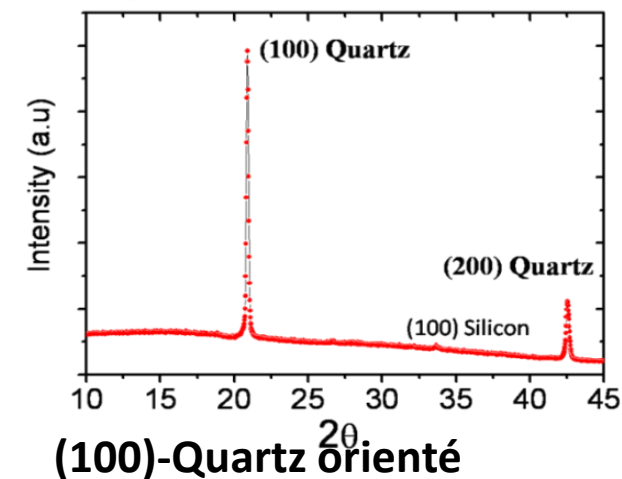


SEM-FEG Films de Silice
amorphe avec différentes
tailles de pores



Croissance Hétéroépitaxiale de films
poreux de α -quartz sur Si(100) via
Sol-Gel + Thermique

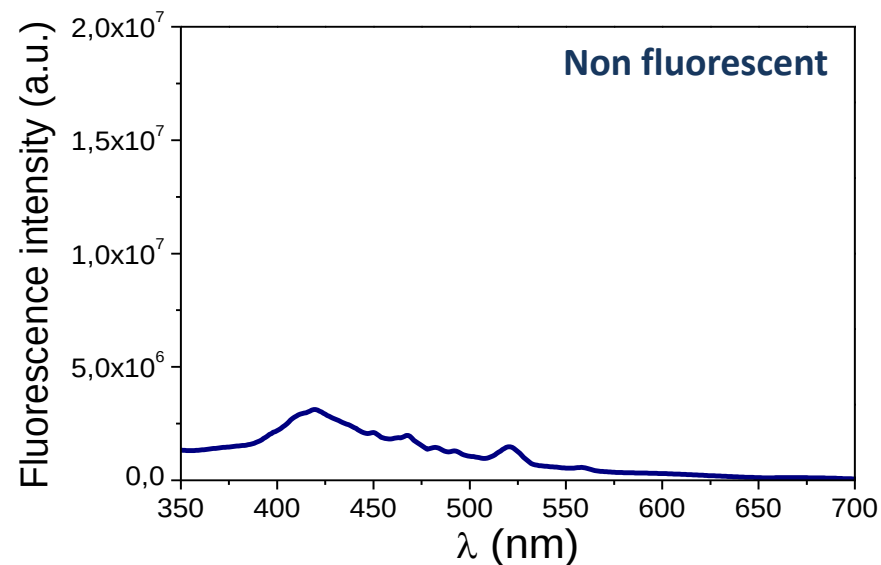
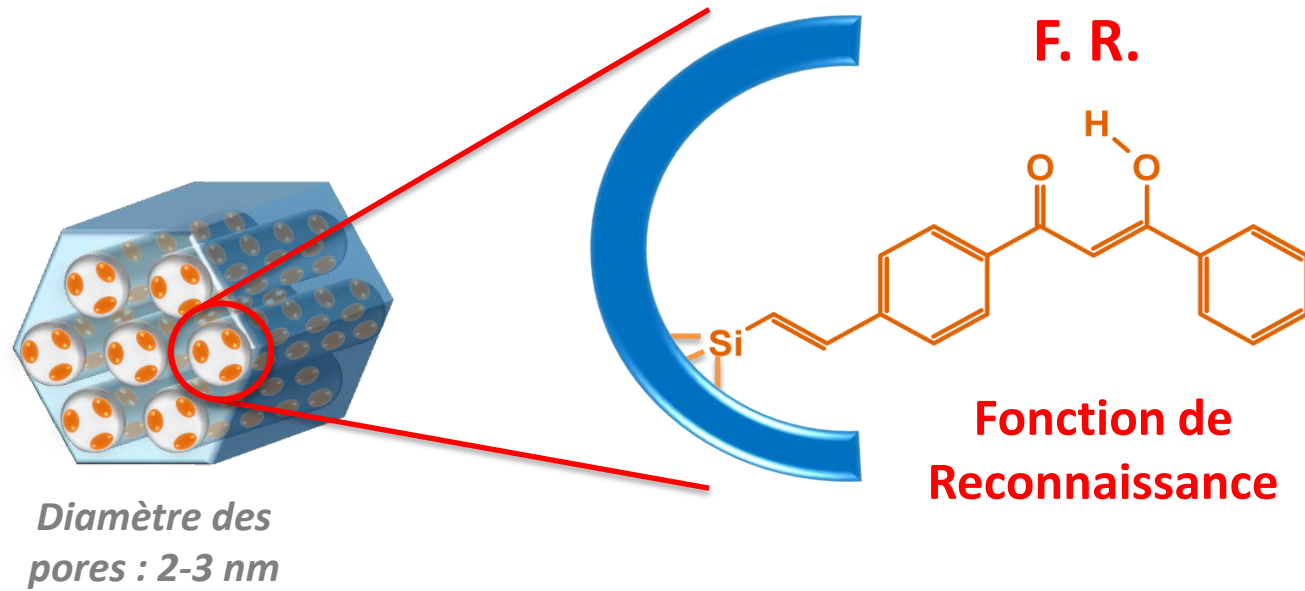
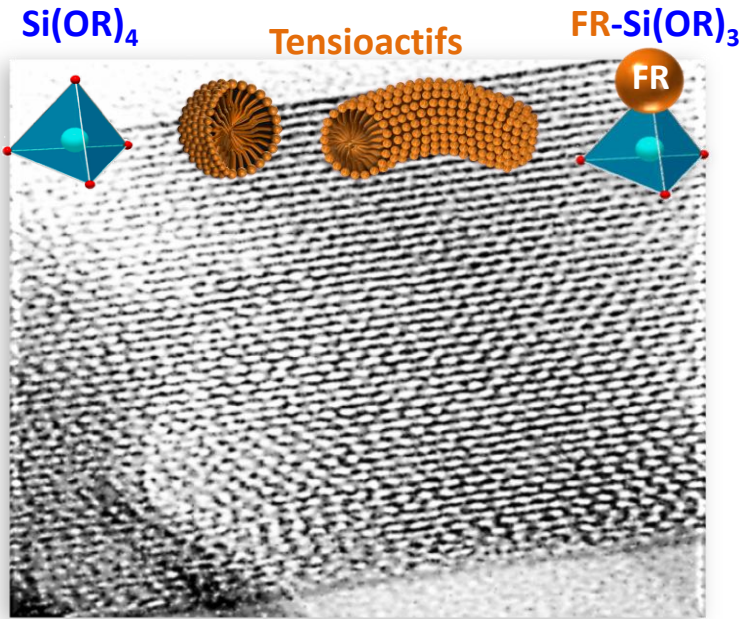
dépendance linéaire de la
déflexion en fonction du voltage
(effet piézoélectrique)



A. Carretero-Genevri, M. Gich, L. Picas, J. Gazquez, G. L. Drisko, J. Rodriguez-Carvajal, C. Boissiere, D. Grosso and C. Sanchez, Science May, 340, 827, 2013.

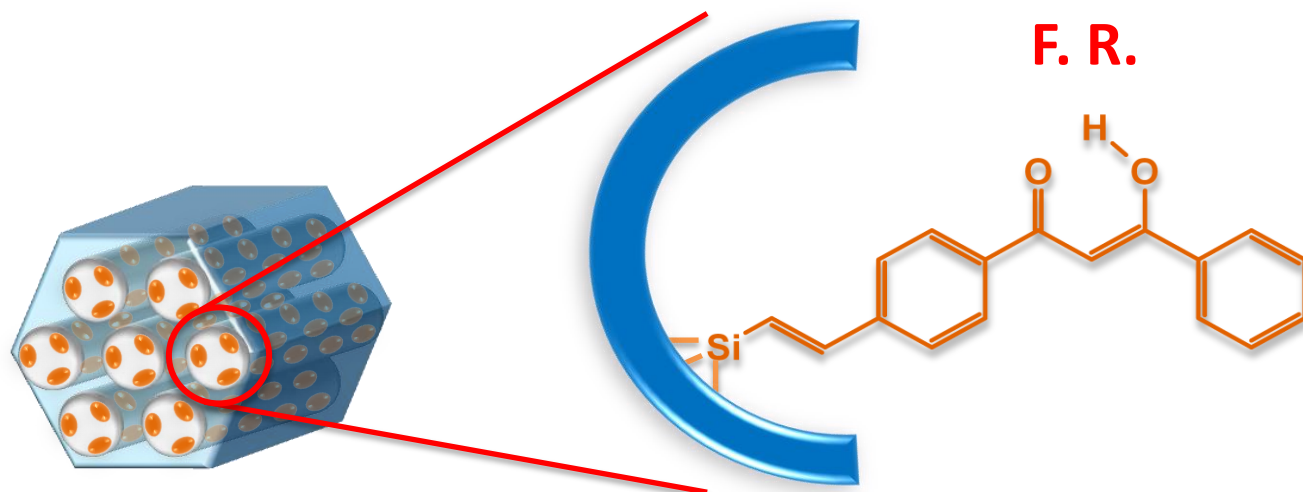
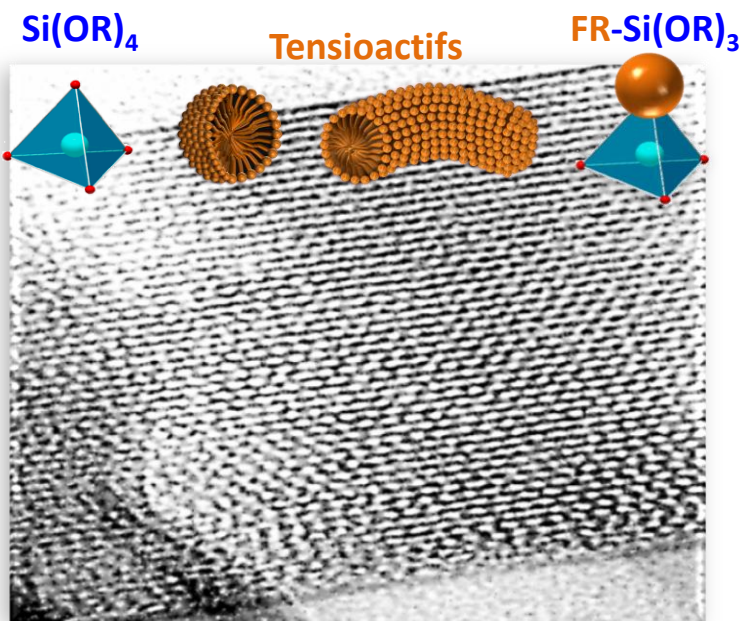
Hybridation et Reconnaissance Moléculaire : capteurs à BF_3

Film mésoporeux **hybride**

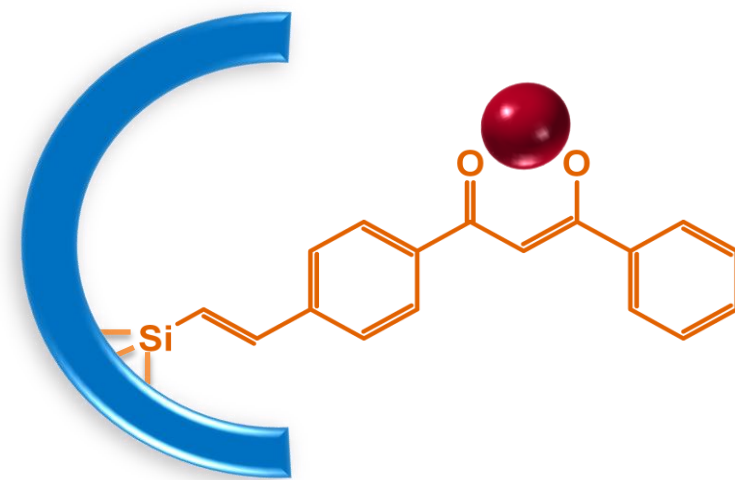
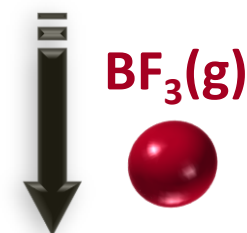


Hybridation et Reconnaissance Moléculaire : capteurs à BF_3

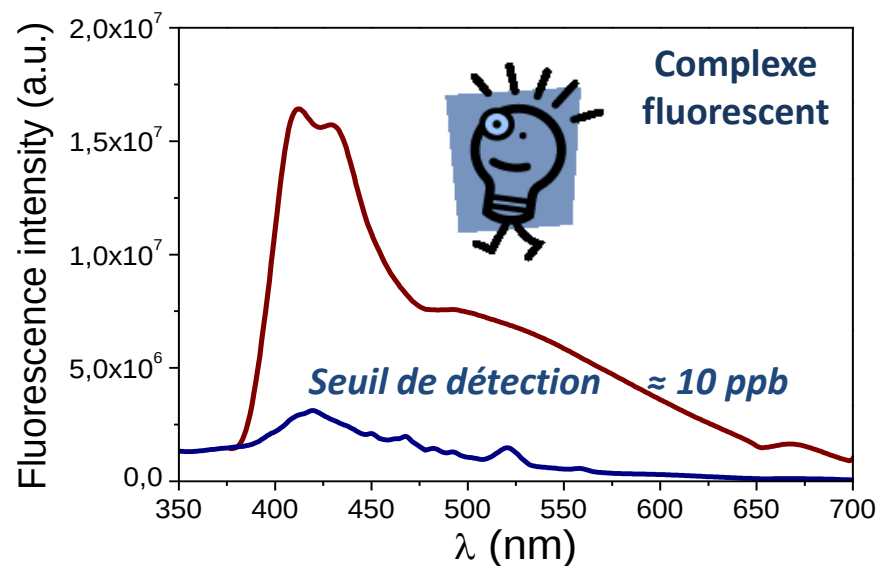
Film mésoporeux **hybride**



Diamètre des pores : 2-3 nm



Détection de BF_3 par fluorescence



Avec L. Nicole et T.-T. Tran-Thi

La Nature: source d'inspiration en science des matériaux

* Les processus de biominéralisation couplent auto-assemblage, minéralisation, hybridation et utilisent des stratégies chimiques douces

Hiérarchie

* Les matériaux naturels guérissent ou s'auto-réparent

* Les matériaux naturels: La survie implique une "certaine forme d'intelligence"

Crabe



Diatomées



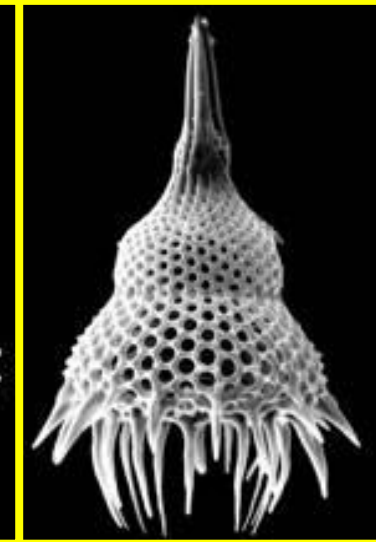
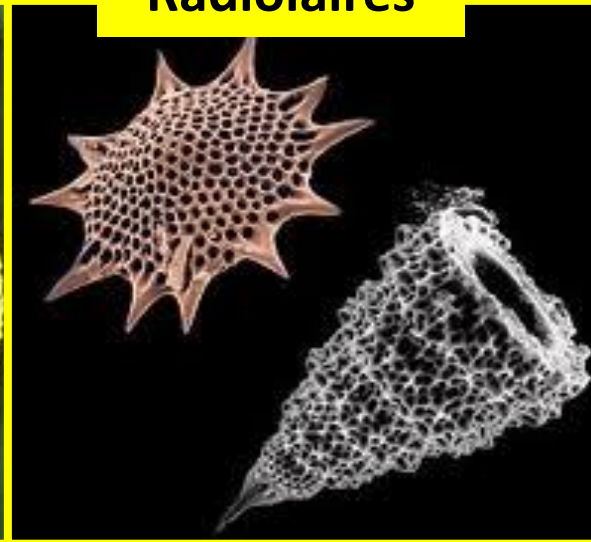
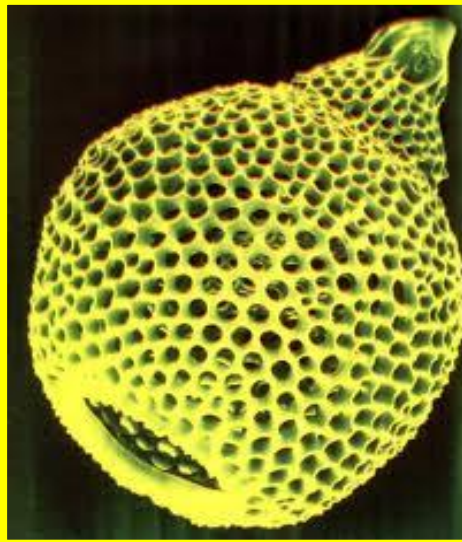
Feuille de lotus

Plantes carnivores

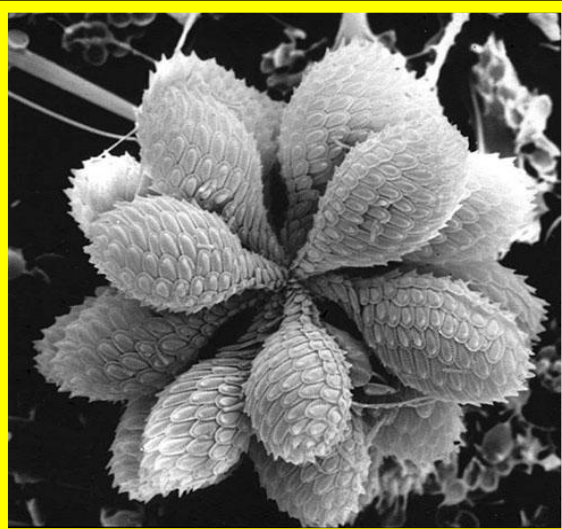


Superbes structures hiérarchiques des coques protectrices des algues phyto-planctoniques: Des NanoComposites hybrides à base de SiO_2

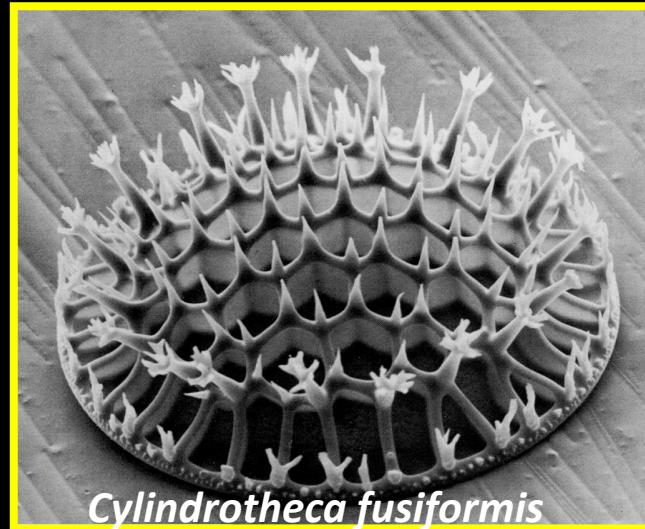
Radiolaires



Chrysophyceae



Diatomées



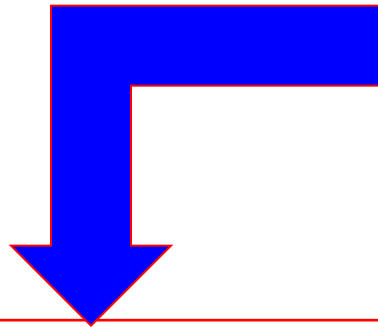
APPROCHES INTEGRATIVES: de 10 Å à 10 µm puis 10 cm...

COUPLAGES CHIMIE-MATIERE MOLLE-PROCEDES

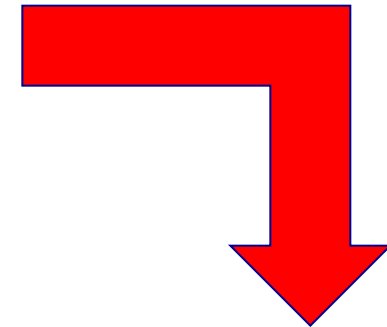
Les Lithographies(3D TPA, Dip-pen...), Electrospinning, Impression jet d'encre, Impression 3D, Aérosol, SPS, RIE, etc...



**Structures
hiérarchiques
fonctionnelles**

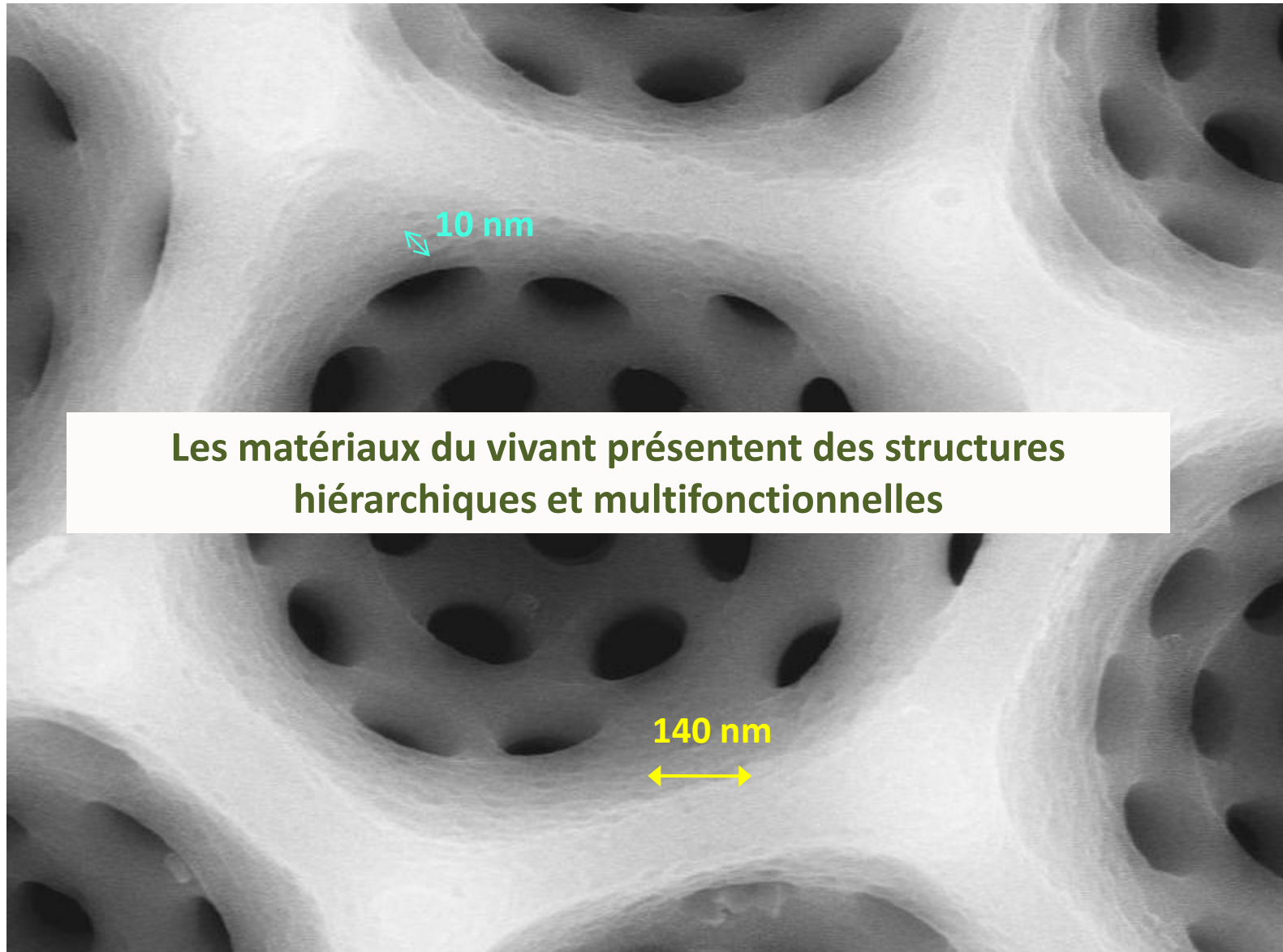


Gabarits plus gros:
Sphères de Latex
ou de Silice
Organogélateurs,
Tampons de PDMS
Virus, Bactéries...



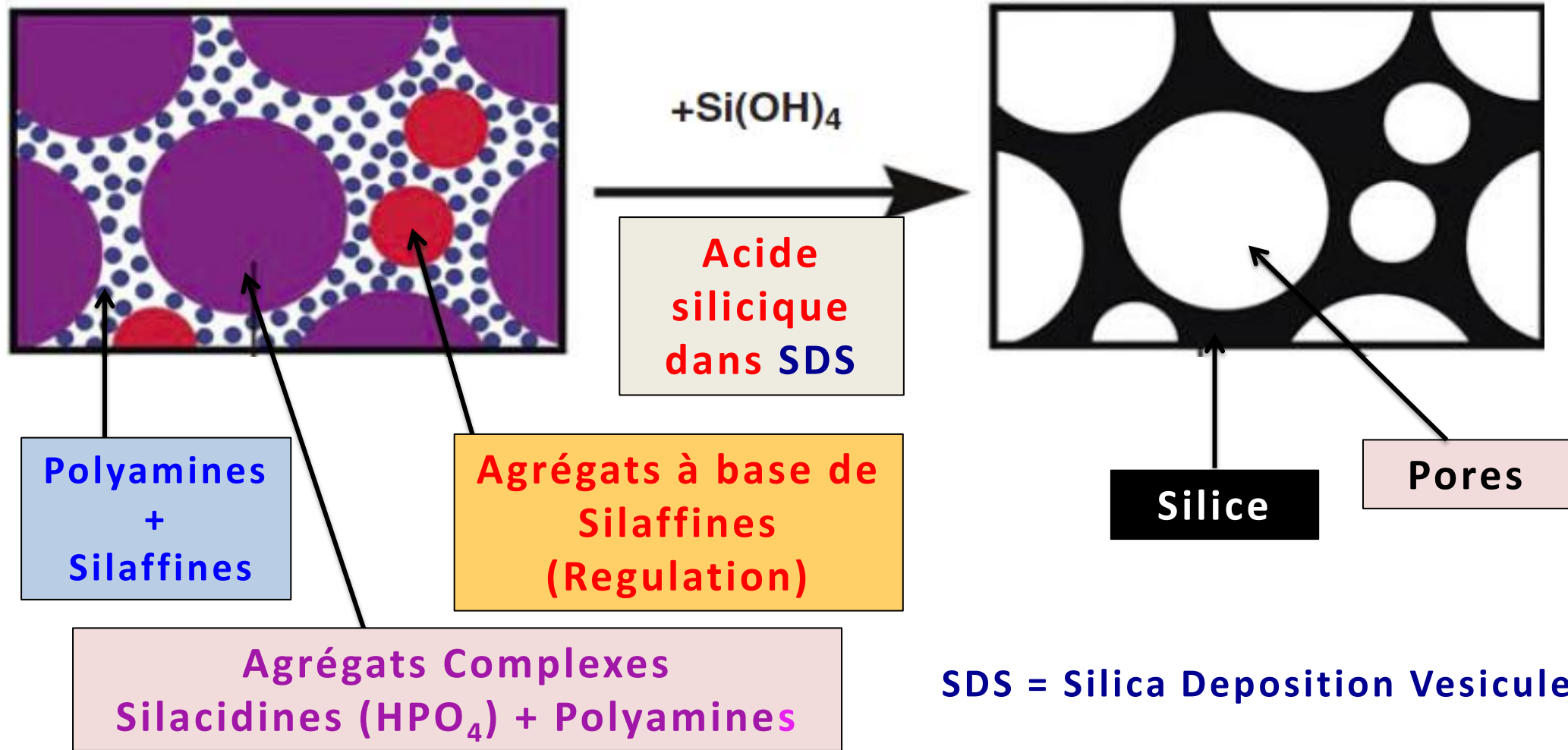
**Separations de phases
contrôlées
Micro-émulsions
Gaz
Figures de respiration...**

Porosité à plusieurs échelles des frustules des diatomées



Cascades de séparations de phases sous contrôle génétique

” GABARITS MULTI-ECHELLES ” méso, - micro, - macro



"Quantum Rattles" Or-Silice : NANO-VECTEURS MULTI-TÂCHES

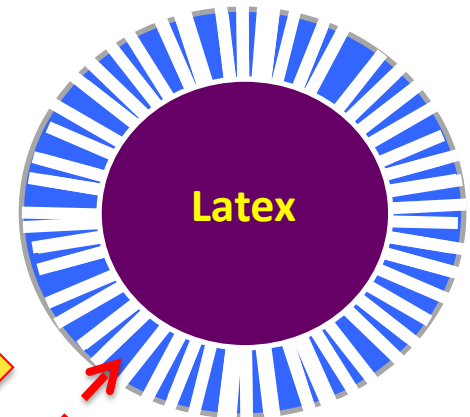
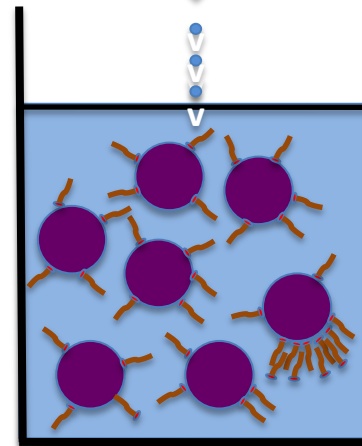
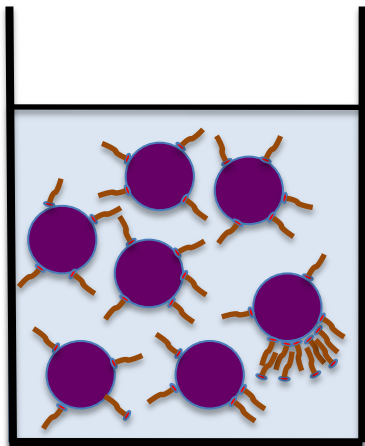
SYNTHESE SIMPLE de NANO-RESERVOIRS PARFAITEMENT CALIBRES et MONODISPENSES

Tensioactif
cationique
(CTAB)
Eau

Sphères de
Polystyrène (Latex)
Ethanol,
Ammoniaque

TEOS
 $\text{Si}(\text{OEt})_4$

Lavage, **Elimination**
du Latex D



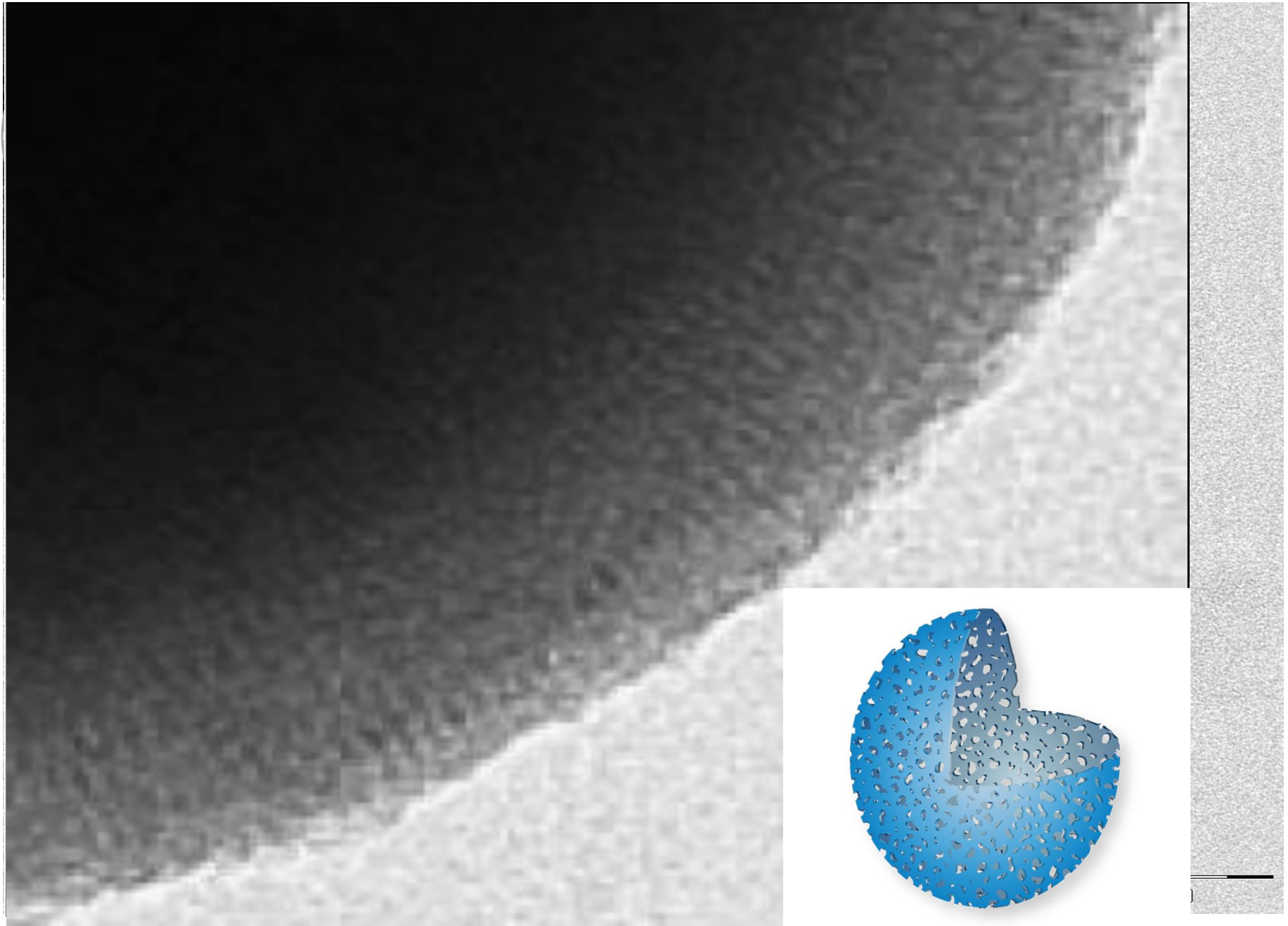
Mesopores cylindriques



Elaboration of monodisperse spherical hollow particles with ordered mesoporous silica shell via dual latex/surfactant templating: radial orientation of mesopore channels"- H. Blas, M. Save, P. Pasetto, C. Boissière,

Or-Silice : NANO-VECTEURS MULTI-TÂCHES

SYNTHESE SIMPLE de NANO-RESERVOIRS PARFAITEMENT CALIBRES et MONODISPERSES



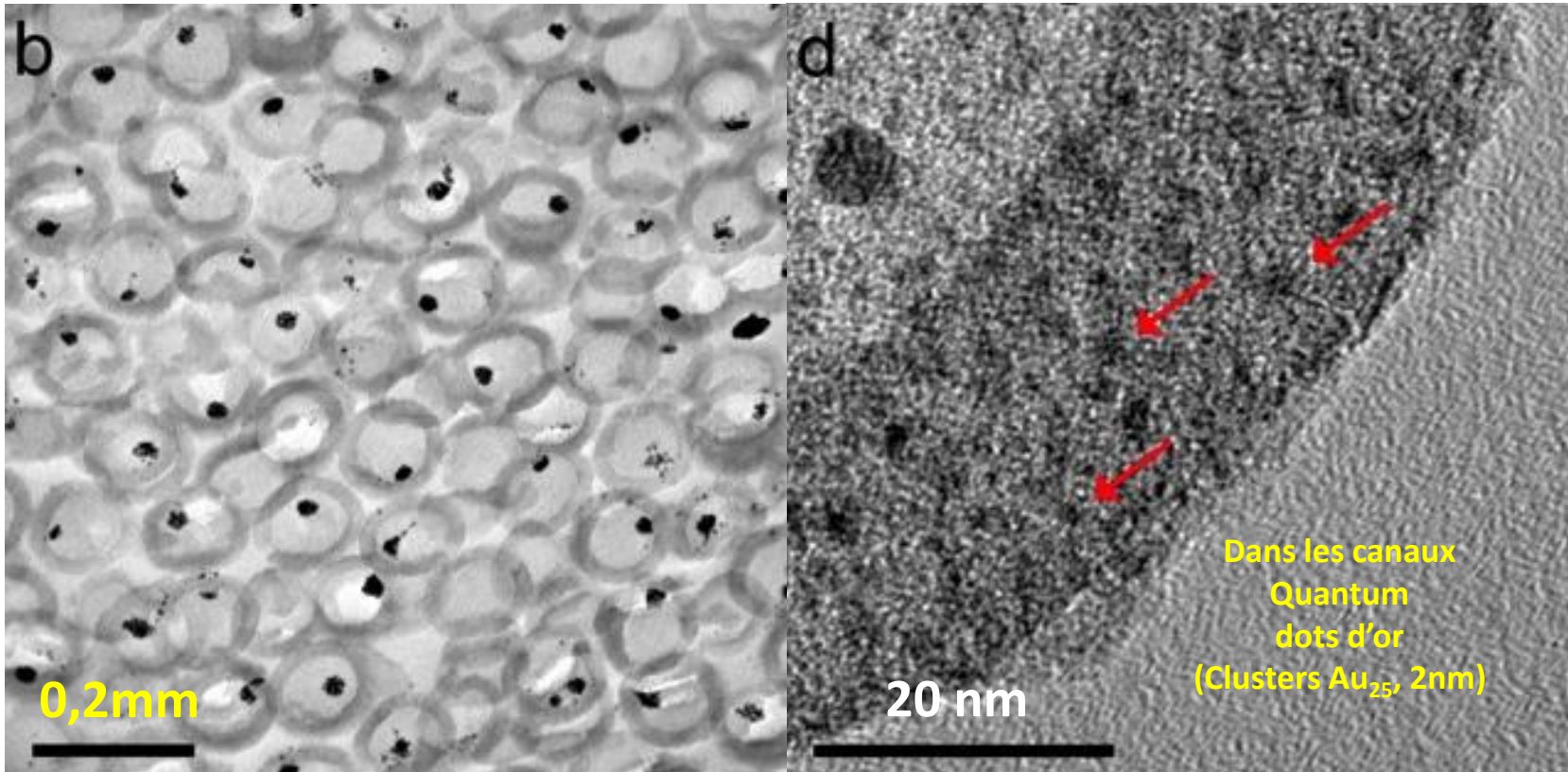
En fonction de sa taille l'or provoque différentes "magnétisations"

Emotions, jalousie, pouvoir, violence

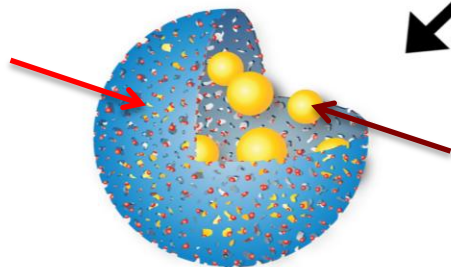


Or-Silice : Des NANO-VECTEURS MULTI-TÂCHES

REEMPLISSAGE des NANO-RESERVOIRS CALIBRES et MONODISPENSES



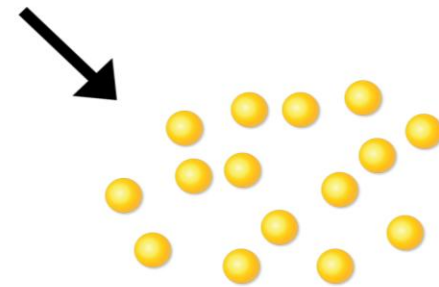
Quantum dots d'or (Clusters, 2nm)



"Quantum Rattles" Or-Silice (R)

Centrifugation

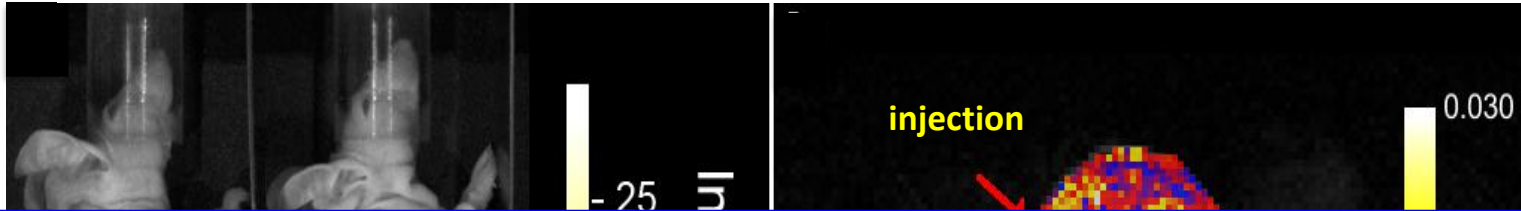
Nanoparticules d'or



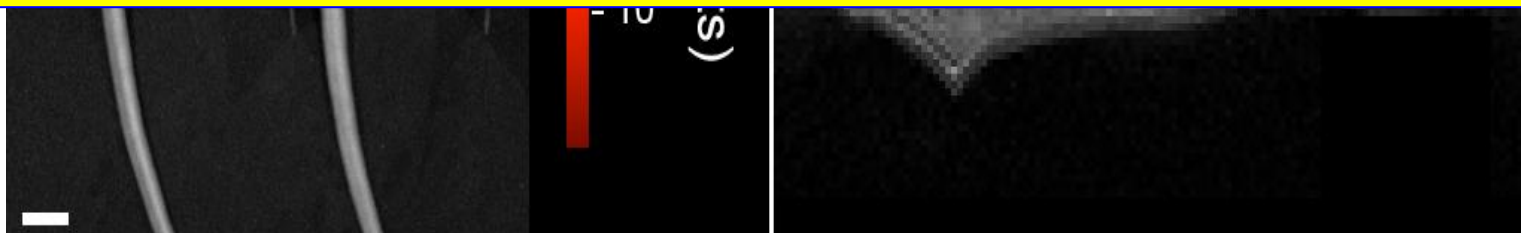
Elimination Or externe

Or-Silice : Des NANO-VECTEURS MULTI-TÂCHES

Triple Imagerie via les Quantum Rattles injectées dans des tumeurs implantées LS174T-luc : Carcinome Colorectal



- * Imagerie via la Fluorescence(827 nm)
- ** Imagerie via la Résonance Magnétique Nucléaire
- *** Imagerie via la Photo-acoustique (ultrasons)
- * Thémothérapie photo-assistée
- ** Thérapie via le relargage de médicaments



Fluorescence Proche
Infra-rouge

QR injectées dans tumeur:
émission à 830 nm excitation à 670nm

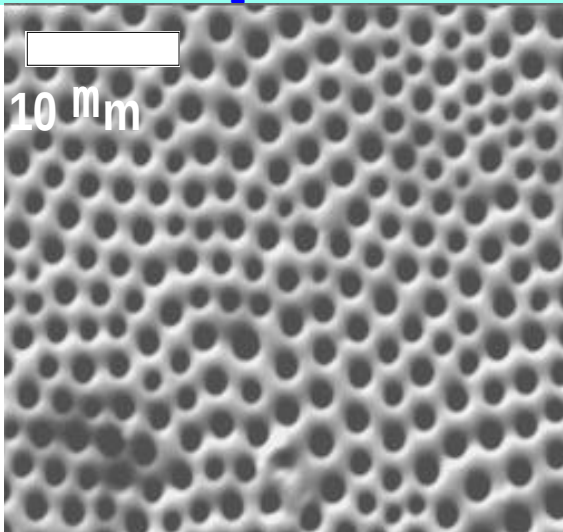
TEST IRM
Modification du contraste en T1 après
injection des QRs dans la tumeur

APPROCHES INTEGRATIVES: de 10 Å à 10 µm puis 10 cm...

COUPLAGES CHIMI-MATIERE MOLLE-PROCEDES

Structures hiérarchiques fonctionnelles

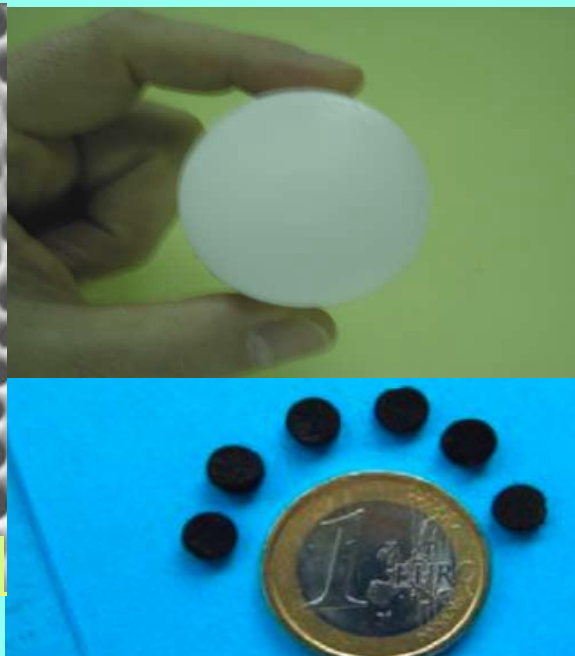
Micro-Macro porous layers
from CeO₂ Nano-Crystals



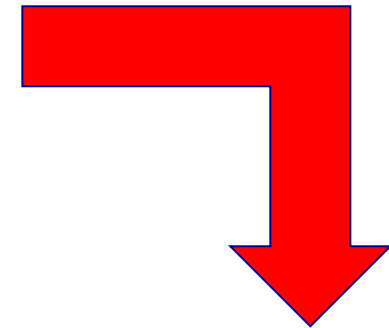
Breath figures templating

A. Bouchara et al. Chem. Comm 2002
J.Mater Chem 2004
Y. Sakatani et al. Chem. Mater 2008

Mesoporous-macroporous
hybrid & carbon Foams



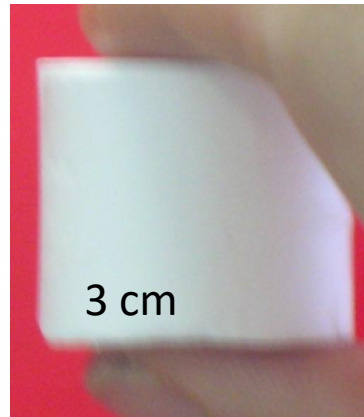
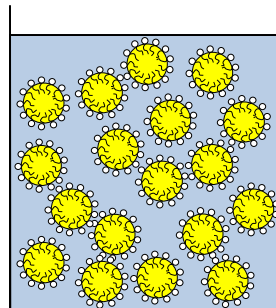
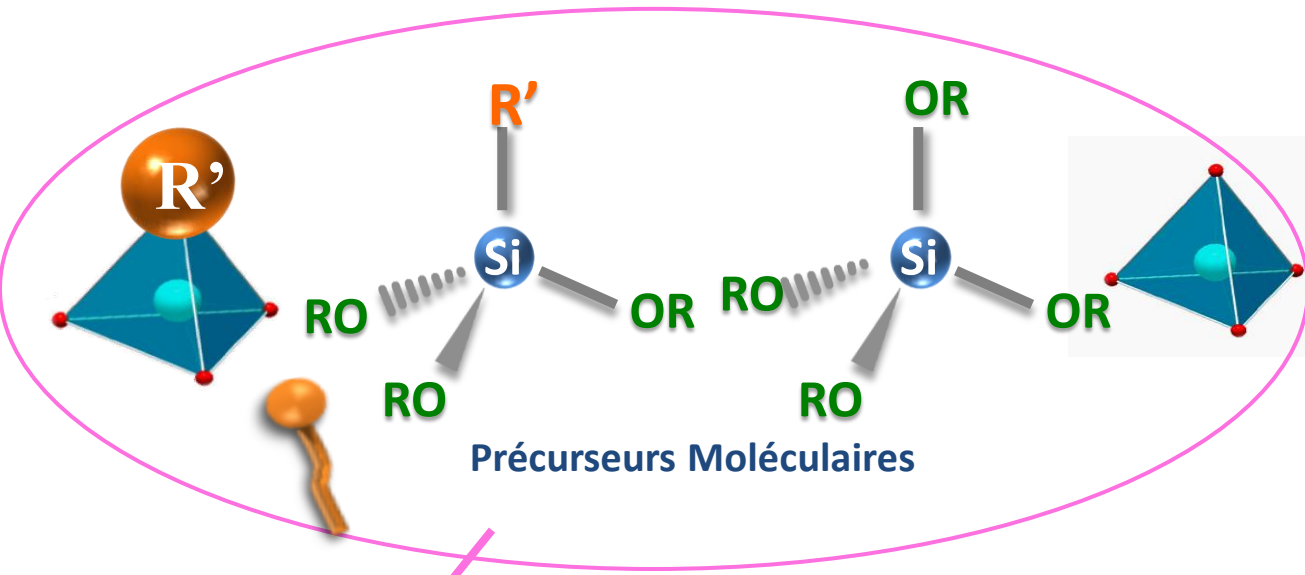
R. Backov et al. CSR 2011



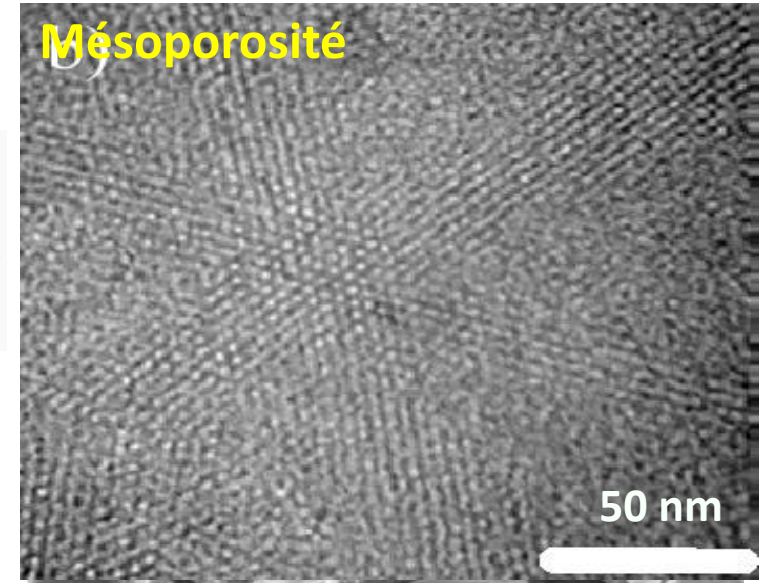
Separations de phases
contrôlées
Micro-émulsions
Gaz
Figures de respiration...

Multiple templates, Foams (microemulsions), Ink-Jet printing, aerosol processing

Couplage entre Matière Molle et Sol-Gel: Minéraliser et Hybrider les Microémulsions



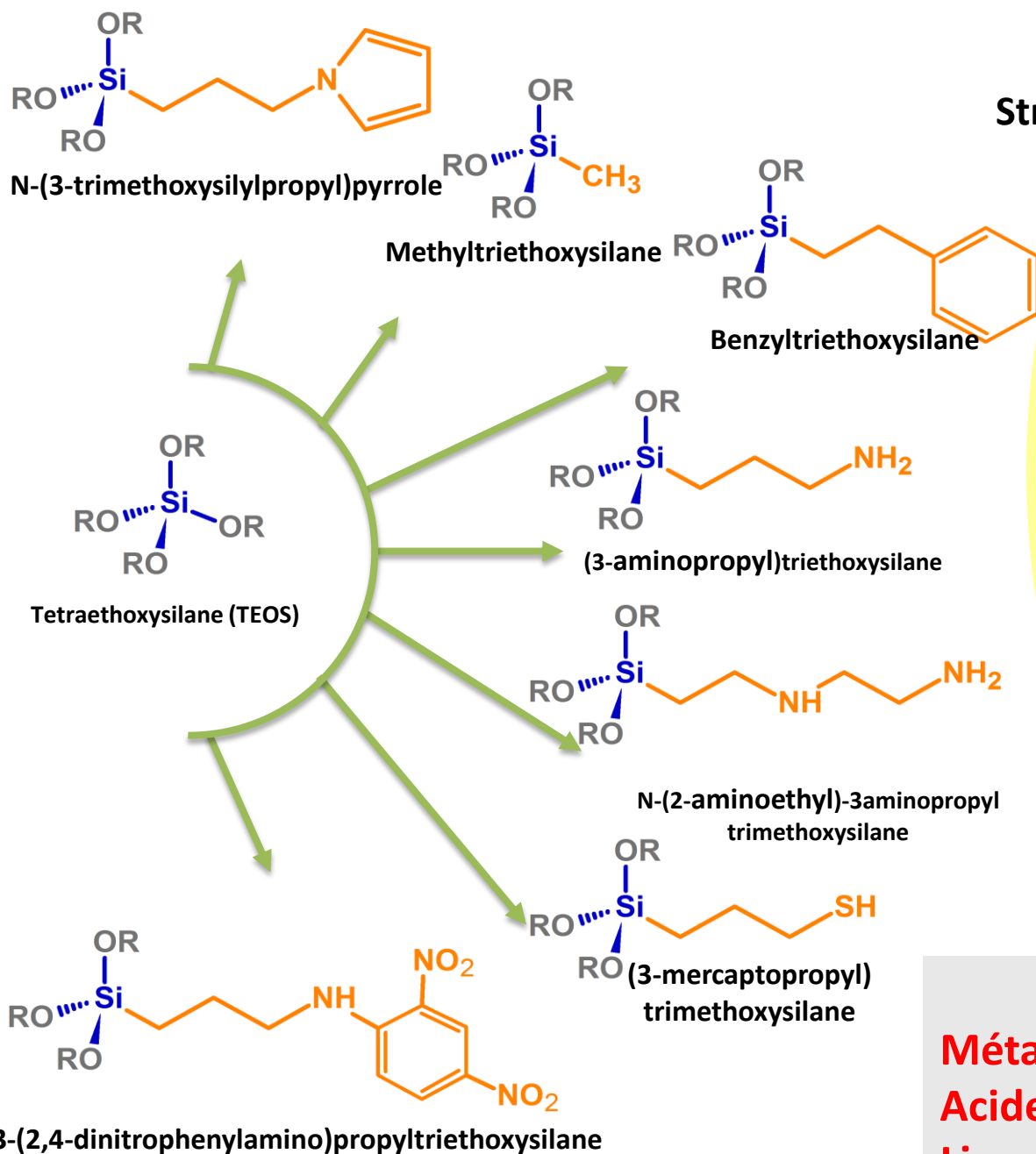
Micro-émulsion
Minéralisation
Lavage
Séchage



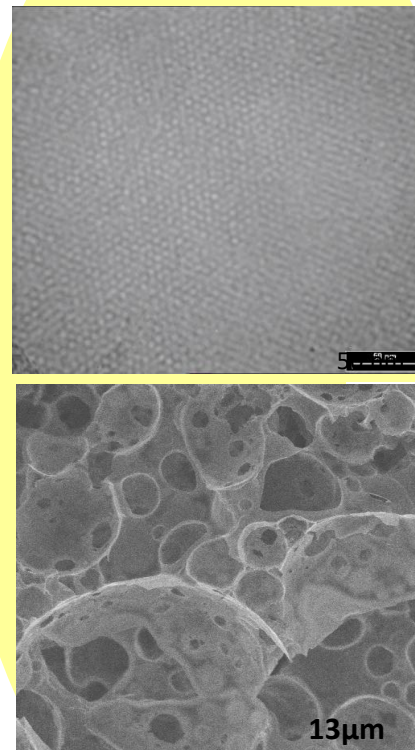
Mousses hybrides
à
Structures Hiérarchiques:
Couplage Sol-Gel et
Microémulsion

Adsorbours, Membranes
Catalyseurs, Biocatalyseurs
Répliques carbonées...
Répliques céramiques....

DES MOUSSES HYBRIDES MULTIFONCTIONNELLES



Structure hiérarchique préservée



Mousses hybrides pour la Catalyse

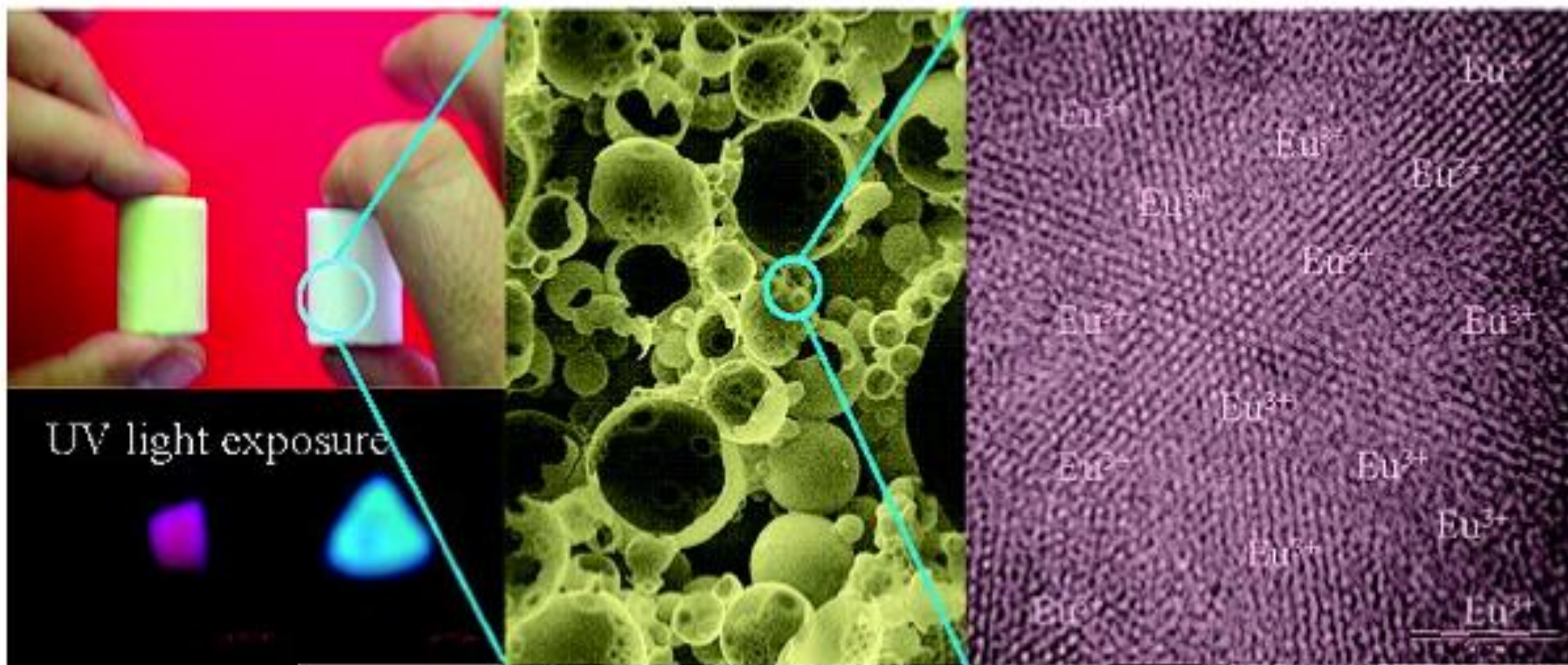
Métaux : Heck, Suzuki,

Acide et base : Estérification, Knoevenagel...

Lipases: Biocatalyse, Biodiesels

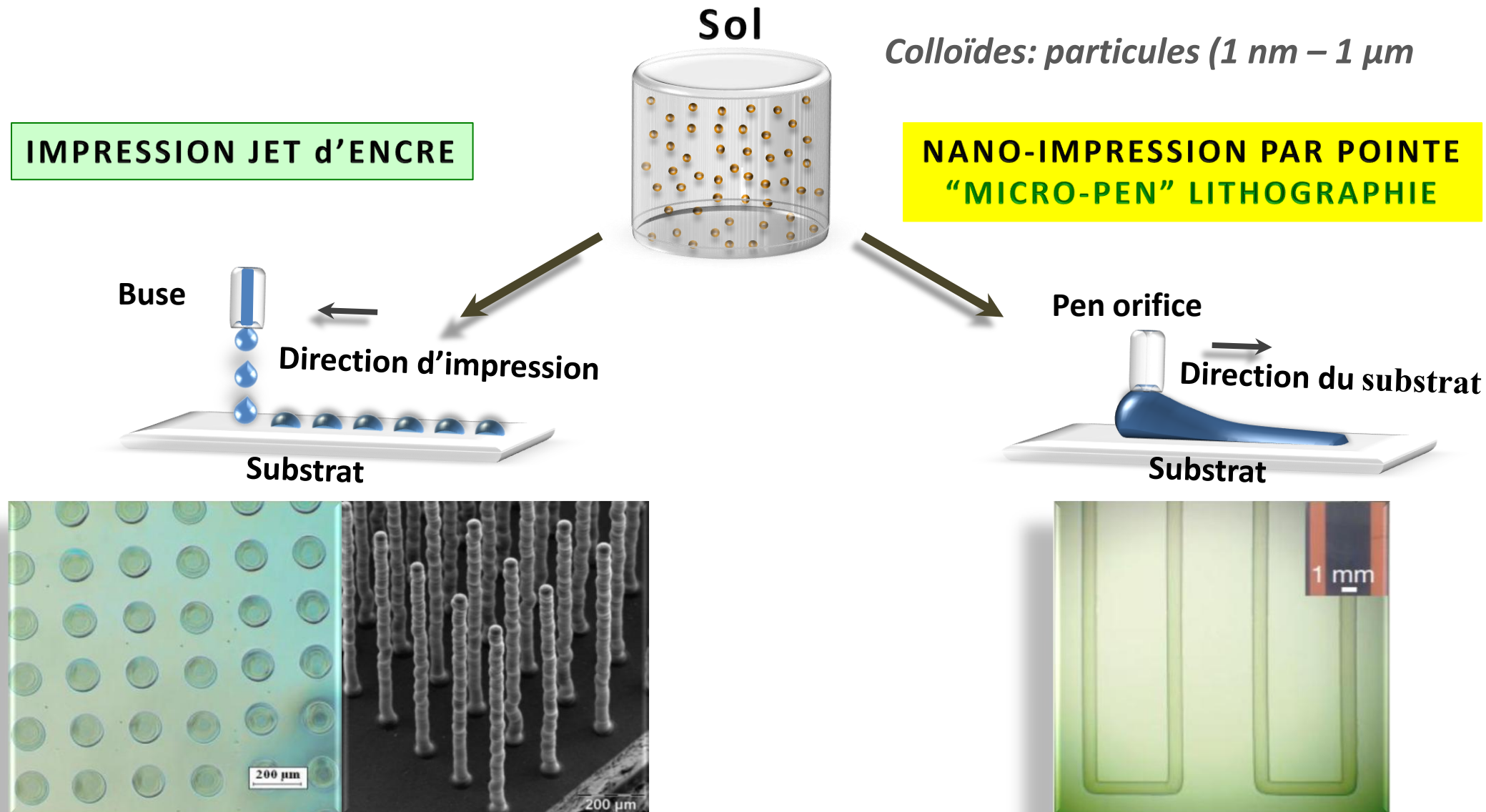
DES MOUSSES HYBRIDES : adsorption sélective

Europium et lanthanides des **modèles** visuels et non toxiques (**Actinides**)

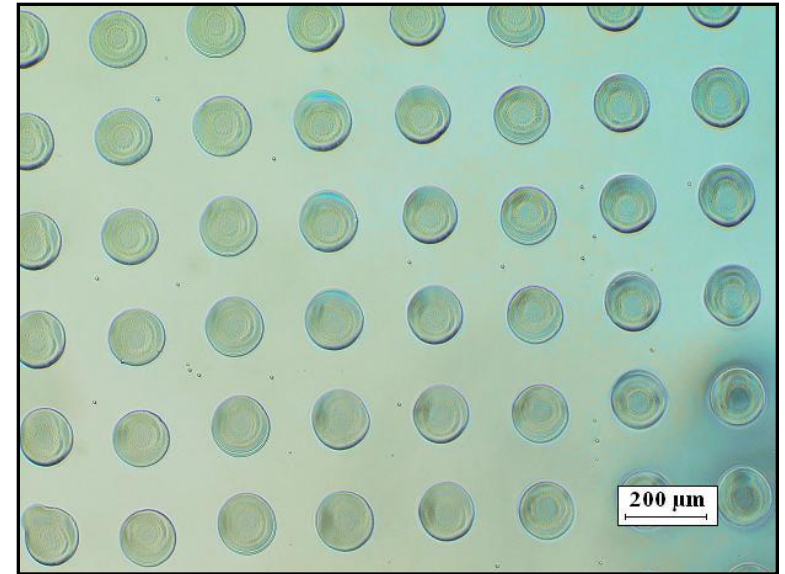
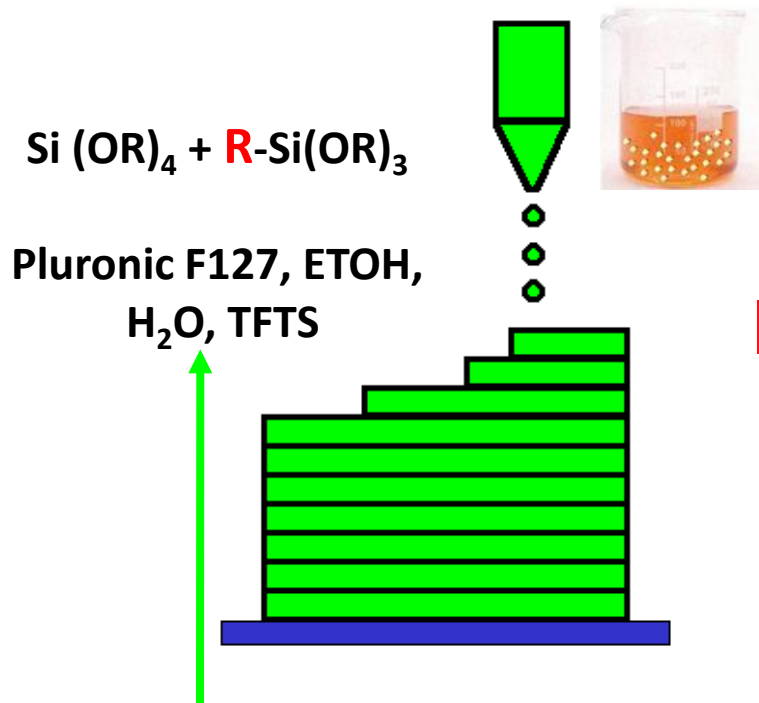


Etat Colloïdal = Flexibilité du Couplage Chimie-Procédé:

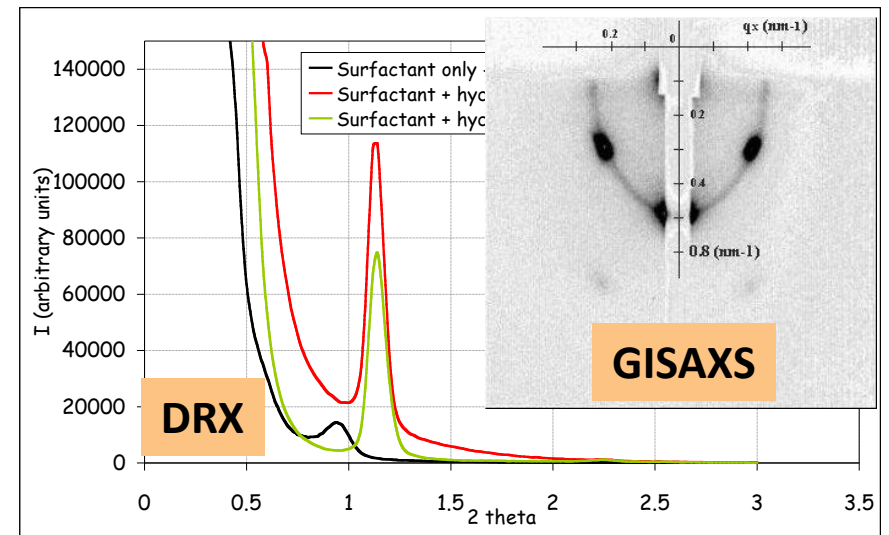
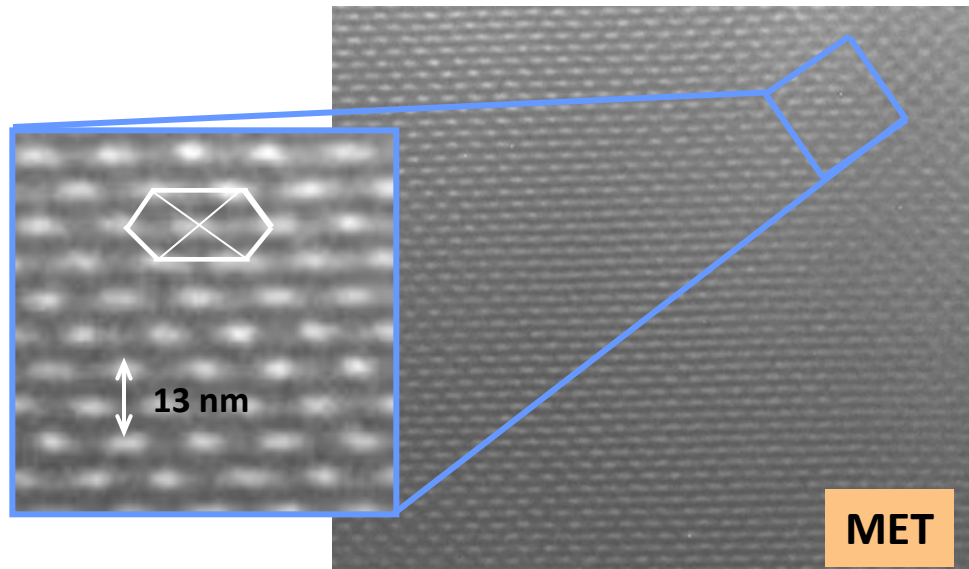
Dépôts de multicouches texturées et nanostructurées



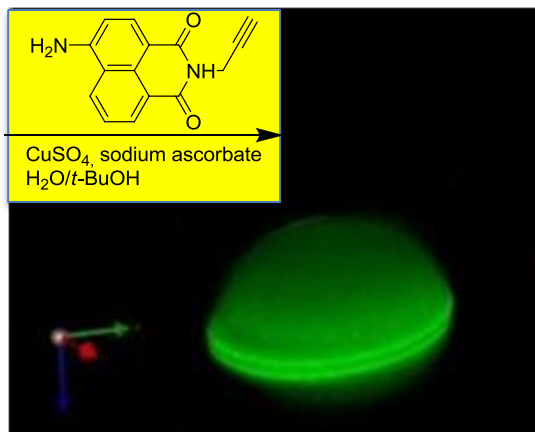
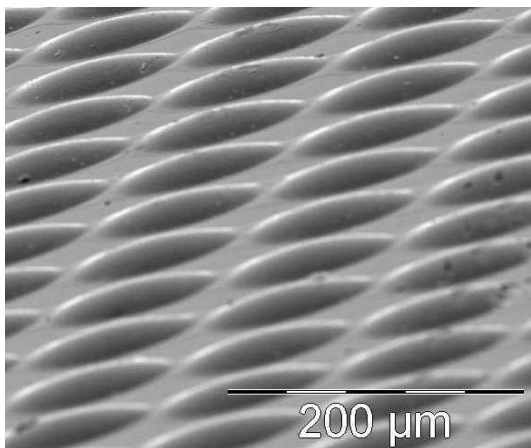
Impression Jet-d'encre d'organosilices mésostructurées



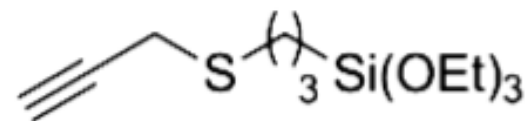
Matrice de micro-plots de silica (25 couches)



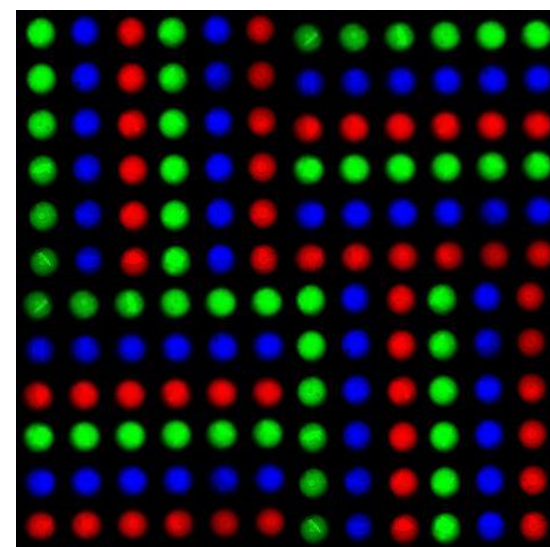
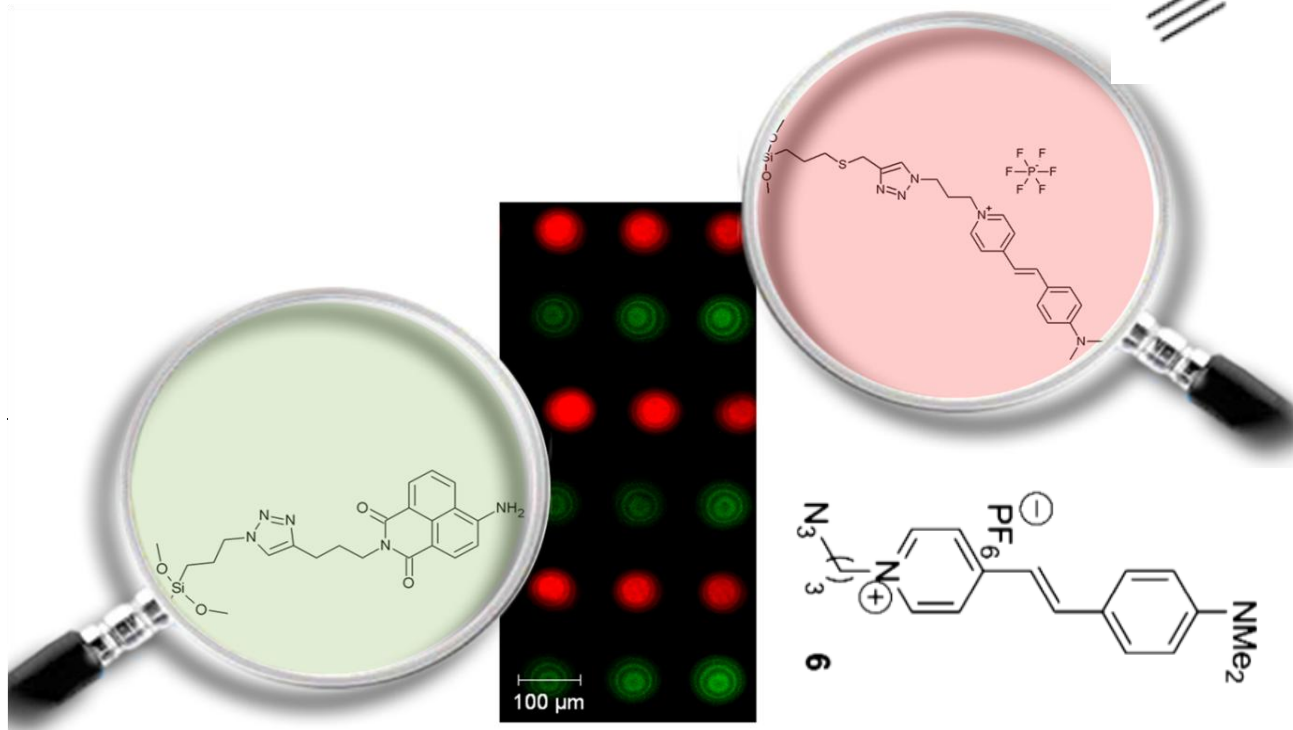
Des rangées de microplots fonctionnalisés par chimie click: Muticapteurs, nez artificiel....



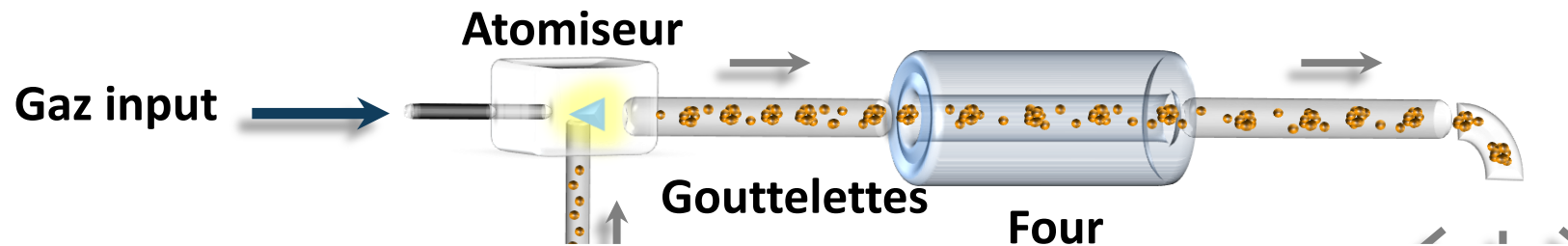
- * Greffage Homogène
- * Fonctionnalisation Sélective des plots
- * Multifonctionnalisation



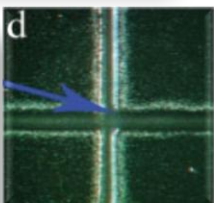
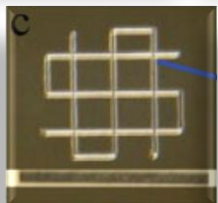
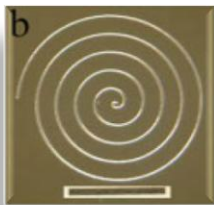
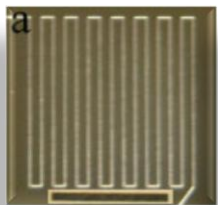
Le futur ?



Les procédés aérosol : une grande flexibilité de mise en forme



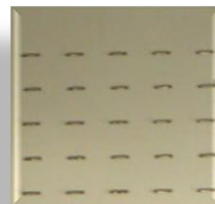
**POTENTIALITES ENORMES DU PROCEDE
AEROSOL POUR LES DEPOTS FONCTIONNELS
DE TOUS LES TYPES**



**Structures Complexes
sur substrats plats**



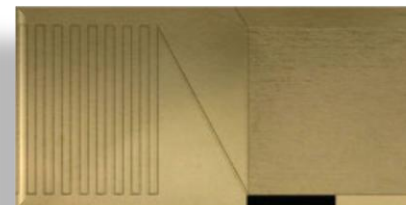
**Structures sur
substrat Courbe**



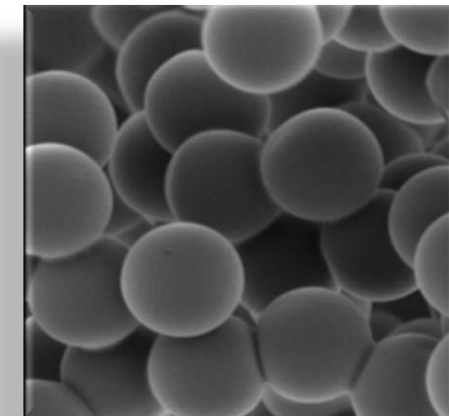
**Structures
Discontinues**



Film

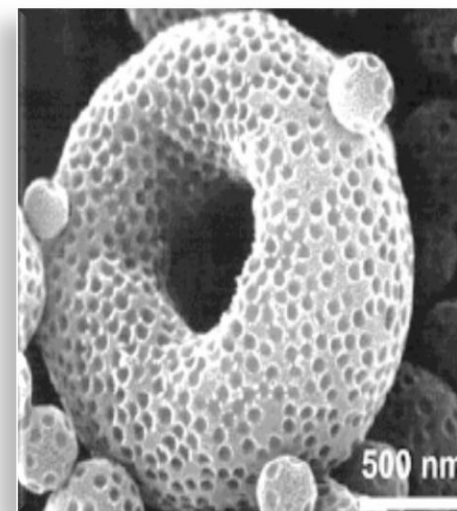
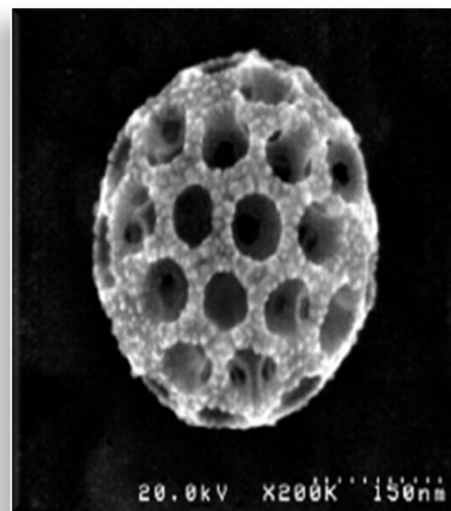
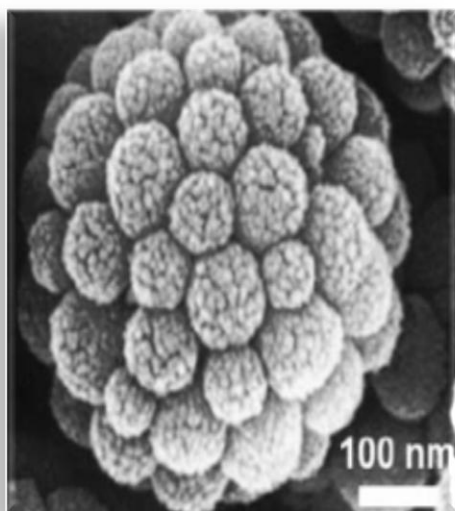
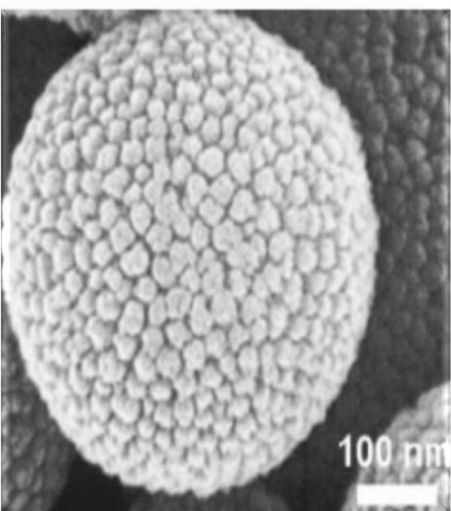


Structures en lignes et films

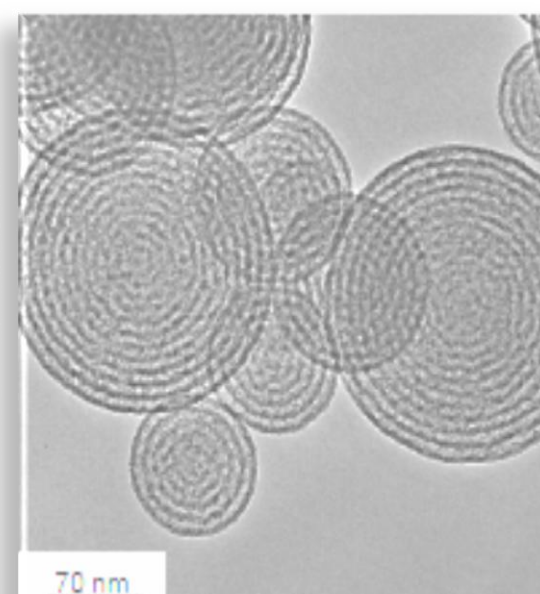
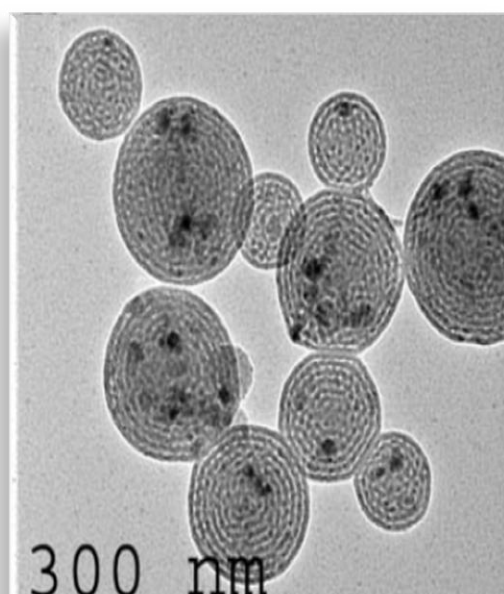
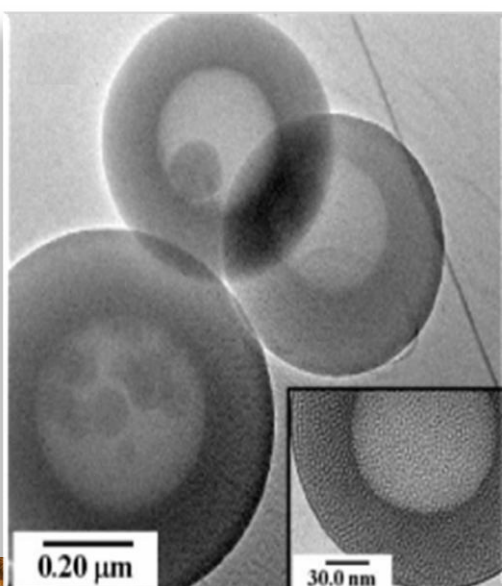
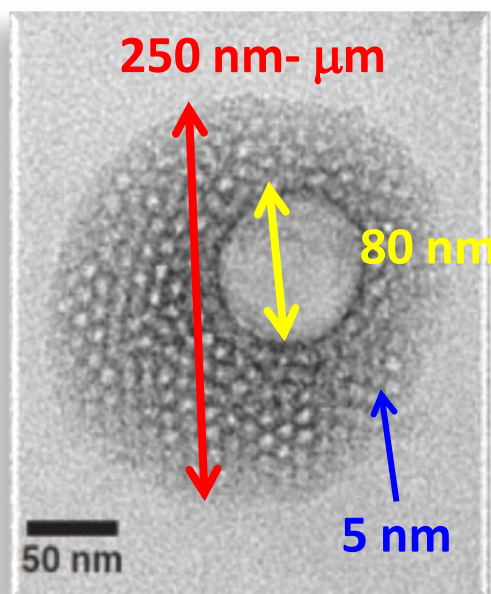


**Particules
d'oxydes**

Les procédés aérosol couplés à la chimie : Richesse de formes et de compositions



Des matériaux complexes inorganiques ou/et hybrides, multifonctionnels et multi-échelles



La Nature: source d'inspiration en science des matériaux

* Les processus de biominéralisation couplent auto-assemblage, minéralisation, hybridation et utilisent des stratégies chimiques douces

* Les matériaux naturels guérissent ou s'auto-réparent

* Les matériaux naturels: La survie implique une "certaine forme d'intelligence"

Crabe



Diatomées



Byssus



Feuille de lotus



Plantes carnivores



La Longévité des Matériaux

- * Vital
- * Sécuritaire
- * Affectif
- * Ecologique
- * Economique

- Réparables
- Racommodables
- Cicatrisables
- Auto-réparables



Train d'atterrissage



Fracture



Béton corrodé et craquelé



Verres et plastiques



Cicatrice



Bay-Bridge San-Francisco 1989

Vers des Matériaux "Autoréparables"

Endommagement = phénomène multi-échelles

Atomique
 $\text{\AA}$ -1nm

Supramoléculaire
Mésoscopique
1-100 nm

Microscopique
0,1-10 μm

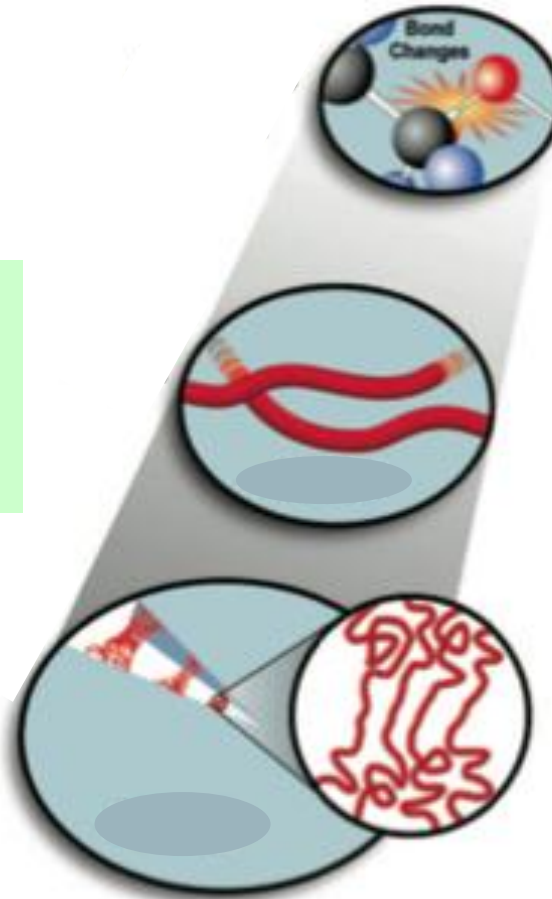
Macroscopique
mm-cm et plus

Liaisons

Glissement

Fendillement

Rupture Observable



Réparation des Matériaux et Bioinspiration

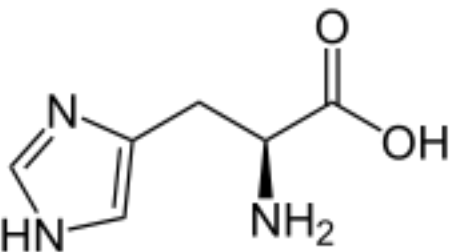
Le byssus des Moules : un biominéral avec des

mécaniques extraordinaires

Matériaux fibreux: très extensibles, très durs, bons absorbants des chocs (v)

« Il faut savoir lâcher du lest pour éviter la rupture irréparable et donc définitive »

Polymères à Blocs Protéines



Complexant de cations, Zn^{2+} , Cu^{2+} ...

Domaines riches en Histidine

Zones sacrificielles

Collagène

- -D
- preCol-NG

Domaines Latéraux ("Durs")

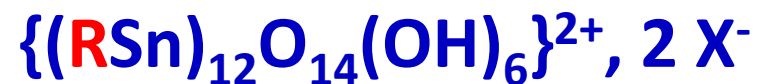
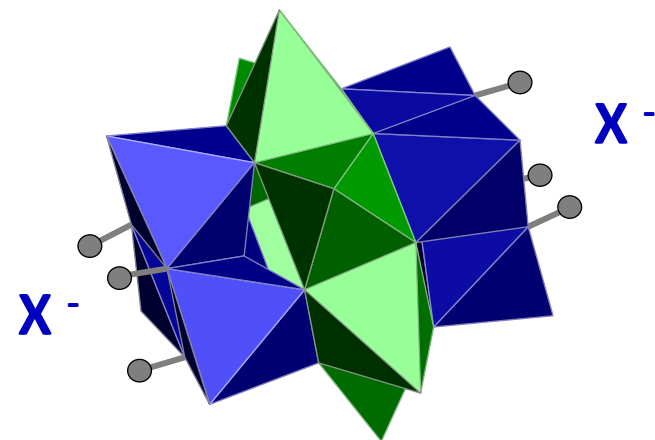
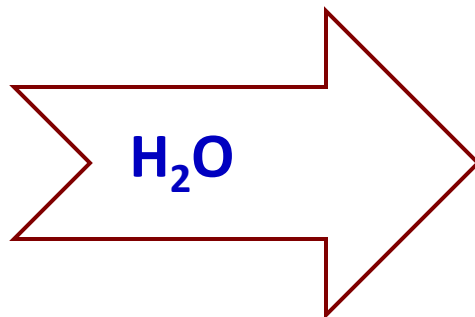
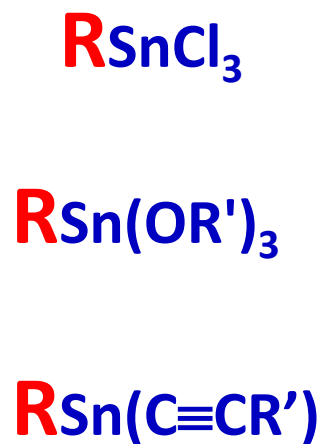
Domaines riches en Histidine

Zones sacrificielles

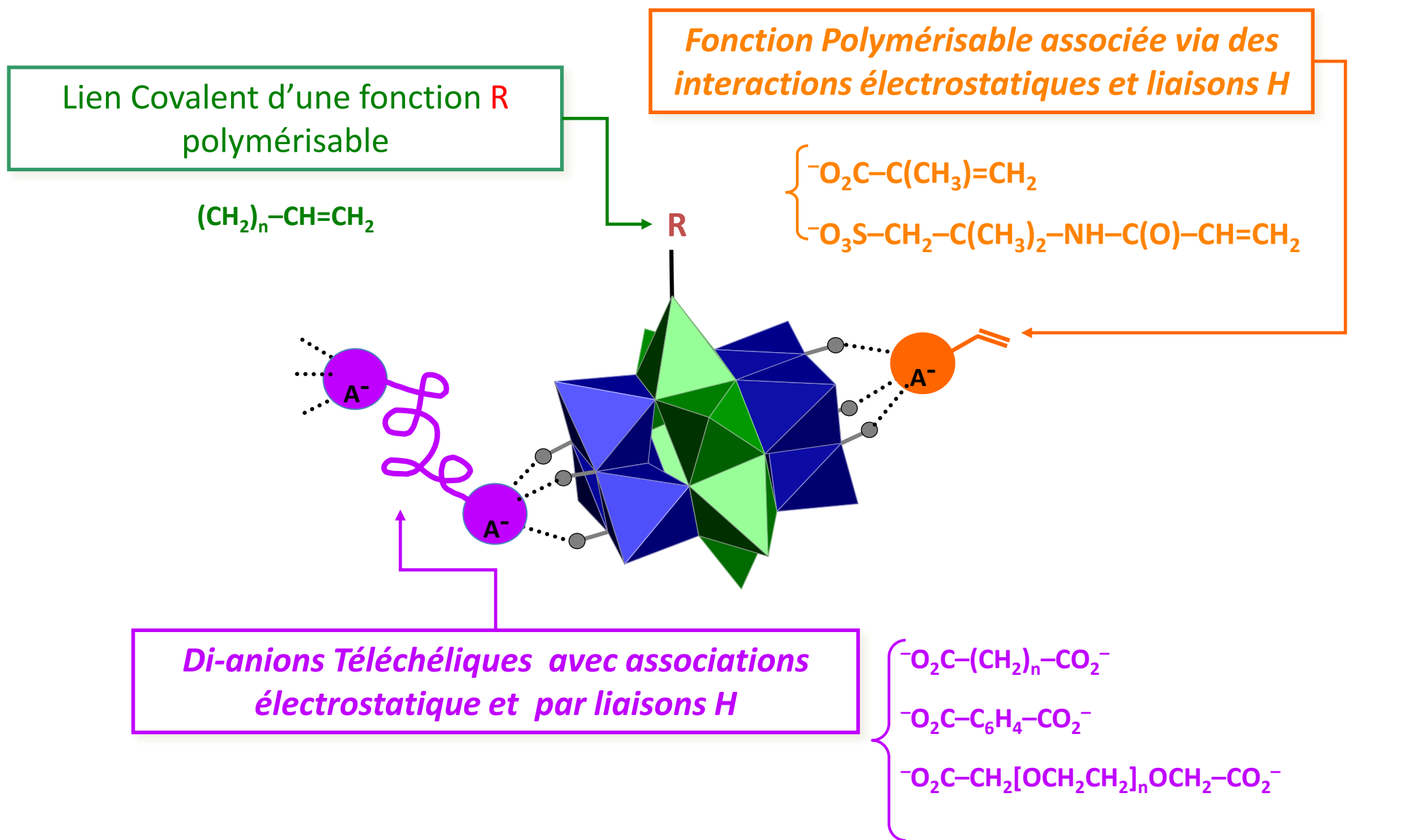
Vers des copolymères hybrides auto-réparants

Assemblages hybrides autour de la brique $\{(\text{R}\text{Sn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6\}^{2+}$

Domaines de réticulation
(Charge) et sacrificiels



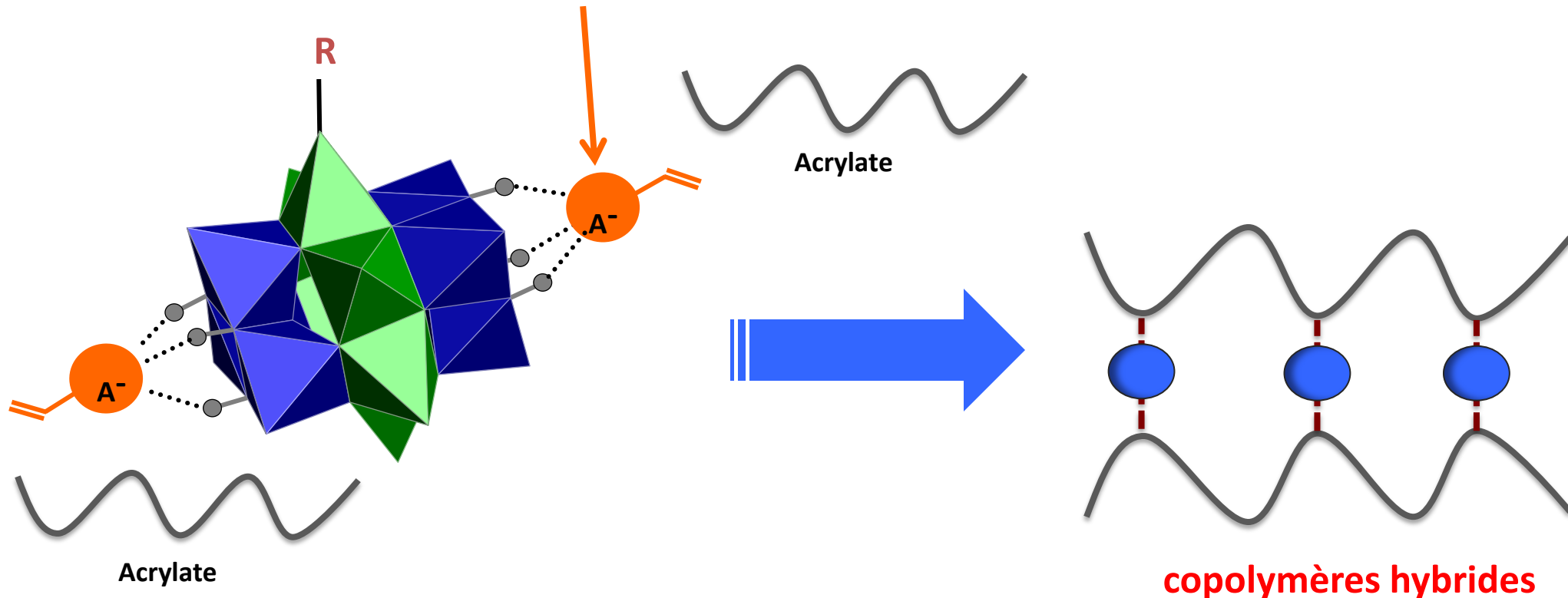
Assemblages hybrides autour de la brique $\{(RSn)_{12}O_{14}(OH)_6\}^{2+}$



Vers des copolymères hybrides auto-réparants

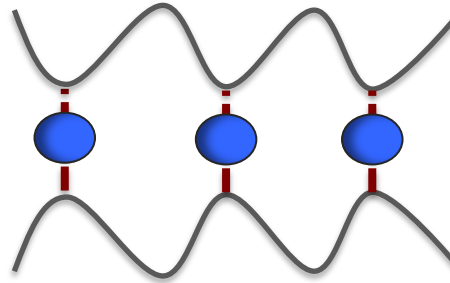
Assemblages hybrides autour de la brique $\{(R\text{Sn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6\}^{2+}$

Fonction Polymérisable associée via des interactions électrostatiques et liaisons H

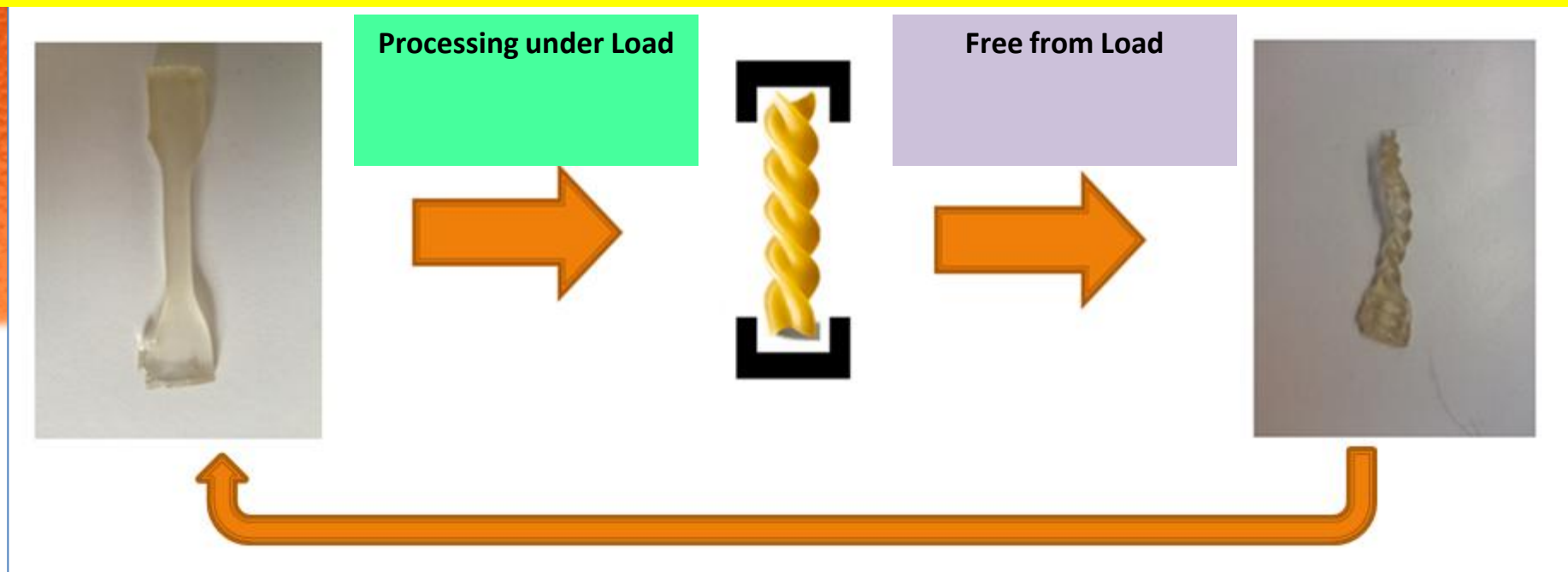


Vers des copolymères hybrides auto-réparants

La nanocharge fonctionnelle 2% :
Agent de réticulation



Des hydrides à mémoire de forme Propriétés de Thermoformage



La Nature: source d'inspiration en science des matériaux

*Les processus de biominéralisation couplent auto-assemblage, minéralisation, hybridation et utilisent des stratégies chimiques douces

* Les matériaux naturels guérissent ou s'auto-réparent

***Les matériaux naturels: La survie implique une "certaine forme d'intelligence"**

Crabe



Coraux



Feuille de lotus



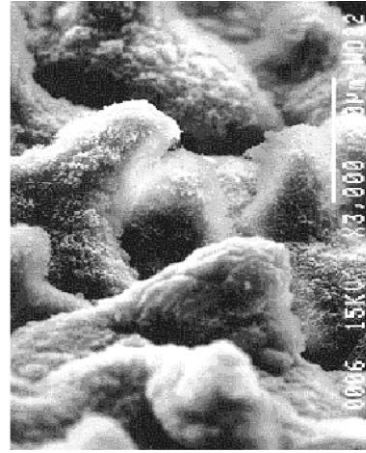
Plantes carnivores



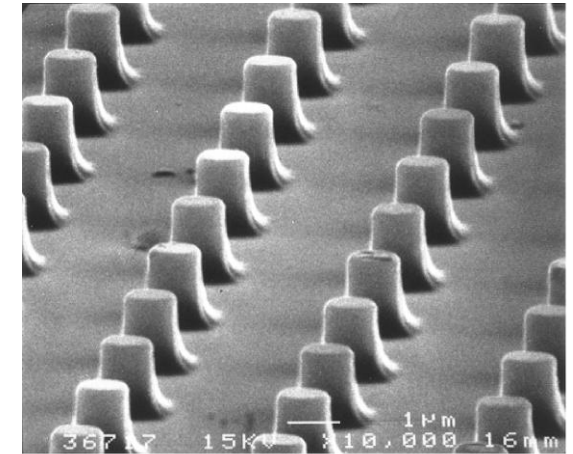
Copier un concept avec une finalité proche: **Biomimétisme**



Feuille de lotus



10 µm

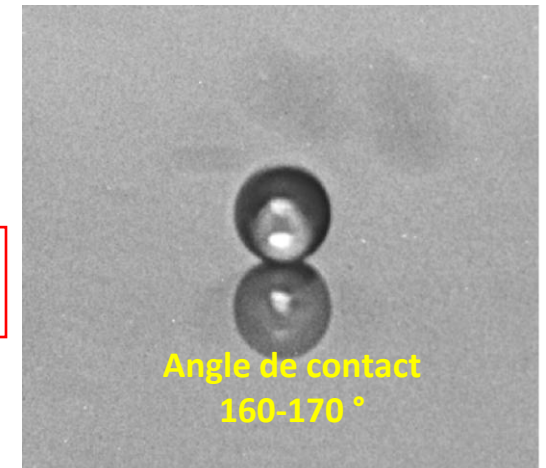
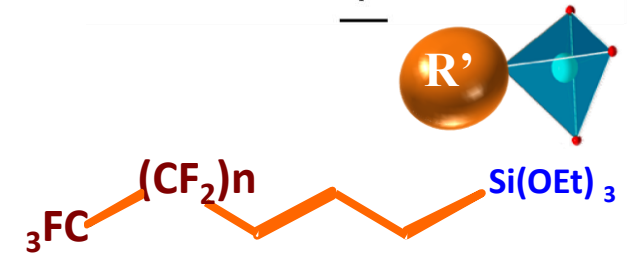


1 µm

**Un tapis de Fakir
microstructuré**



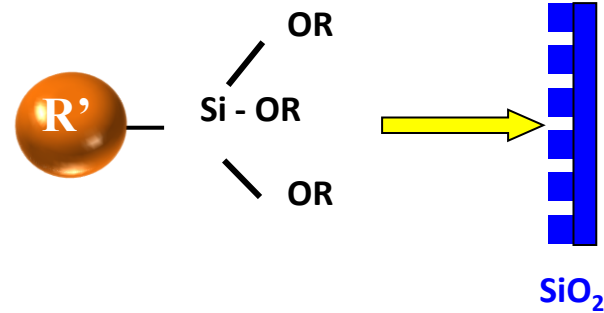
Angle de contact
du Téflon = 107°



Angle de contact
160-170 °

SURFACES SUPERHYDROPHOBES
Parebrises non-mouillants

La nature du groupe organique R module la fonctionnalité de la couche hybride



Revêtements hydrophobes



Pare-brise « anti-pluie »

Revêtements hydrophiles



Revêtement « anti-buée »

Sarracénies pourpres: des beautés très gourmandes



La sarracénie pourpre (Nepenthes Pitcher plant) est une plante carnivore

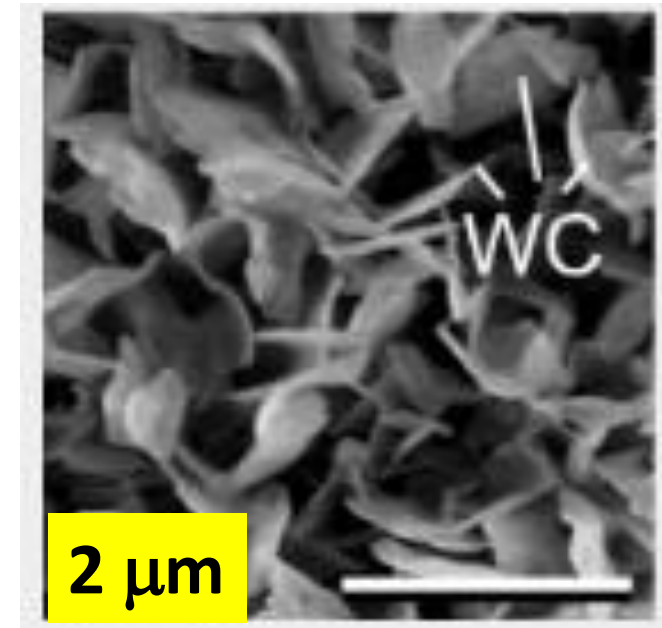
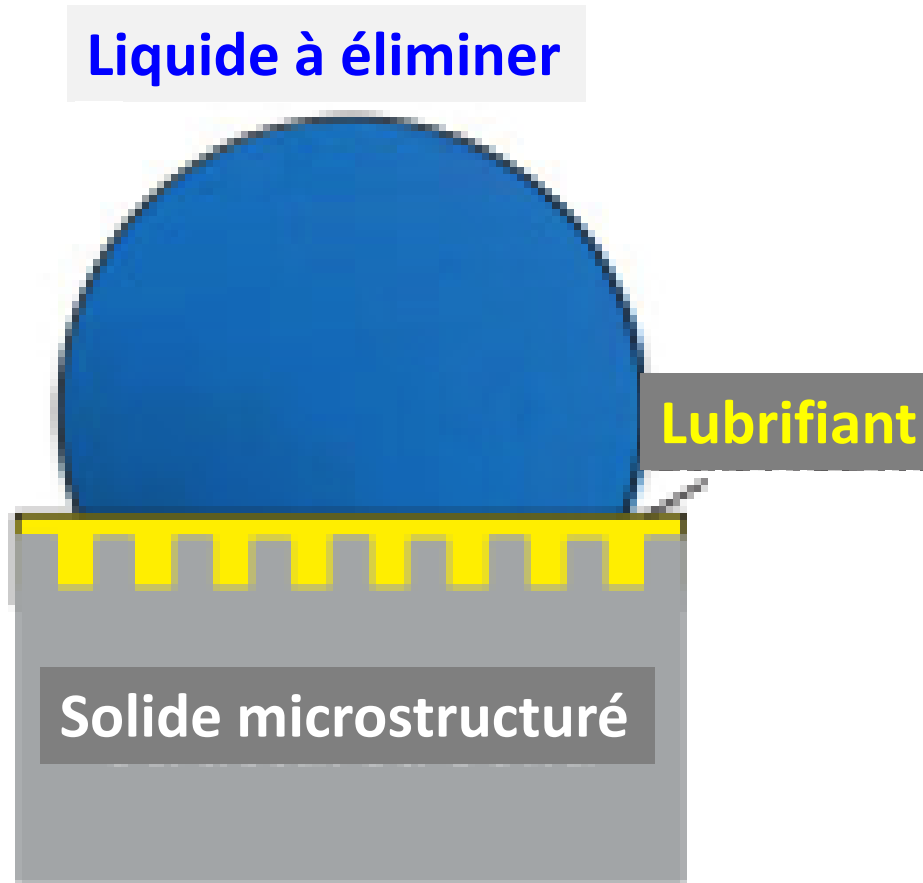
La sarracénie pourpre est une plante carnivore

Des surfaces intelligemment conçues



Le piège = une surface très glissante commandée par l'humidité

Microstructures des sarracénies pourpres (Nepenthes Pitcher plant)



Elena V. Gorb, Stanislav N. Gorb, Beilstein, J. Nanotechnol. 2011, 2, 302–310.

Moran JA, Hawkins BJ, Gowen BE, Robbins SL, J Exp Bot. 2010, 61(5):1365-1374.

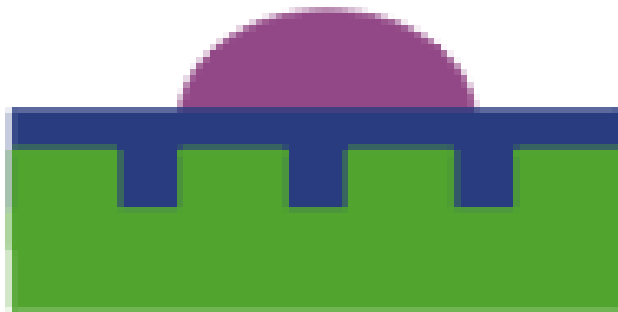
Des Surfaces multifonctionnelles bio-inspirées

SLIPS : Self-healing, Slippery, Liquid Infused Porous Surfaces

- Surfaces très glissantes
- Omniphobes (contre l'eau et les graisses...)
- Auto-réparentes
- Stables sous pression (676 atm)

liquides A polluants

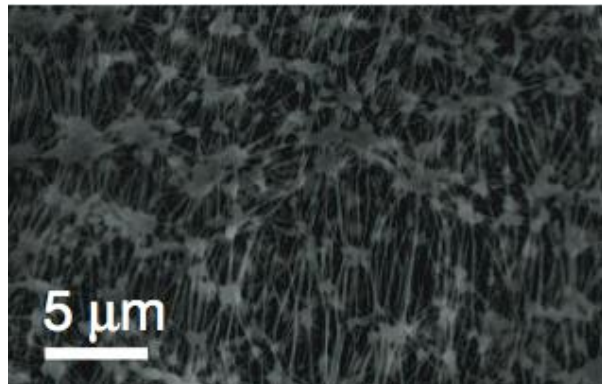
Affinités très différentes
Non miscibles



liquide B lubrifiant
Perfluorotri-n-pentylamine

Support poreux
(têflon)

même affinité



Ajuster les énergies
de surface dans un
système 4 phases

Réseau aléatoire de nanofibres (têflon)

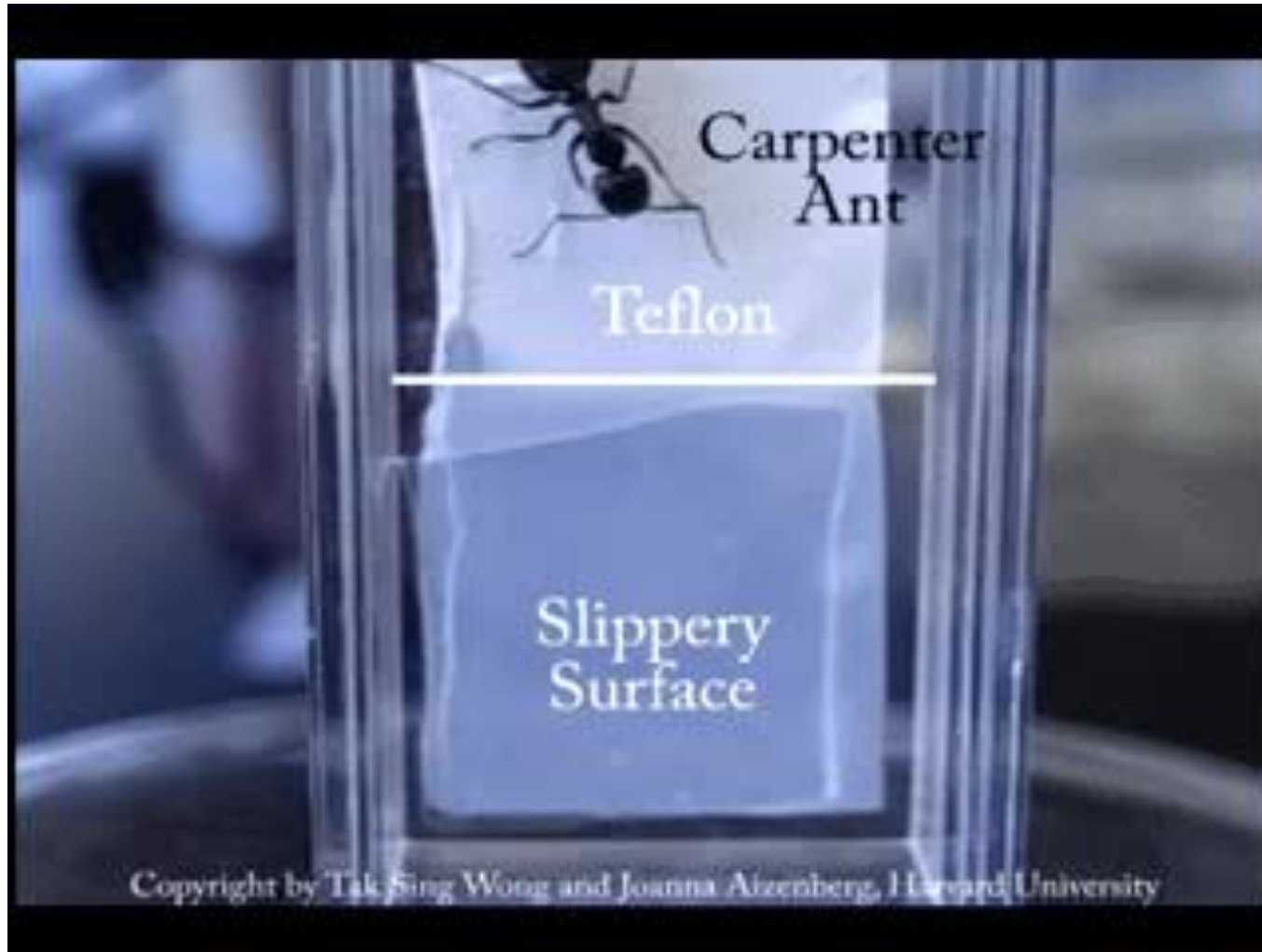
SLIPS: Surfaces multifonctionnelles bioinspirées

- Surfaces très glissantes
- Mais réceptacle "non carnivore"



Des Surfaces multifonctionnelles bioinspirées

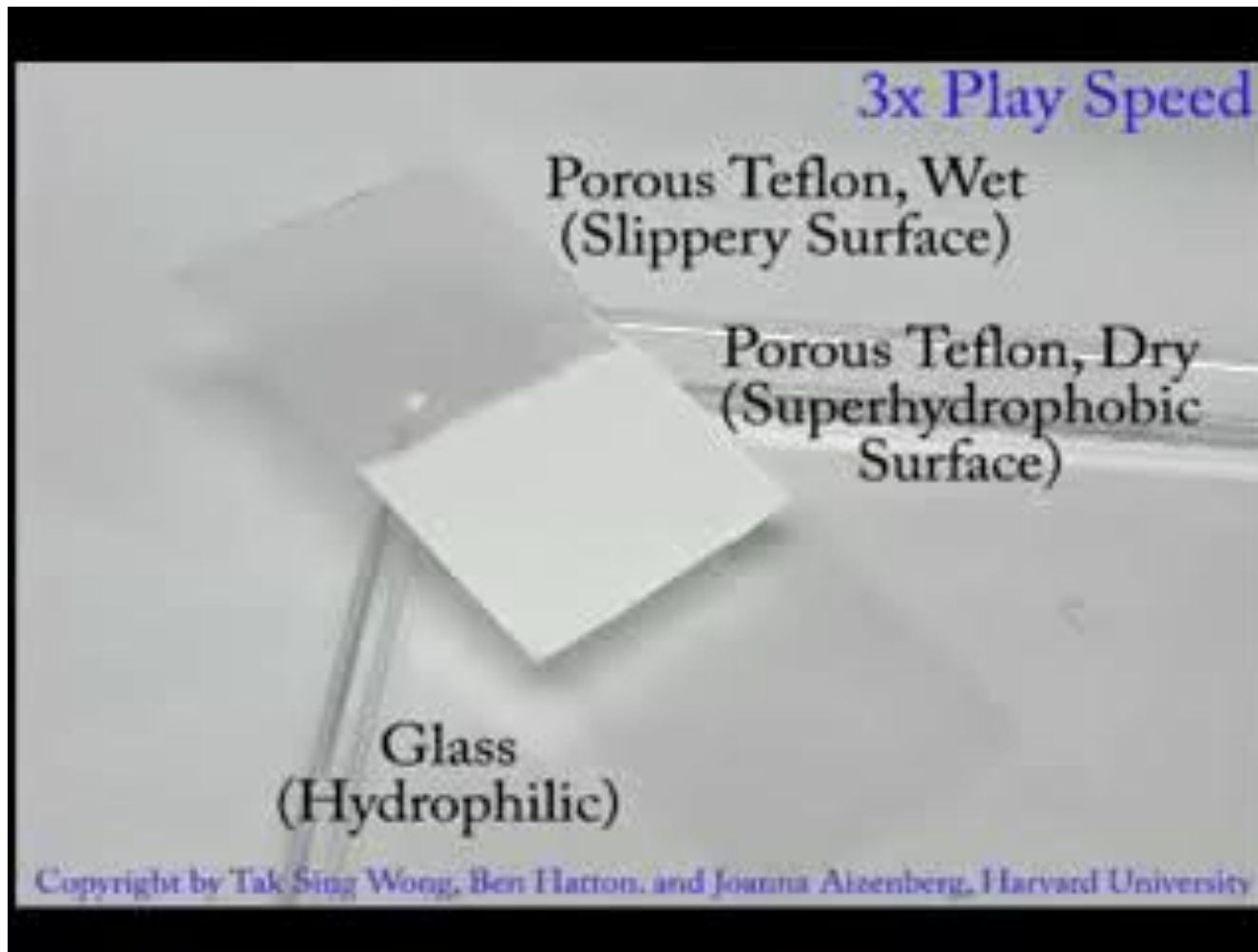
➔ Surfaces très glissantes



SLIPS: Des Surfaces multifonctionnelles bioinspirées

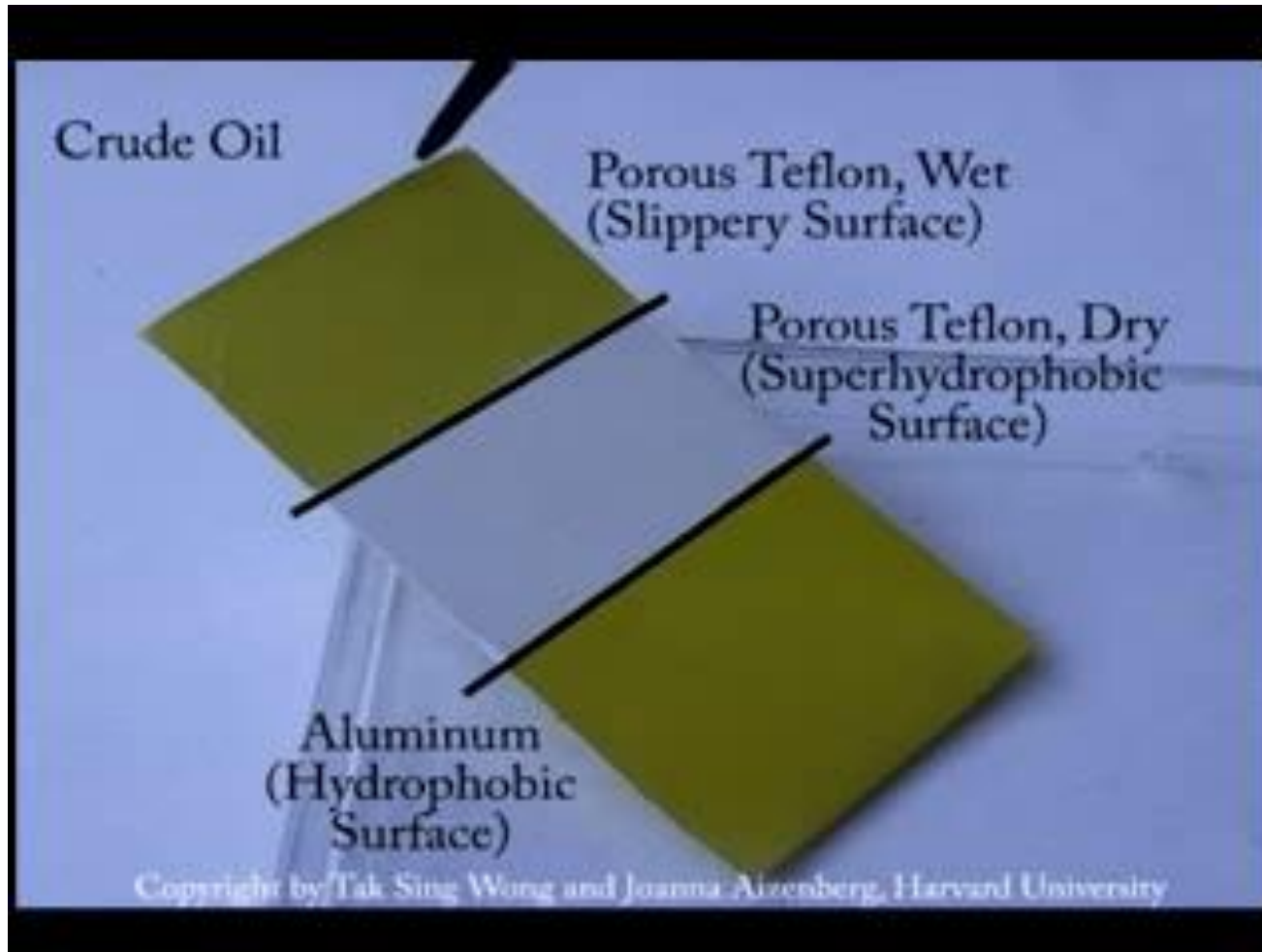
- Surfaces très glissantes
- Omniphobes (contre l'eau et les graisses)
- Auto-réparentes
- Stables sous pression

SANG



SLIPS: Des Surfaces multifonctionnelles bioinspirées

- ➔ Surfaces très glissantes
- ➔ Omniphobes (contre l'eau et les graisses)
- ➔ Autoréparentes
- ➔ Stables sous pression

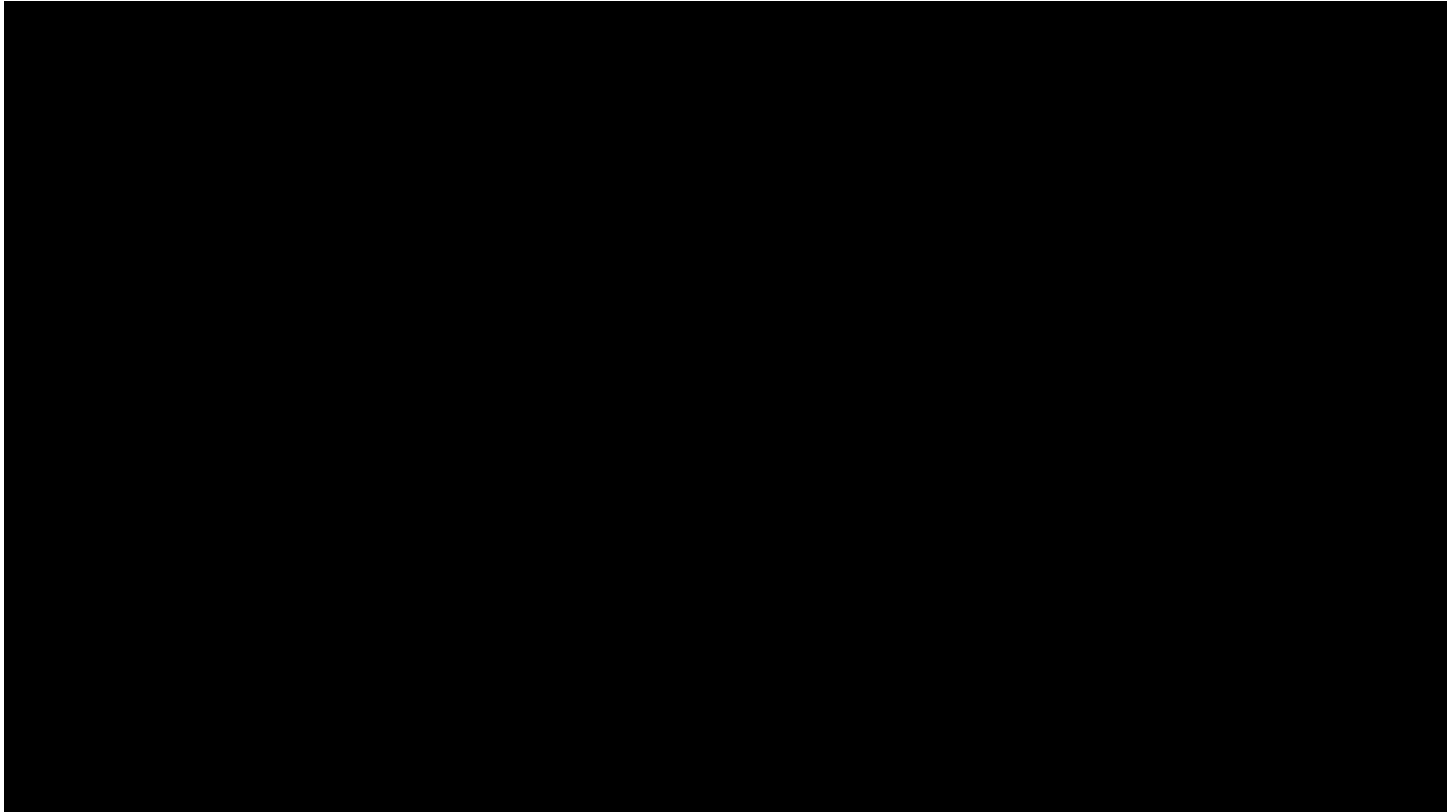


**PETROLE
BRUT**

SLIPS: Des Surfaces multifonctionnelles bioinspirées

PEINTURE

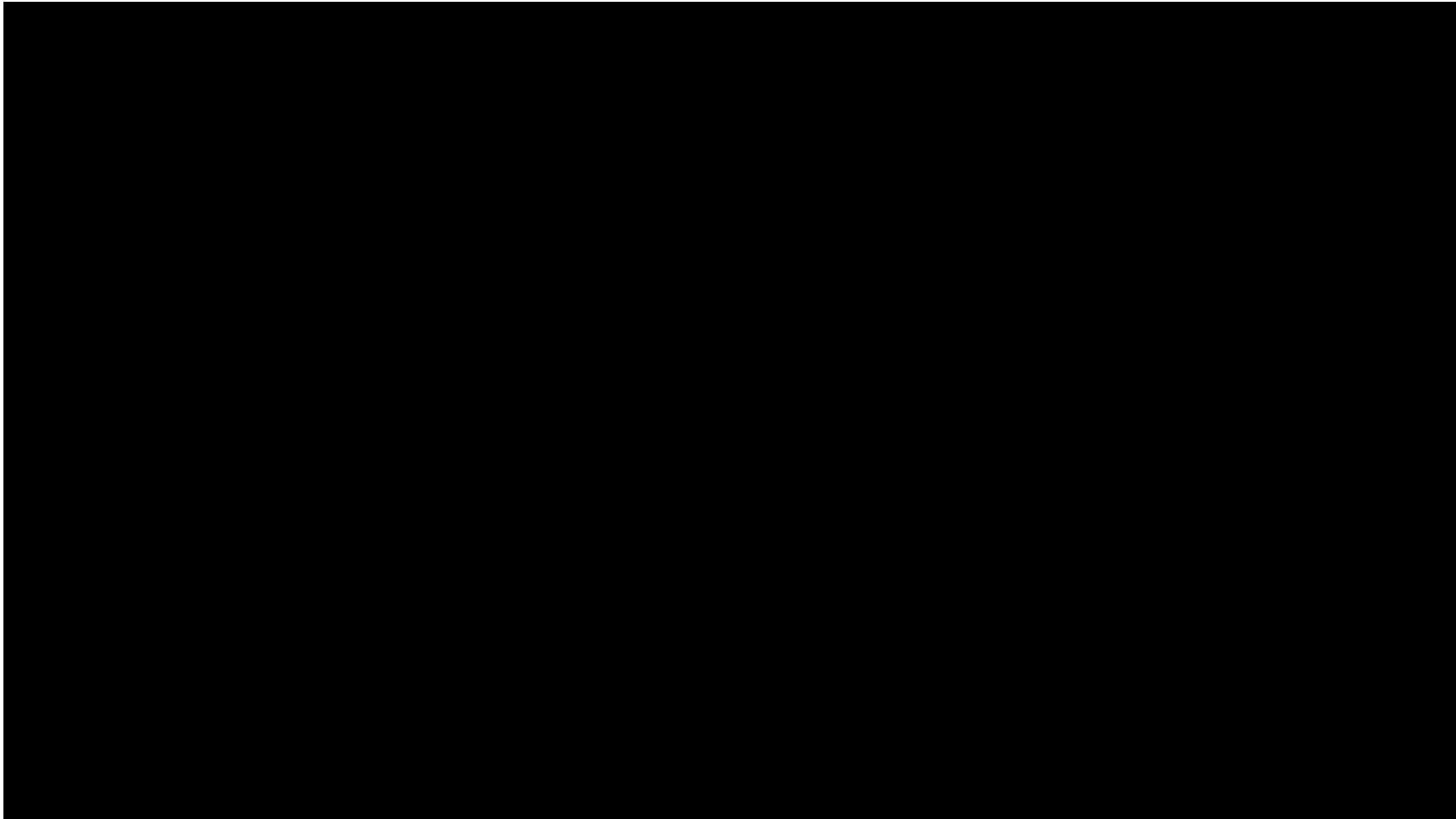
→ Surfaces très glissantes, anti graffitis



SLIPS: Des Surfaces multifonctionnelles bioinspirées

patches

→ Surfaces anti graffitis, etc...



SLIPS: Des Surfaces multifonctionnelles bioinspirées

ANTI-SALISSURES

- Surfaces très glissantes
- Omniphobes (contre l'eau et les graisses)
- Autoréparentes
- Stables sous pression



SLIPS: Des Surfaces multifonctionnelles bioinspirées

- Surfaces très glissantes
- Omniphobes (contre l'eau et les graisses)

GLACE



Des Surfaces multifonctionnelles bioinspirées

→ Surfaces glissantes hydrophobes et auto-réparantes

**PETROLE
BRUT**

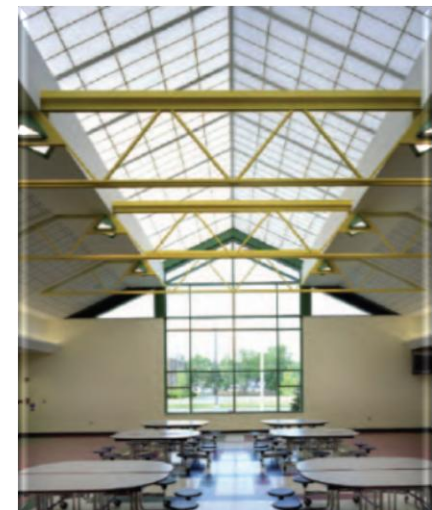


Applications : matériaux hybrides, nanocomposites organo-minéraux



Panneaux isolants

Tissus isolants

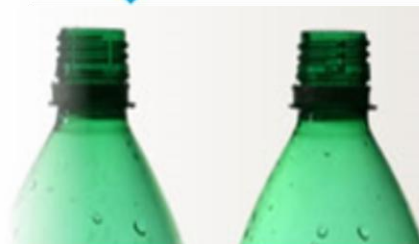
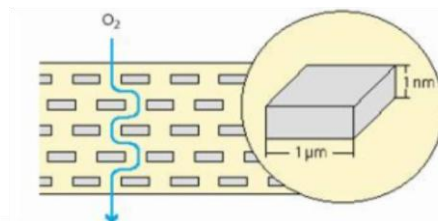


Eclairage naturel isolant

**CONSTRUCTION
TEXTILES
EMBALLAGE**

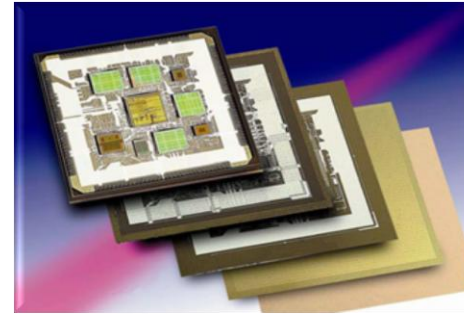
**Applications
des Matériaux
Hybrides**

*Emballages
imperméables*

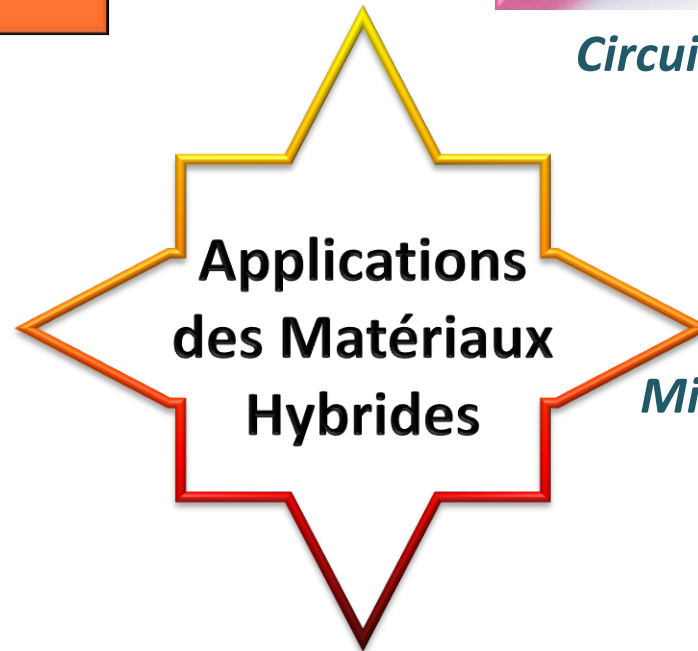
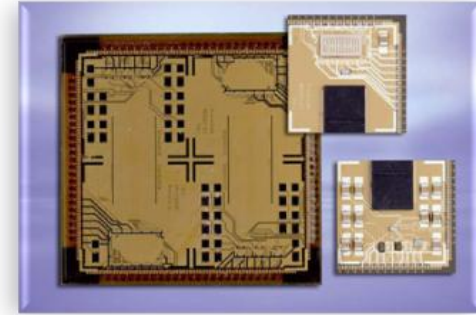


Applications : matériaux hybrides, nanocomposites organo-minéraux

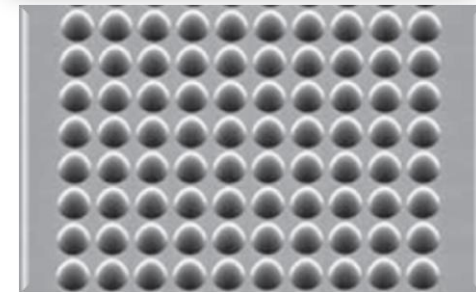
MICRO-ELECTRONIQUE
MICRO-OPTIQUE
PHOTONIQUE



Circuits imprimés

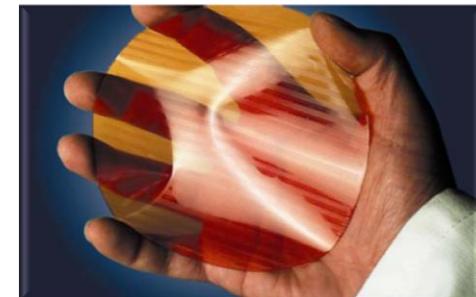
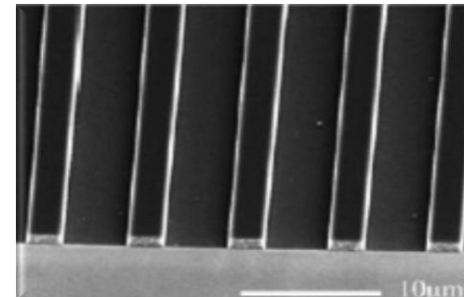
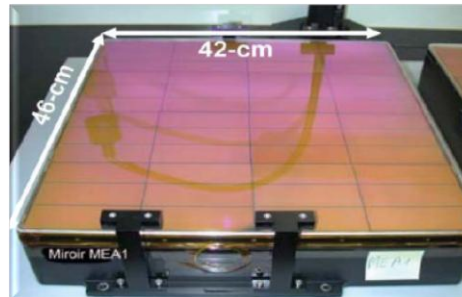


Micro-lentilles



Guides d'onde

Miroir (cavité laser)



Applications : matériaux hybrides, nanocomposites organo-minéraux

Anti-corrosion



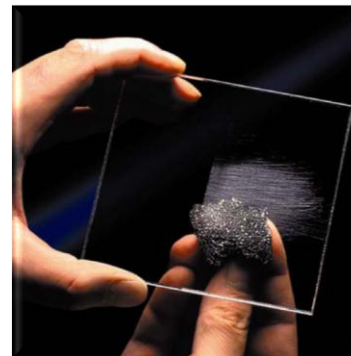
Anti-salissure

REVETEMENTS FONCTIONNELS

*Anti-corrosion, anti-salissure,
anti-rayure, auto-nettoyants,
décorations, anti-reflet ...*

Applications des Matériaux Hybrides

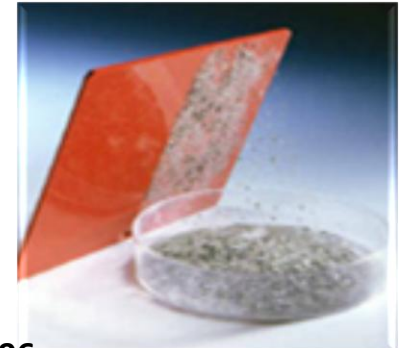
Anti-rayure



Décoratifs

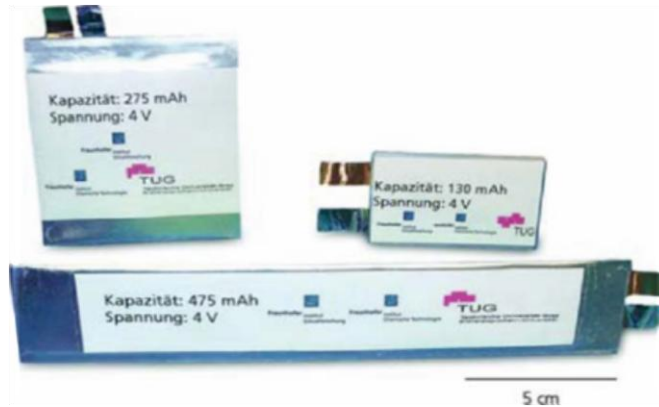


Antistatique

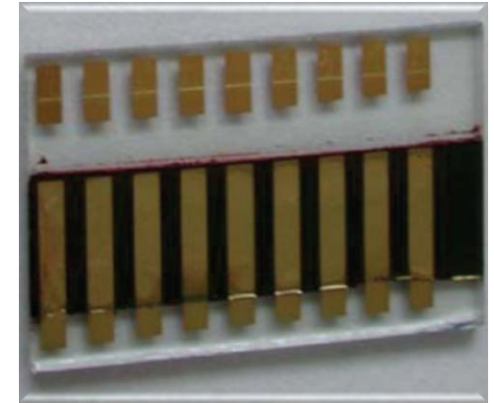


Applications : matériaux hybrides, nanocomposites organo-minéraux

Piles flexibles



Cellules photovoltaïques



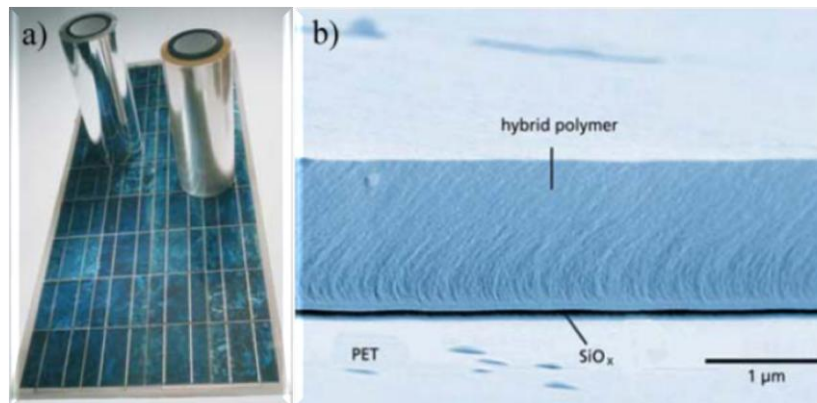
Applications des Matériaux Hybrides

ENERGIE

*Cellules
Photovoltaïques,
Piles à combustibles,
Batteries ...*



*Membranes hybrides
pour piles à combustible*



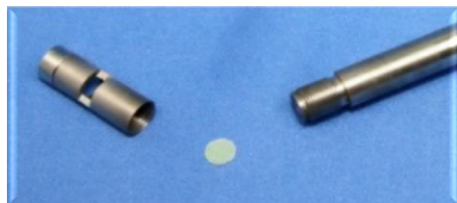
*Cellules photovoltaïques
protégées par une barrière
hybride*

Applications : matériaux hybrides, nanocomposites organo-minéraux

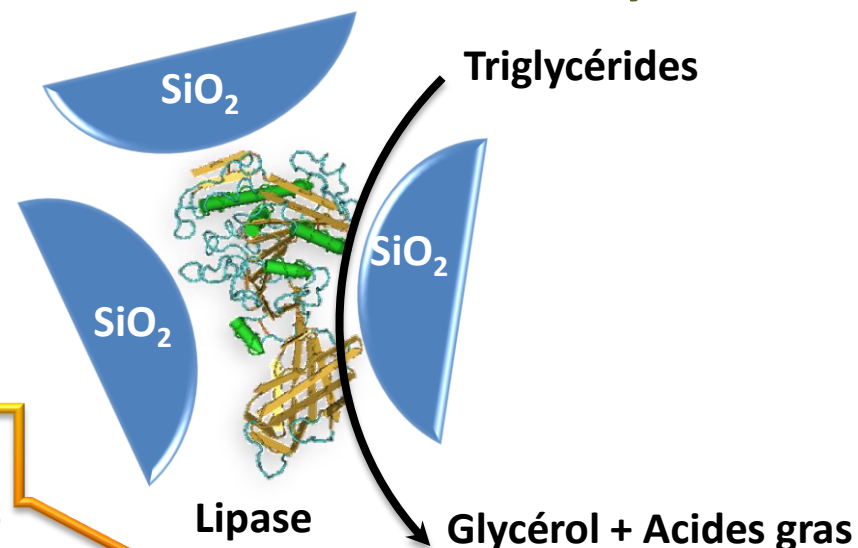
Capteur portatif d'O₂



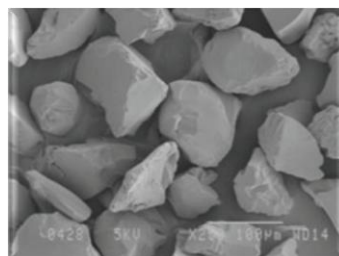
Capteur portatif de pH



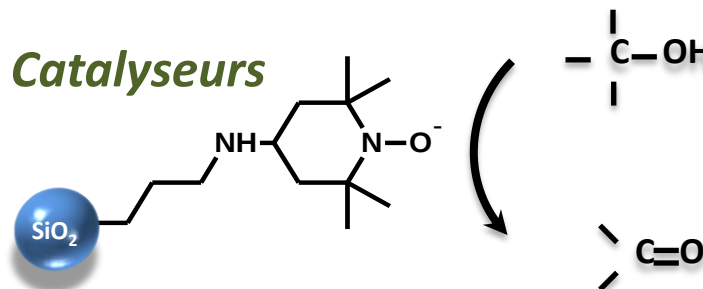
Bio-Catalyseurs



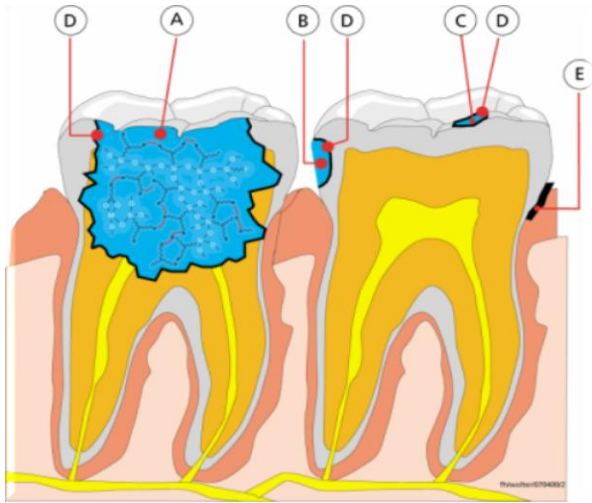
ENVIRONNEMENT
*Catalyse, capteurs,
membranes, adsorbeurs ...*



Catalyseurs



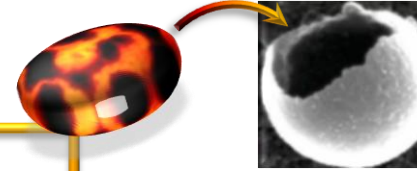
Applications : matériaux hybrides, nanocomposites organo-minéraux



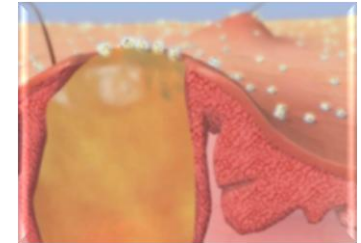
Résines dentaires hybrides



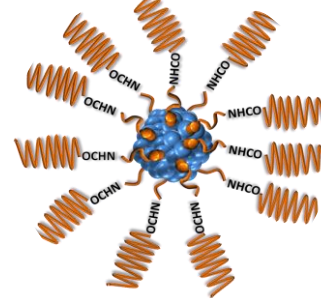
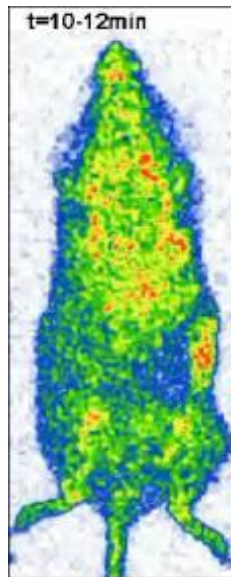
Micro-perles hybrides



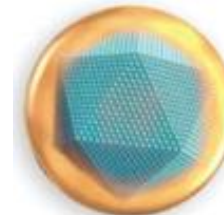
Traitement de l'acné



Protection solaire



Multifunctional carriers



NanoXray™



NanoTherm®



Prothèses auditives

MEDICAL, COSMETIQUE

Implants, imagerie, prothèses, vecteurs thérapeutiques, ciments dentaires

Le Collège de France en 3 minutes



Collège de France, Paris



JE VOUS REMERCIE POUR VOTRE ATTENTION

Vers une chimie des formes



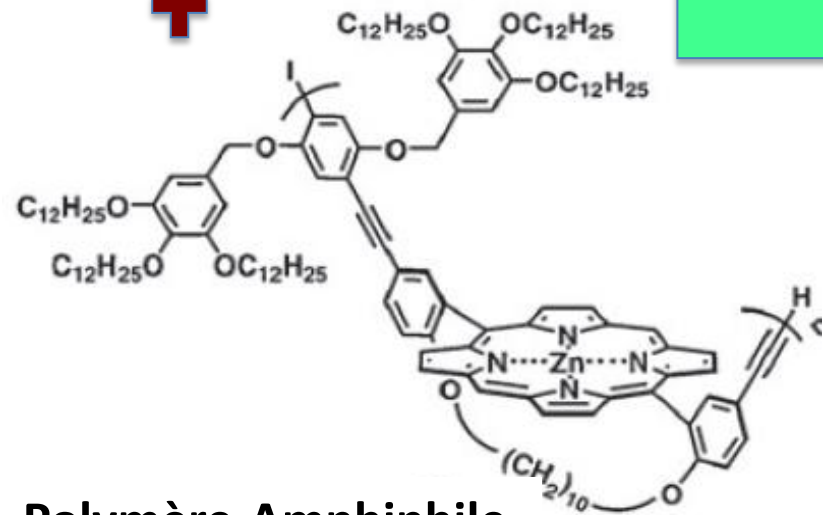
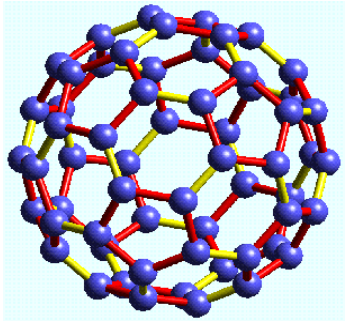
Rose des sables

Gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

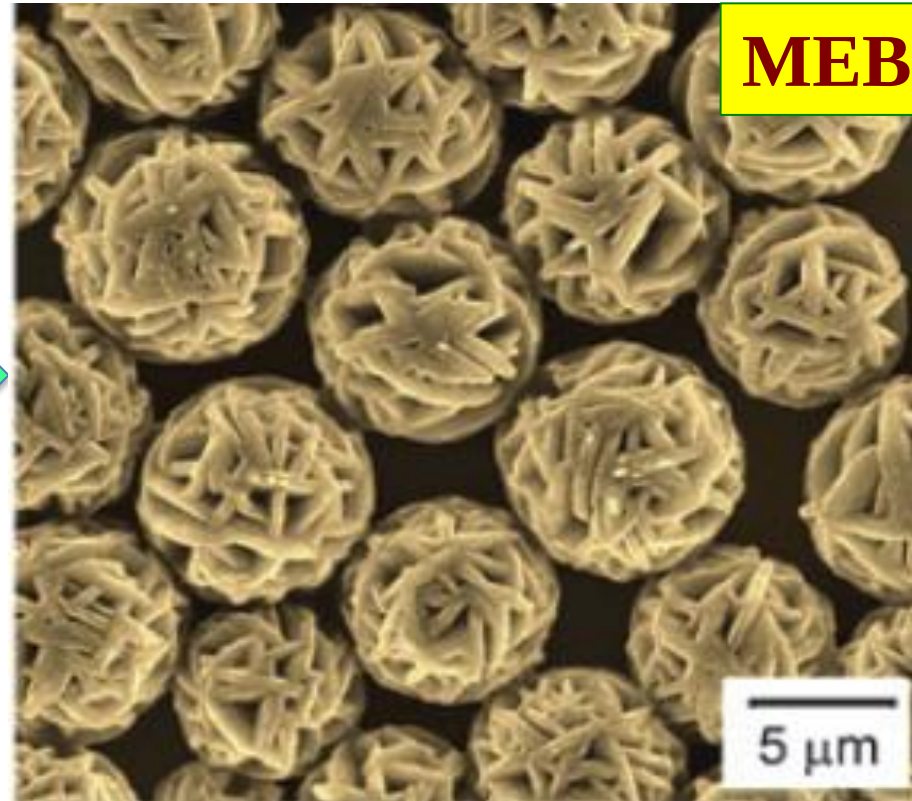
Auto-assemblages supra-moléculaires à base de fullerènes: Vers une chimie des formes: **assistée par gabarit physico-chimique**

C_{60}

Méthode: **Evaporation lente d'une solution hybride de C_{60}**



Toluène



Plaquettes agrégées en rose des sables

Auto-Assemblages Hybrides

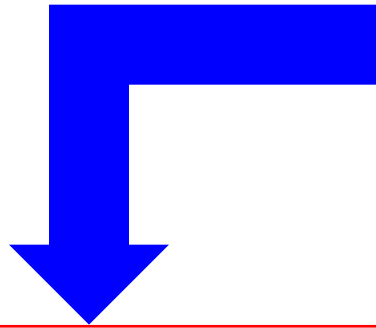
**Polymère-Amphiphile
fonctionnalisé avec
porphyrine**

S.S.Babu, H. Möhwald, T.Nakanishi, Chem. Soc. Rev, 2010,39,4021.

L.K. Shrestha, Q.Ji, T.Mori, K.Miyazawa, Y. Yamauchi, P. Hill, K. Ariga, Chem. Asian. Journal, 8,1662, 2013

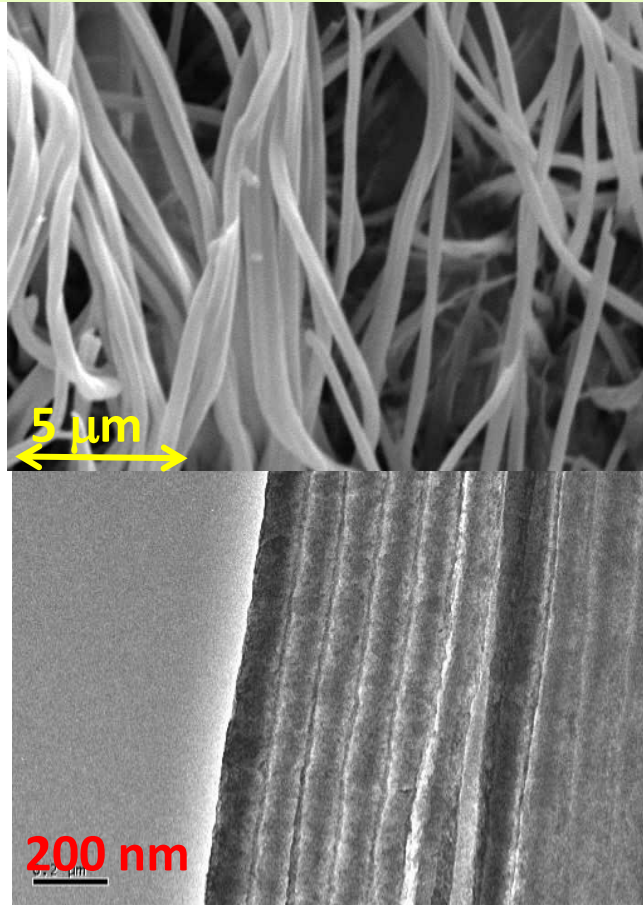
APPROCHES INTEGRATIVES: de 10 Å à 10 µm puis 10 cm...

COUPLAGES CHIMIE-MATIERE MOLLE-PROCEDES



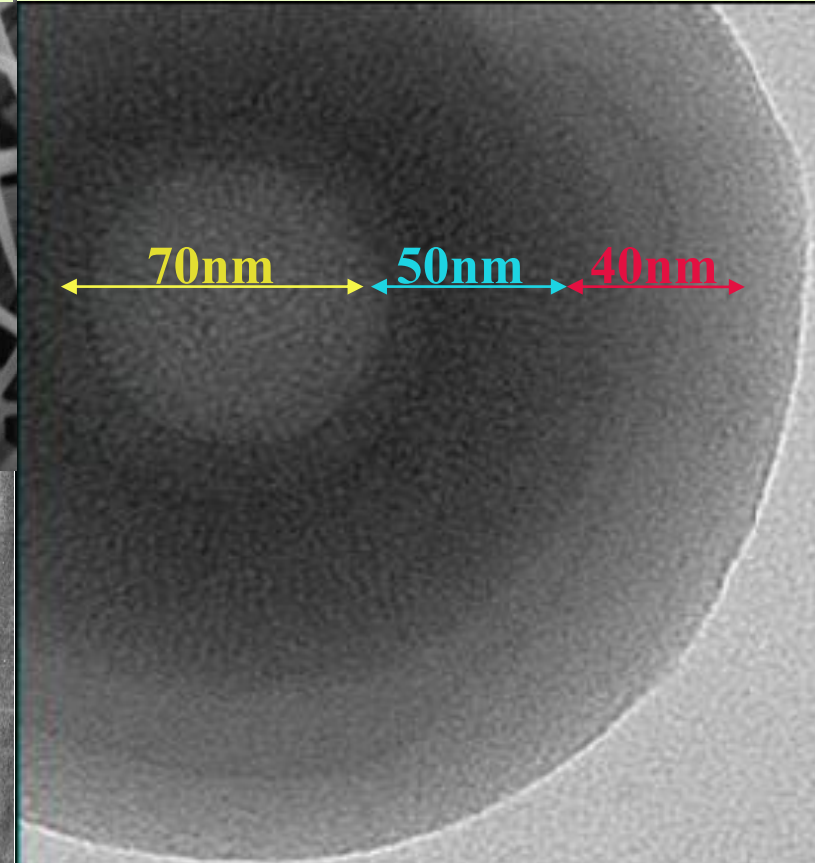
Bigger templates:
Latex or Silica spheres
Organogels, PDMS
Stamps
Virus, Bacteria...

Organogelators templated
Hybrid porous organo-Silicas



M. Llusar et al Chem. Mater. 2008

Hollow core-Mesoporous Silica-
PMMA shell



M.Save, B. Charleux et al. , Macrom. Rap. Com.
2007 and 2008, Macromolecules 2009

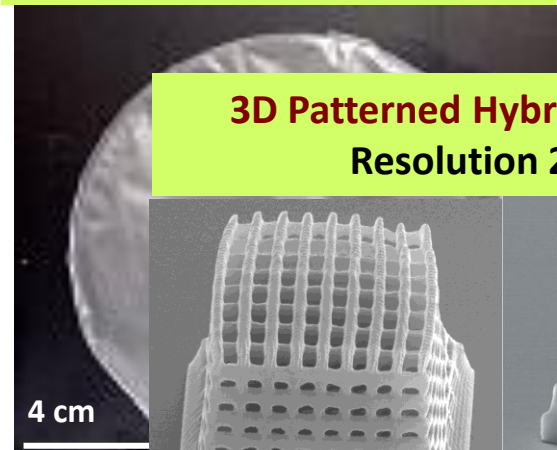
Multiple templates, Foams (microemulsions), Ink-Jet printing , aerosol processing

APPROCHES INTEGRATIVES: de 10 Å à 10 µm puis 10 cm...

COUPLAGES CHIMIE-MATIERE MOLLE-PROCEDES

Les Lithographies(3D TPA, Dip-pen...), Electrospinning, Impression jet d'encre, Impression 3D, Aérosol, SPS, RIE, etc...

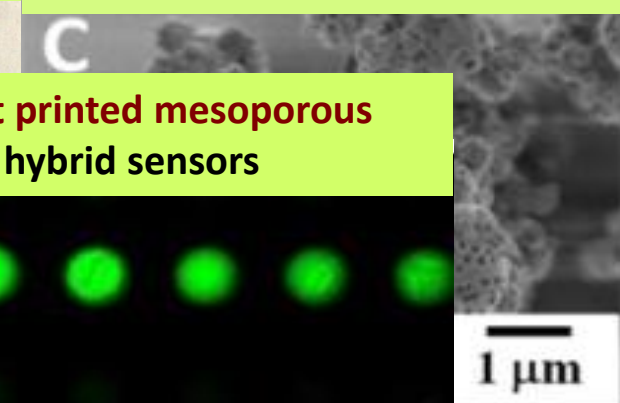
Electrospinned H⁺conductive hybrid-membranes



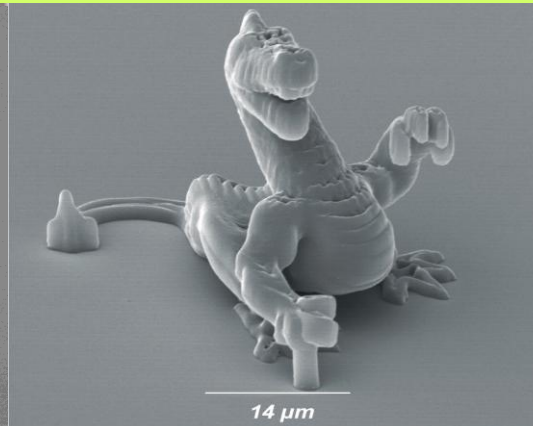
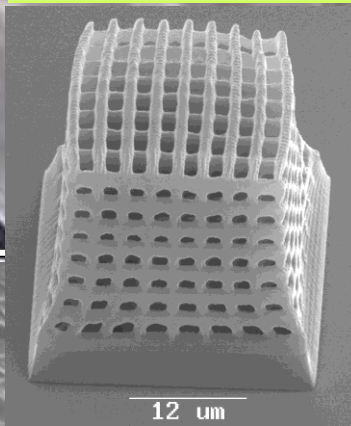
NanoMagnéli's Processed by SPS and Electrospinning



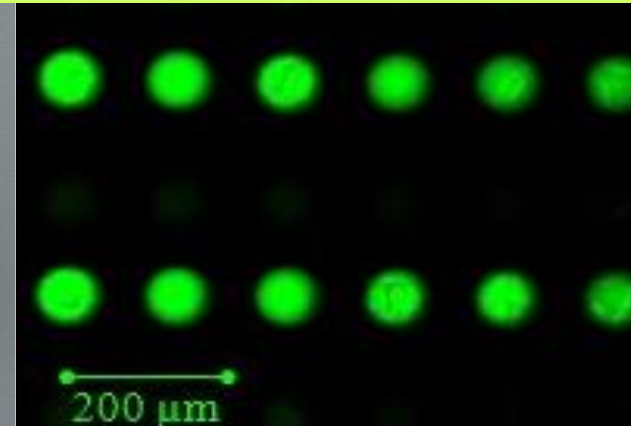
Aerosol process Hierarchical MOFs : micro/meso/macro



3D Patterned Hybrids via TPA Lithography
Resolution 200 nm -> 50 nm

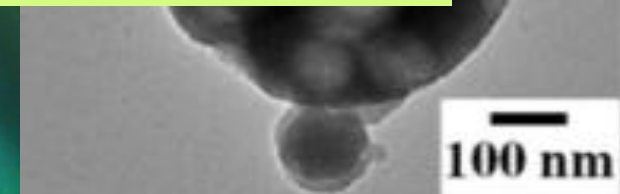


Ink-jet printed mesoporous hybrid sensors



R. Houbert et al. Applied Surface Science 2005

M. Lejeune et al. Chem. Mater. 2010 & 2012



C. Laberty et al. Adv.Func. Mat. 2013

D.Portehault et al., ACSnano 2011, Adv.Mat. 2014

A. Garcia-Marquez et al. Chem. Com. 2013

**Un matériau n'est pas uniquement
un composé chimique**

**Un matériau résulte du couplage entre un composé
chimique
et un procédé d'élaboration**

**Les propriétés d'usage d'un matériau
dépendent fortement de
la qualité du couplage Chimie-Procédé**

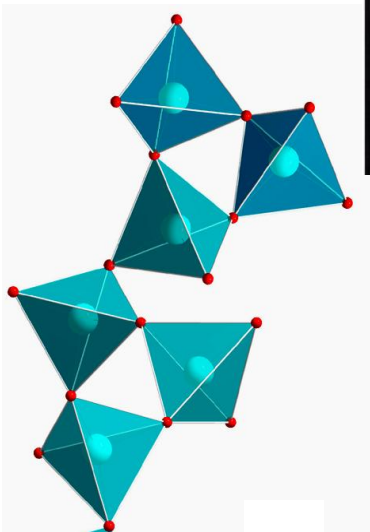


Dunes de Sable

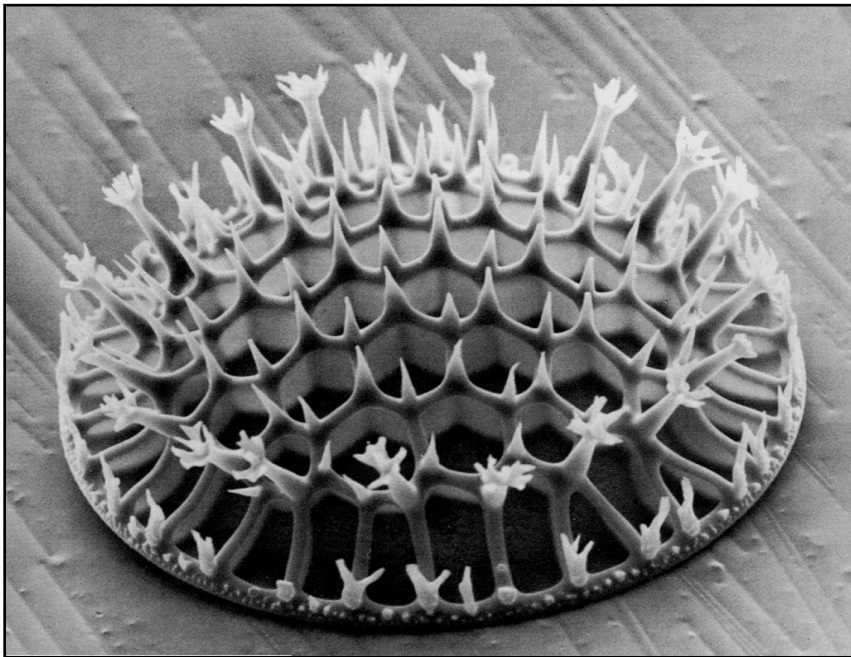
Silice
(SiO₂)



Cristaux de Quartz



Vitrages de bâtiments



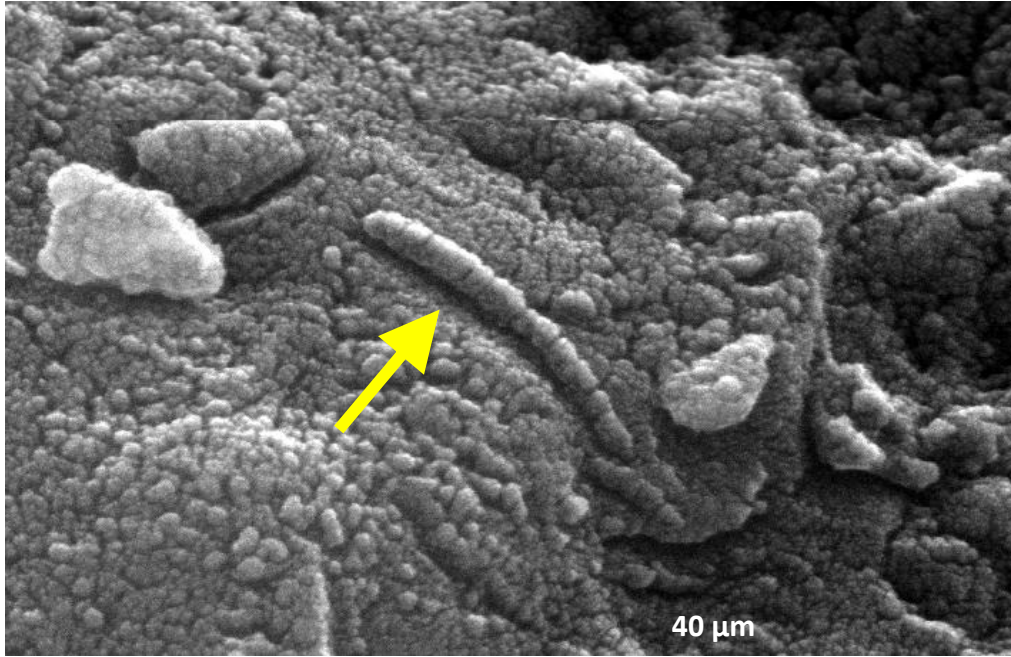
Diatomées



Complexe Argent(I) fulleride Crossance à l'interface at
liquide-liquide



La chimie des formes : Des formes suscitent le doute



Agrégat de carbonate trouvé sur
un météorite Martien

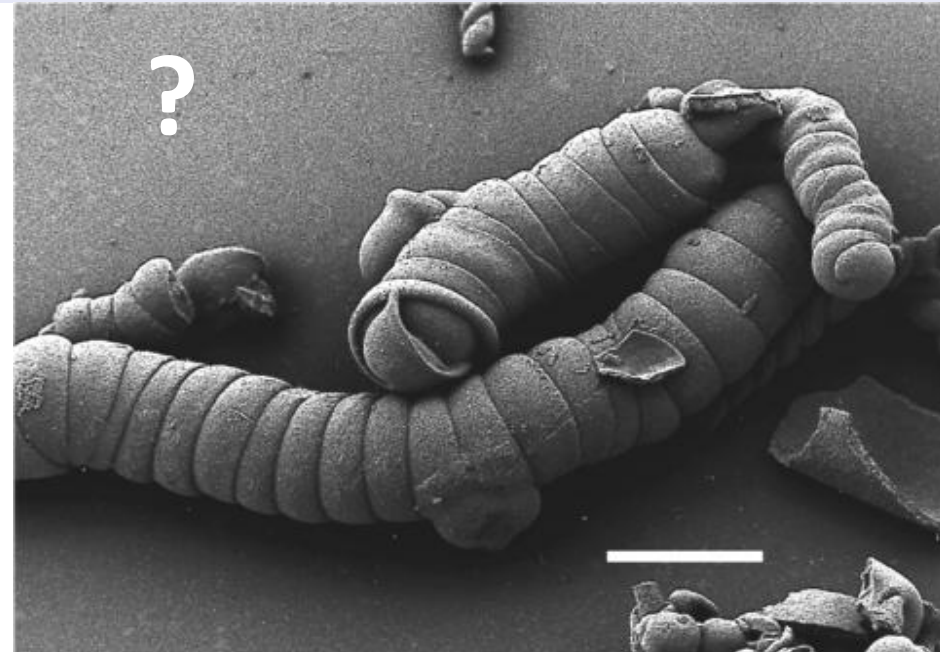
Des formes hélicoïdales

Des vers ?

Des traces de vie sur Mars?



Megascolides australis

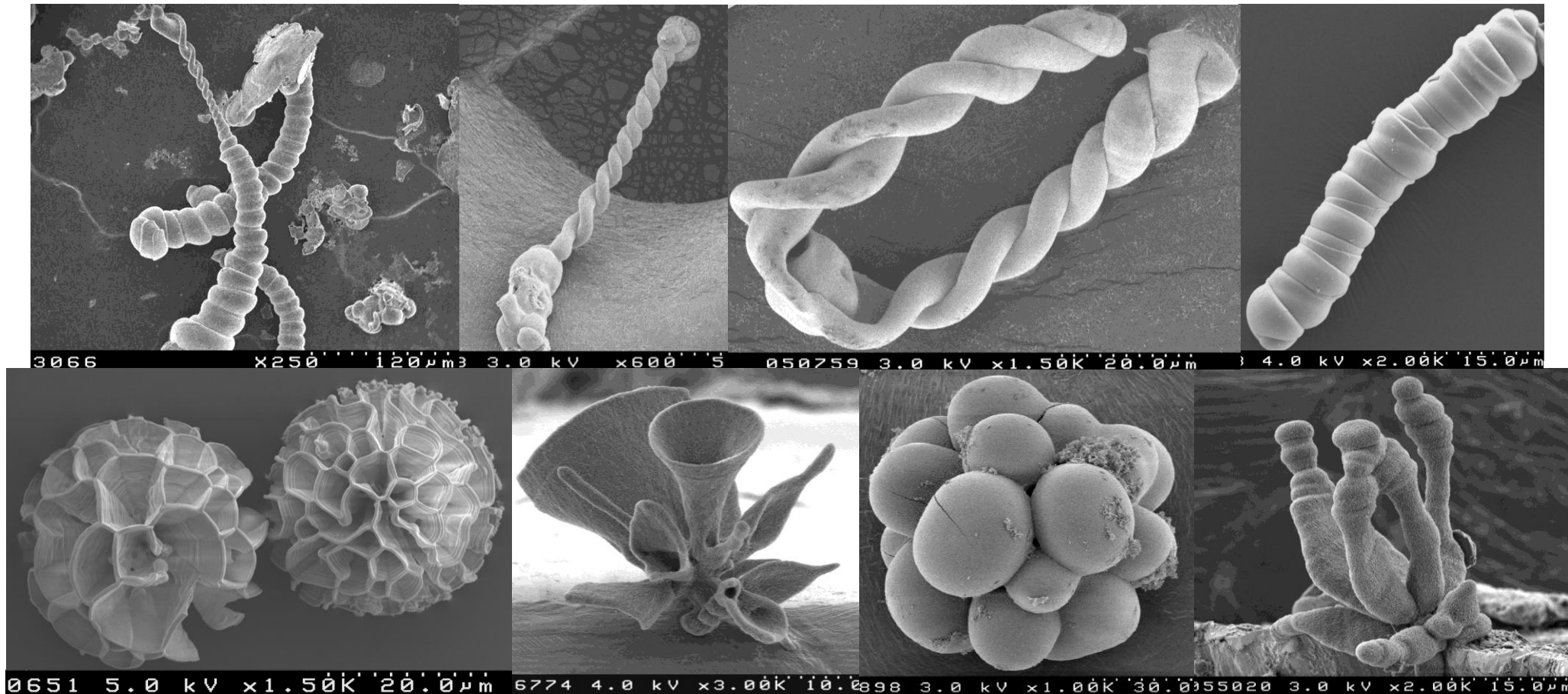


Une chimie “très simple” mais des formes complexes

Temps de formation à 20°C : une dizaine d’heures

Des formes complexes sans la présence de matière organique !!

Composites BaCO_3 -Silice

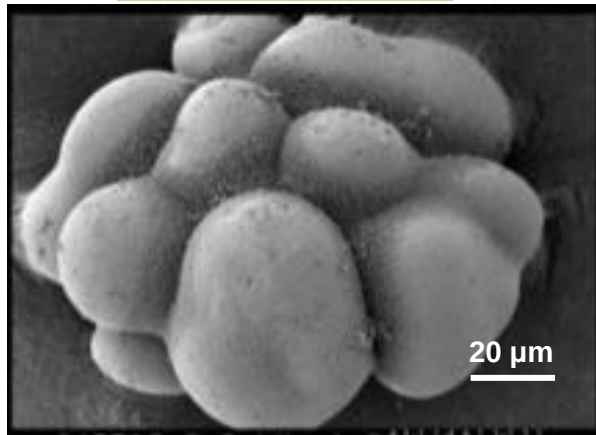


Photos Matthias Kellermeier

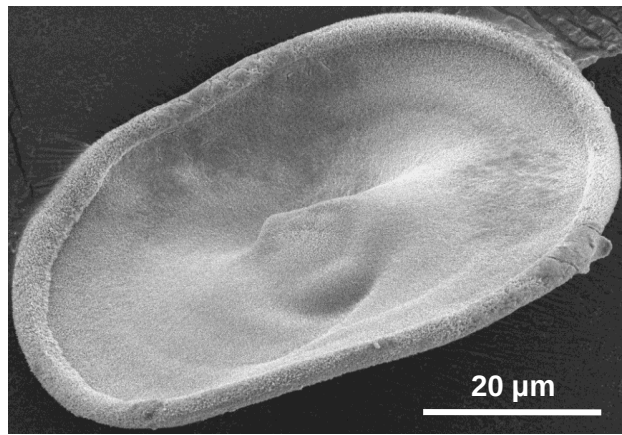
une chimie très simple mais des formes complexes

Temps de formation 20°C : une dizaine d'heures

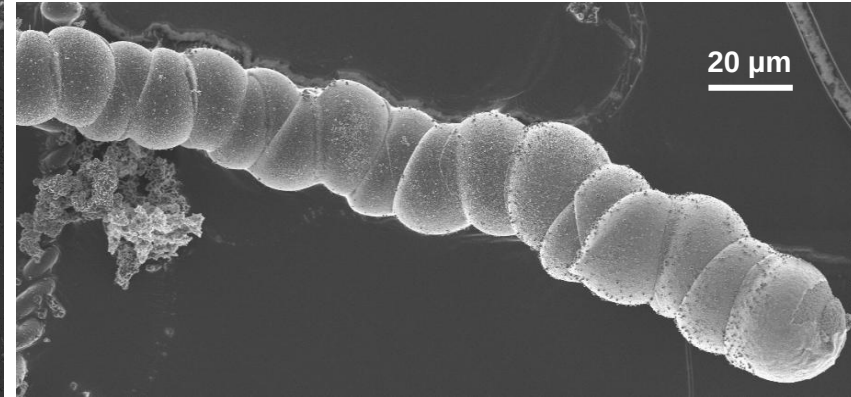
Globules



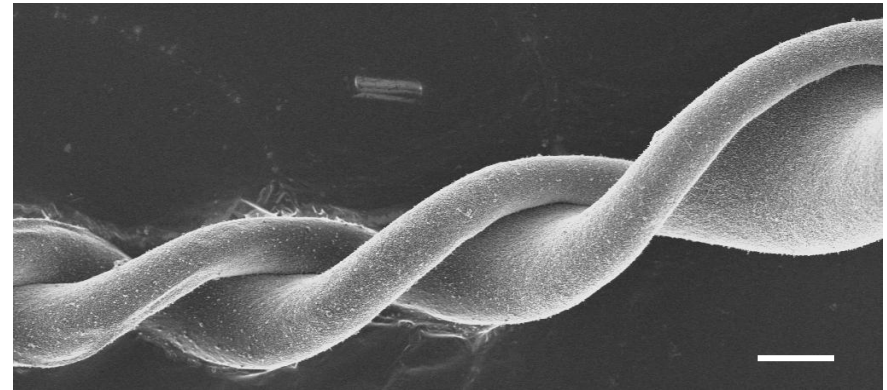
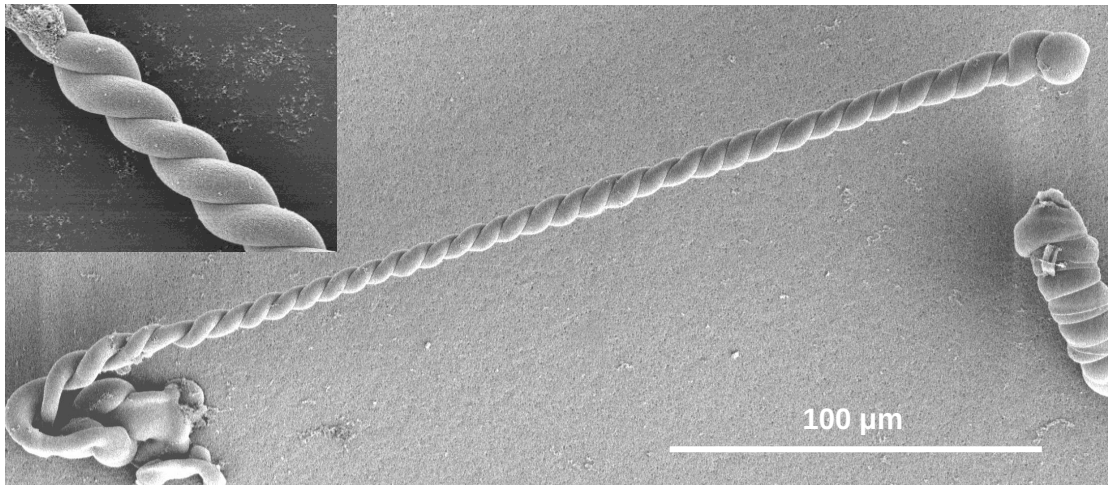
Nacelle



"Vers de terre"



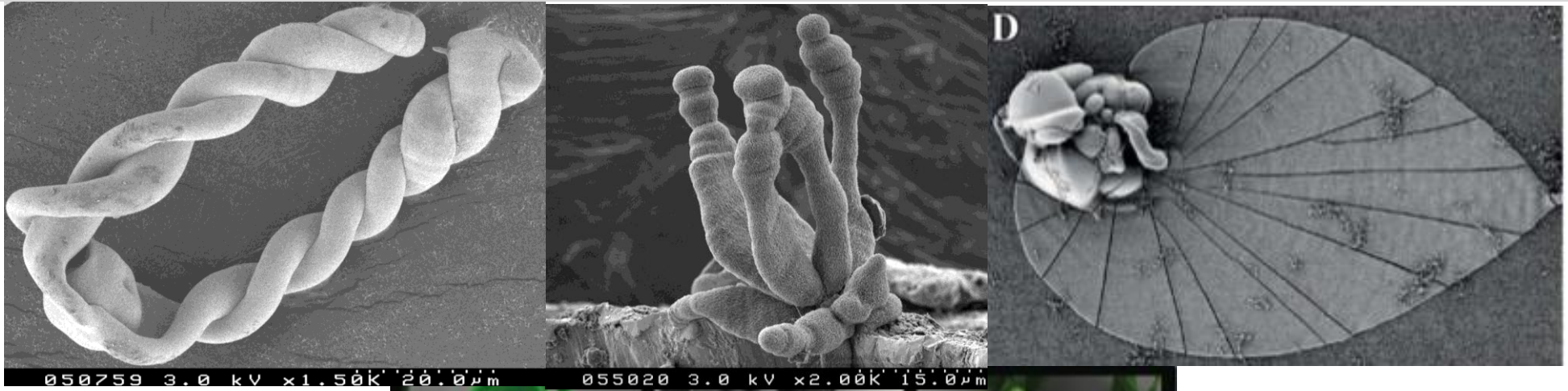
Tresses-Hélicoïdes



J. M. García-Ruiz, E. Melero-García, S. T. Hyde, *Science* 2009, 323, 362;

M. Kellermeier, H. Cölfen, J. M. García-Ruiz, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2012, 32, 5123.

Les Biomorphes: des composites BaCO₃-Silice



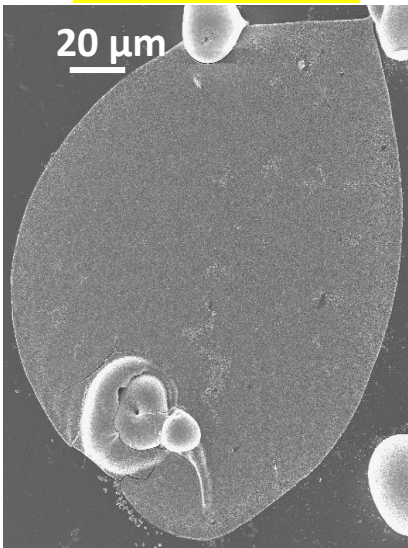
J. M. García-Ruiz, E. Melero-García, S. T. Hyde, *Science* 2009, 323, 362; W. Kunz, M. Kellermeier, *Science* 2009, 323, 344.

M. Kellermeier, H. Cölfen, J. M. García-Ruiz, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2012, 32, 5123.

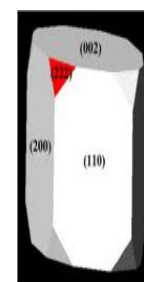
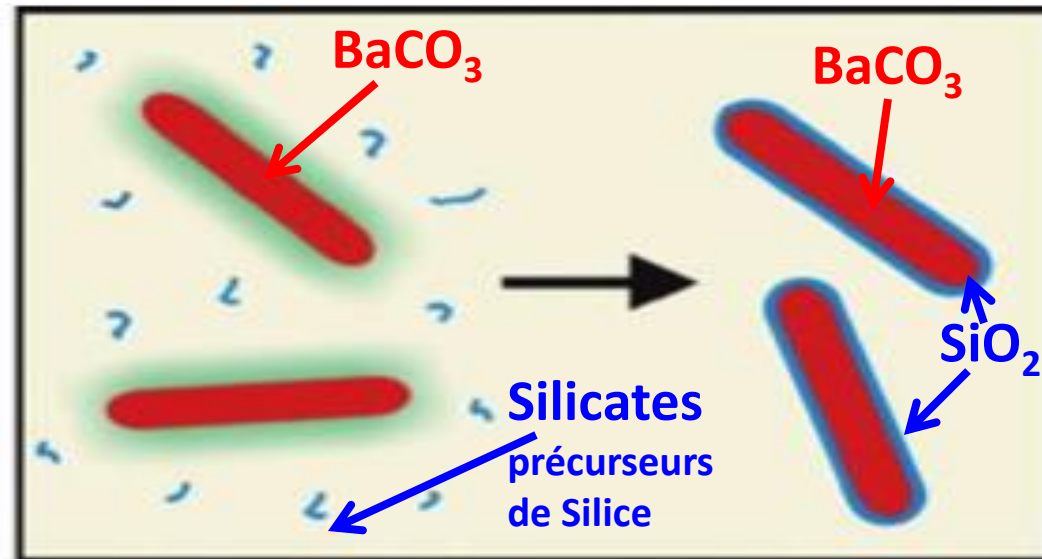
J. Aizenberg et al. 2013, VOL 340, *Science*, p 832

Les Biomorphes : des composites BaCO₃-Silice

Feuilles



- Présence d'un sel : Ba²⁺; 2Cl⁻ et **Présence de silicates**
- Barbotage de gaz carbonique CO₂ générant des carbonates
- Contrôle de l'acidité du milieu (pH ≈ 10,5-11)



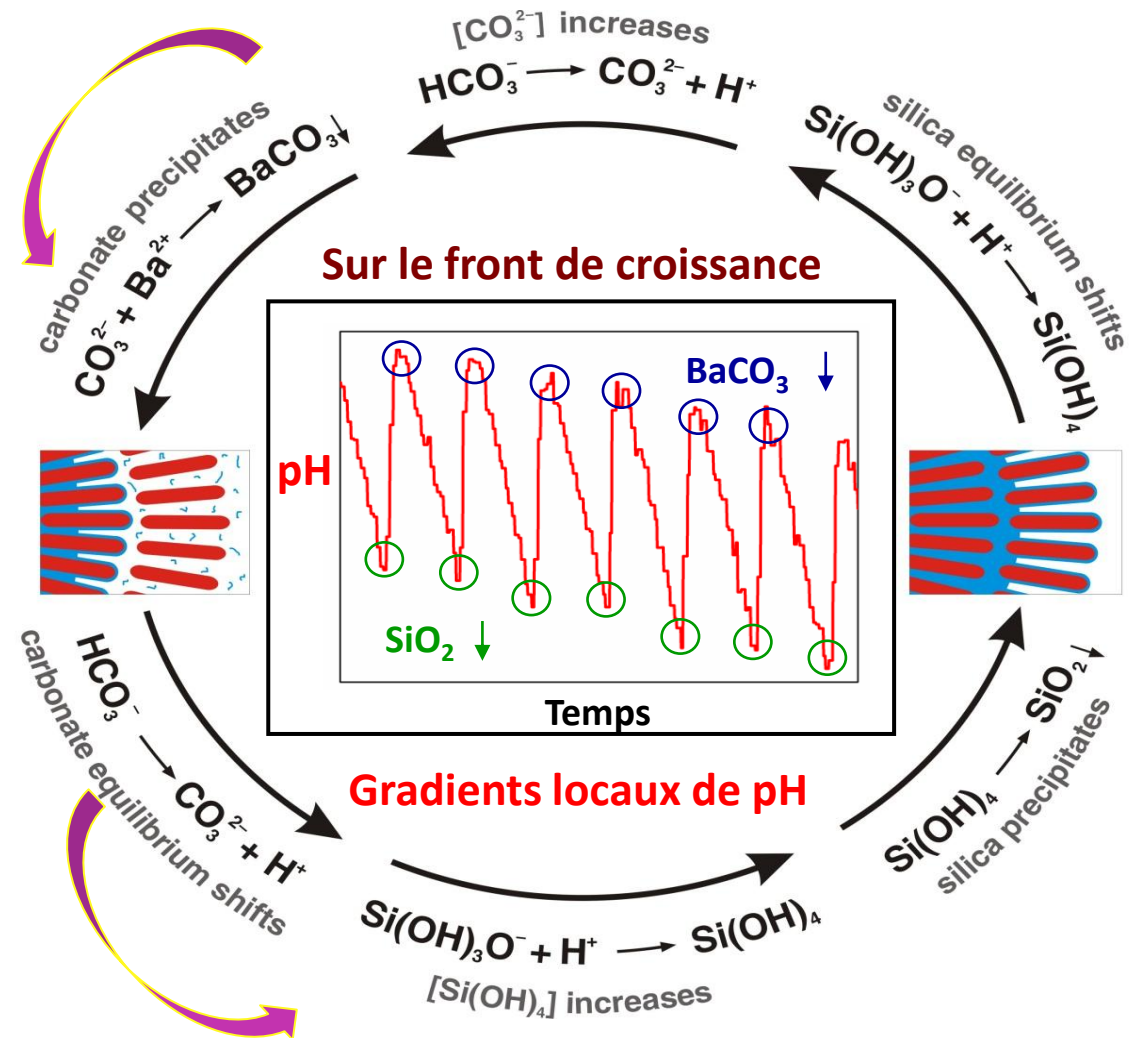
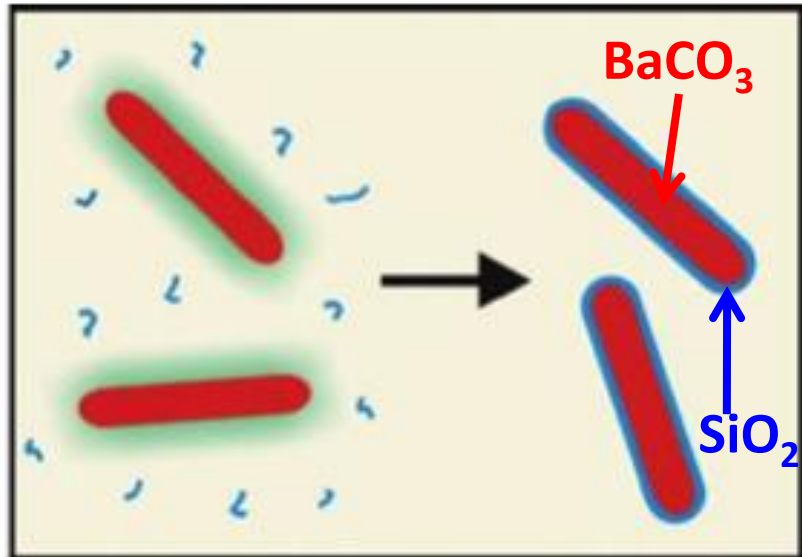
BaCO₃ Whitérine
Pseudo-hexagonal

Coprécipitation et couplage chimique (réactions autocatalytiques en surface)

- **Nucléations successives de BaCO₃** $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \xrightarrow{\text{Ba}^{2+}} \text{BaCO}_3 \downarrow$ **pH local ↓**
- **Enrobages successifs des nanotiges de BaCO₃ par SiO₂** $-\text{Si-O}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons -\text{Si-OH} + \text{HO-Si-} \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} -\text{Si-O-Si-} \xrightarrow{\quad} \text{"SiO}_2\text{"} \downarrow$ **pH local ↑**

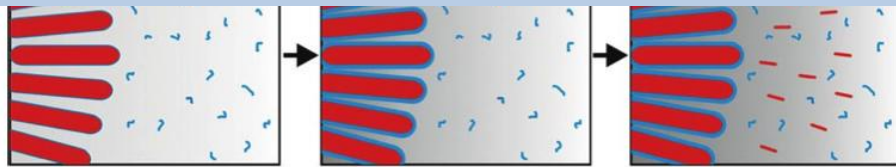
Biomorphes BaCO₃-Silice: Croissance par mésocristallisation

Co-précipitation autocatalytique



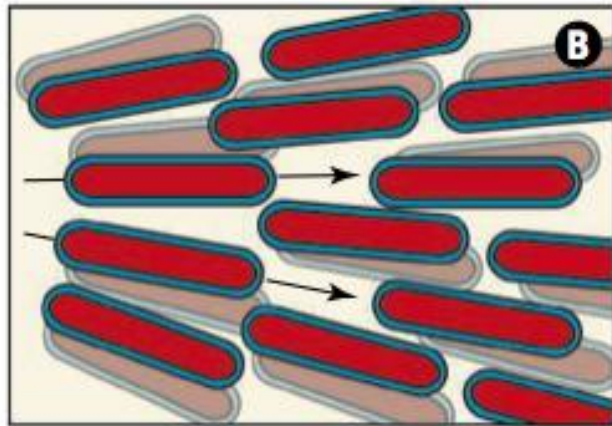
Biomorphes BaCO_3 -Silice: Croissance par mésocristallisation

Les formes obtenues dépendent de l'hydrodynamique de la nappe

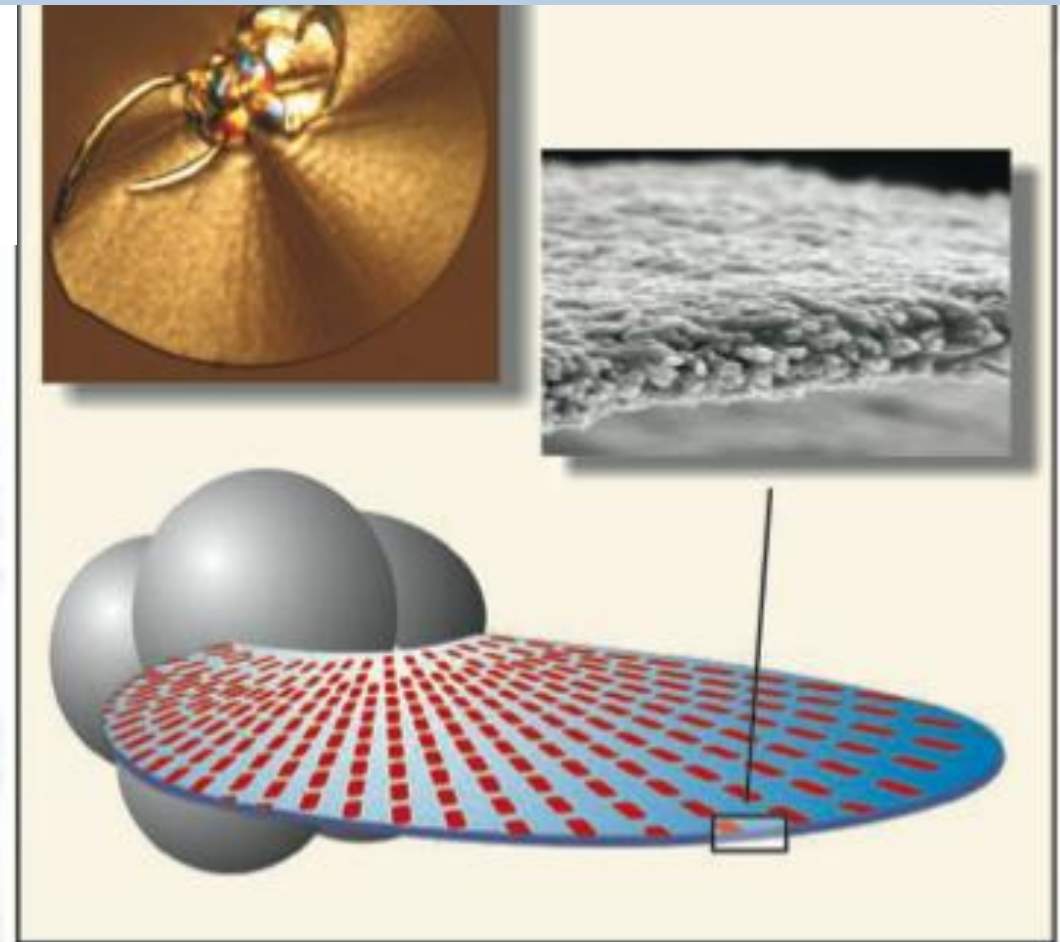


Haut pH
 $\text{BaCO}_3 \downarrow$

Bas pH
 $\text{SiO}_2 \downarrow$

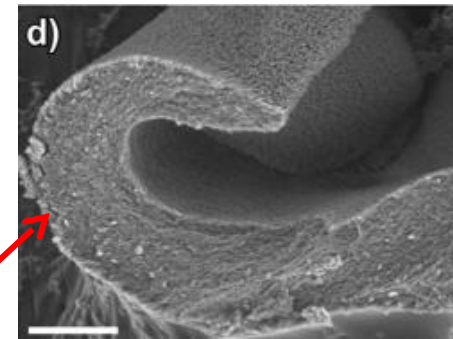
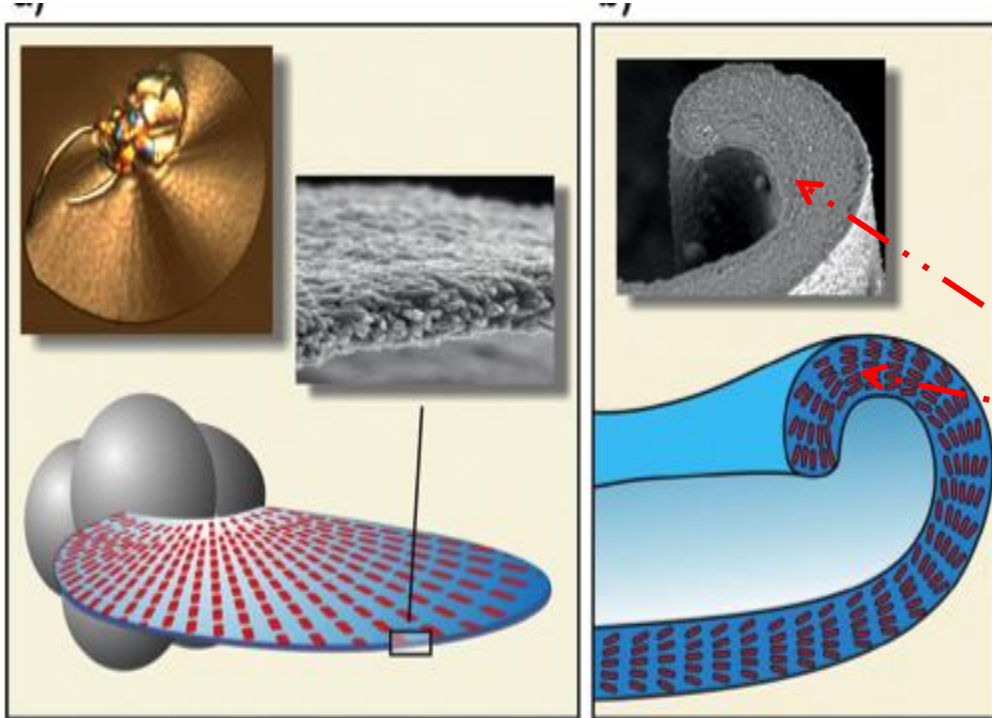


Particules anisotropes recouvertes de
Silice: formation de Mésophases



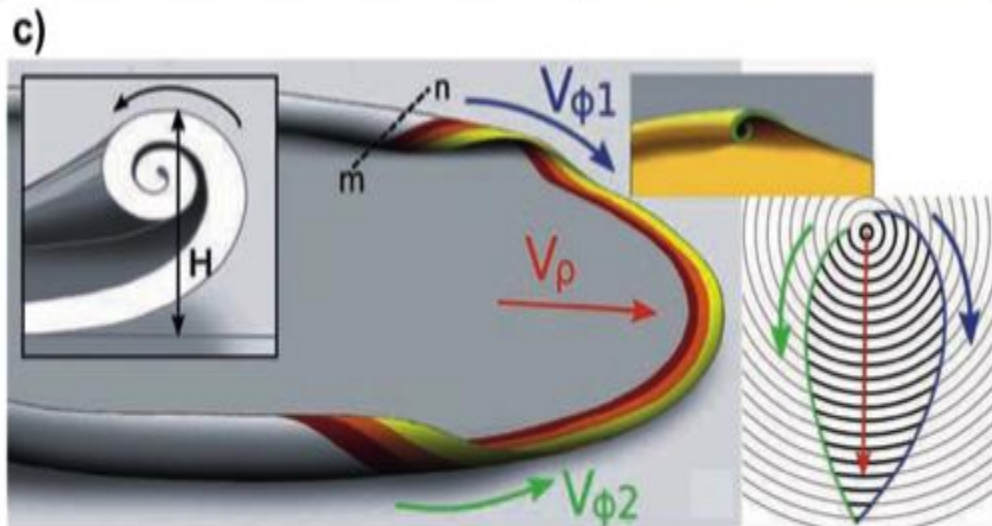
Croissance quelques $\mu\text{m}/\text{min}$

Biomorphes BaCO_3 -Silice: Chimie + Procédé



Formation de lèvres qui se déplacent
comme une vague de surf

La forme résultante va dépendre de



V_ρ = Vitesse radiale
 V_{ϕ_1} et V_{ϕ_2} = Vitesses azimutales
 H_1 , H_2 = hauteurs des lèvres
SC = Sens de la courbure (L ou D)

Biomorphes BaCO₃-Silice- FEUILLES

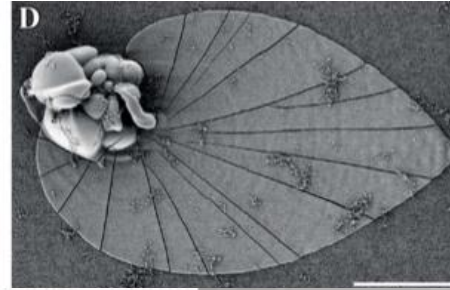


$V\rho$ = Vitesse radiale

$V\phi_1$, $V\phi_2$ = Vitesses azimutales

H1, H2 = hauteurs des lèvres

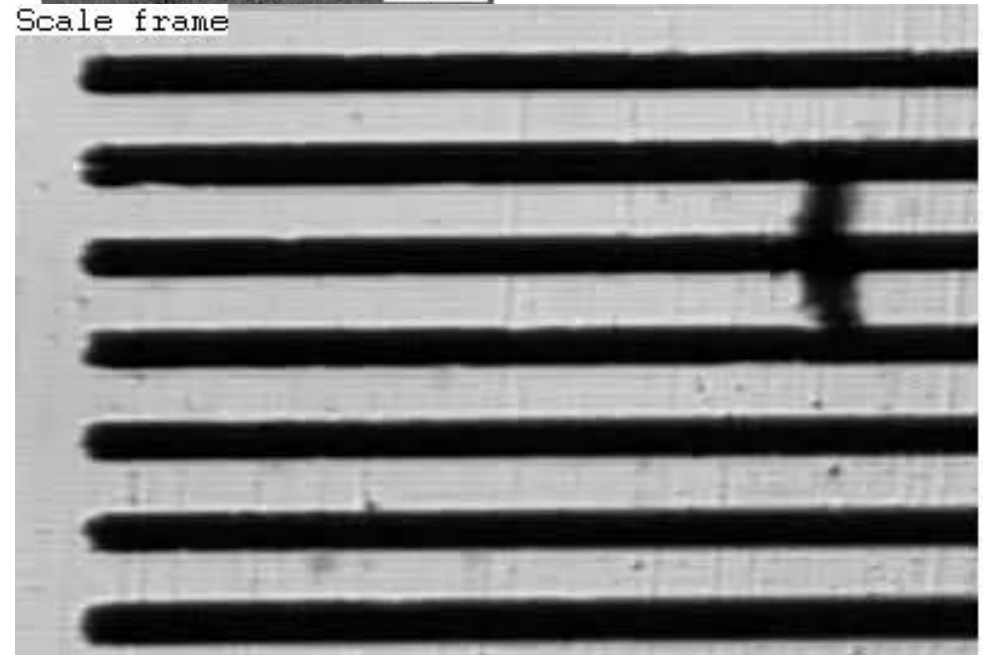
SC = Sens de la courbure (L, D)



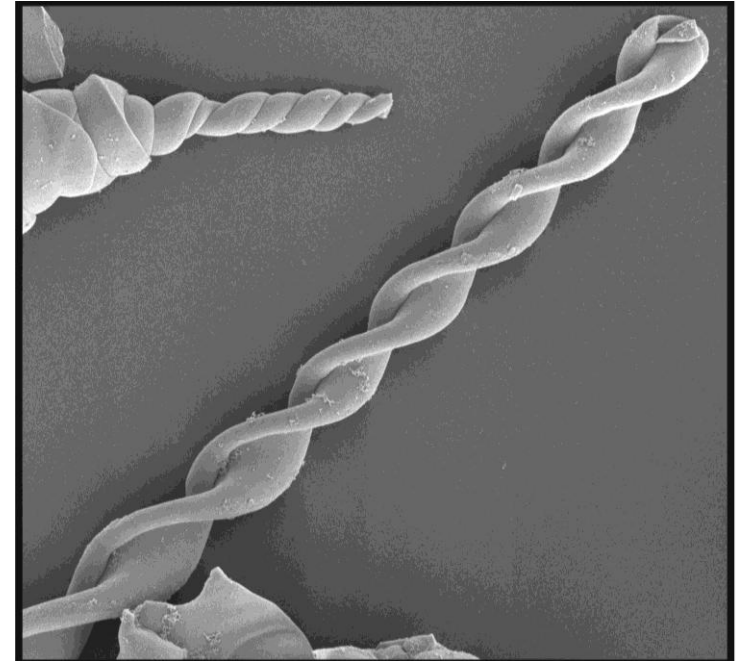
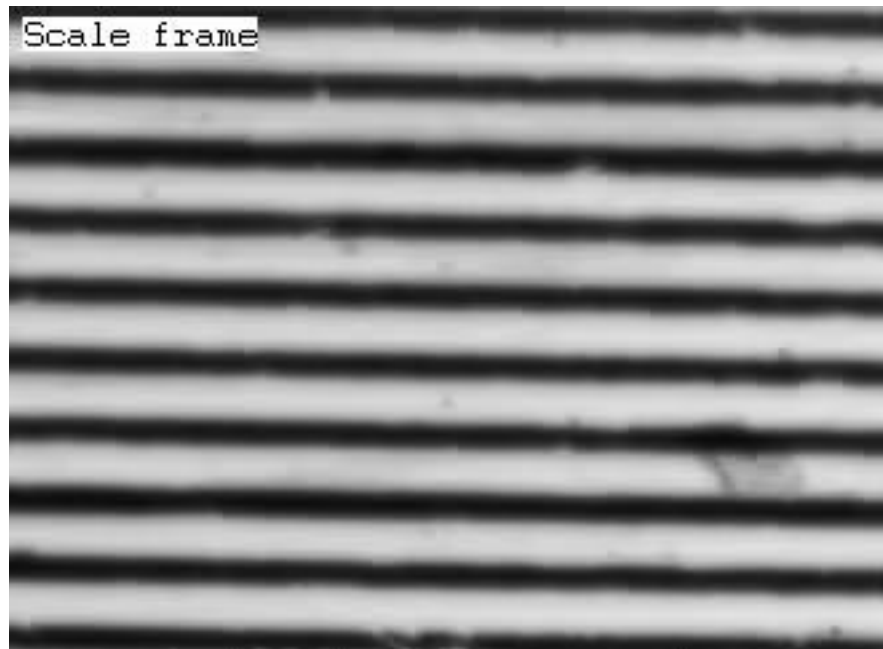
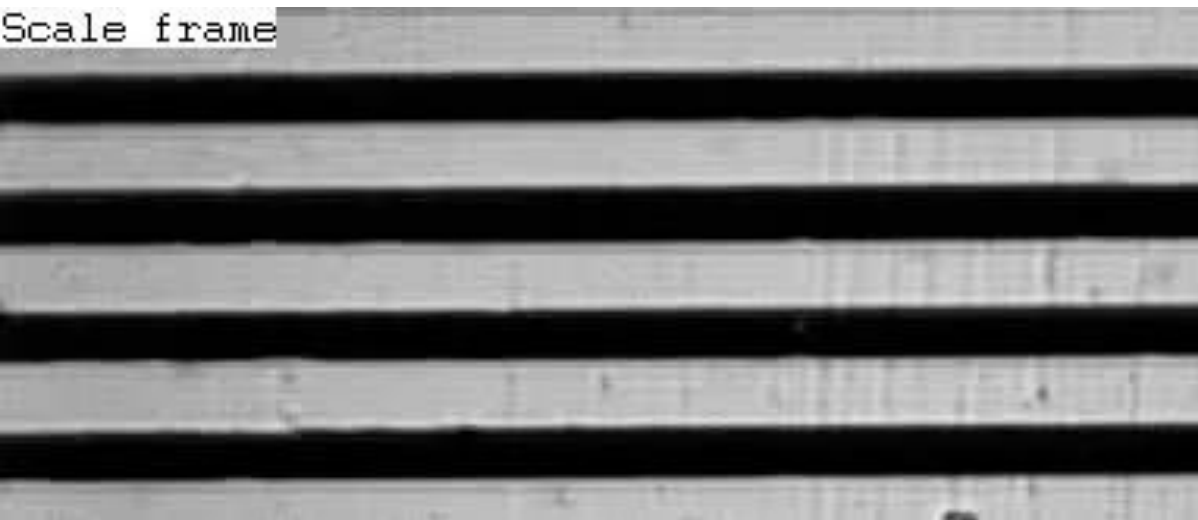
$$V\rho \leq V\phi_1 \approx V\phi_2$$

$$H1 = H2$$

$$SC = L1, D2 \text{ ou } D2, L1$$



Biomorphes BaCO_3 -Silice- **HELICOÏDES** & Vers de terre



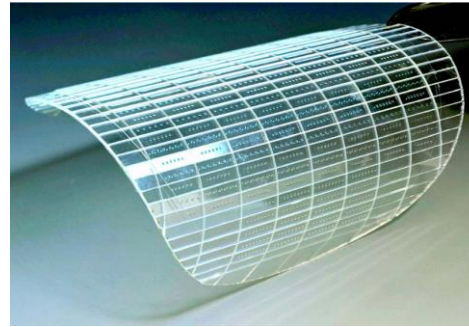
$V_\rho < V\phi_1 \approx V\phi_2$
 $H1 = H2$
 $SC = L1, L2 \text{ ou } D2,$
 $D1$

V_ρ = Vitesse radiale
 $V\phi_1, V\phi_2$ = Vitesses azimutales
 $H1, H2$ = hauteurs des lèvres
 SC = Sens de la courbure (L, D)

Applications : matériaux hybrides, nanocomposites organo-minéraux



« Pneu Vert » :
Michelin-Rhodia



Micro-lentilles



Anti-corrosion

SPORT, INDUSTRIE AUTO

*Pneus, Renforcement,
Allègement...*

MICRO-ELECTRONIQUE MICRO-OPTIQUE PHOTONIQUE

REVETEMENTS FONCTIONNELS

*Décoratif, anti-corrosion, anti-poussière,
anti-rayure, auto-nettoyant, anti-réfléctif*

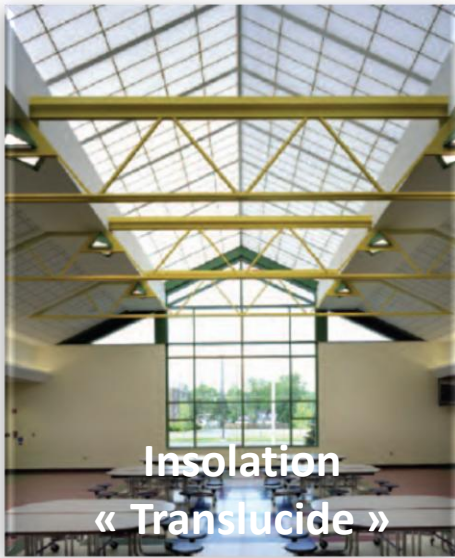
CONSTRUCTION TEXTILES, PACKAGING

ENERGIE-ENVIRONNEMENT

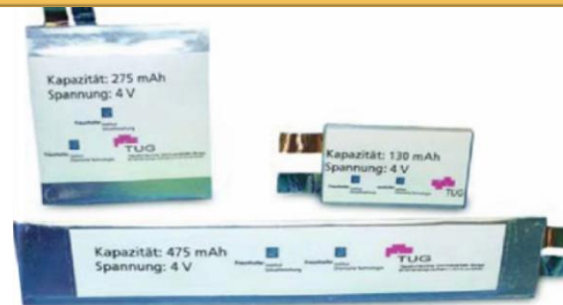
*Cellules Photovoltaïques,
piles à combustible, batteries,
membranes, capteurs,
catalyseurs, etc ...*

MEDICAL, COSMETIQUE

*Implants, imagerie, prothèses,
vecteurs thérapeutiques, dentifrices,
ciments, soins des cheveux, etc...*



*Insolation
« Translucide »*

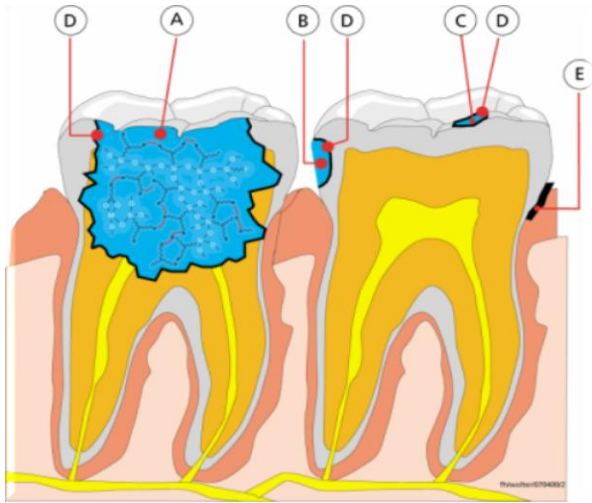


Batteries Flexibles



Résines hybrides pour soins dentaires

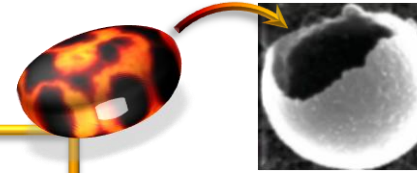
Applications : matériaux hybrides, nanocomposites organo-minéraux



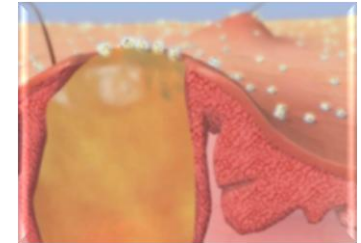
Résines dentaires hybrides



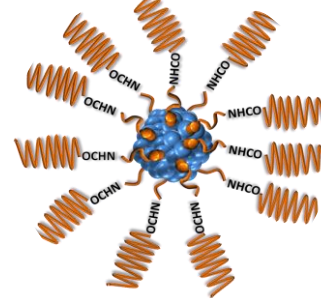
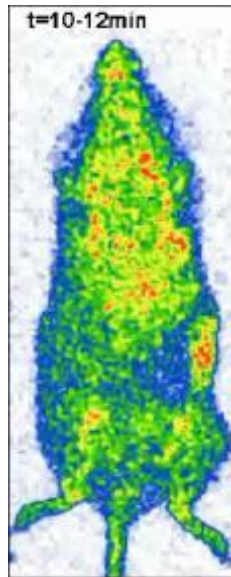
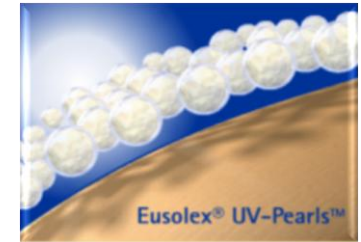
Micro-perles hybrides



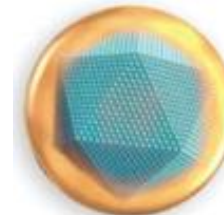
Traitement de l'acné



Protection solaire



Multifunctional carriers



NanoXray™



NanoTherm®



Prothèses auditives

MEDICAL, COSMETIQUE

Implants, imagerie, prothèses, vecteurs thérapeutiques, ciments dentaires

HYBRID and NANOMATERIALS TEAM of LCMC PARIS
(UPMC, CNRS, Collège de France) Juin 2016



Sophie CASSAIGNON



Corinne CHANEAC



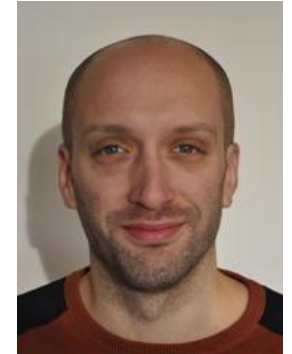
Olivier DURUPTHY



Laurence ROZES



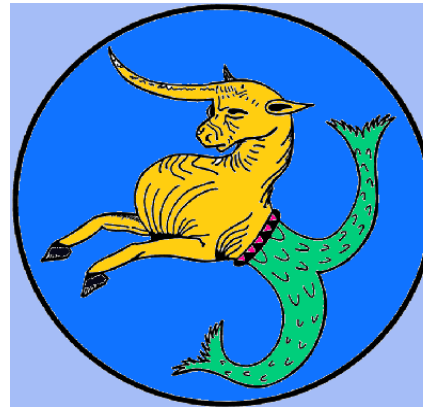
François RIBOT



Damien BREGIROUX



Christel LABERTY



Nadine NASSIF



Natacha KRINS



Lionel NICOLE



Sophie CARENCO



David PORTEHAULT



Cédric BOISSIERE



Capucine SASSOYE



Marco FAUSTINI

**F. Colbeau-Justin, T. Fontecave , S. Pega, F.Goettmann,
F. Rambaux, G. Muller, F. Potier, G. Gouget,
C. Chan Tchang, A. Astorg, C. Iarquet, J. Capitolis**

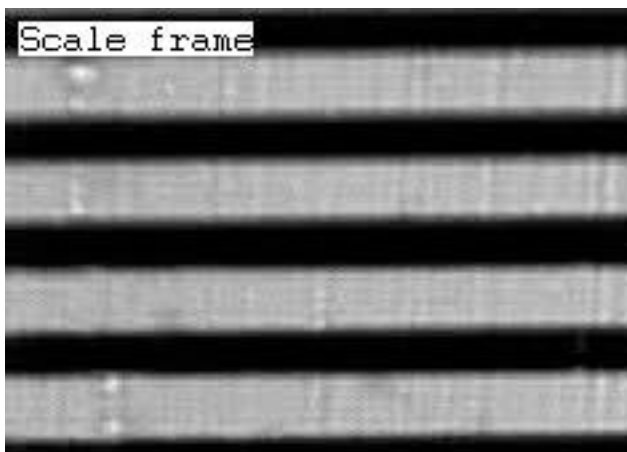
**A. Carretero-Genevrier, G. Drisko
Y. Sakatani, J. Bass, D. Debecker, V. Mareetana
D. Ressnig, E. Baltkach**

**M. Wong Chi Man, X. Catto  n, J. O Durand, P. Hesemann, J. Moreau, P. Miele (Univ. Montpellier)
M. Lejeune, F. Rossignol (U. Limoges), O. Ersen (IPCMS), M. Treguer, Thierry Cardinal, E. Duguet (ICMCB)
N. Mézailles (Ecole Polytechnique/ Toulouse), A. Chaumonnot (IFPEN-Lyon),
C. Serre, P. Horcajada, G. Ferey, (Institut Lavoisier, Versailles)
P. Belleville, K. Valle (CEA-Le Ripault), B. Charleux, M. Save (CPE Lyon and Univ Pau)
R. Backov, M. Depardieu (CRPP Bordeaux), M. Morcrette, R. Janot (Univ. Amiens)
M. Fontecave (Collège de France), JP Majoral, AM Caminade (LCC, Toulouse)
D. Mailly (LPN-Orsay), A. Kanaev (CNRS, Villetaneuse)
Molly Stevens et al. (Imperial College London), M. Antonietti (MPI, Golm) (MPG-CNRS Program),
A. Corma et al. (ITQ, Valencia, Spain), D. Debecker, E. Gaigneaux, P. Ruiz (U. Louvain),
G. Soler-Illia, (U- Buenos Aires), M. Vallet-Regi, J. Gonzalez-Calvet, M. Parras (U. Madrid),
B. Julian (U. Castellon), H. Ammenitsch (Elettra), M. Linden (Ulm University),
M. Gich, J. Rodriguez-Carvajal (ICMA Barcelona, ILL Grenoble), M. Popall (Franh  ffer Wursburg)**

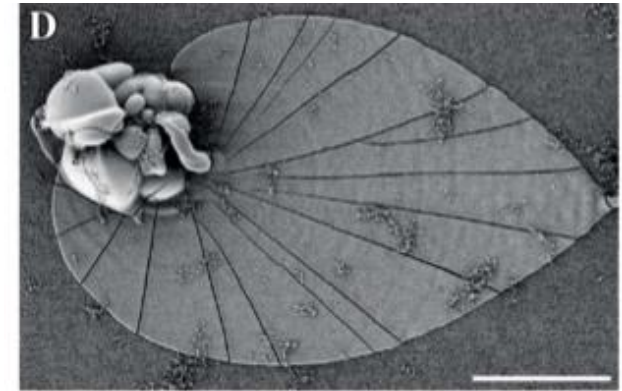
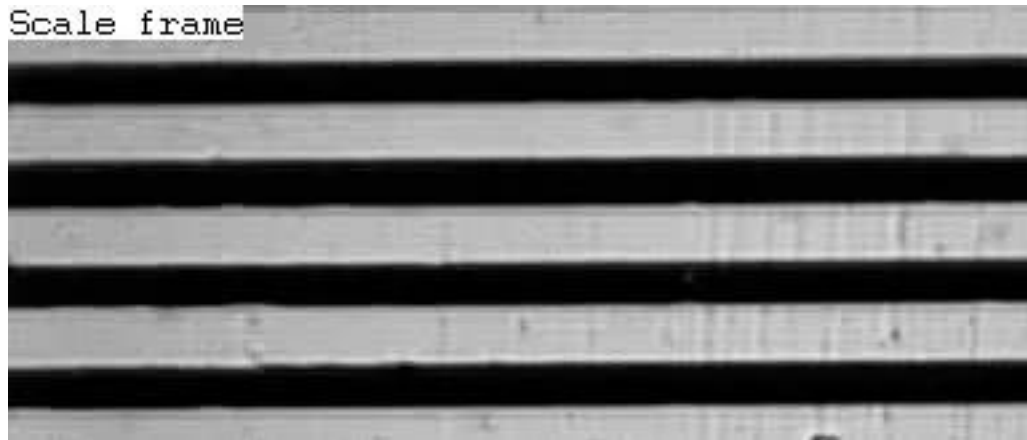
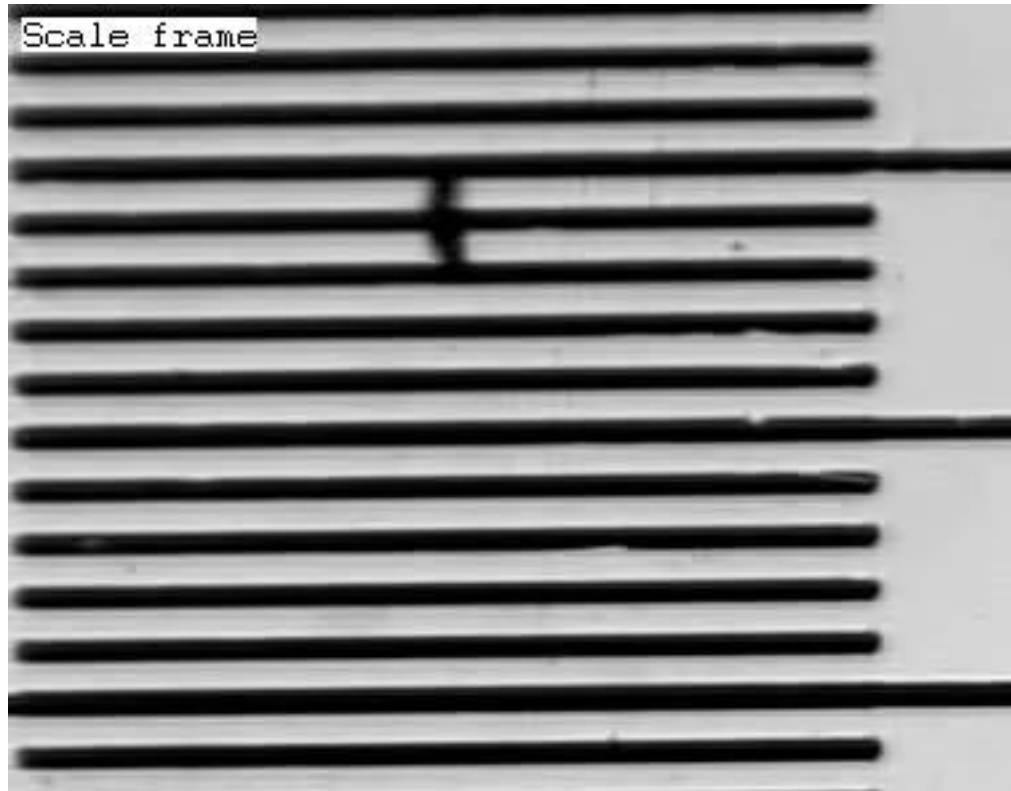
**Collaborations
and Discussions**

I THANK YOU FOR YOUR ATTENTION

Scale frame



Biomorphes BaCO₃-Silice- FEUILLES

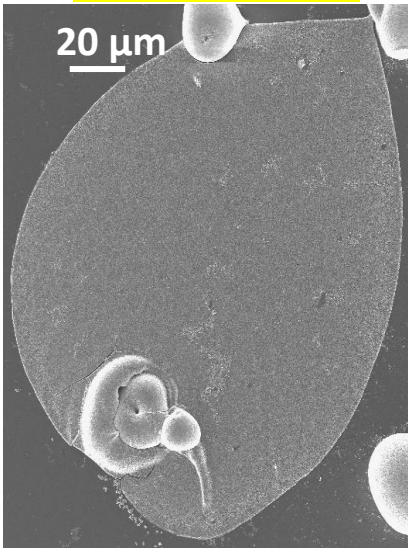


$V\rho \leq V\phi_1 \approx V\phi_2$
 $H1 = H2$
 $SC = L1, D2 \text{ ou } D2,$
 $L1$

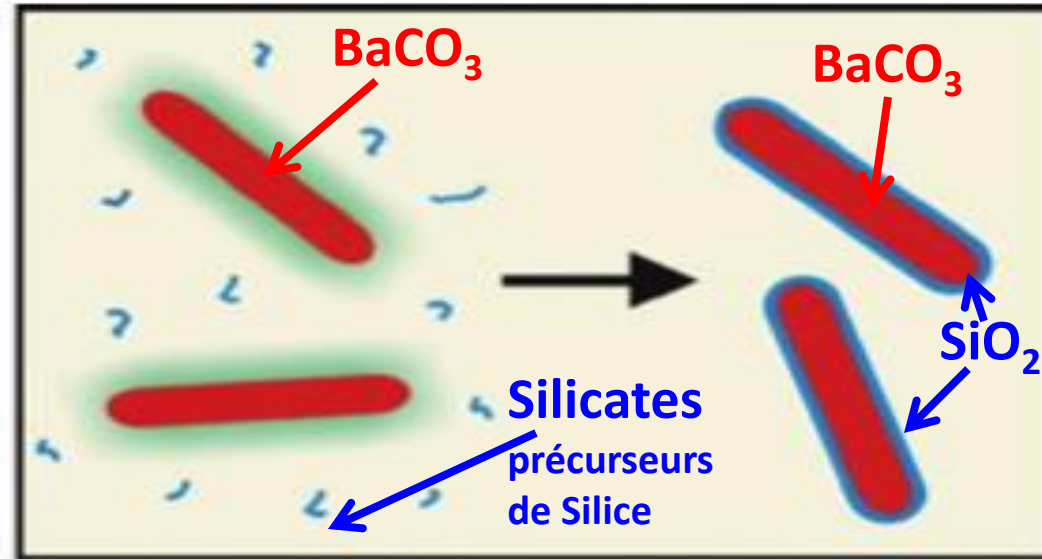
$V\rho$ = Vitesse radiale
 $V\phi_1, V\phi_2$ = Vitesses azimutales
 $H1, H2$ = hauteurs des lèvres
 SC = Sens de la courbure (L, D)

Les Biomorphes : des composites BaCO₃-Silice

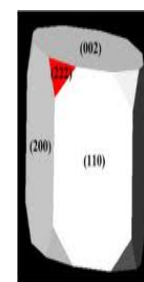
Feuilles



- Présence d'un sel : Ba²⁺; 2Cl⁻ et **Présence de silicates**
- Barbotage de gaz carbonique CO₂ générant des carbonates
- Contrôle de l'acidité du milieu (pH ≈ 10,5-11)



Coprécipitation et couplage chimique (réactions autocatalytiques en surface)



BaCO₃ Whitérine
Pseudo-hexagonal

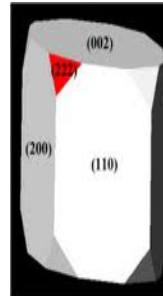


- **Nucléations successives de BaCO₃** $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \xrightarrow{\text{Ba}^{2+}} \text{BaCO}_3 \downarrow$ **pH local ↓**
- **Enrobages successifs des nanotiges de BaCO₃ par SiO₂** $-\text{Si-O}^- + \text{H}^+ \longrightarrow -\text{Si-OH} + \text{HO-Si-} \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} -\text{Si-O-Si-} \longrightarrow \text{"SiO}_2\text{"} \downarrow$ **pH local ↑**

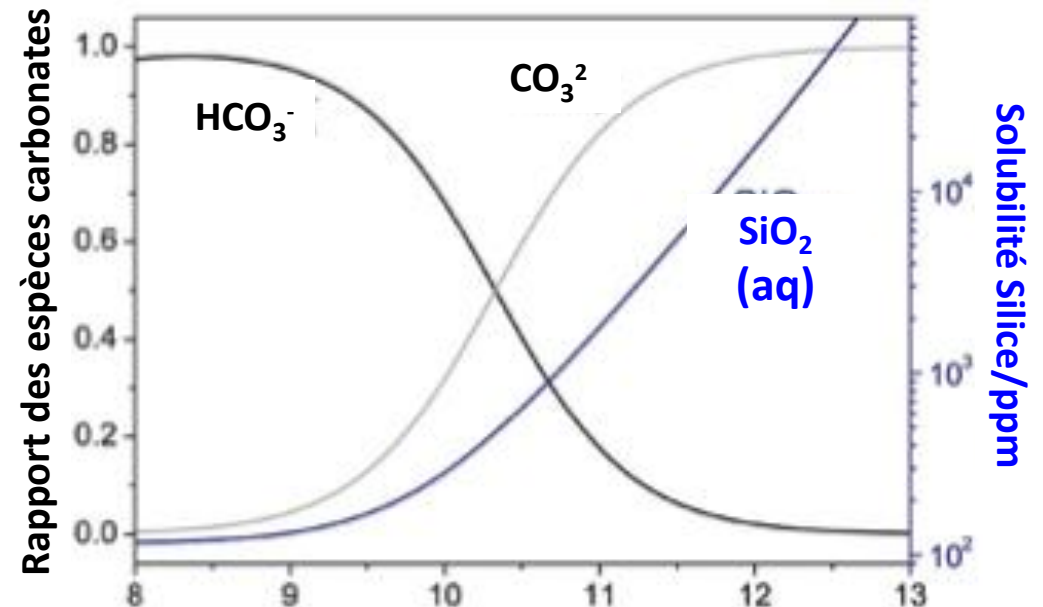
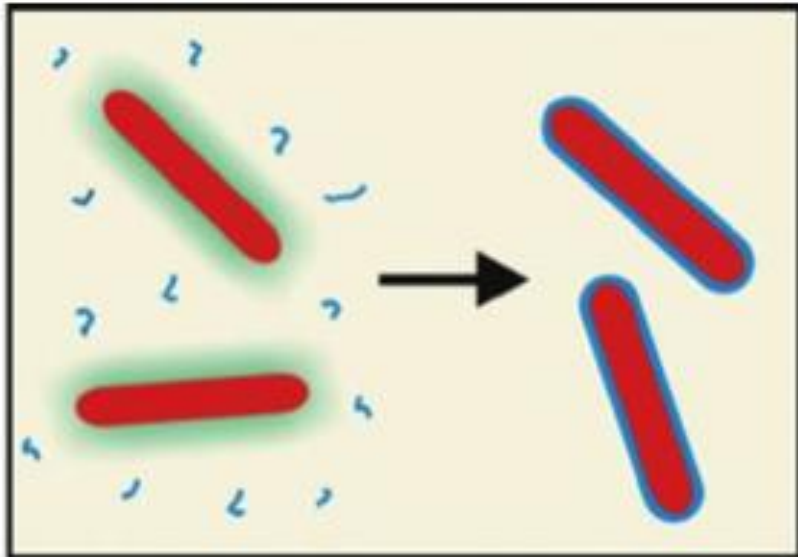
Biomorphes BaCO₃-Silice: Croissance par mésocristallisation

Coprécipitation et couplage chimique (réactions autocatalytiques en surface)

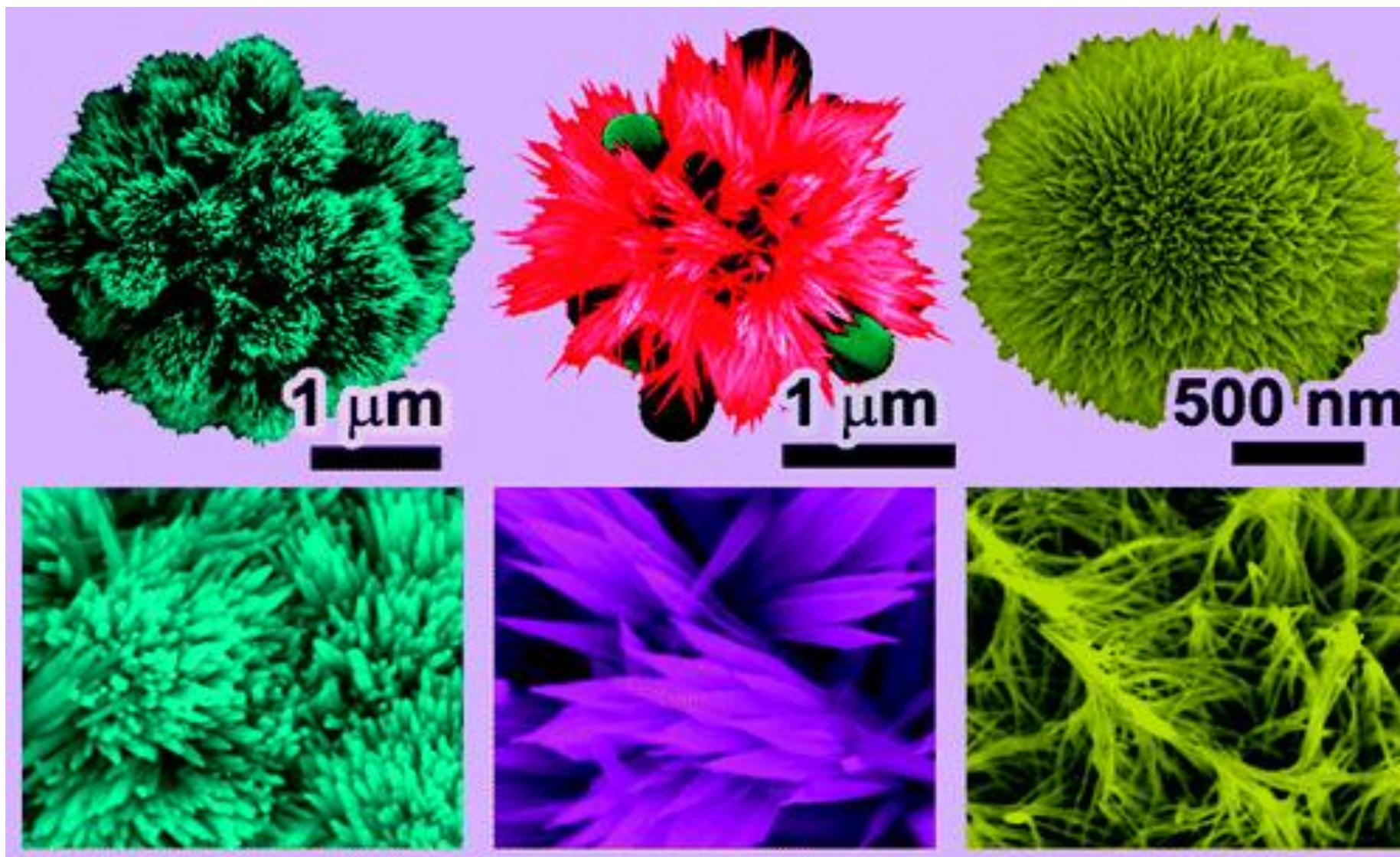
- **Nucléations successives de BaCO₃** $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \xrightarrow{\text{Ba}^{2+}} \text{BaCO}_3 \downarrow$ **pH local ?**
- **Enrobages successifs des nanotiges de BaCO₃ par SiO₂** $-\text{Si-O}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons -\text{Si-OH} + \text{HO-Si-} \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} -\text{Si-O-Si-} \xrightarrow{\quad} \text{"SiO}_2\text{"} \downarrow$ **pH local ?**



BaCO₃ Whitérite,
Pseudo-hexagonal

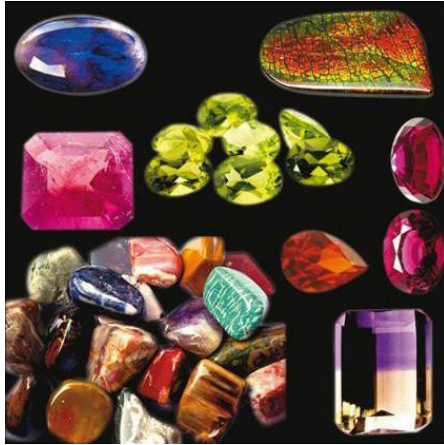


Chimie des formes: croissance dendritique ou "assemblage" de type mésocristaux



Des matériaux aux caractéristiques et propriétés différentes

COMPOSANTES MINERALES (INORGANIQUES)



(oxydes, phosphates,
carbonates, sulfates...)



Cristaux de Quartz
(SiO_2)

Dur, cassant,
Forte densité

Stabilité thermique
Stabilité temporelle

Optique, Electrique, Magnétique
Catalytique....

COMPOSANTES ORGANIQUES ou BIOLOGIQUES



Caoutchouc naturel
Polyisoprène



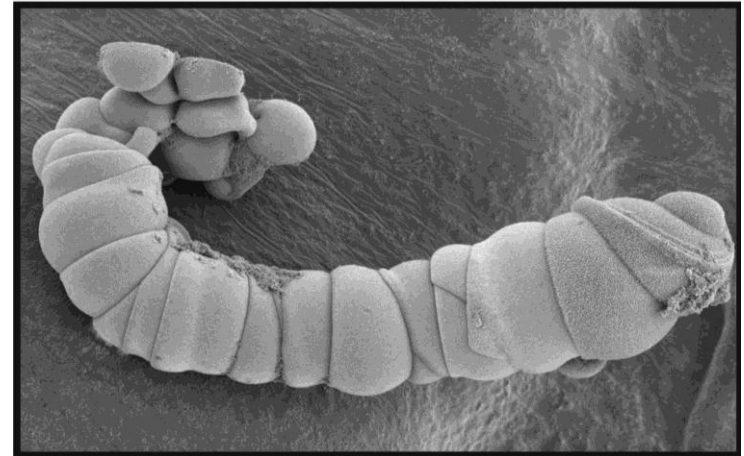
Feuilles
Cellulose/lignine

Plasticité, élasticité
Faible densité

Processus de reconnaissance
Réactivité, Sélectivité

Auto-réparation, Auto-réplication

Biomorphes BaCO_3 -Silice- **VERS**



$$\begin{aligned} V\rho &< V\phi_1 \approx V\phi_2 \\ H1 &\ll H2 \\ SC &= L1, L2 \text{ ou } D2, \\ &D1 \end{aligned}$$

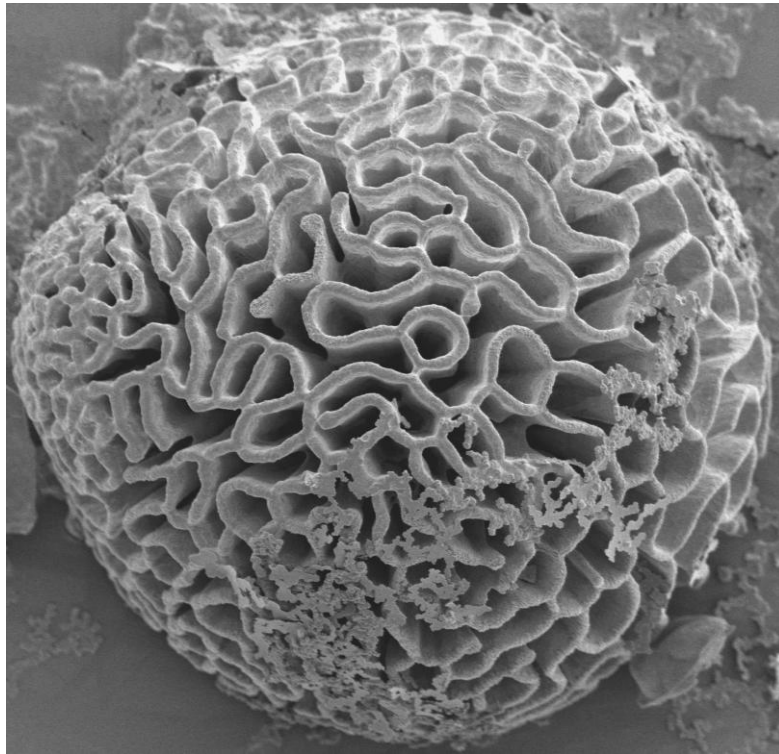
$V\rho$ = Vitesse radiale
 $V\phi_1, V\phi_2$ = Vitesses azimutales
 $H1, H2$ = hauteurs des lèvres
 SC = Sens de la courbure (L, D)

Les Biomorphes : des composites BaCO_3 -Silice

Les apparences sont trompeuses : abiotique ou biotique ?

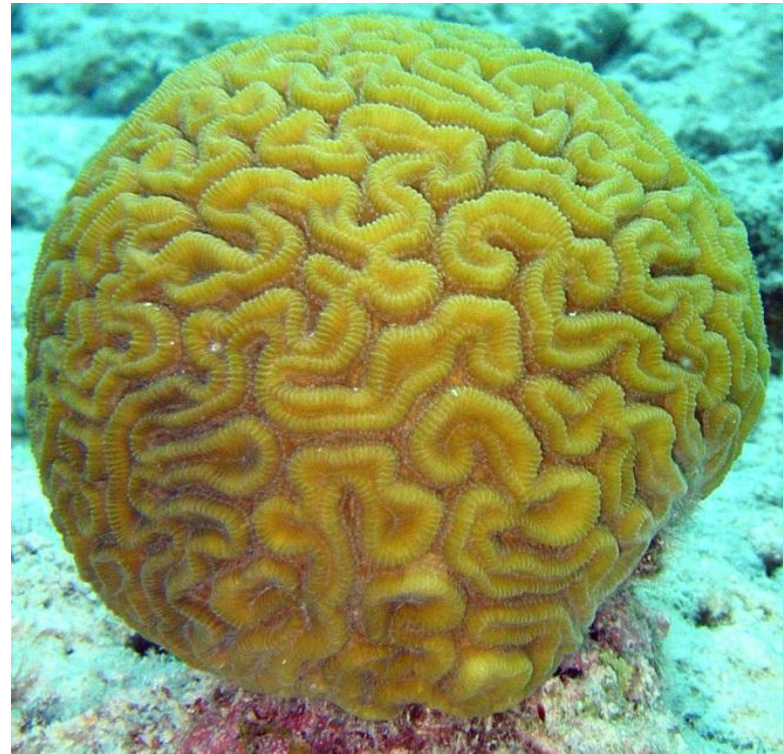
Les courbures, les formes complexes et sinueuses sont souvent associées à la présence de vie
(i.e. matière organique)

Biomorphe Minéral



($\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2$)

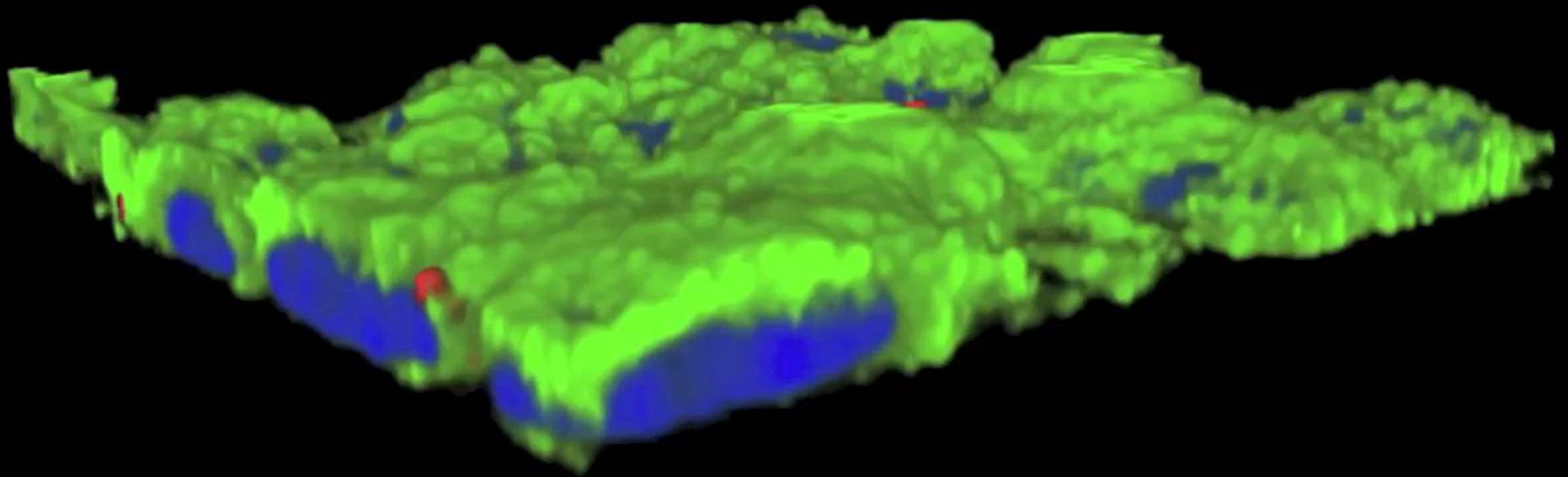
CORAIL VIVANT- Biohybride



($\text{CaCO}_3 + \text{biopolymères}$)

Or-Silice : des NANO-VECTEURS MULTI-TÂCHES

Imagerie des interactions Quantum Rattles-Cellules HeLa (1 jour)



Noyau (Dapi, bleu)



F-actin (Cytoplasme)



Quantum Rattles (luminescence des clusters)

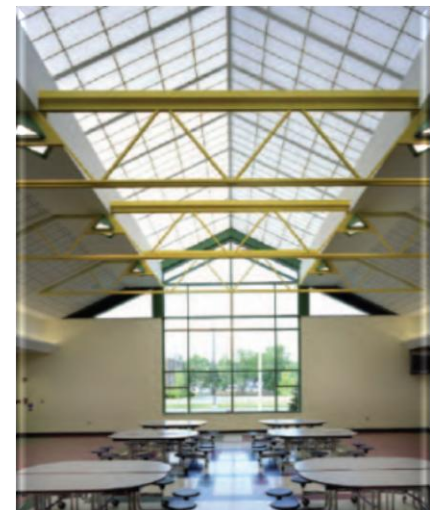
Localisation des Quantum Rattles dans le cytoplasme et dans les régions périnucléaires

Applications : matériaux hybrides, nanocomposites organo-minéraux



Panneaux isolants

Tissus isolants

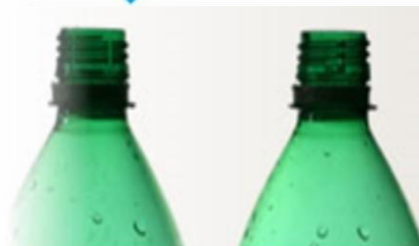
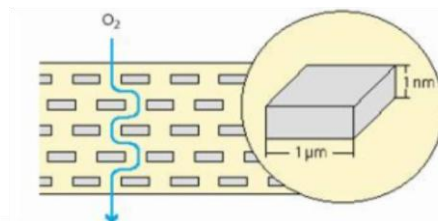


Eclairage naturel isolant

**CONSTRUCTION
TEXTILES
EMBALLAGE**

**Applications
des Matériaux
Hybrides**

*Emballages
imperméables*

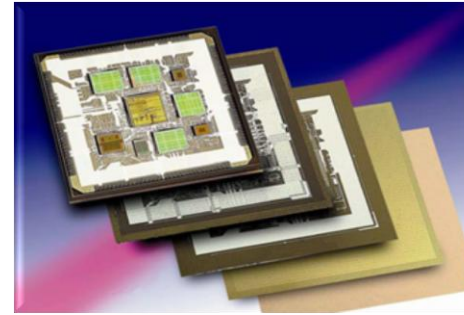


The Collège de France in 3 minutes

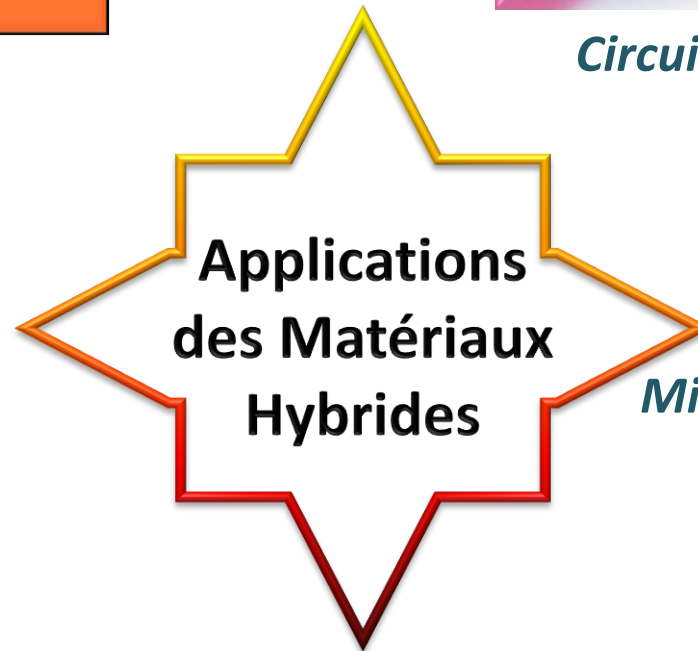
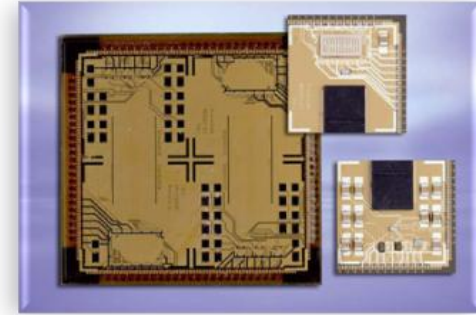


Applications : matériaux hybrides, nanocomposites organo-minéraux

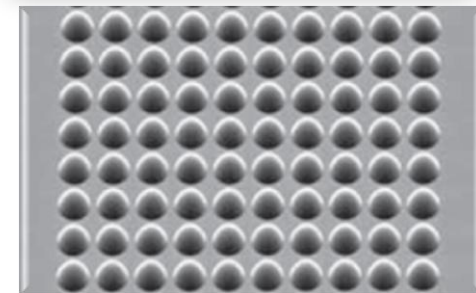
MICRO-ELECTRONIQUE
MICRO-OPTIQUE
PHOTONIQUE



Circuits imprimés

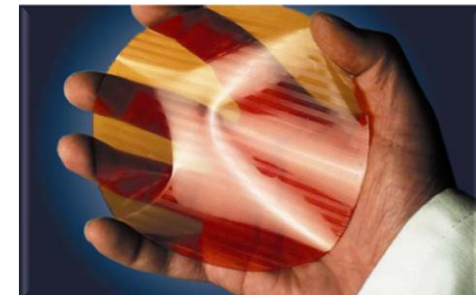
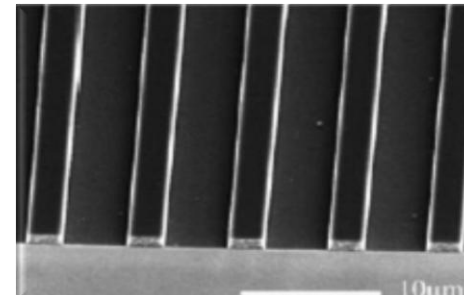
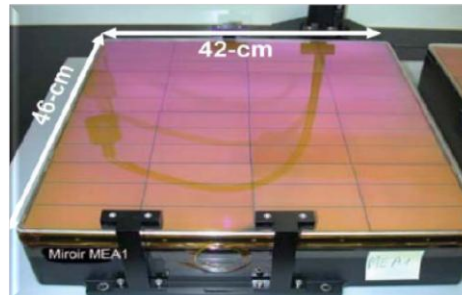


Micro-lentilles



Guides d'onde

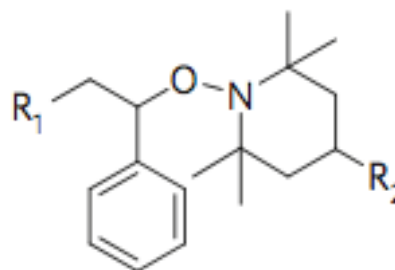
Miroir (cavité laser)



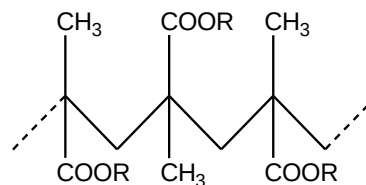
Rupture (*formation*) de liaisons chimiques

Dynamique, Réversibilité, Accessibilité

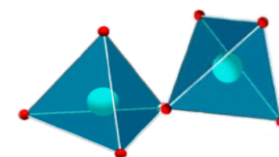
□ **Liaisons covalentes
ou iono-covalentes**



Alkoxyamine

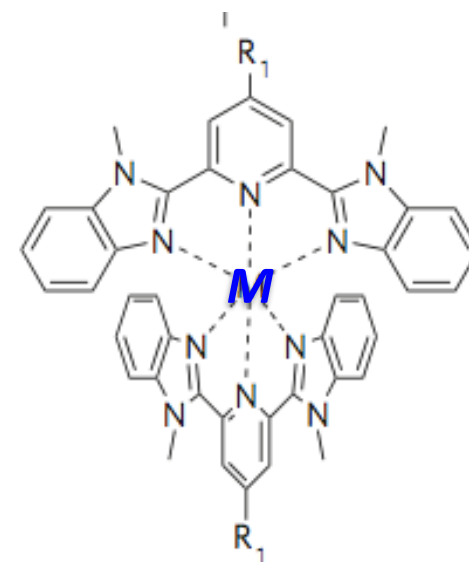


PMMA



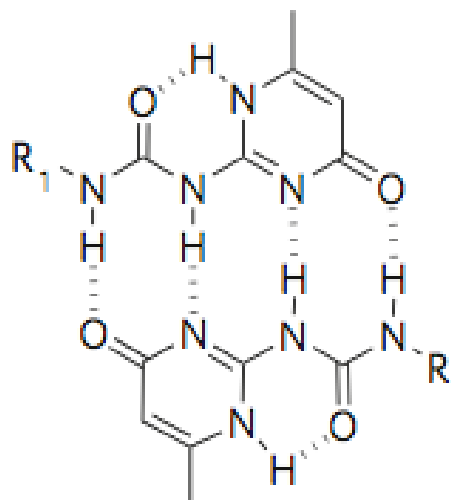
Silicate

▮ **Liaisons de coordination**



▮ **Liaisons supramoléculaires**

- Hydrogène
- Électrostatique
- π - π
- van der Waals



Applications : matériaux hybrides, nanocomposites organo-minéraux

Anti-corrosion



REVETEMENTS FONCTIONNELS

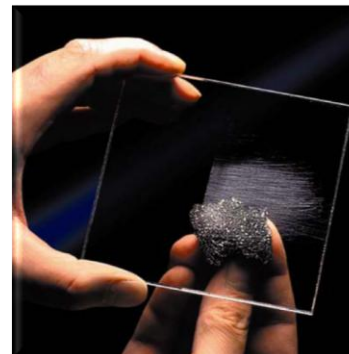
*Anti-corrosion, anti-salissure,
anti-rayure, auto-nettoyants,
décorations, anti-reflet ...*

Applications des Matériaux Hybrides

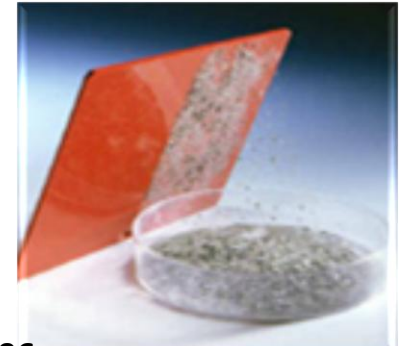
Décoratifs



Anti-rayure



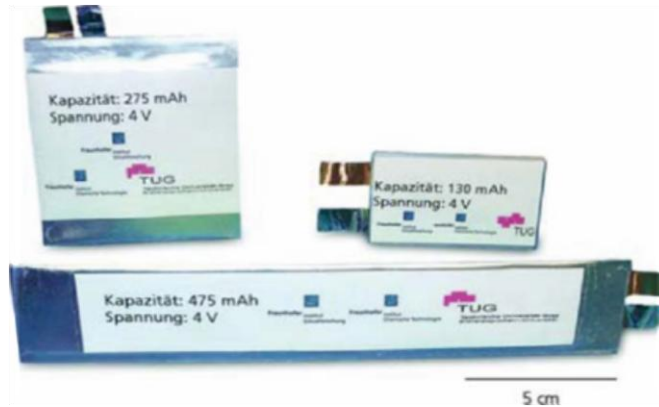
Antistatique



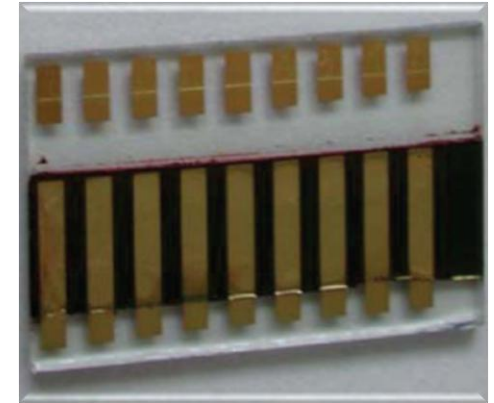
Anti-salissure

Applications : matériaux hybrides, nanocomposites organo-minéraux

Piles flexibles



Cellules photovoltaïques



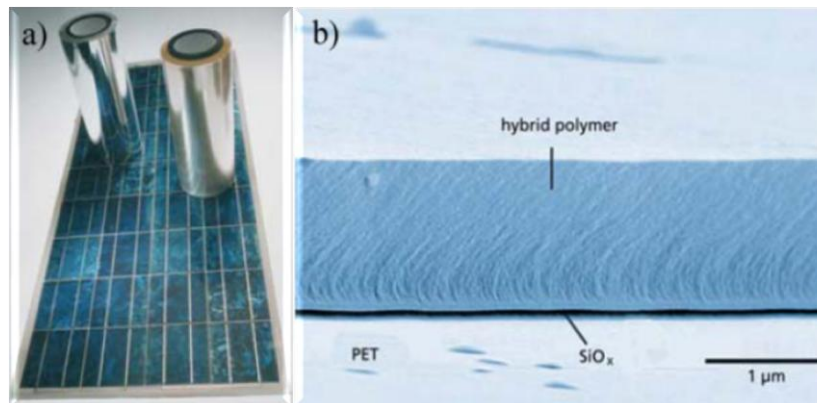
**Applications
des Matériaux
Hybrides**

ENERGIE

*Cellules
Photovoltaïques,
Piles à combustibles,
Batteries ...*



*Membranes hybrides
pour piles à combustible*



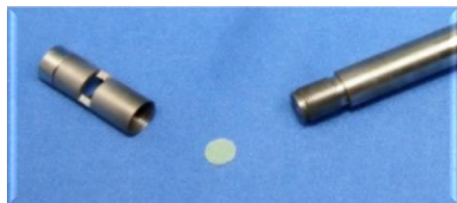
*Cellules photovoltaïques
protégées par une barrière
hybride*

Applications : matériaux hybrides, nanocomposites organo-minéraux

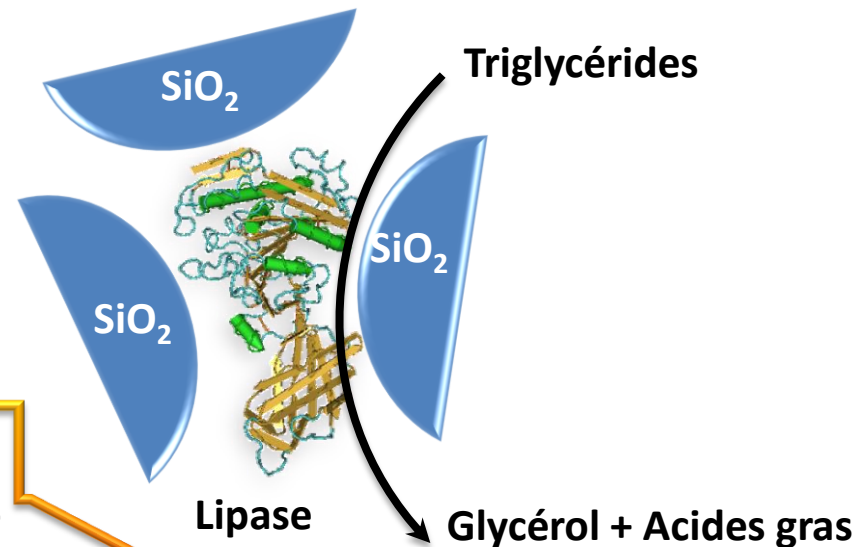
Capteur portatif d'O₂



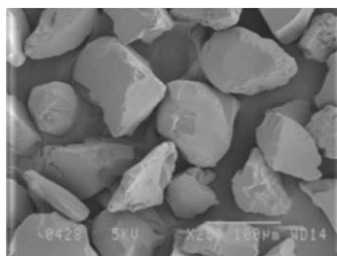
Capteur portatif de pH



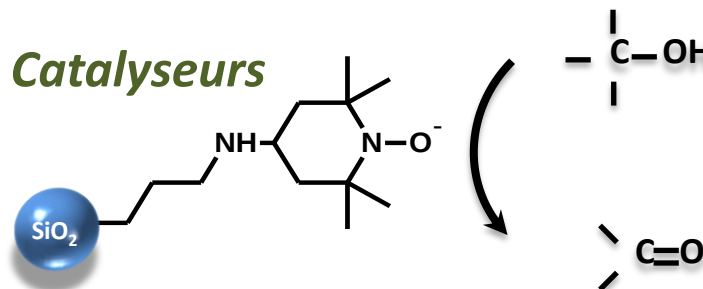
Bio-Catalyseurs



ENVIRONNEMENT
*Catalyse, capteurs,
membranes, adsorbeurs ...*



Catalyseurs



Matière divisée

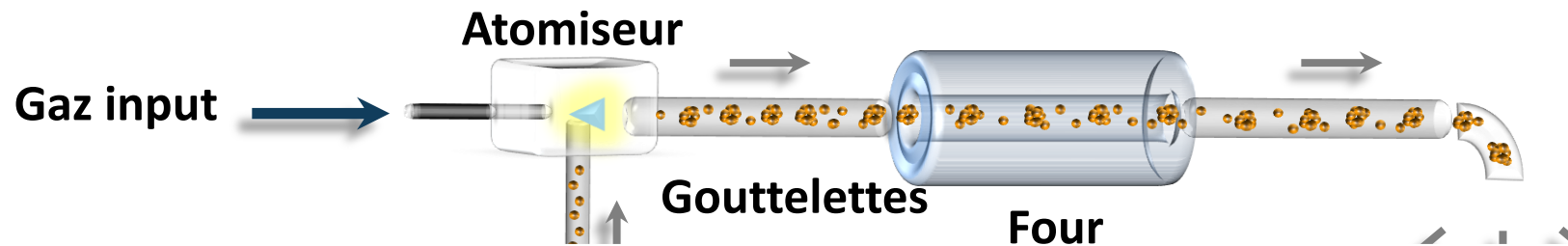
Petites Particules, Petits pores = Grande Surface



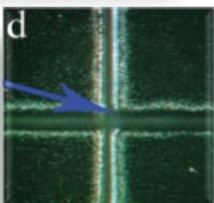
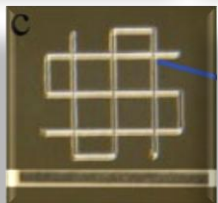
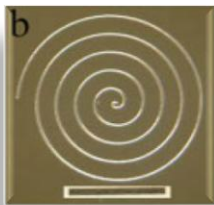
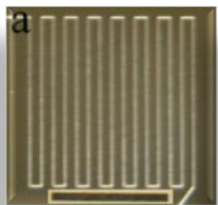
Grande surface = Réactivité exaltée

Membranes, catalyseurs, capteurs, adsorbeurs, pour **l'environnement**

Les procédés aérosol : une grande flexibilité de mise en forme



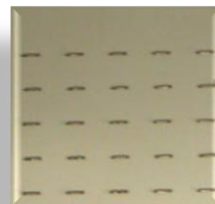
**POTENTIALITES ENORMES DU PROCEDE
AEROSOL POUR LES DEPOTS FONCTIONNELS
DE TOUS LES TYPES**



**Structures Complexes
sur substrats plats**



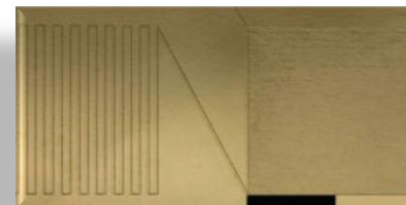
**Structures sur
substrat Courbe**



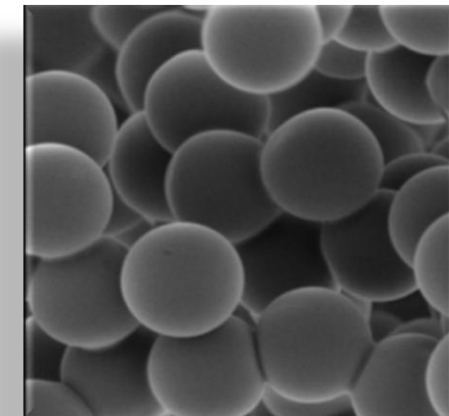
**Structures
Discontinues**



Film



Structures en lignes et films



**Particules
d'oxydes**

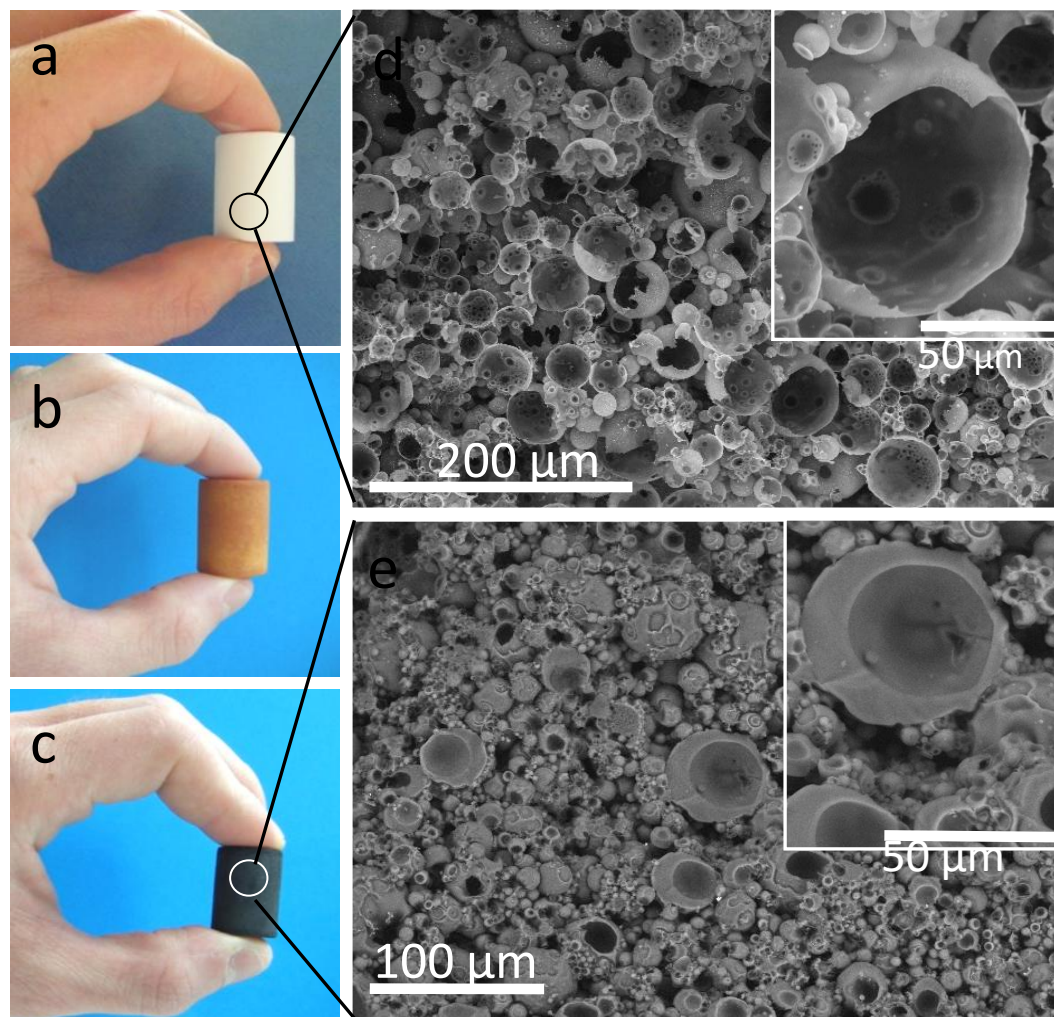
"Net Shaped" Monolithes Micro-Macroporeux de carbone, de BN

1- Remplir la porosité
Résine
formophénolique)

2- Carbonisation 350°C

3- Pyrolyse 900°C

4- Dissolution de
la silice
(HF dilué)

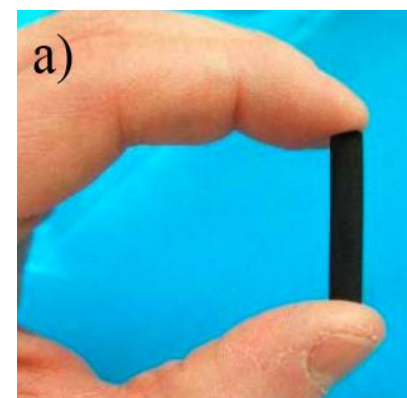
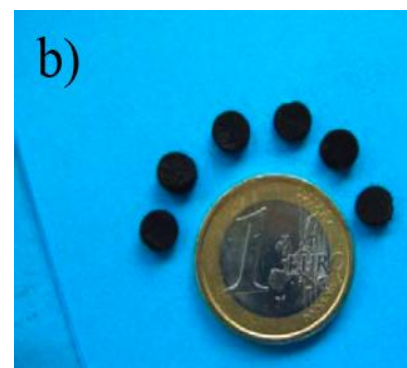


Conductivité = 20 S cm⁻¹

Surface = 500-800 m² g⁻¹

Module d'Young = 0.2 Gpa

Dureté = 13 J g⁻¹



**Ces mousses sont en
cours de test
et d'optimisation**

**Electrodes Négatives
Supercapacités
LiBH₄ réservoirs
Etc...**

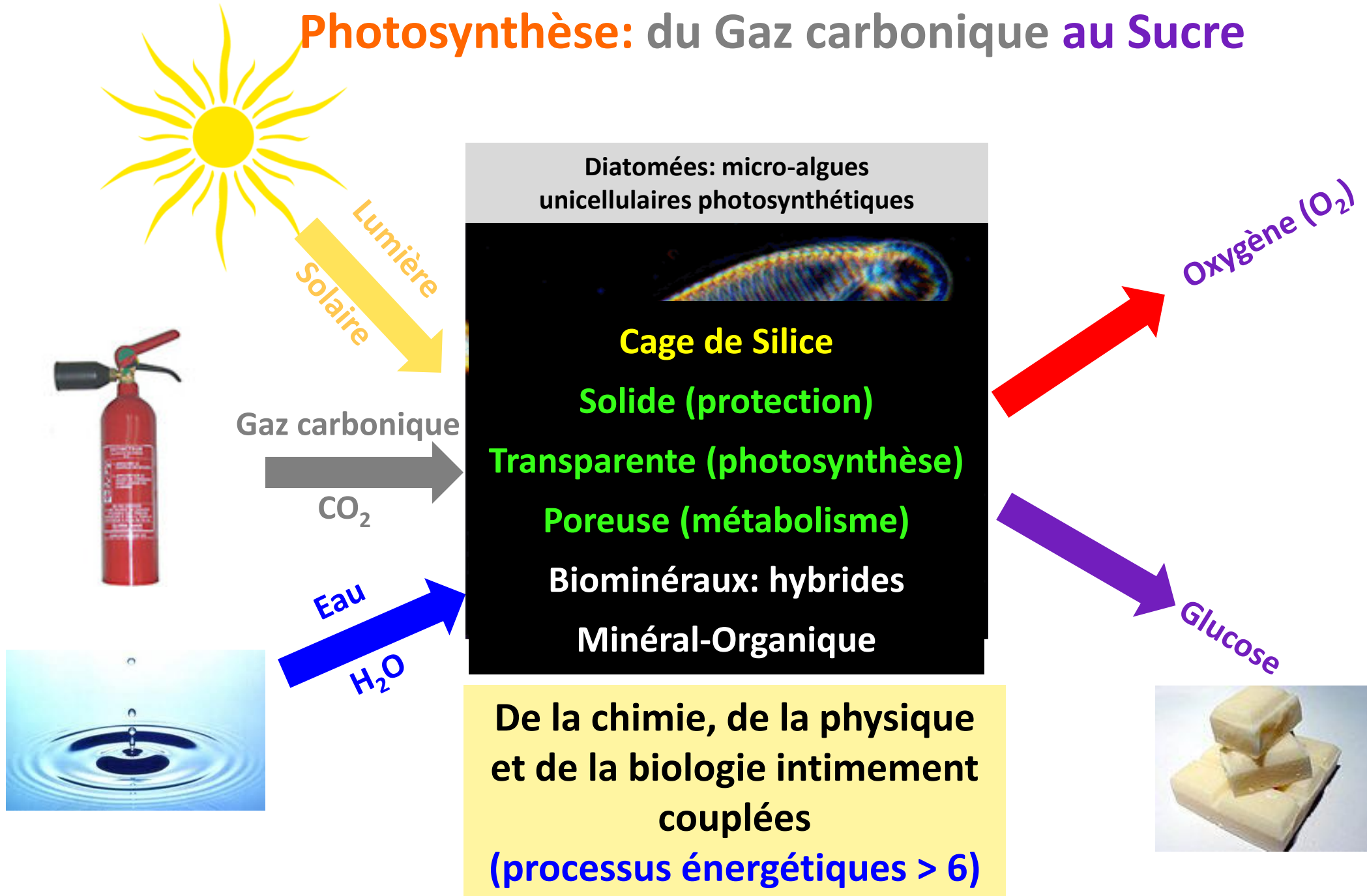
**Un matériau n'est pas uniquement
un composé chimique**

**Un matériau résulte du couplage entre un composé
chimique
et un procédé d'élaboration**

**Les propriétés d'usage d'un matériau
dépendent fortement de
la qualité du couplage Chimie-Procédé**

La nature nous donne aussi des leçons de « multidisciplinarité »

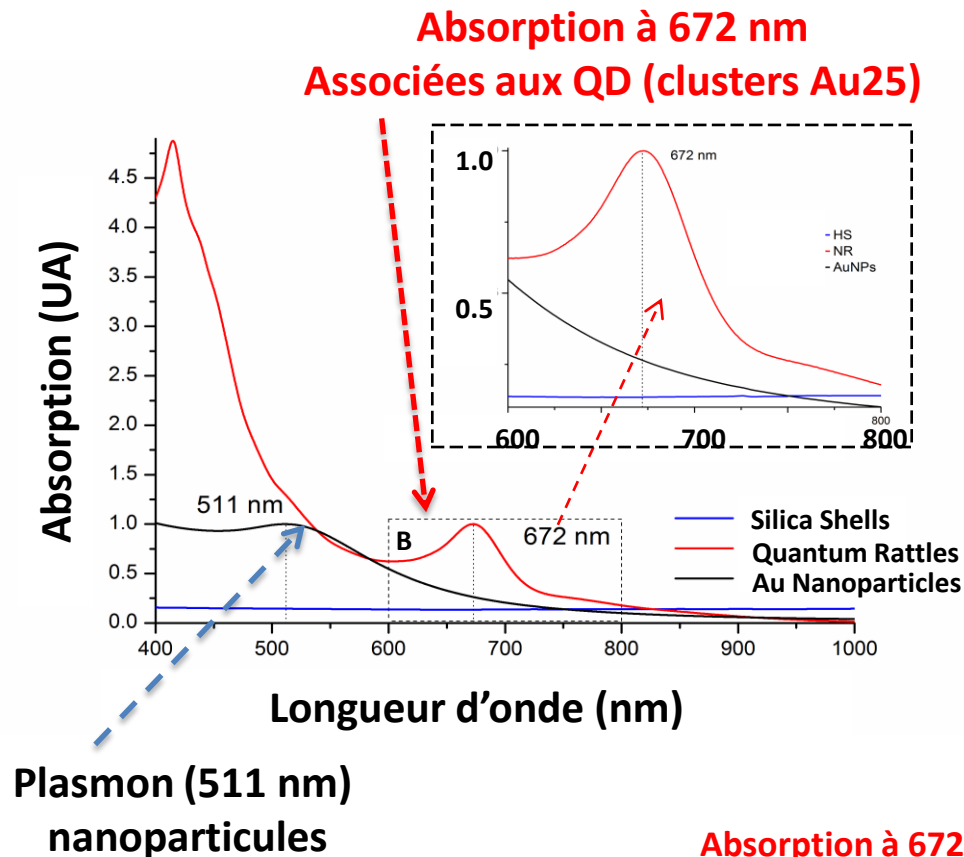
Photosynthèse: du Gaz carbonique au Sucre



Or-Silice : NANO-VECTEURS MULTI-TÂCHES

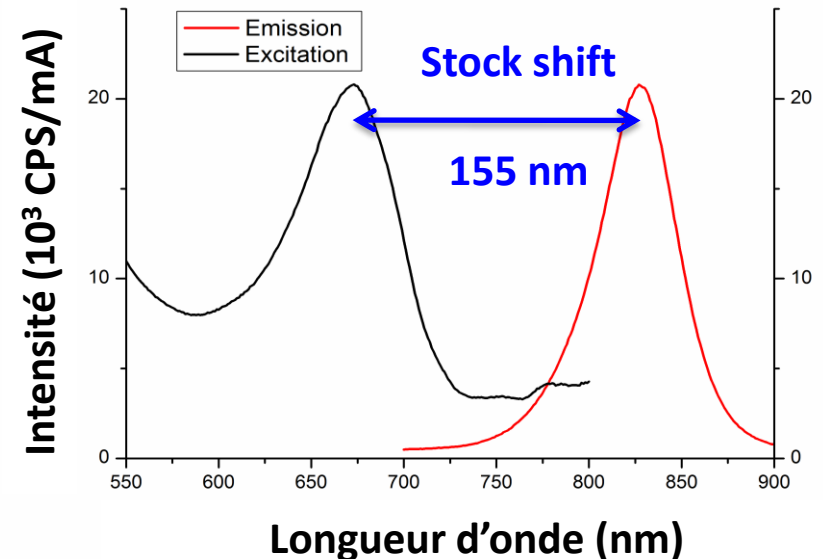
Propriétés des "Quantum Rattles" Or-Silice

Spectre d'absorption



Absorption à 672 nm
 $\epsilon = 5,9 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Stock shift 155 nm

Photoluminescence



Luminescence 827 nm, Proche IR:
Fenêtre de transparence des tissus

IMAGERIE

THERAPIE PHOTOTHERMIQUE

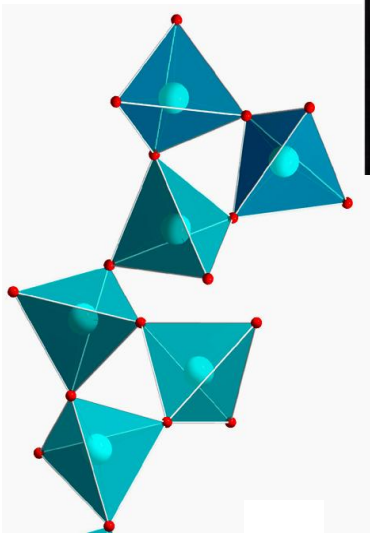


Dunes de Sable

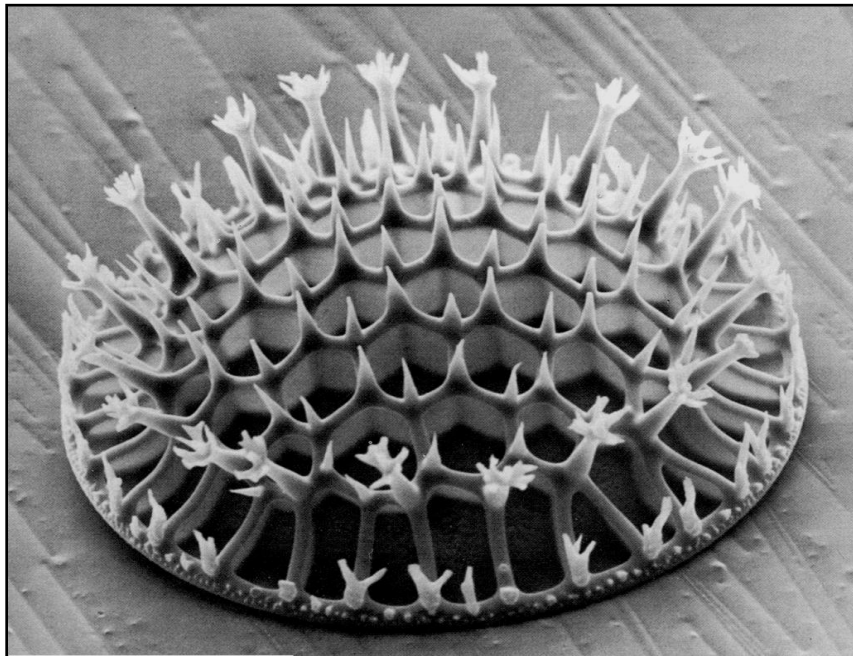
Silice
(SiO₂)



Cristaux de Quartz



Vitrages de bâtiments



Diatomées

Le Vecteur Hybride multifonctionnel: un vecteur à tout faire ?

Stimulis exogènes

champ magnétique, lumière, plasmonique, ultrasons

E : Sondes pour la bio-imagerie, fluorophores, nanoparticules (magnétiques, QD, Or),

Stimulis endogènes
pH, oxydo-réduction, concentration, enzymes

F : Ligand pour le ciblage (anti-corps...)

G : Complexation (Plasmide ADN)

K : Groupes fonctionnels pouvant modifier le métabolisme de la cellule

H : Peptides pénétrateurs de cellule

I : Sondes pour le diagnostic

D : Polymères pour Furtivité (PEG, Dextran)

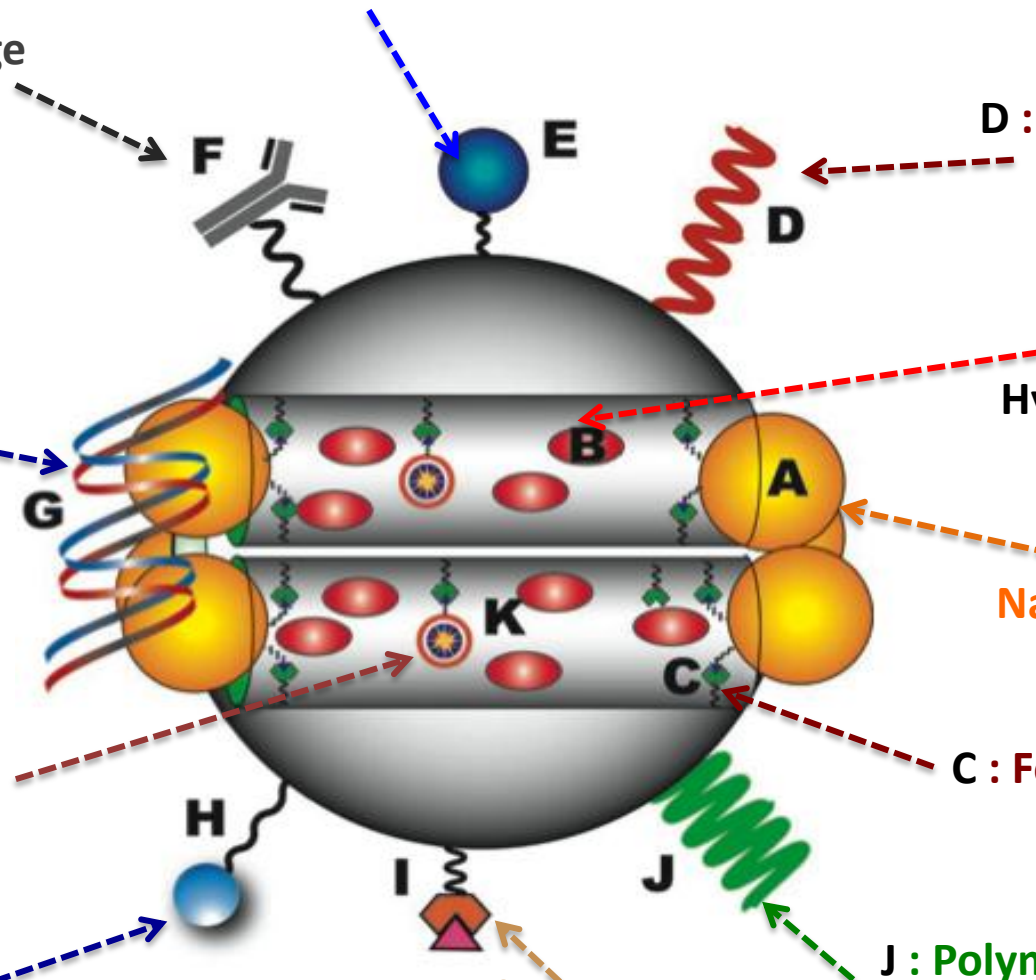
B : Principe actif

Hydrophobe/hydrophile

A : Obturateurs: Nanoparticules, Polymères

C : Fonctions stimulables

J : Polymères sensibles aux stimuli (peuvent aussi servir d'obturateurs)



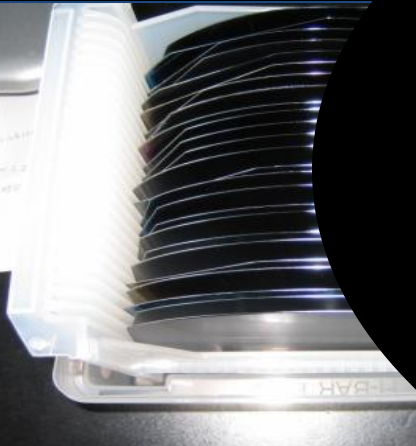
L'évolution de l'humanité ↔ Développement de la "science" des matériaux



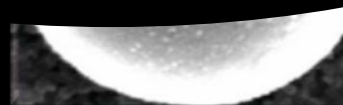
Pierre



Verre



Silicium et microélectronique



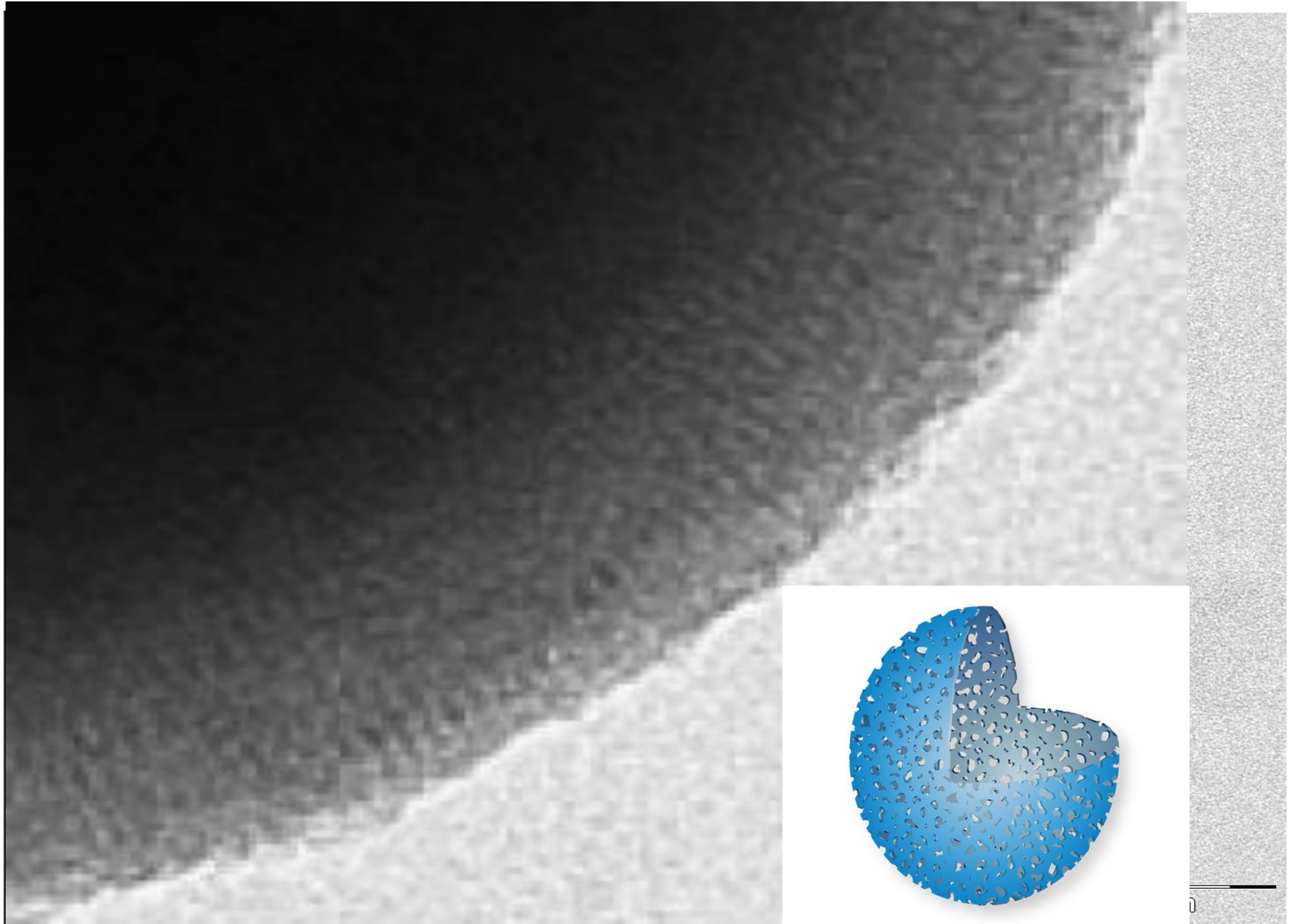
N³ Nanomatériaux, Nanosciences et Nanotechnologies

“Approches Biomimétiques et Bioinspirées pour le design de nouveaux matériaux fonctionnels”

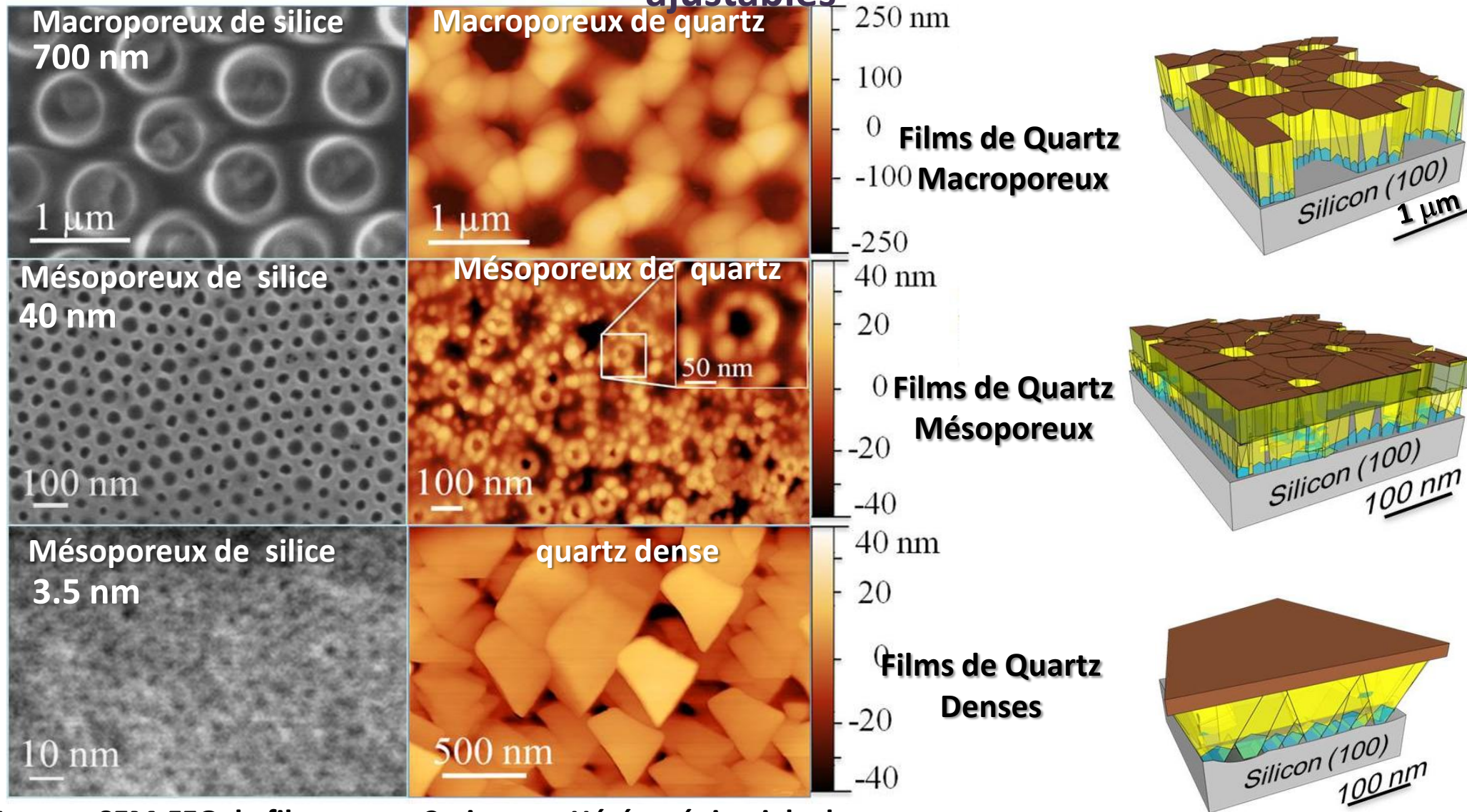
Défits: Energie, Environnement, Santé, Eau...



SYNTHESE PAR CHIME DOUCE DE NANOPARTICULES POREUSES DE SILICE



Croissance de films de quartz α -épitaxiés avec des porosités ajustables



Images SEM-FEG de films de silice amorphe avec différentes tailles de pores

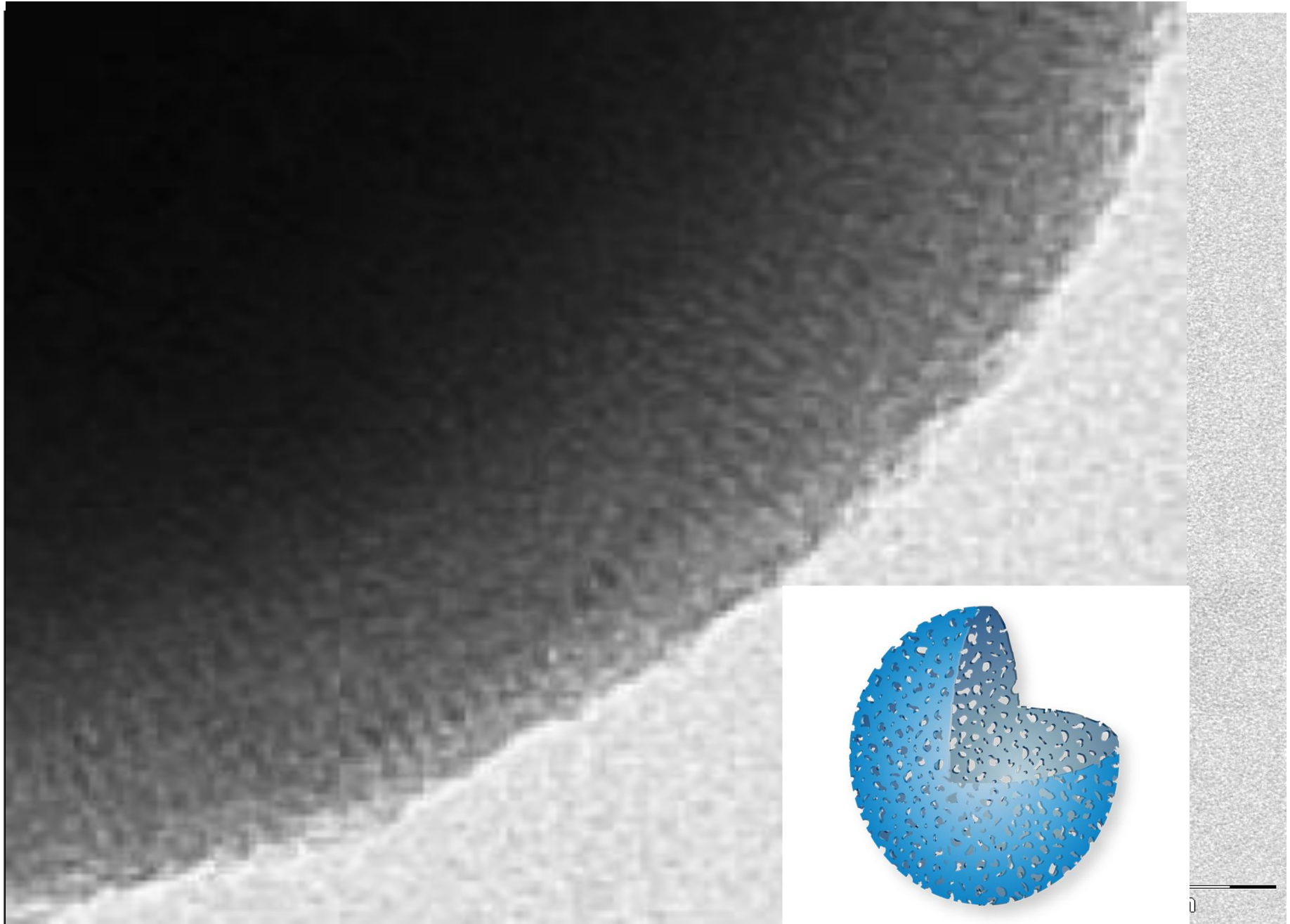
Croissance Hétéroépitaxiale de quartz α sur Silicium(100)

A. Carretero-Genevrier, M. Gich, L. Picas, J. Gazquez, G. L. Drisko, J. Rodriguez-Carvajal,

C. Boissiere, D. Grosso and C. Sanchez, Science 17 Mai, 2013,

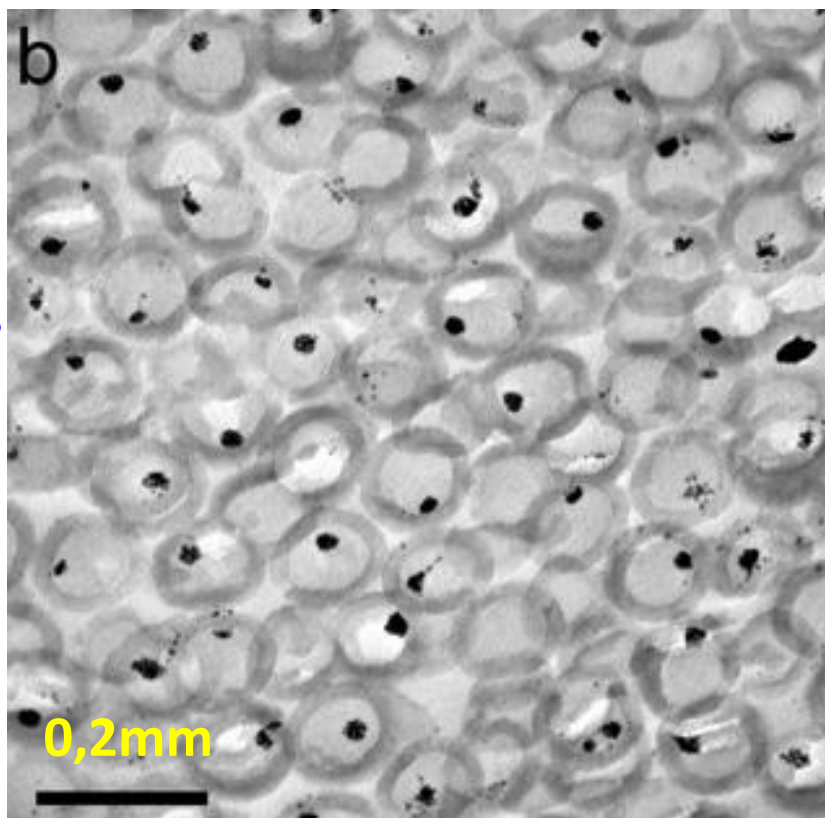
Gold-Silica "Quantum Rattles" : MULTIFUNCTIONAL NANOCARRIERS

SIMPLE SYNTHESIS of MONODISPERSED NANO-CARRIERS

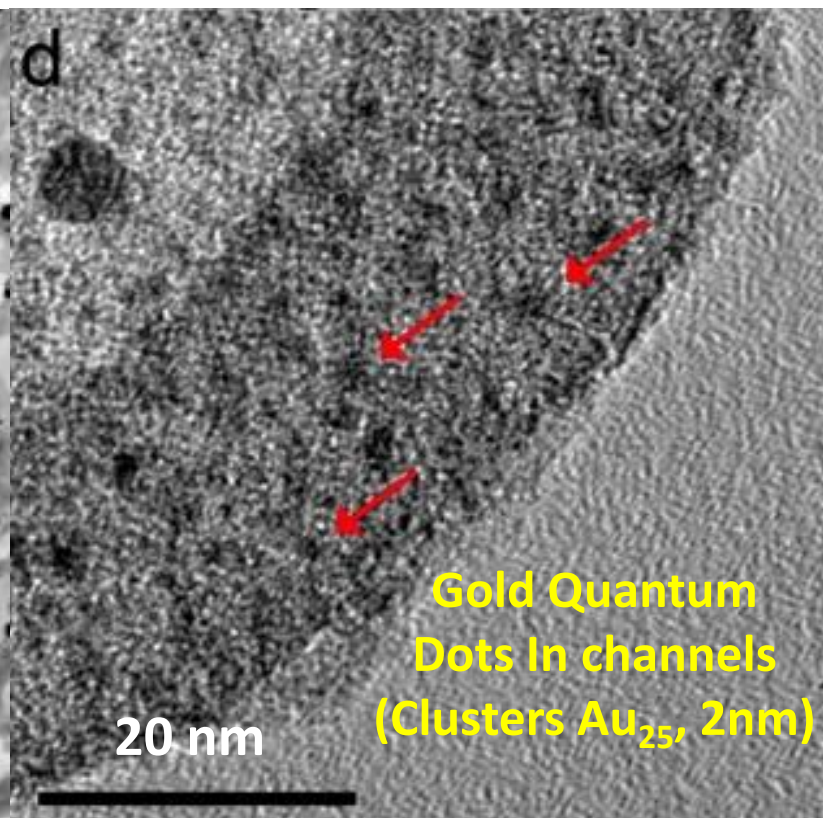


Gold-Silica "Quantum Rattles" : MULTIFUNCTIONAL NANOCARRIERS

FILLING of the MONODISPERSED NANORESERVOIRS

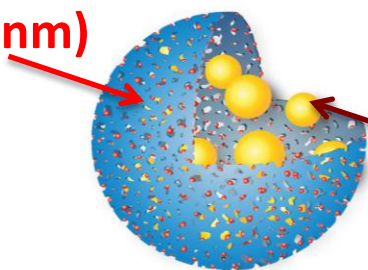


Gold Nanoparticles (7,3 nm) are within large cavities



Gold Quantum Dots In channels (Clusters Au_{25} , 2nm)

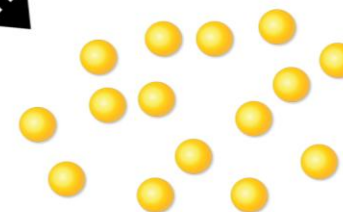
Gold Quantum dots (Clusters, 2nm)



Gold Nanoparticles

Gold-silica "Quantum Rattles"

Centrifugation



Removal of external gold by washing

Biomorphes composites BaCO₃-Silice : Un jardin de fleurs

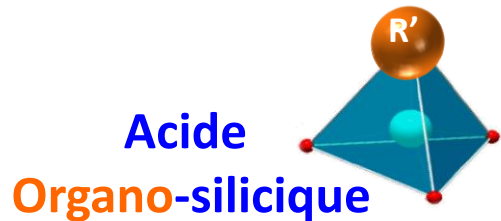
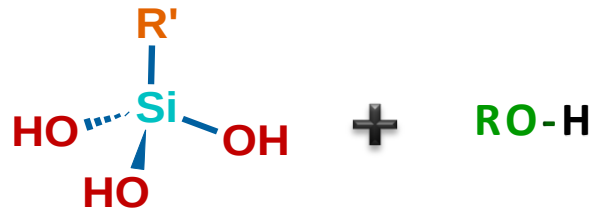
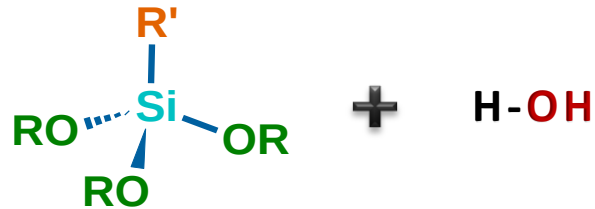
Microscopie à
balayage
+ Coloriage



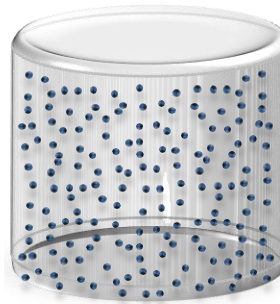
CHIMIE DOUCE ET APPROCHE ASCENDANTE

Solution de précurseurs
moléculaires hybrides

Hydrolyse

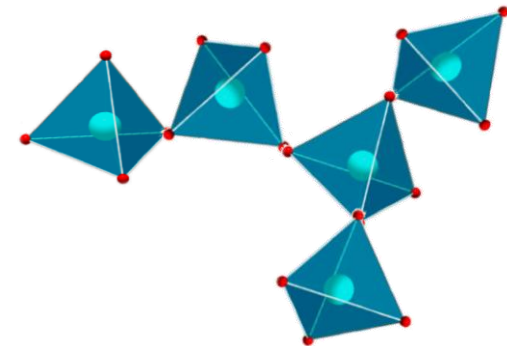
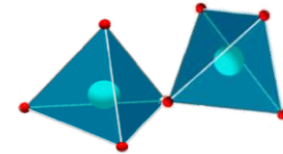
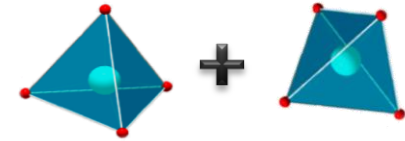


Solution



Taille ~ 1 nm

Condensation

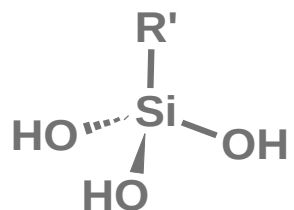
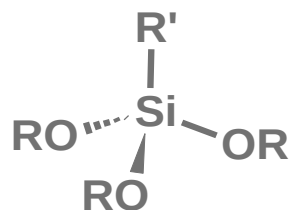


R' = FONCTION ORGANIQUE

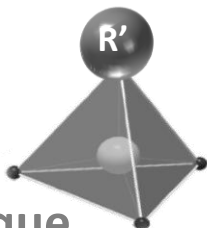
CHIMIE DOUCE ET APPROCHE ASCENDANTE

Solution de précurseurs
moléculaires hybrides

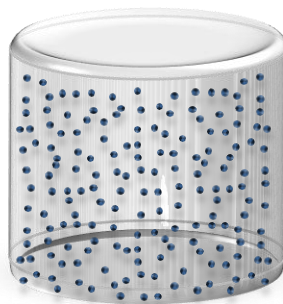
Hydrolyse



Acide
Organo-silicique



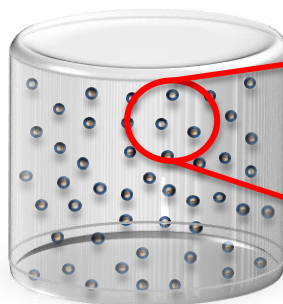
Solution



Taille ~ 1 nm

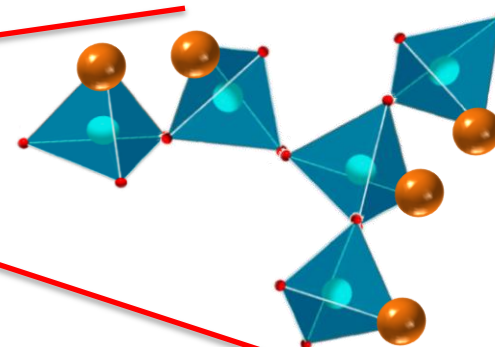
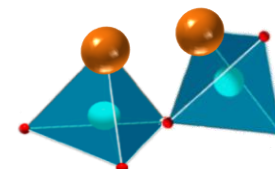
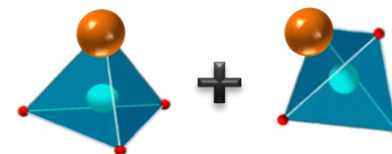
POLYMÉRISATION
INORGANIQUE

Sol



Taille ~ 10 nm

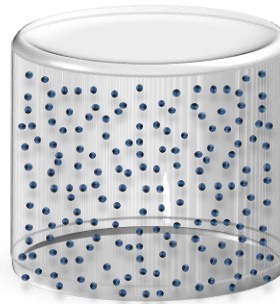
Condensation



etc...

CHIMIE DOUCE ET APPROCHE ASCENDANTE

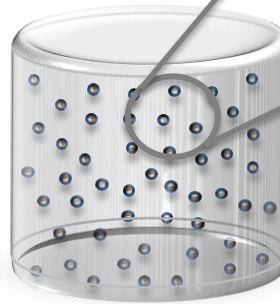
Solution



Taille ~ 1 nm

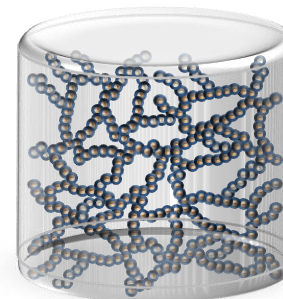
**POLYMÉRISATION
INORGANIQUE**

Sol



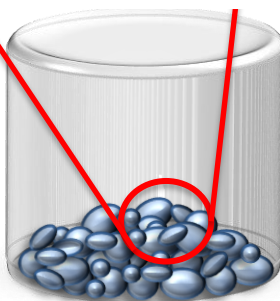
Taille ~ 10 nm

Gel

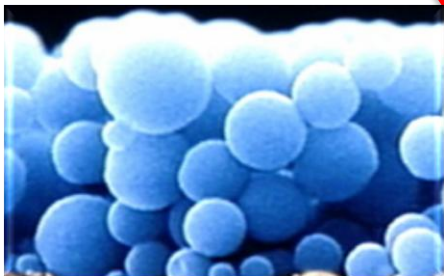
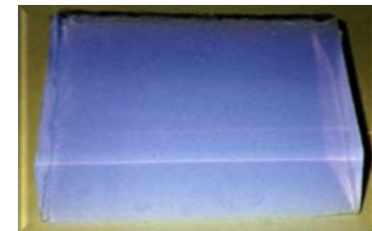
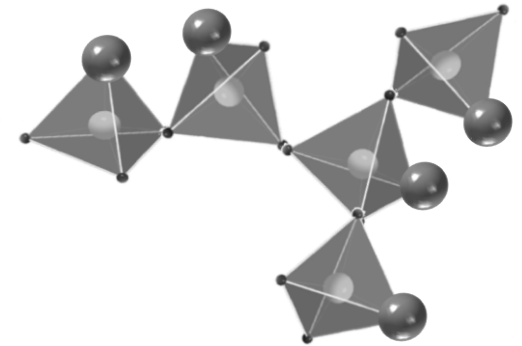
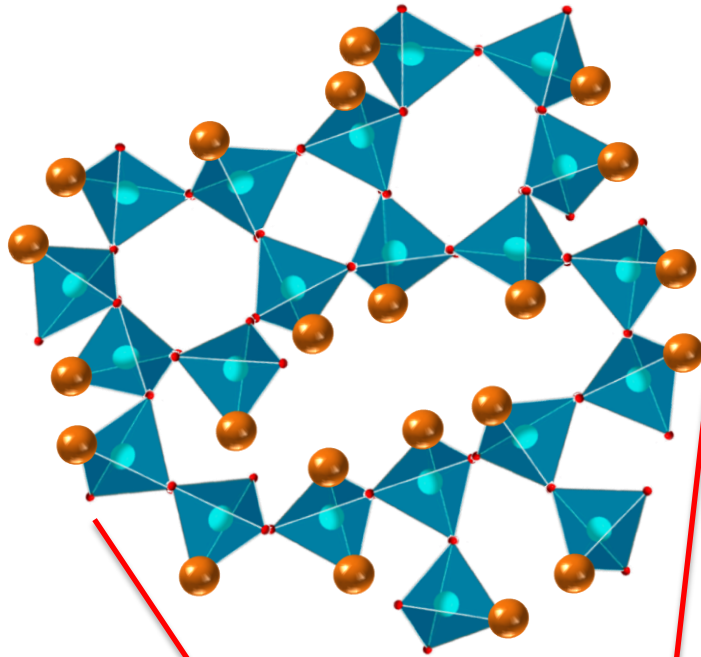


Taille ~ 100 nm – 1 µm

Poudre

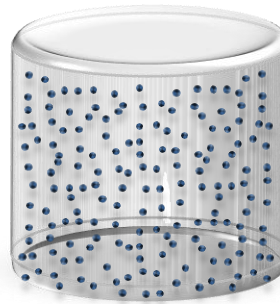


Taille ~ 100 nm – 1 µm



CHIMIE DOUCE ET APPROCHE ASCENDANTE

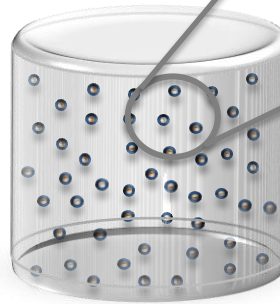
Solution



Taille ~ 1 nm

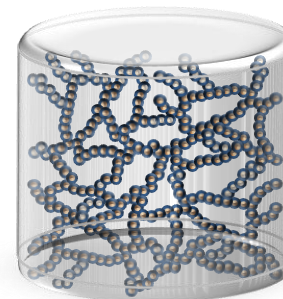
**POLYMÉRISATION
INORGANIQUE**

Sol



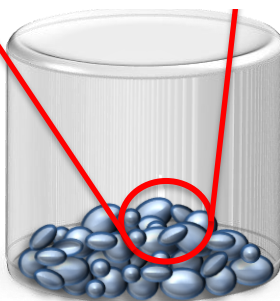
Taille ~ 10 nm

Gel

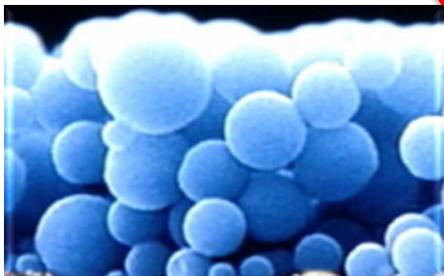
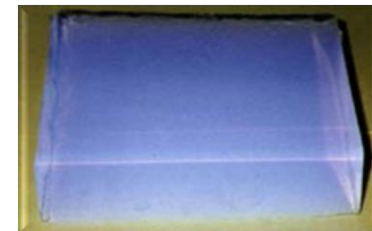
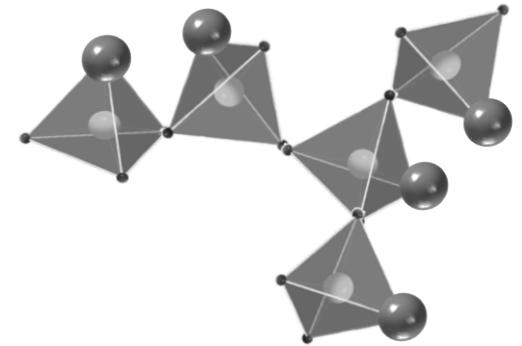
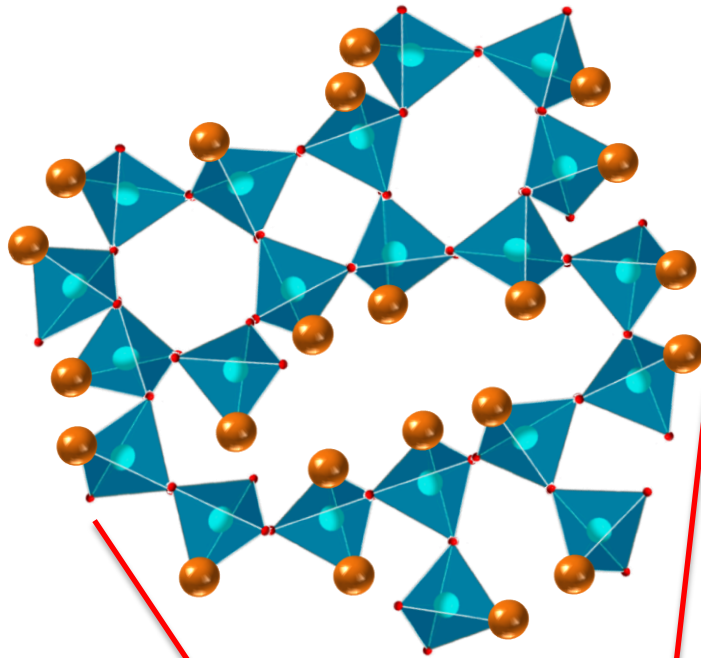


Taille ~ 100 nm – 1 µm

Poudre



Taille ~ 100 nm – 1 µm



Le Biomimétisme: source d'inspiration en science des matériaux

Quelques particularités des matériaux naturels



* La Nature est “multidisciplinaire” : Exemple de la photosynthèse



* Les processus de biominéralisation couplent auto-assemblage, minéralisation, hybridation et utilisent des stratégies chimiques douces



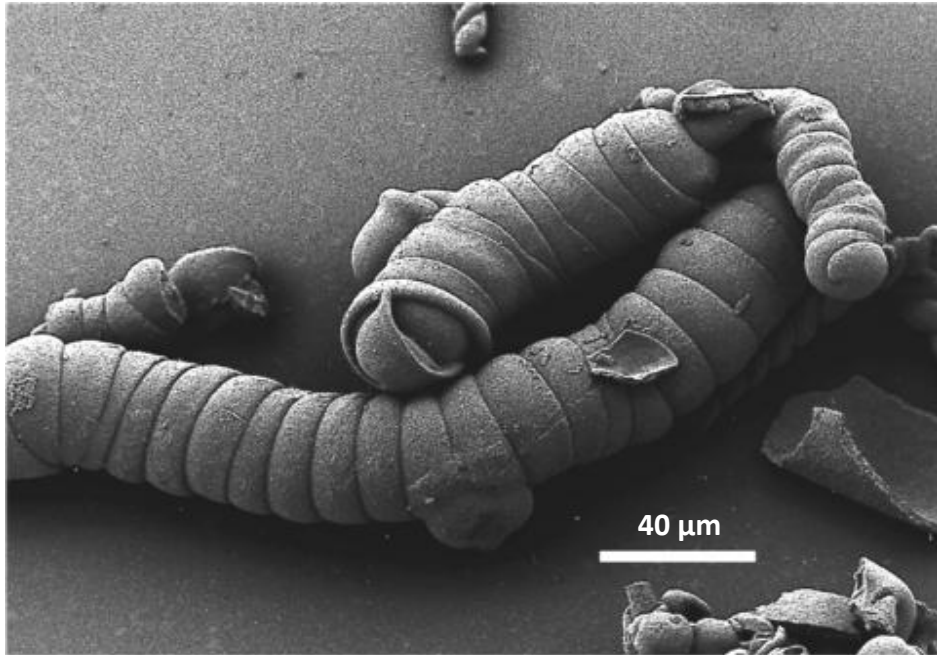
* Les matériaux naturels guérissent ou s'auto-réparent



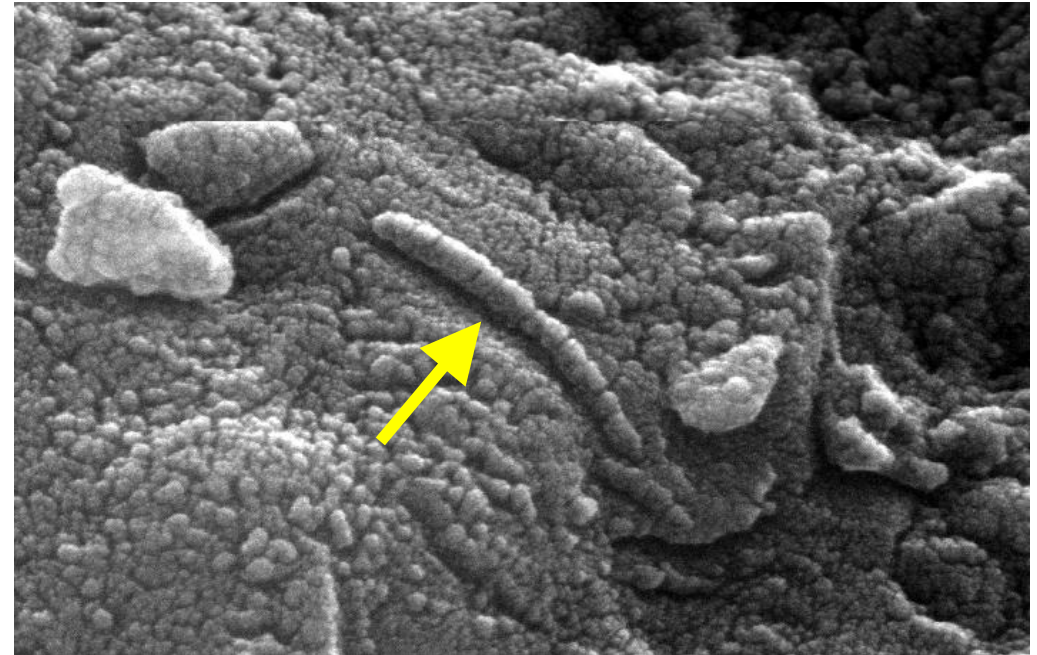
* Les matériaux naturels présentent des structures minérales complexes:
Vers une véritable morphogénèse chimique

Les biomorphes suscitent le doute

Des traces de vie sur Mars?



Biomorphes
Silice-BaCO₃



McKay et al.:
Agrégat de carbonate trouvé sur un météorite Martien
ALH84001:

Est-ce la relique d'un microbe Martien ????

Des Surfaces multifonctionnelles bioinspirées

→ Surfaces glissantes hydrophobes et auto-réparantes

**PETROLE
BRUT**



Copyright by Tak Sing Wong, Sung Hoon Kang, and Joanna Aizenberg, Harvard University

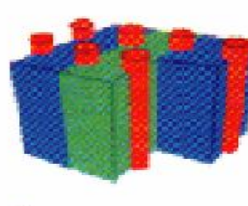
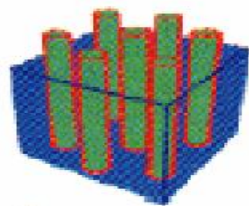
LES COPOLYMERES A BLOCS d'AFFINITE DIFFERENTES

Mésophases ayant des structures très variées

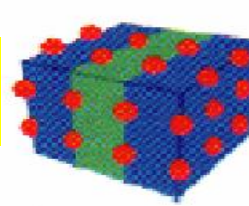
[PS-b-PEB-b-PMMA]



[PS-b-PB-b-PMMA]



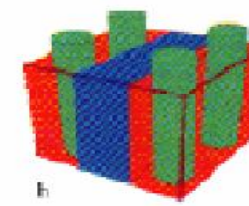
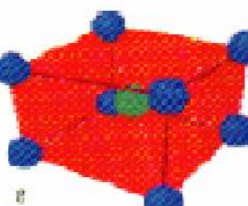
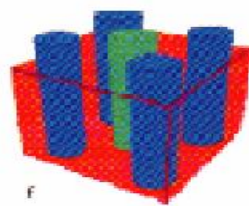
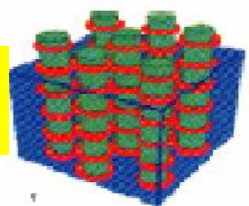
2



3

Tribloques
ABC

1

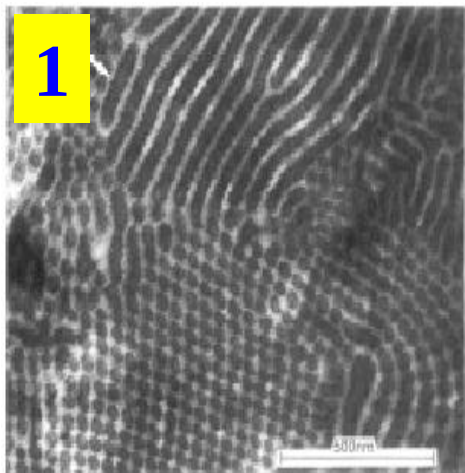
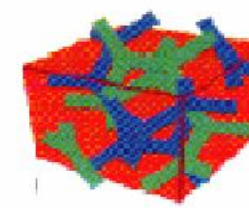
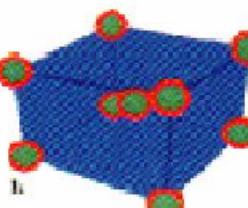


PS: Polystyrène

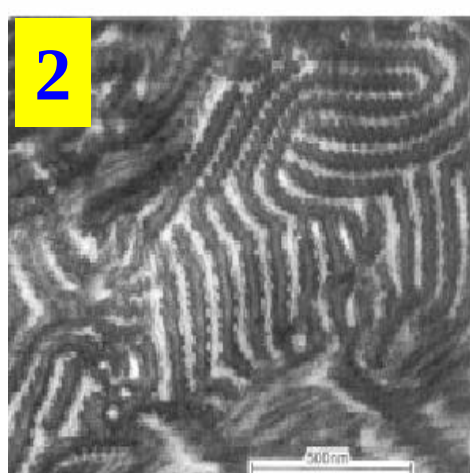
PB: Polybutadiène

PEB: Polyéthylène co-butylène

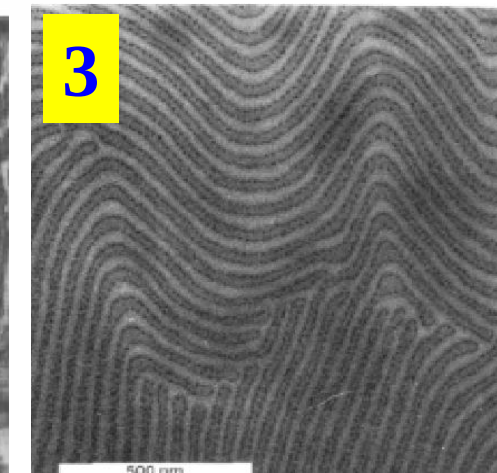
PMMA: Polyméthacrylate
de méthyle



1



2

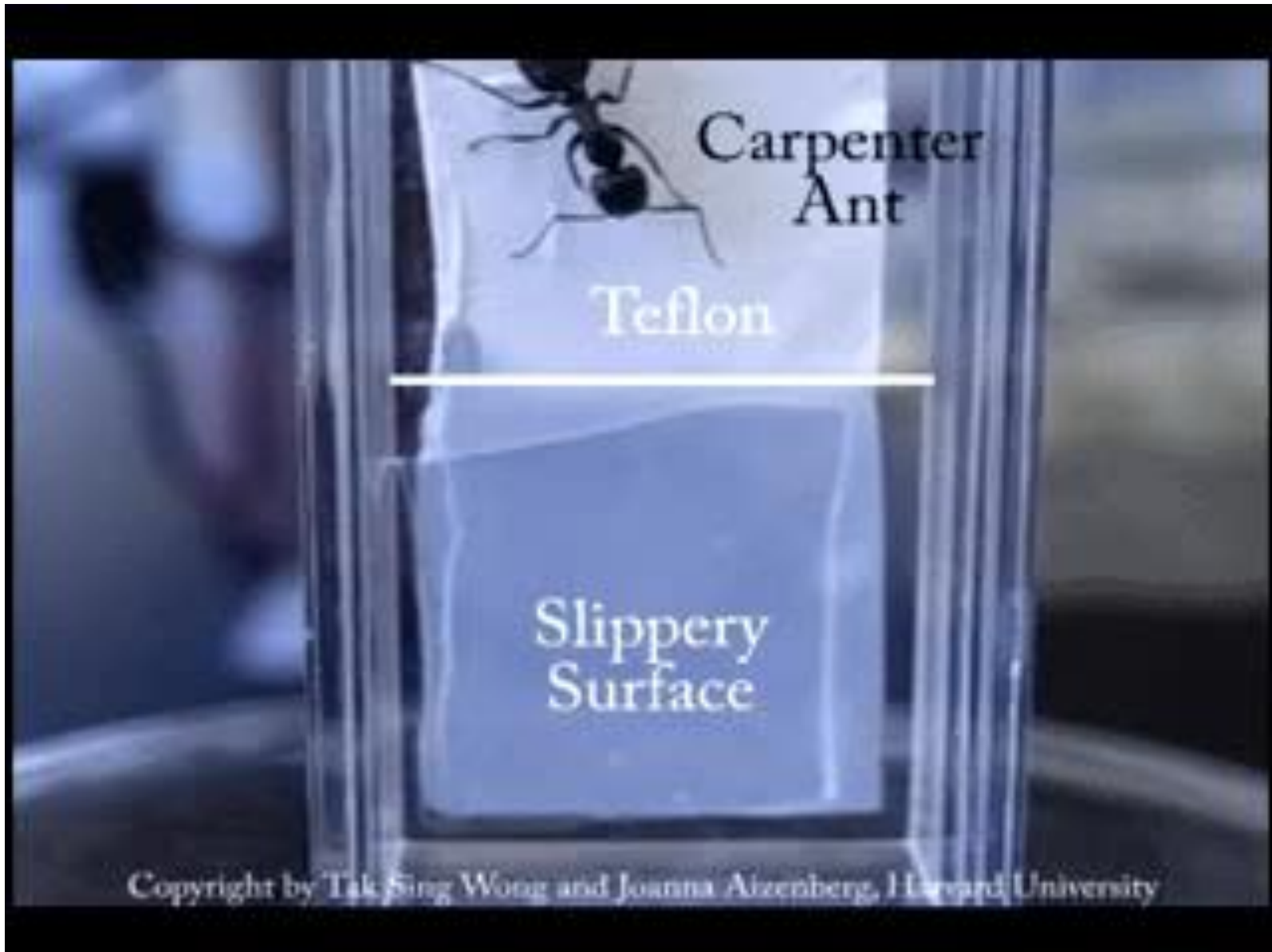


3

Microscopie
électronique
en
transmission

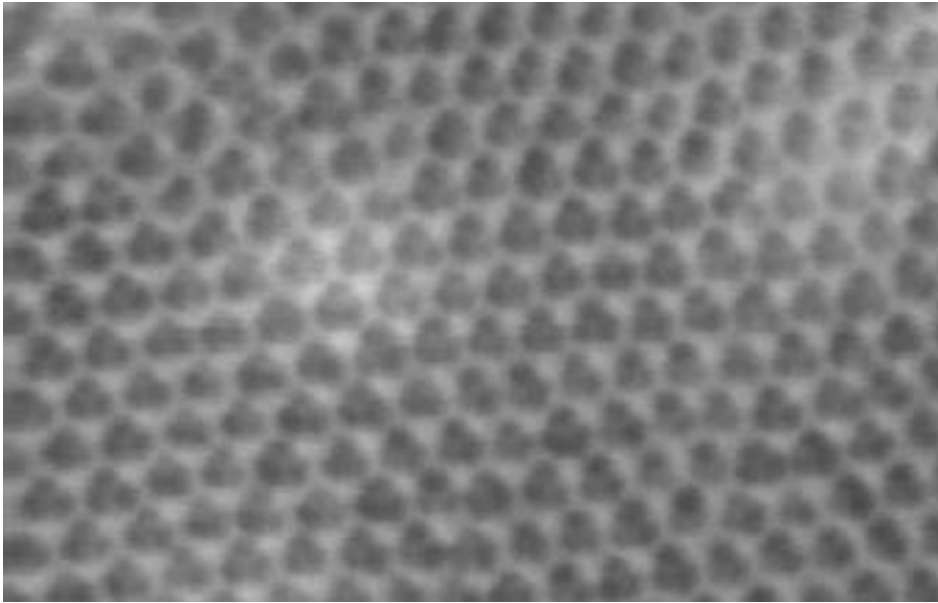
Des Surfaces multifonctionnelles bioinspirées

➔ Surfaces très glissantes



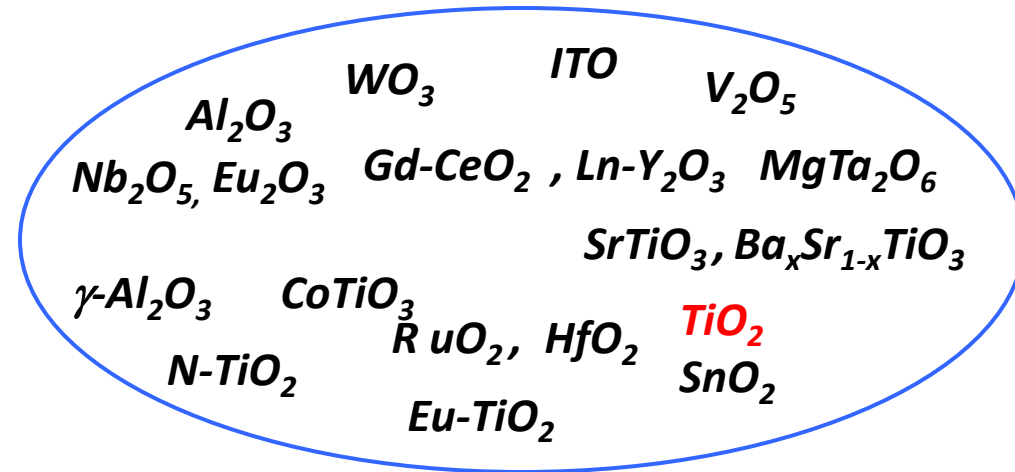
Matériaux Mésoporeux

Organisés-Nanostructurés-Crystallins: films et revêtements, motifs 2D



Avec D. Grosso, C. Boissière, G. Soler

Un riche ensemble de compositions,
structures, propriétés



Systèmes Optiques, Magnétiques
Capteurs, Actuateurs
Catalyse, Photocatalyse
Piles à Combustibles
Thermoélectriques....

TiO_2 semiconducteur qui détruit les molécules organiques par action de la lumière solaire : **PHOTOCATALYSE**

Décontamination des eaux et auto-nettoyage des vitrages et revêtements (salissures, polluants, anti-bactéries...)