

***La nature, source d'inspiration pour la science des matériaux :
Construire des matériaux poreux multi-échelles nano-méso-macro***

Clément SANCHEZ
Chaire de Chimie des Matériaux hybrides



**COLLÈGE
DE FRANCE**
— 1530 —



Colloque AEIS-2020
"Les signatures des états mésoscopiques de la matière"

28-29 Octobre 2021

Ces biomatériaux hybrides qui fascinent les chimistes ?

COCCOLITHES CaCO_3



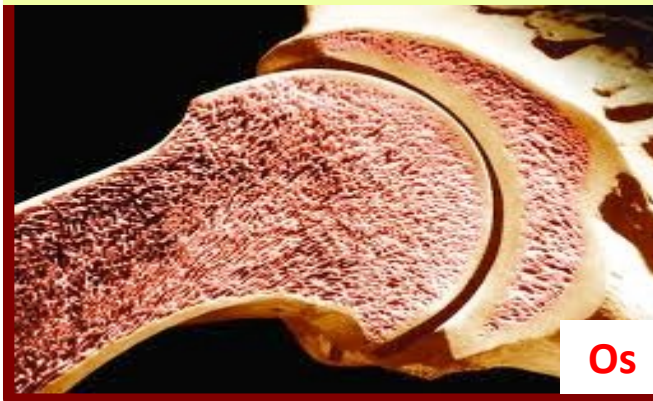
**Bactéries magnétotactiques
 Fe_3O_4**



ABALONE CaCO_3



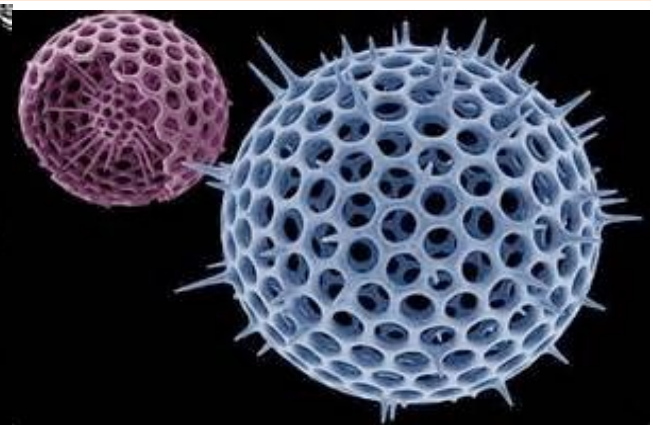
**Hydroxyapatite:
 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}(\text{F}, \text{CO}_3\text{H})_x$**



**Eponges en Silice
 SiO_2**



**Radiolaires en Silice
 SiO_2**



La Nature: source d'inspiration en science des matériaux

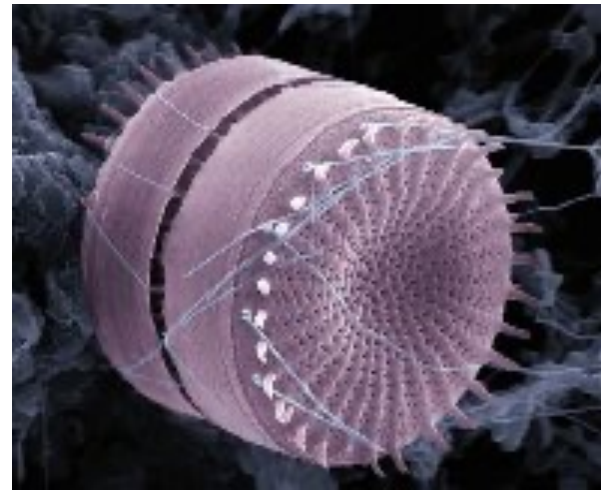
Les processus de **biominéralisation**
couplent auto-assemblage, minéralisation, hybridation
et utilisent des stratégies chimiques douces
Hiérarchie

Morphogénèse

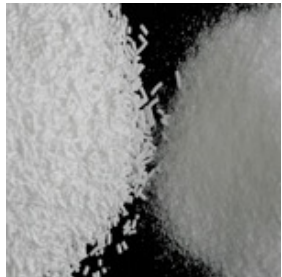
Structure des Cuticules des Crabes



Structure des frustules des Diatomées



Bio-inspiration : Comprendre un concept et l'extrapoler



Sucre

+ protéines



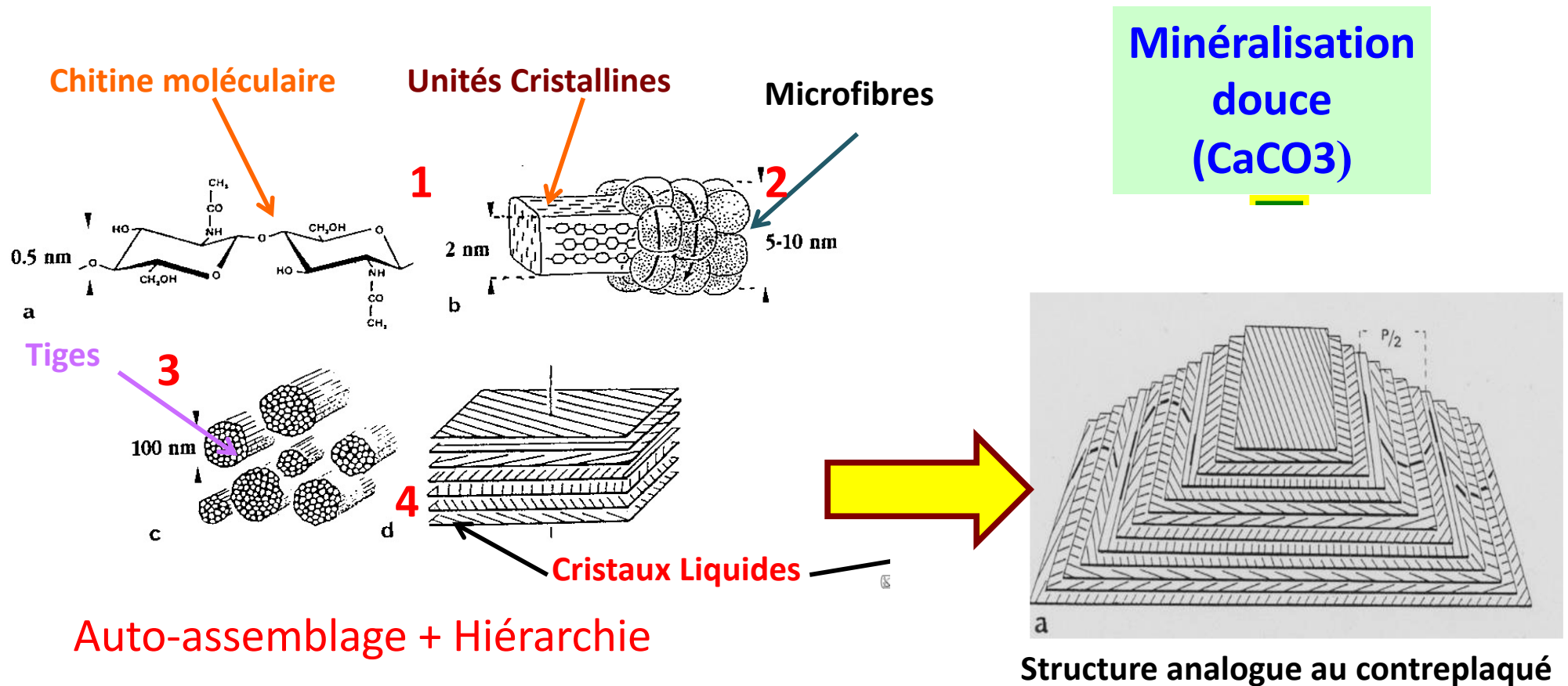
Carapaces des crustacés



Craie

**Nanocomposite Hybride Biopolymère-Inorganique
Organique-Minéral**

Hybrides PolyAcétylglucosamide (Chitine) / CaCO₃



1- Assemblage 18-25 chaînes de **chitine moléculaire** en **longues Unités Cristallines** (Diamètre 2 nm)

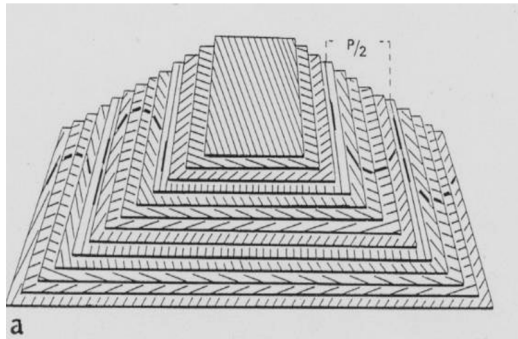
2- **Unités Cristallines + Protéines = Microfibres** (Diamètre 5-10nm)

3- Assemblage des **Microfibres = Tiges** (Diamètre 100nm)

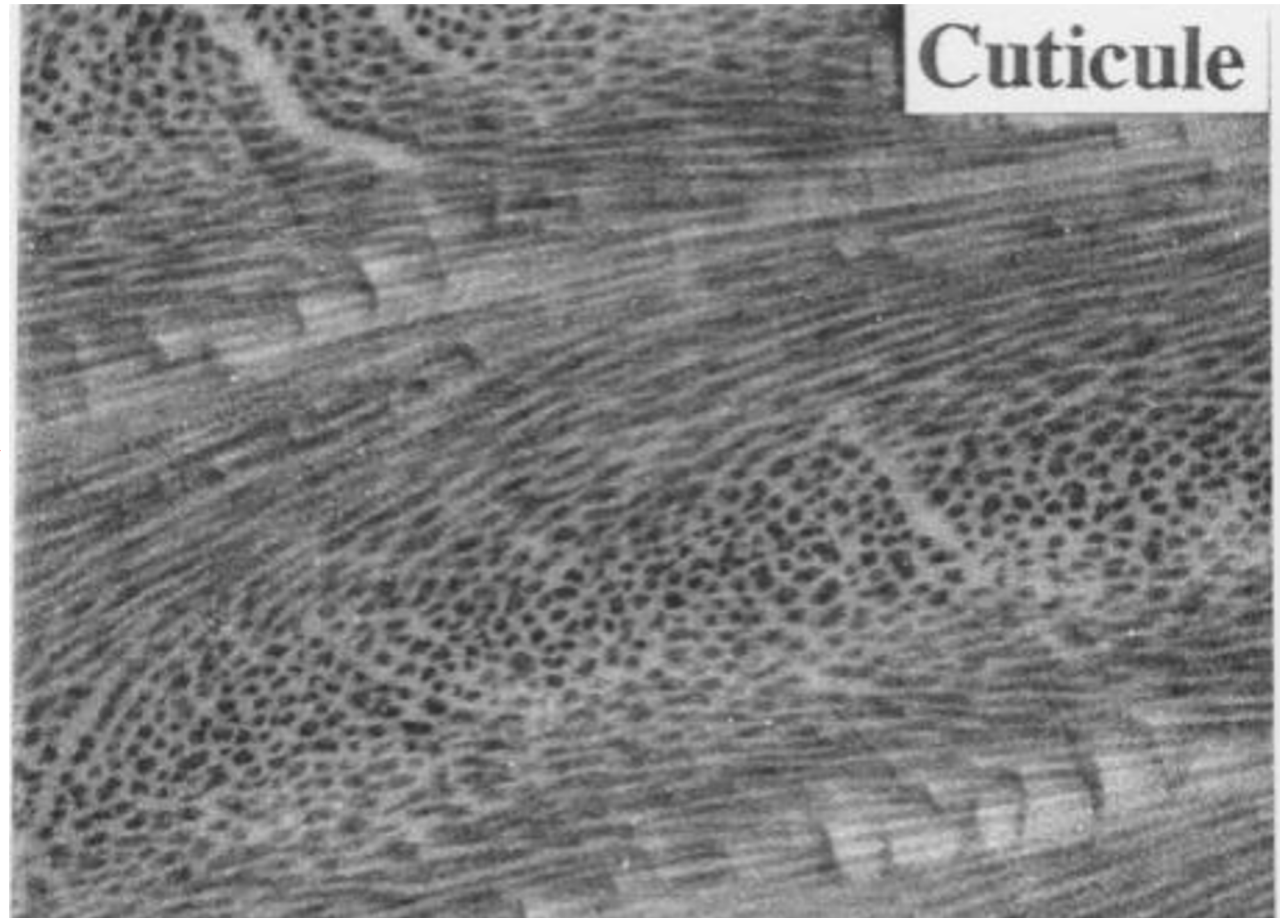
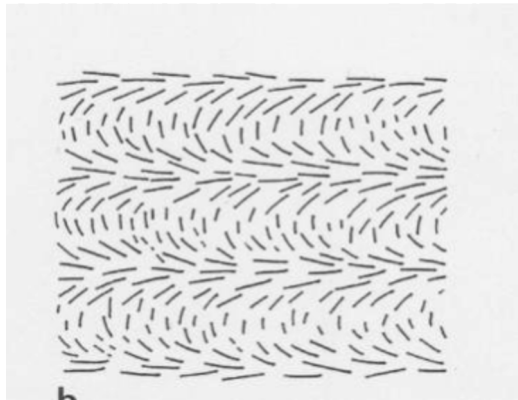
4- Assemblage des **tiges** sous forme de **Cristaux Liquides**

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

Coupes Obliques de Tissus Squelettiques Déminéralisés



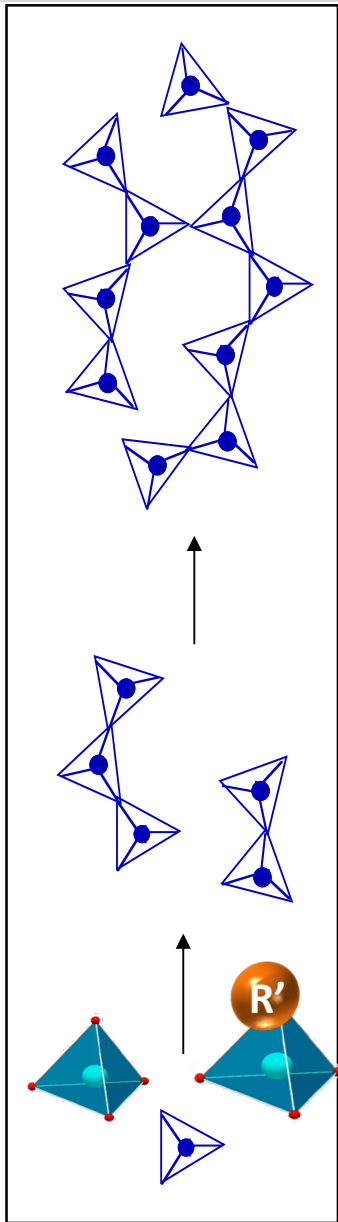
Structures en arceaux



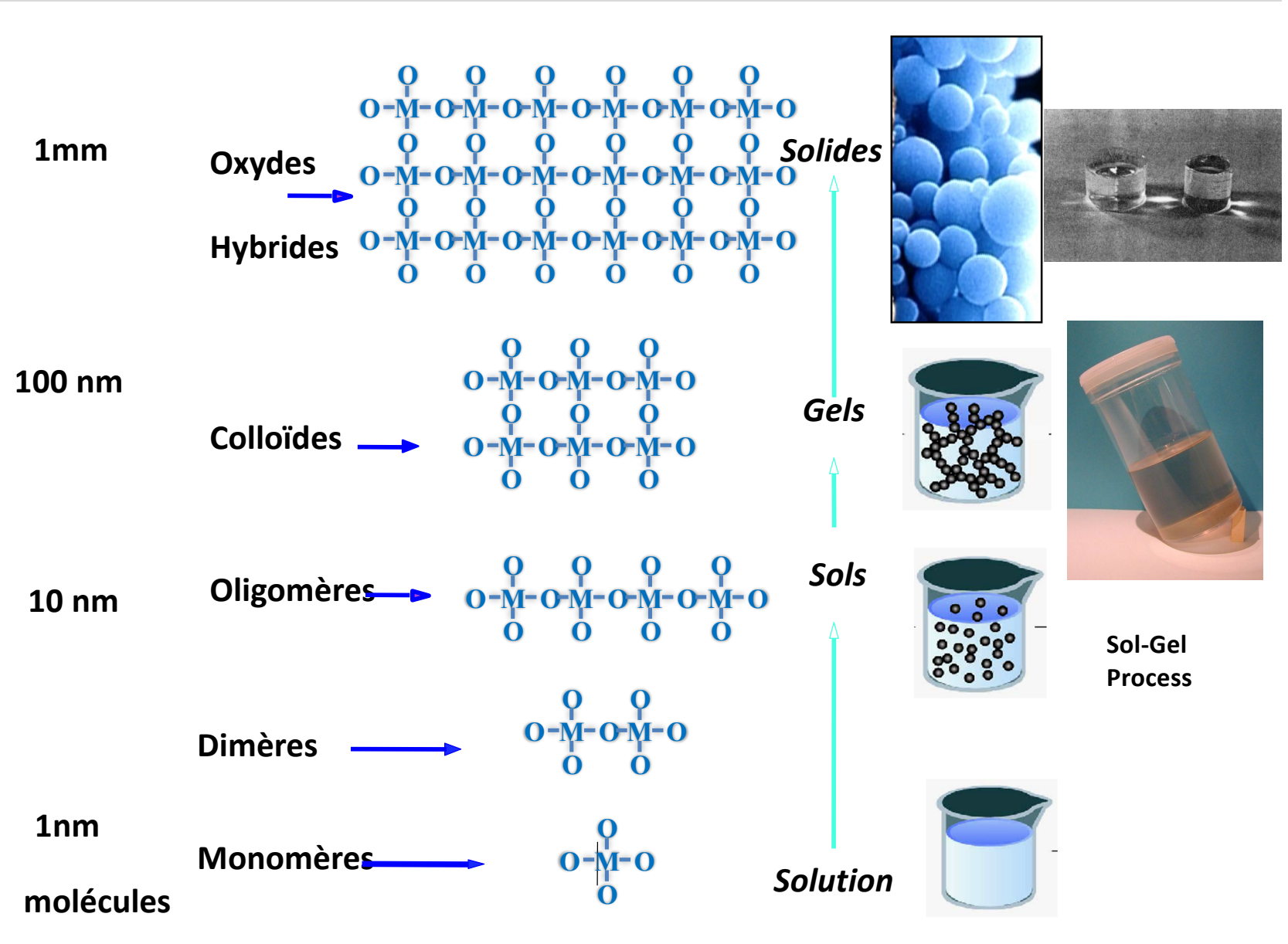
PROCESSUS D'AUTO-ASSEMBLAGE
CHIMIE DOUCE + SYNTHÈSE ASCENDANTE

*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*

POLYMERISATION MINERALE VIA "CHIMIE DOUCE"



(Bottom-up approach
Approche ascendante)



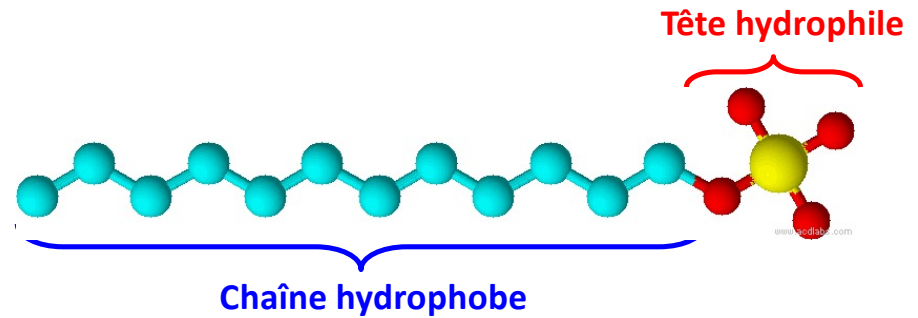
Flexibilité, polyvalence de la chimie colloïdale, mise en forme facile de la matière molle

Cristaux Liquides Lyotropes : du savon dans l'eau

Tensioactifs = Molécules amphiphiles

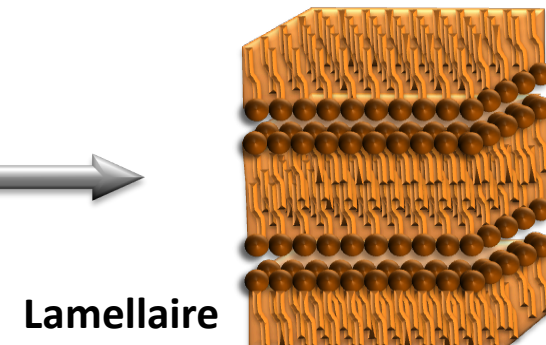
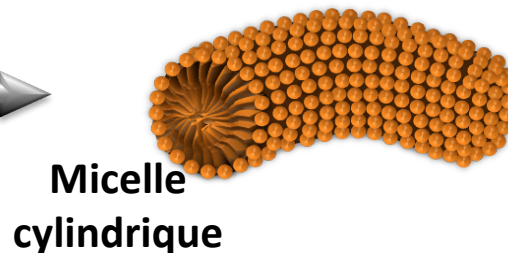
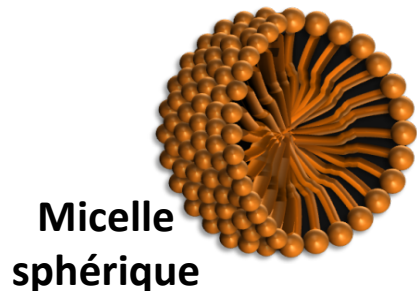
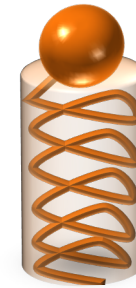
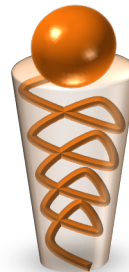
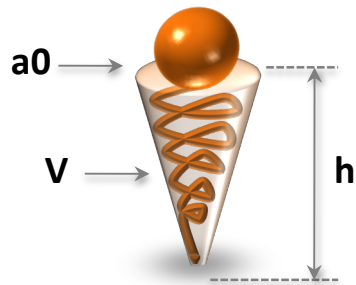
● Une partie hydrophobe (chaîne) 

 Une partie hydrophile (tête) 



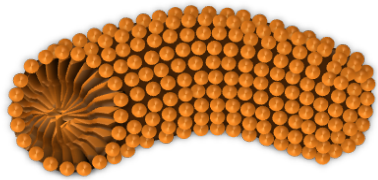
La forme des agrégats micellaires dépend de la géométrie et de la concentration du tensioactif.

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

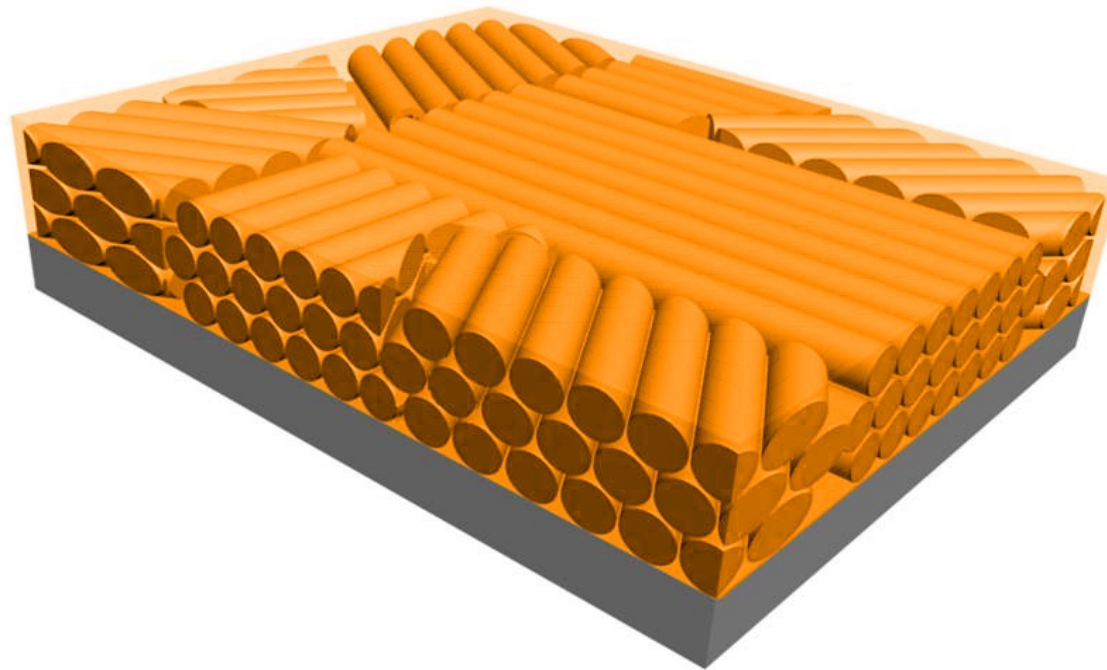
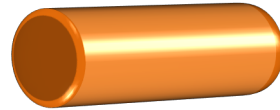


La séquence correspond à la variation monotone de la courbure interfaciale

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



=

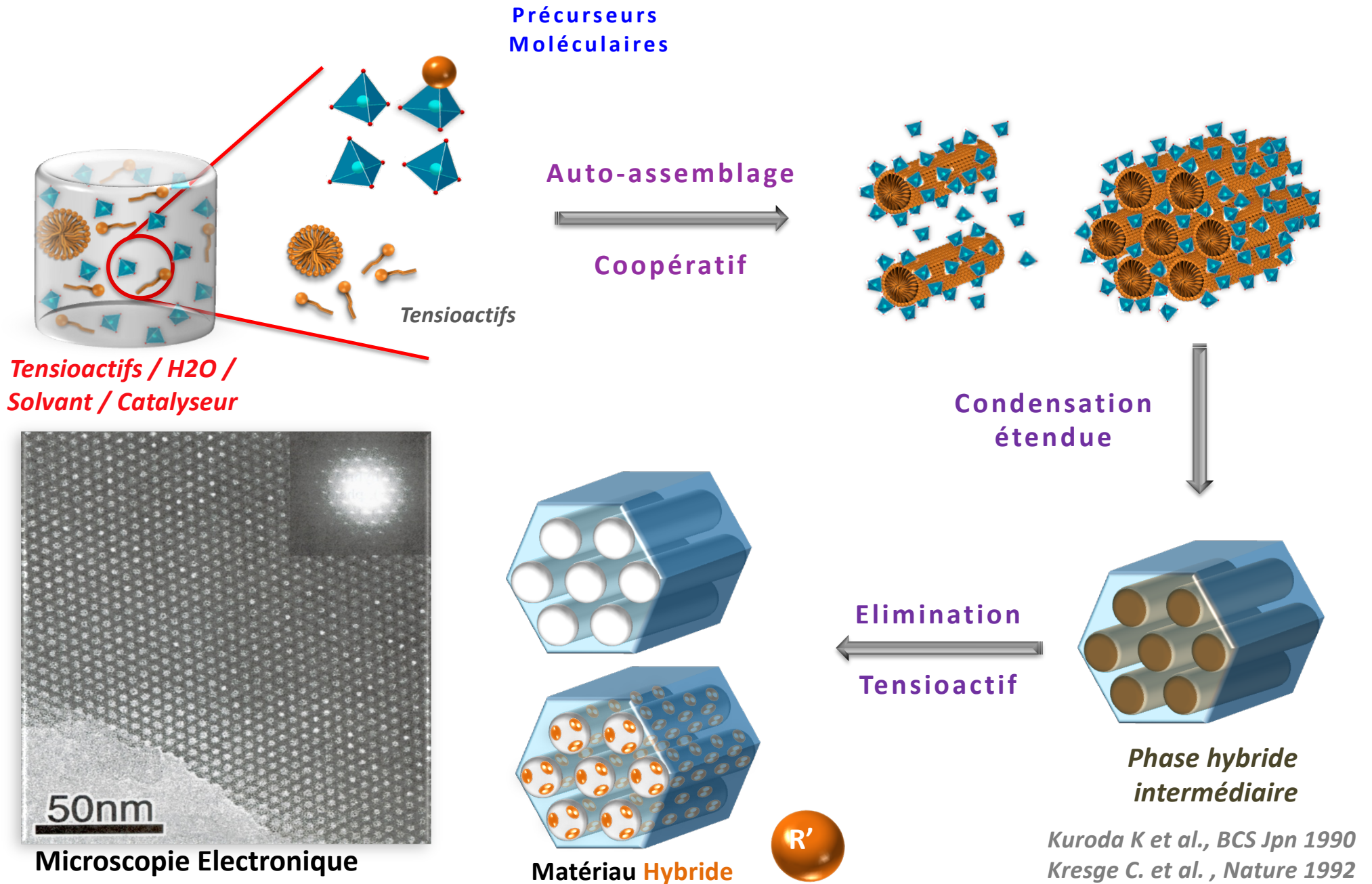


Ces mésophases organiques vont servir de « Moules ou de Gabarits supramoléculaires » dans lesquels la minéralisation aura lieu



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

Mésophases - Matériaux Mésoporeux



Des macromatériaux hautement structurés:
les nids d'abeilles

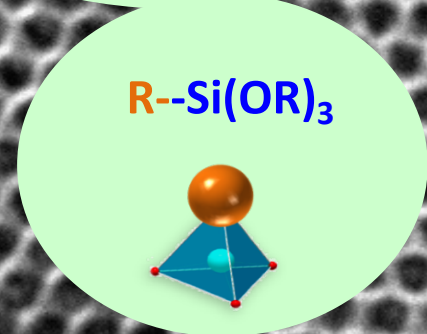
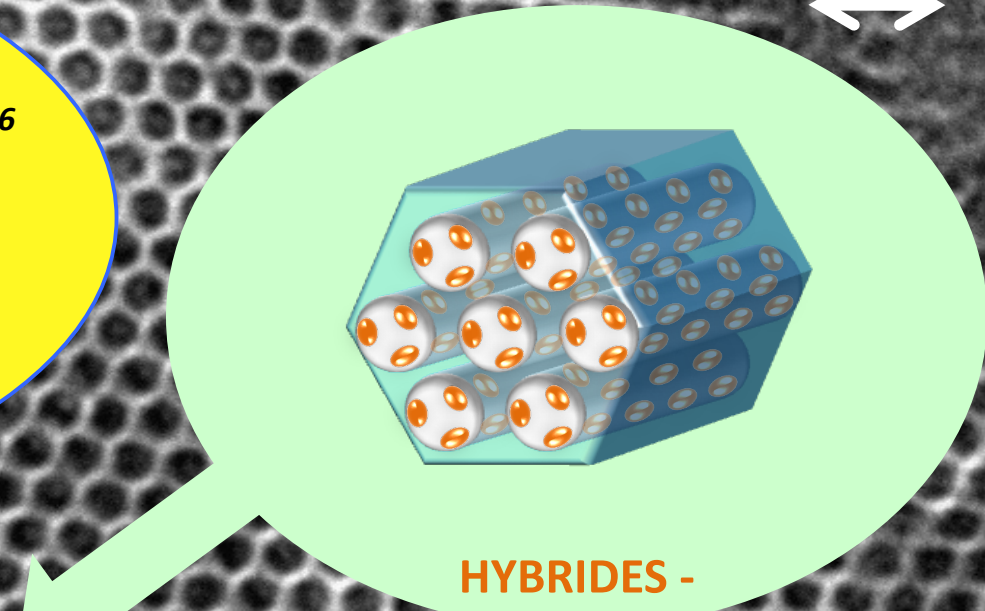
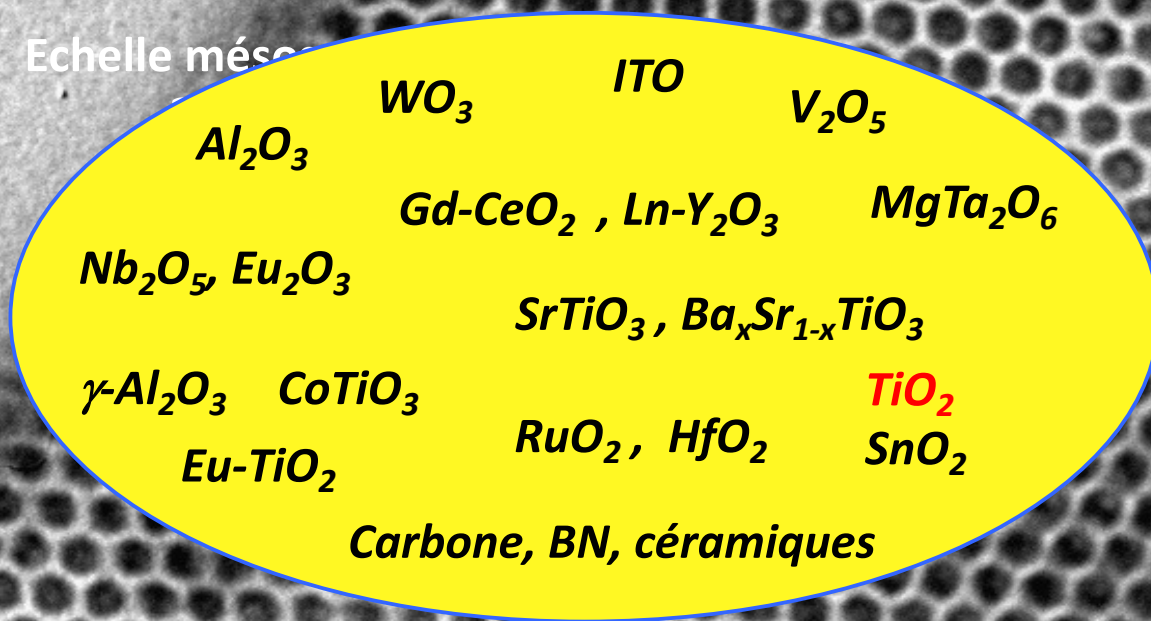
quelques
mm
↔



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

Echelle mésos

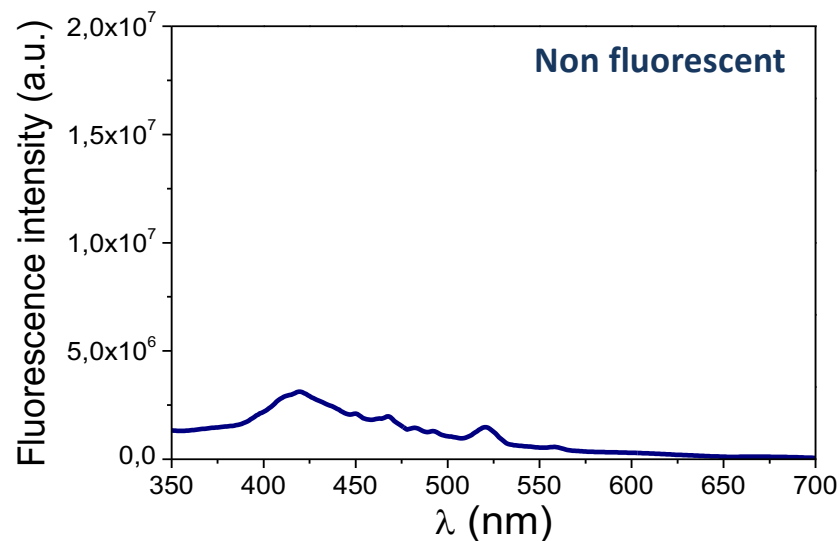
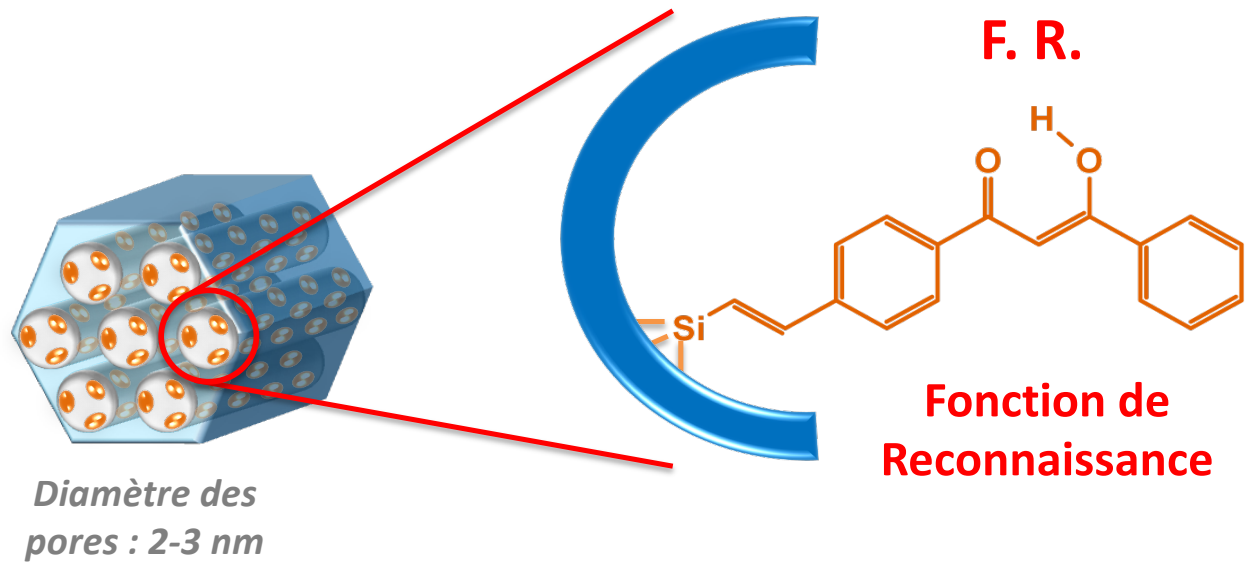
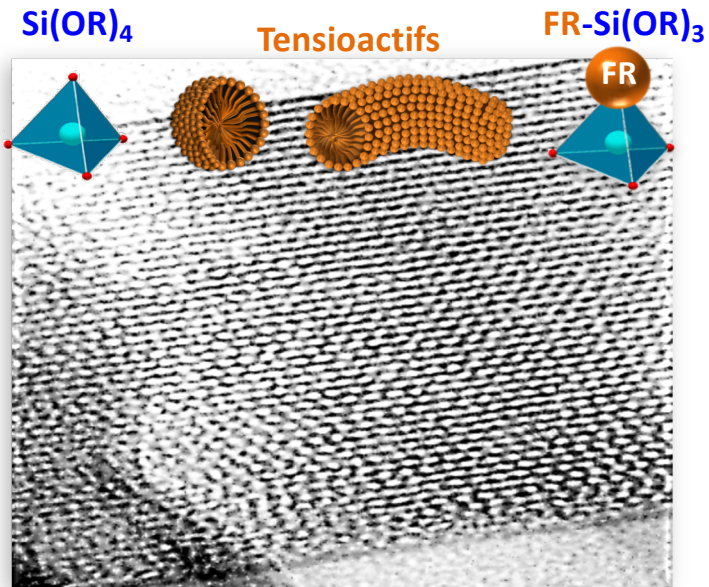
quelques nanomètres



Systèmes Optiques, Magnétiques
Capteurs, Actuateurs....
Catalyse, Photocatalyse, Biocatalyse
Piles à Combustibles, Thermoélectriques....
Batteries, Supercapacités
Vecteurs thérapeutiques...

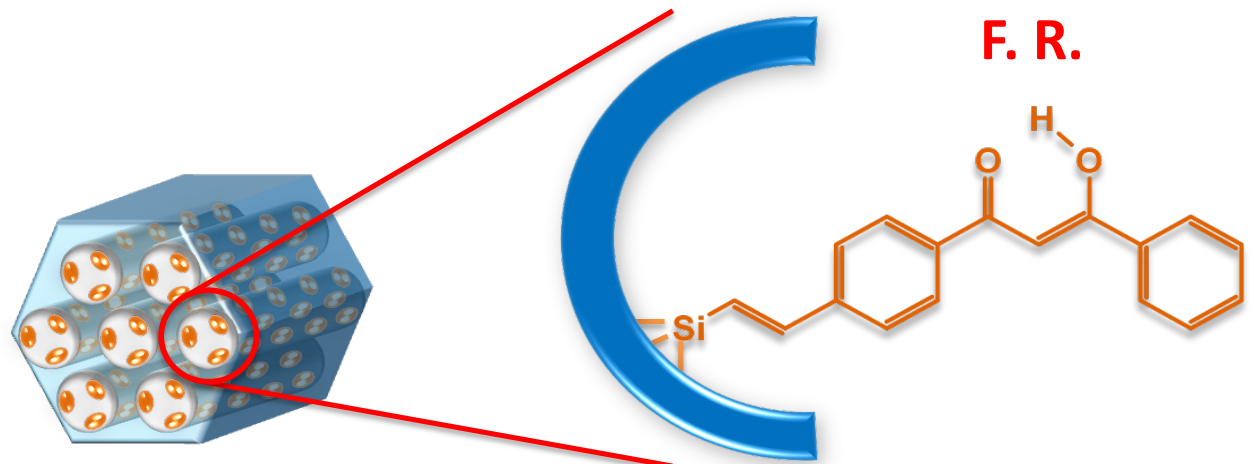
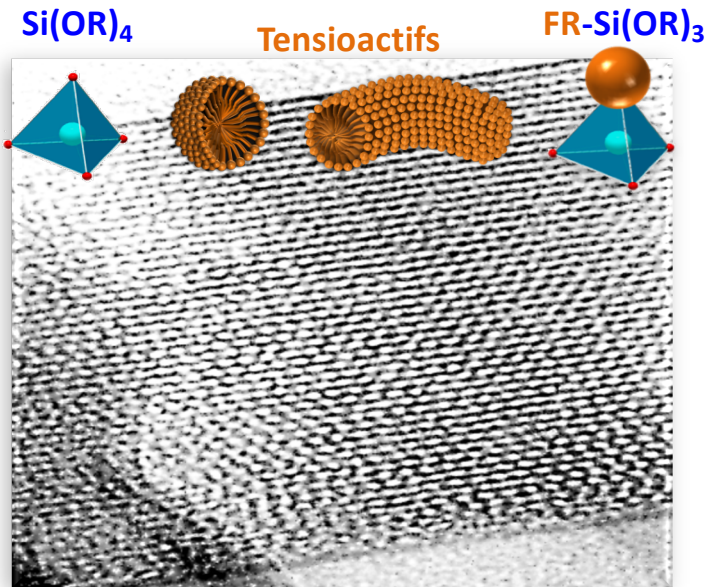
Hybridation et Reconnaissance Moléculaire : capteurs à BF₃

Film mésoporeux **hybride**

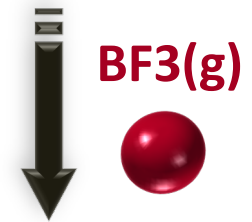


Hybridation et Reconnaissance Moléculaire : capteurs à BF₃

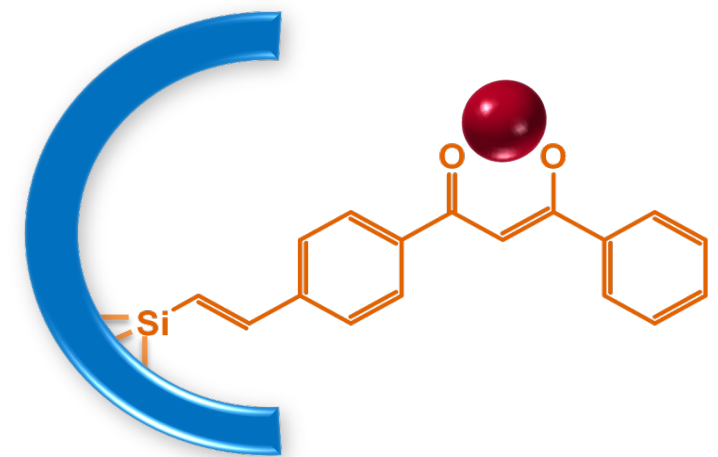
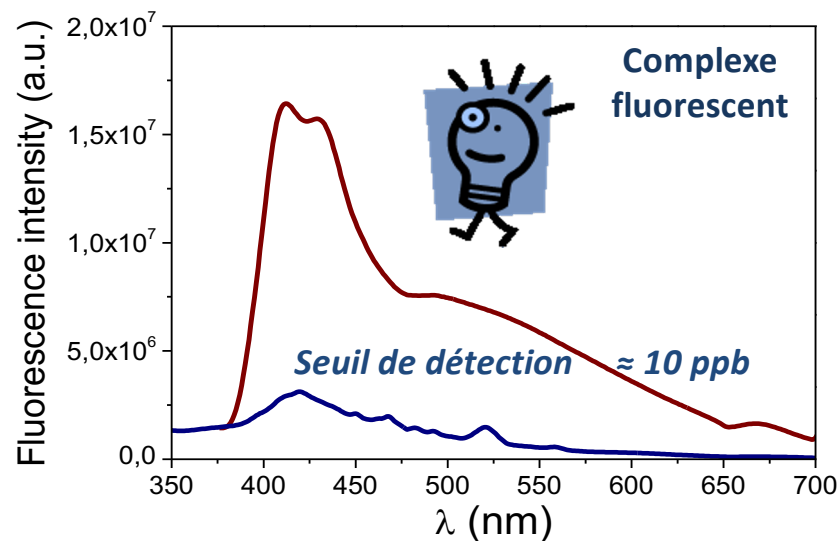
Film mésoporeux **hybride**



Diamètre des pores : 2-3 nm



Détection de BF₃ par fluorescence

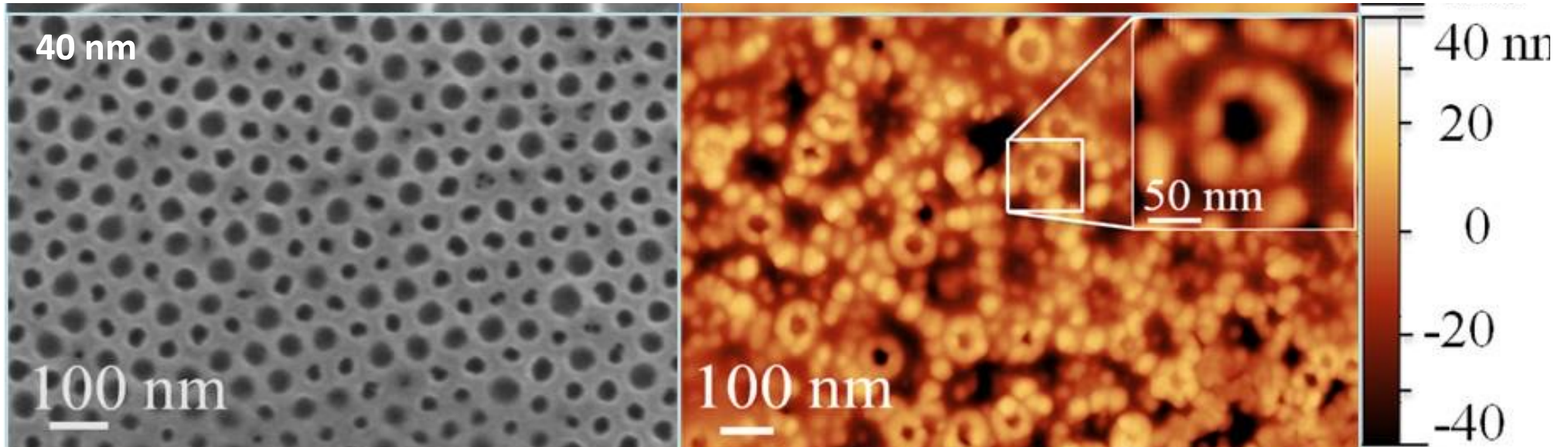


Avec L. Nicole et T.-T. Tran-Thi

Film minces mésoporeux de quartz => grande surface

Silice mésoporeuse

Quartz mésoporeux

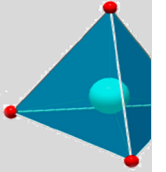


Images de microscopie électronique
SEM-FEG images

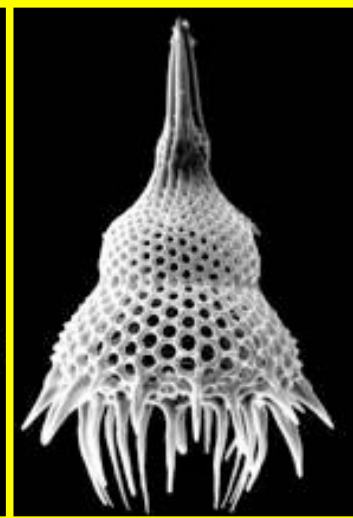
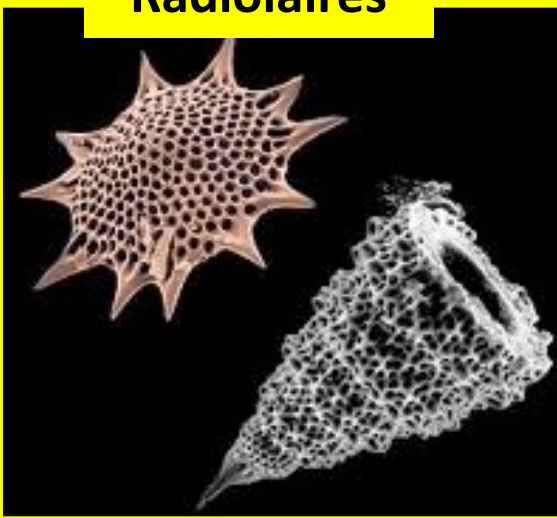
Quartz mésoporeux Piézoélectrique

**résonateurs piézoélectriques, capteurs de pression ou d'accélération,
microgénérateurs, oscillateurs, microélectromécanique, ...**

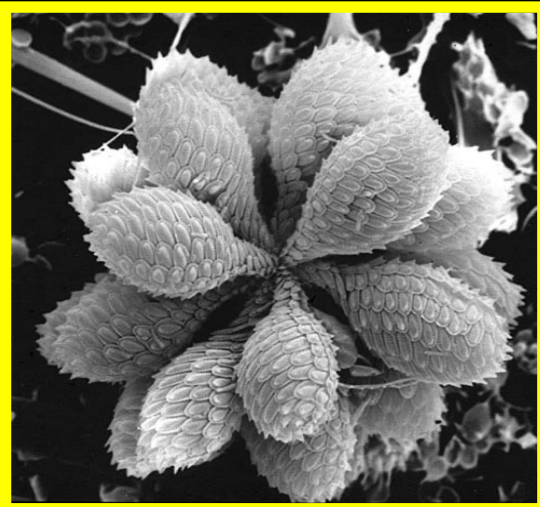
Superbes structures hiérarchiques des coques protectrices des algues phyto-planctoniques: Bio-art ? Des NanoComposites hybrides à base de silice SiO_2



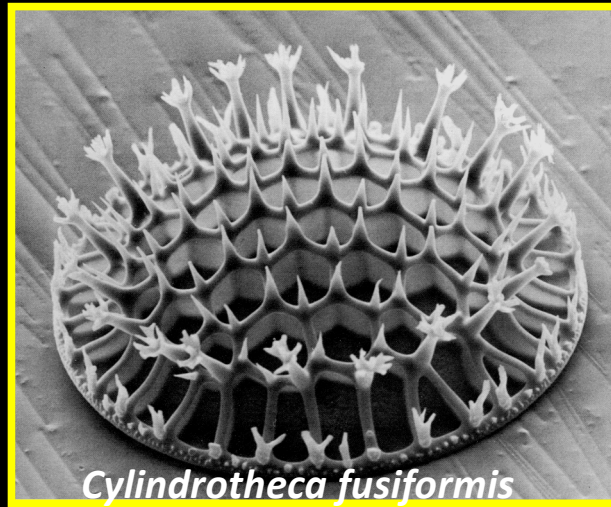
Radiolaires



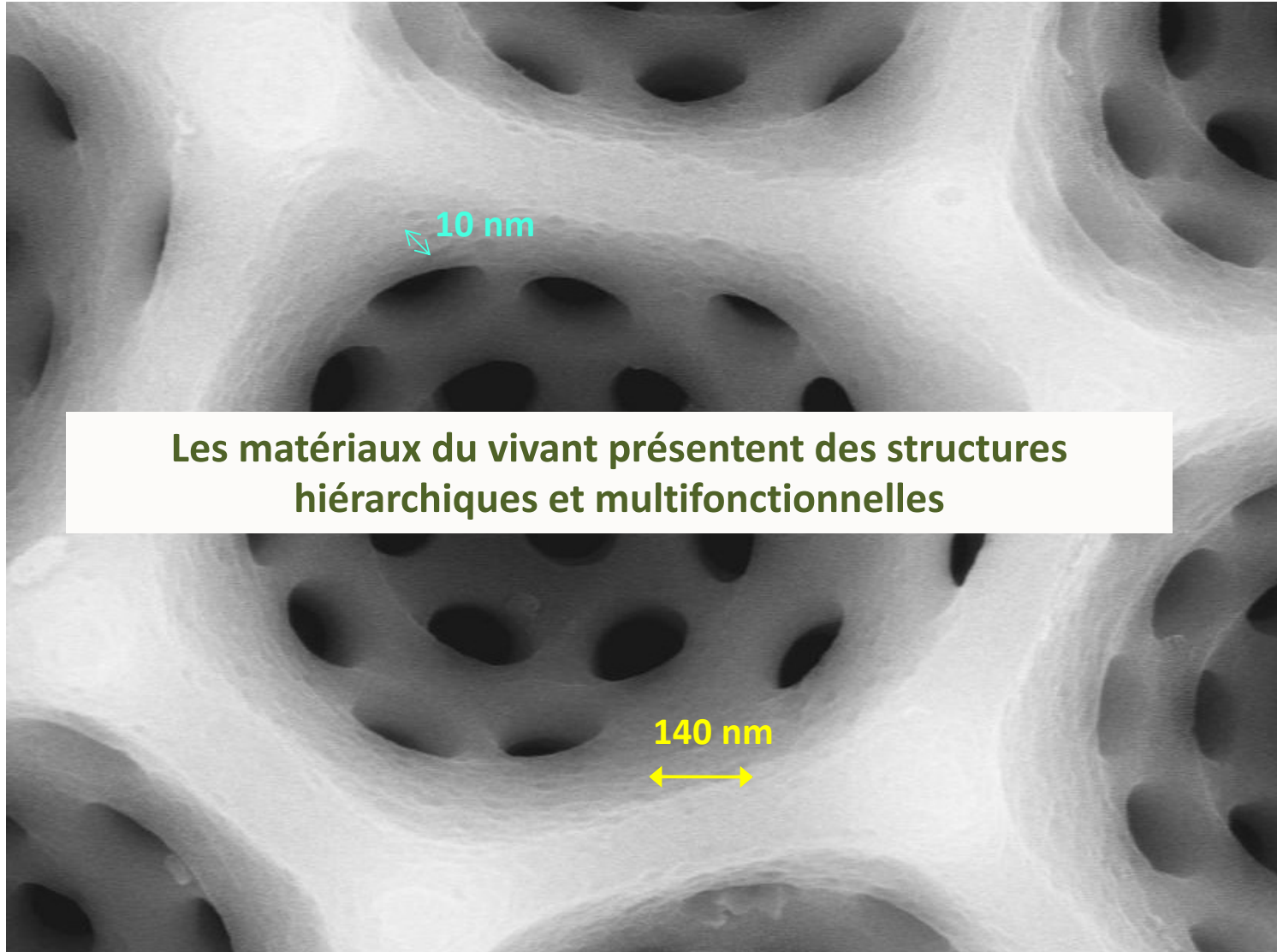
Chrysophyceae



Diatomées

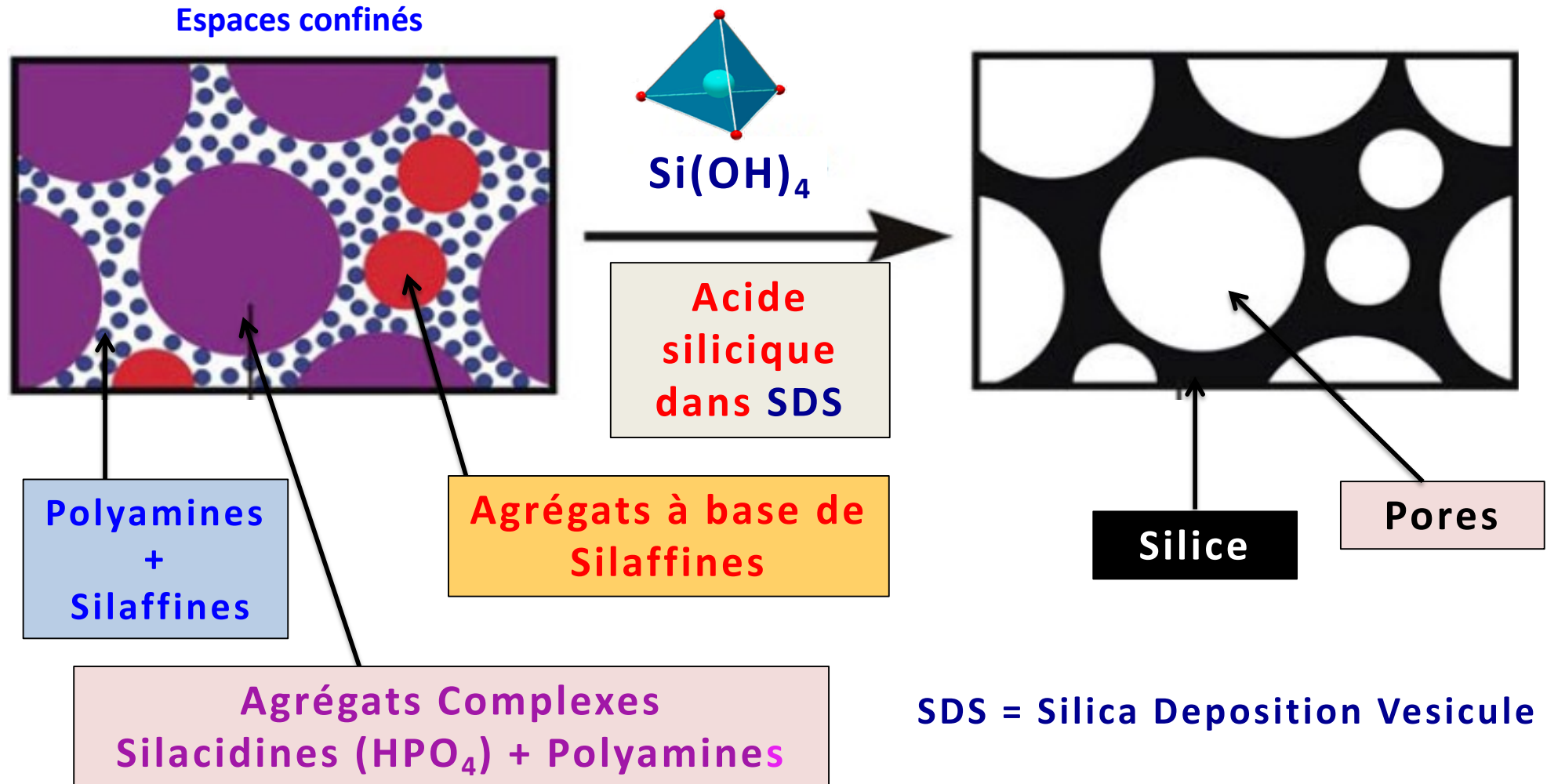


Porosité à plusieurs échelles des frustules des diatomées



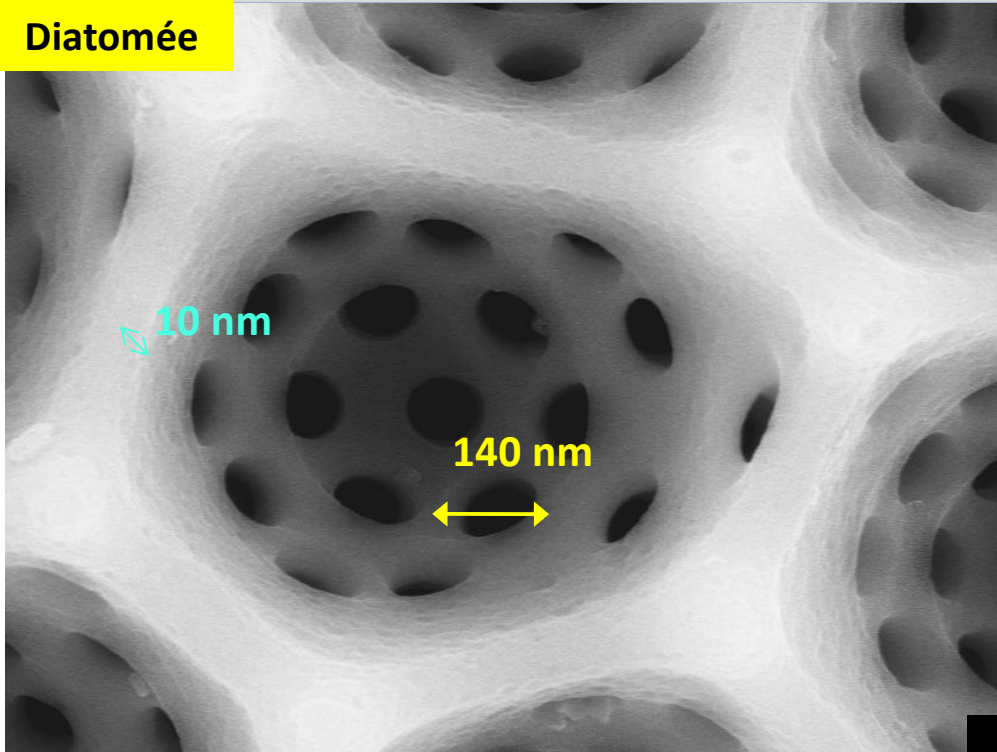
Cascades de séparations de phases (contrôle génétique)

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



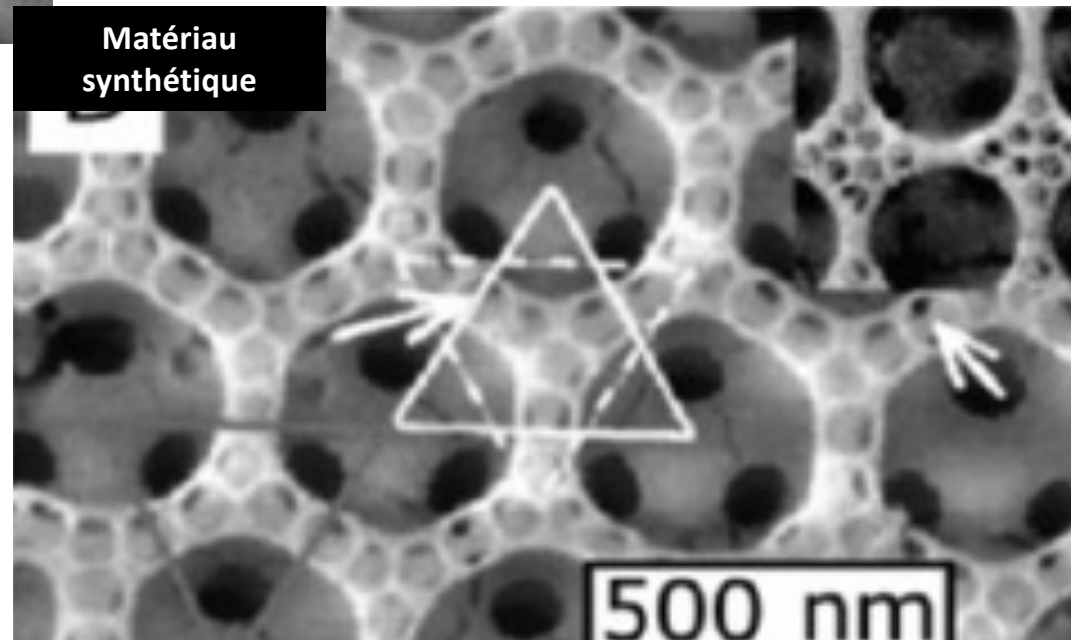
Le grand jeu des gabarits multiples (Latex, Silices...)

Diatomée



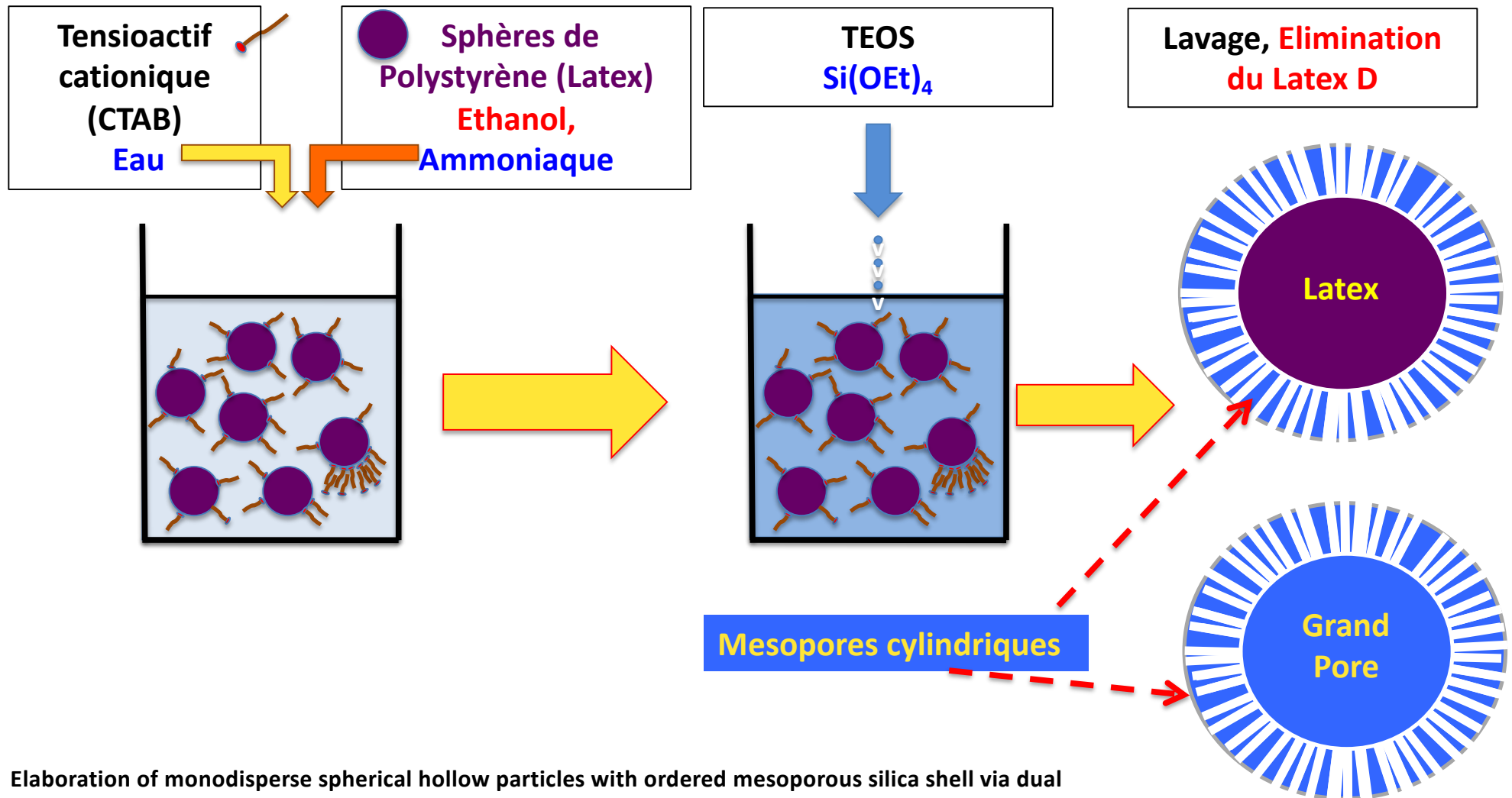
Le grand jeu
des gabarits multiples

Matériau
synthétique



"Nano-Hochets" Or-Silice : NANO-VECTEURS MULTI-TÂCHES

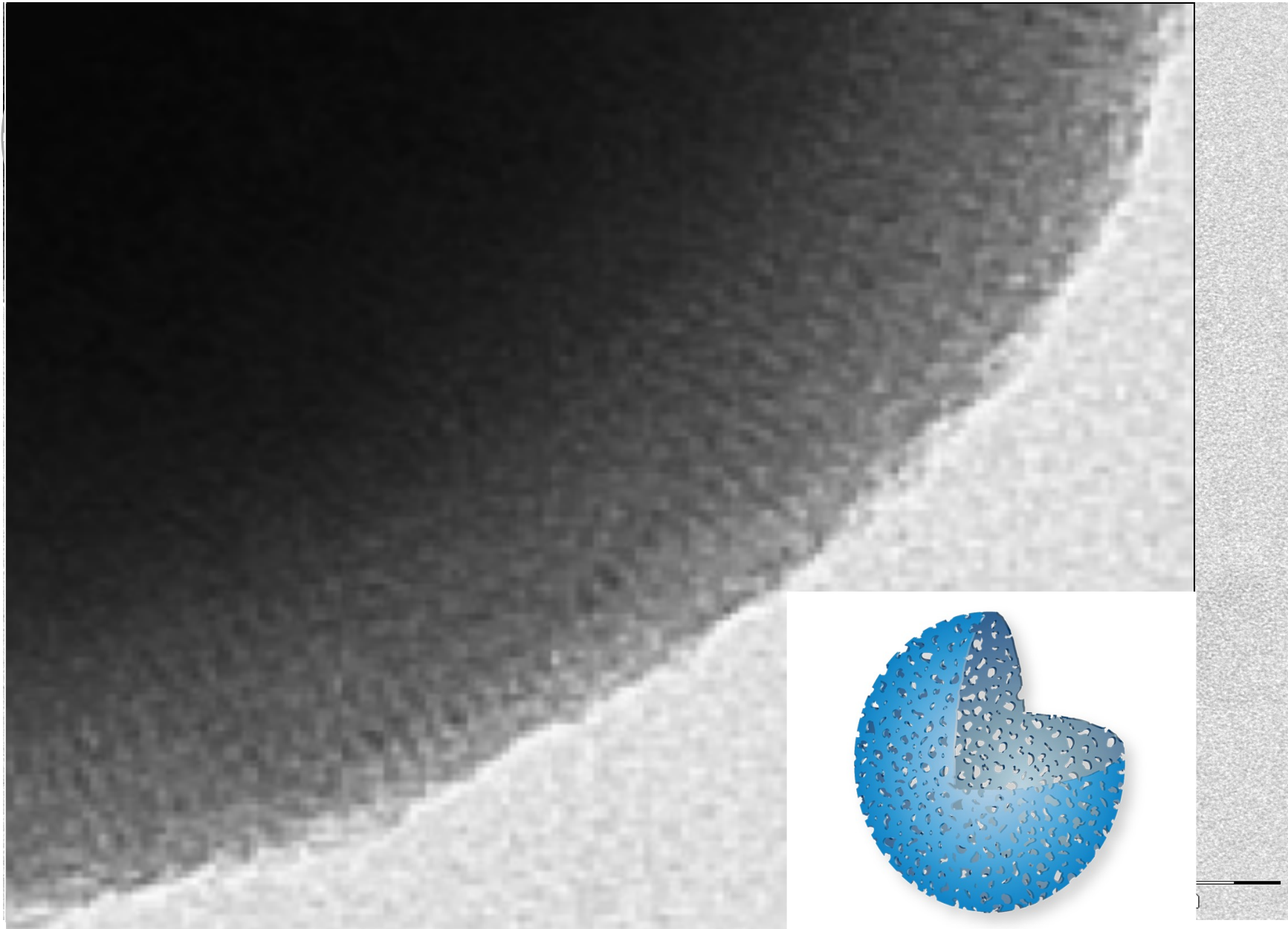
SYNTHESE SIMPLE de NANO-RESERVOIRS PARFAITEMENT CALIBRES et MONODISPENSES



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, C. Sanchez, B. Charleux - Langmuir 2008, 24, 13132

Or-Silice : NANO-VECTEURS MULTI-TÂCHES

SYNTHESE SIMPLE de NANO-RESERVOIRS PARFAITEMENT CALIBRES et MONODISPERSES



Or-Silice : Nano-vecteurs multi-tâches

(Triple imagerie, Thérapie photothermique, Relargage de PA)

Une approche holistique

Quantum dots d'or (Clusters, 2nm, 16000 QD)

Diamètre \approx 150 nm

- Bonne fenêtre pour EPR

- Evite Toxicité long terme

Au Quantum Dot

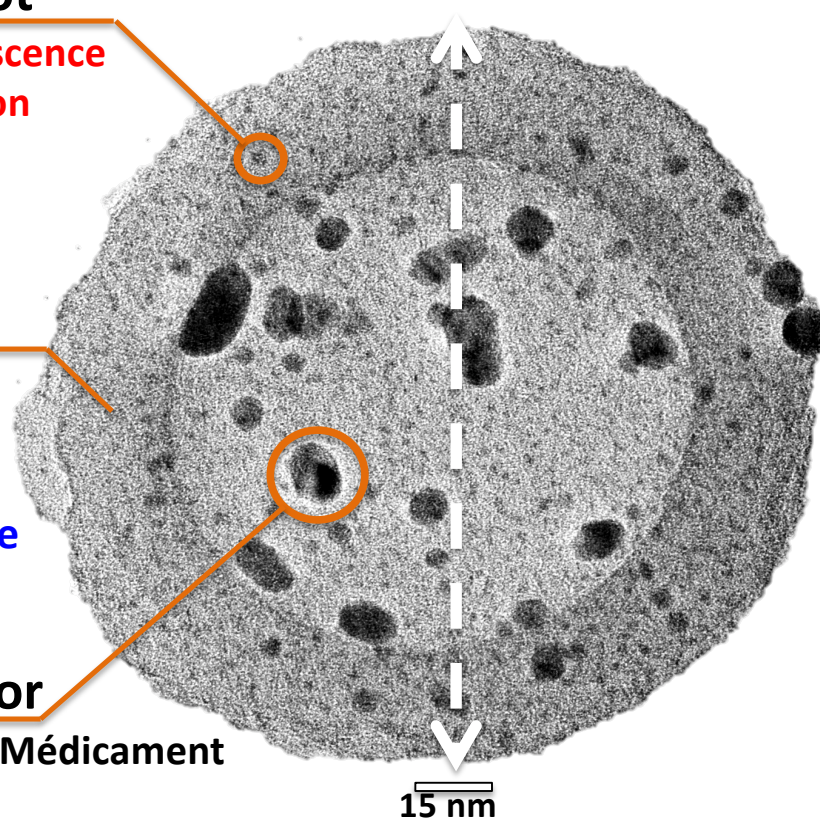
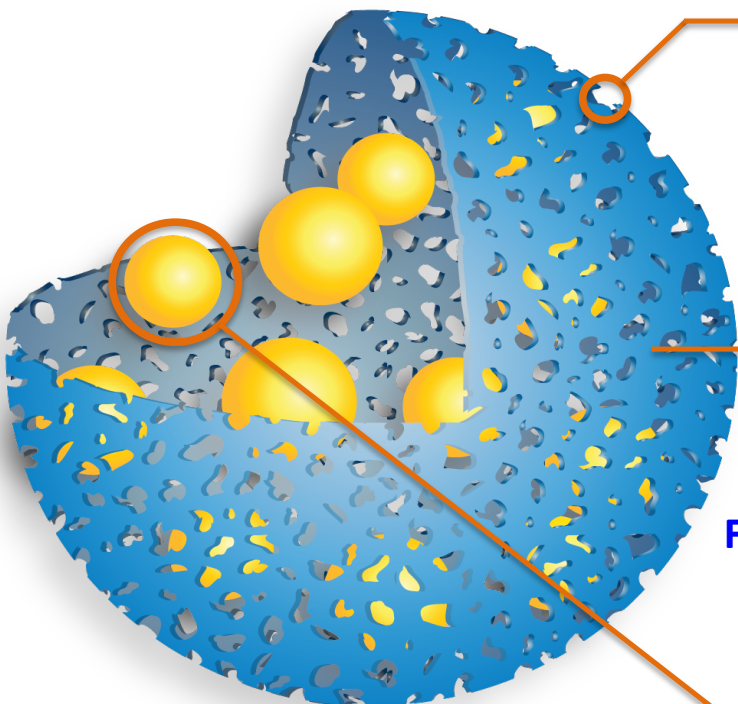
Proche IR Photoluminescence
Proche IR Absorption

Coque de Silice
Mésoporeuse

Biodégradabilité
Relargage contrôlé
Stabilité dans plasma
Fonctionnalisation facile
Furtivité, Ciblage

Nanoparticules d'or

Augmente le taux de charge en Médicament
Plasmonique

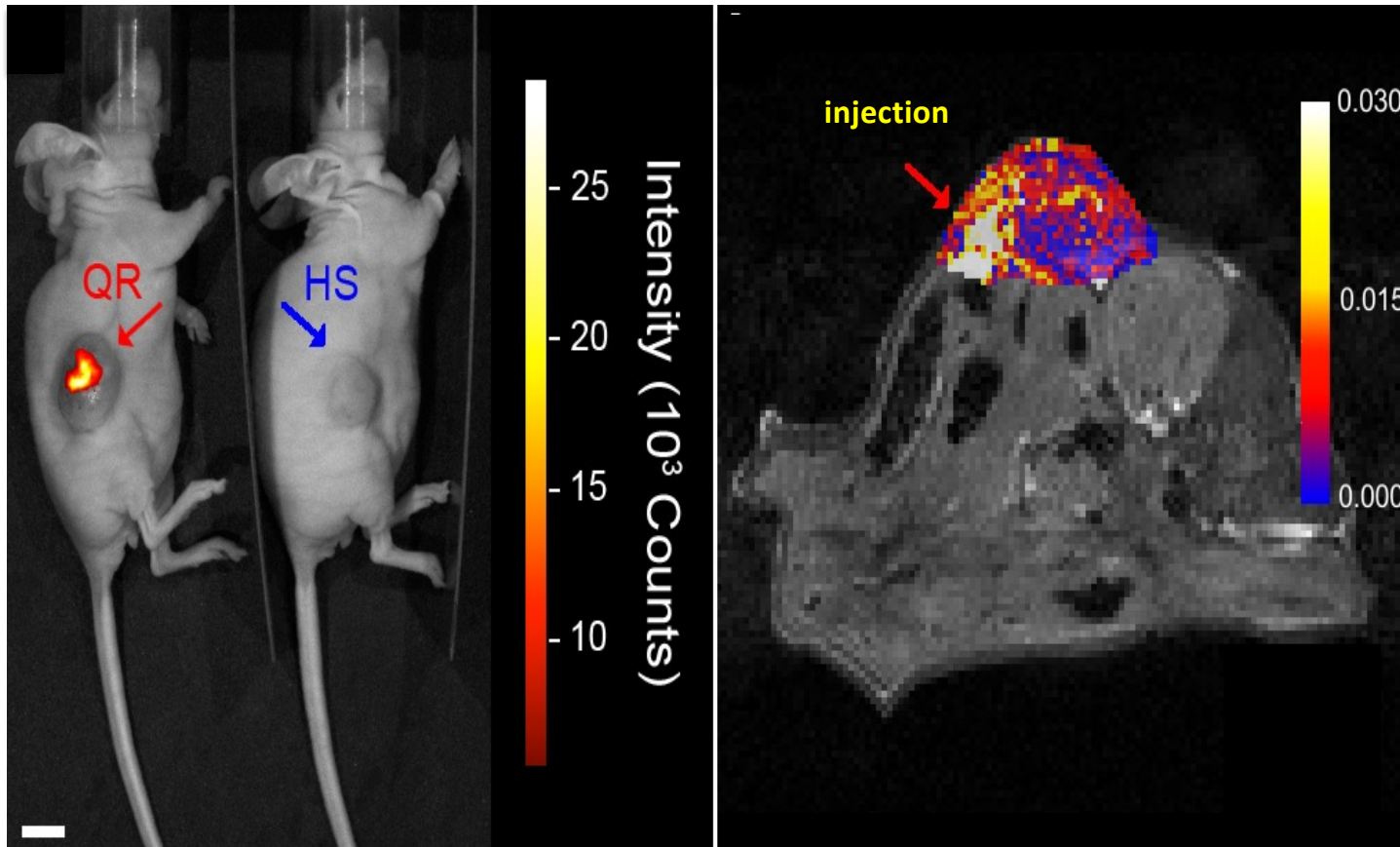


Imperial College London, Collège de France, University College London, Louisiana State University

Mathew Hembury, Ciro Chiappini, Sergio Bertazzo, Tammy Kalber, Glenna L. Drisko, Ollie Ogunlade, Simon Walker-Samuel, Katla Sai Krishna, Coline Jumeaux, Challa S.S.R Kumar, Alexandra Porter, Mark Lythgoe, Cédric Boissière, Clément Sanchez, Molly M. Stevens, **PNAS 2015**

Or-Silice : Des NANO-VECTEURS MULTI-TÂCHES

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

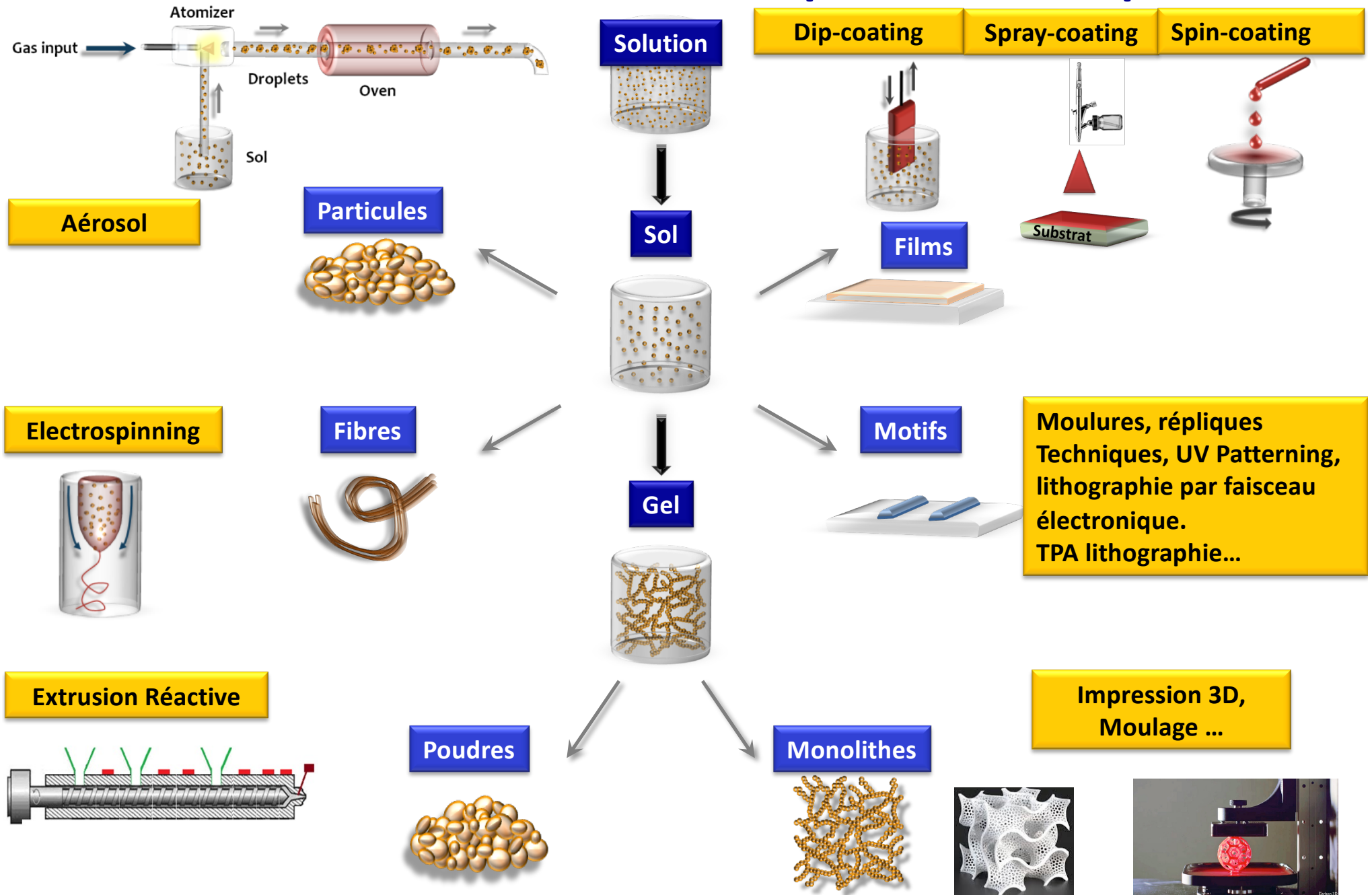


**Fluorescence Proche
Infra-rouge**

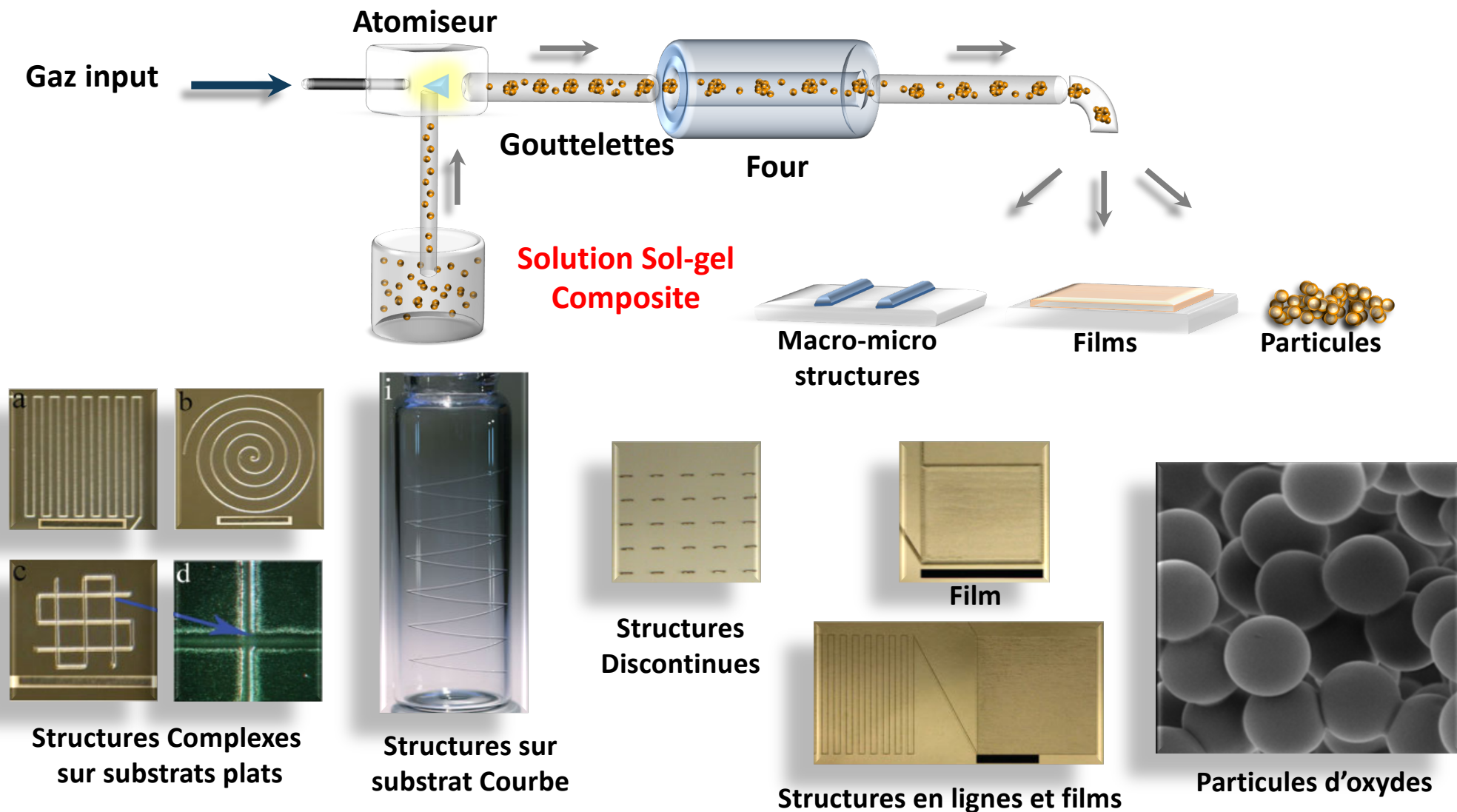
QR injectées dans tumeur:
Emission à 830nm excitation à 670nm

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

Une chimie douce, colloïdale: couplée avec aux procédés



Les procédés aérosol : une grande flexibilité de mise en forme



D. Debecker, S. Le Bras, C. Boissière, A. Chaumonot, C. Sanchez, *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, 47,4112

C. Boissière, D. Grosso, A. Chaumonot, L. Nicole, C. Sanchez, *Adv. Func. Mater.* 23,5 pages 599–623, **2011**

J. B. Pang, J. N. Stuecker, Y. B. Jiang, A. J. Bhakta, E. D. Branson, P. Li, J. Cesarano, D. Sutton, P. Calvert, C. J. Brinker, *Small* **2008**,4, 982.

Procédés aérosol couplés à la chimie douce + gabarits micellaires organiques

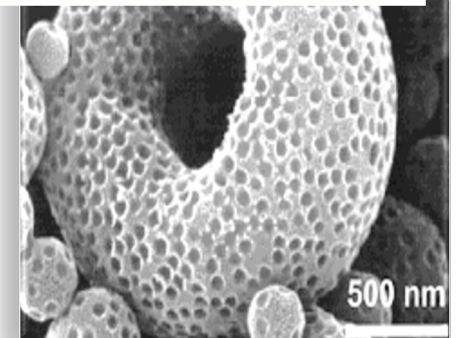
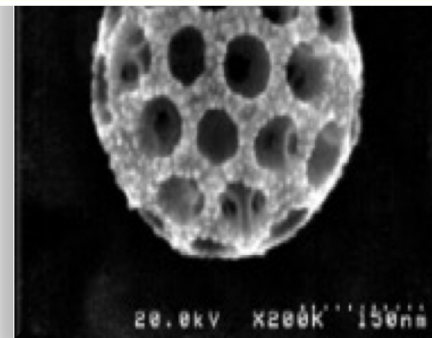
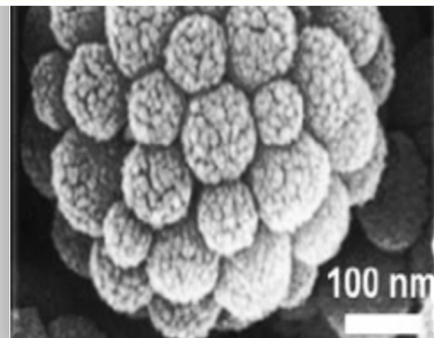
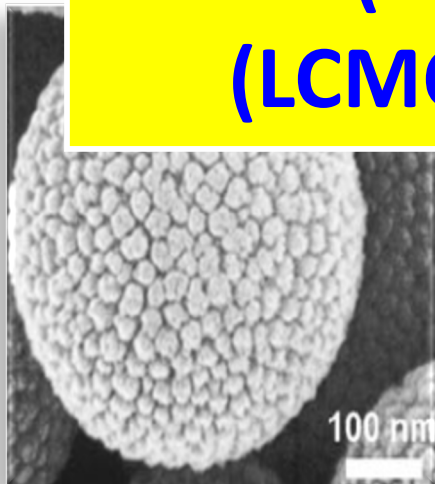
Richesse de formes et de compositions



**POTENTIALITES ENORMES DU PROCÉDE AEROSOL
POUR CRÉER DES MATERIAUX FONCTIONNELS
DE TOUS LES TYPES**

(énergie, catalyse, vecteurs, films...)

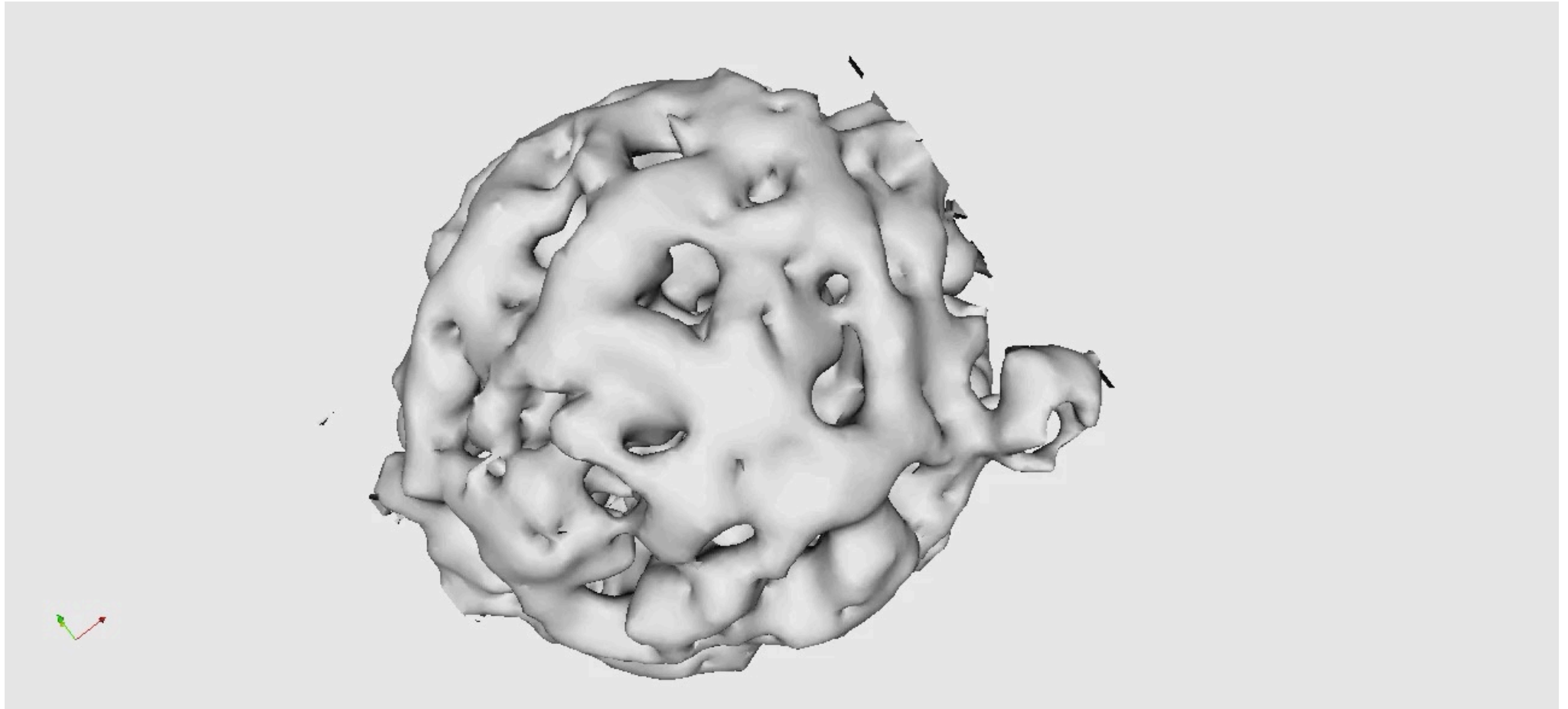
(LCMCP = + 20 Brevets, + 15 Publications)



D. Debecker, S. Le Bras, C. Boissière, A. Chaumonnot, C. Sanchez, *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, 47,4112

C. Boissière, D. Grosso, A. Chaumonnot, L. Nicole, C. Sanchez, *Adv. Func. Mater.* **23**,5 pages 599–623, **2011**

Matériaux Microporeux- Mésoporeux



MET 3D + Analyse des éléments: Collaboration Pr Ovidiu Ersen IPCMS Strasbourg en

DES ARCHITECTURES DE TYPE ÉPONGE OU CORAIL



Jennifer Perron



M. Faustini

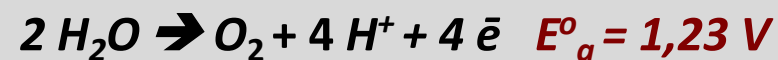


Jennifer Perron,
Marco Faustini et al.
Adv. Energy Mater. 2019, 1802136
Nature Comm, 2021 sous presse

Électrolyte de l'eau
Acide: 1M H₂SO₄



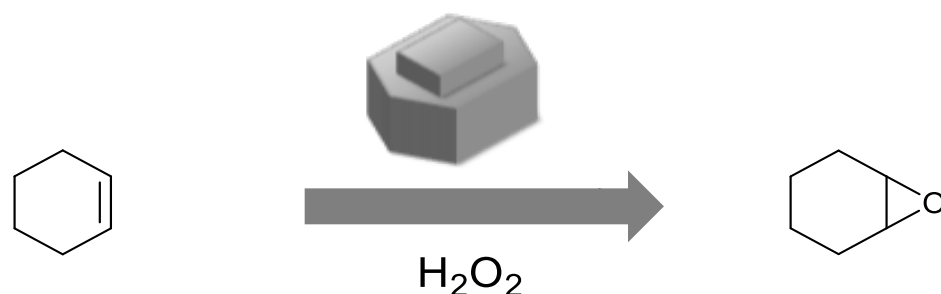
OER ANODE



Matériaux ultra poreux à base d'iridium structurés hiérarchiquement :
une nouvelle architecture de catalyseur pour les électrolyseurs d'eau à membrane échangeuse de protons

Réactions catalysées en cascade : enzyme et catalyseur hétérogène

Nanocristaux de **TS-1**

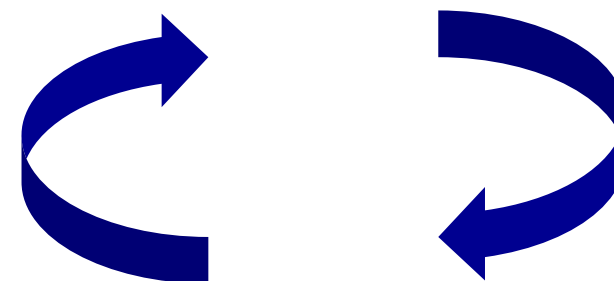


Damien Debecker



zéolithe Titanosilicate TS-1

Catalyseur d'époxidation
(Epoxides sont des intermédiaires importants)

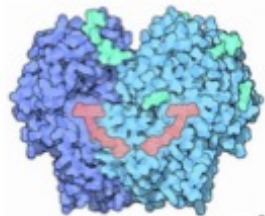


Glucose Oxydase = Gox

Glucose

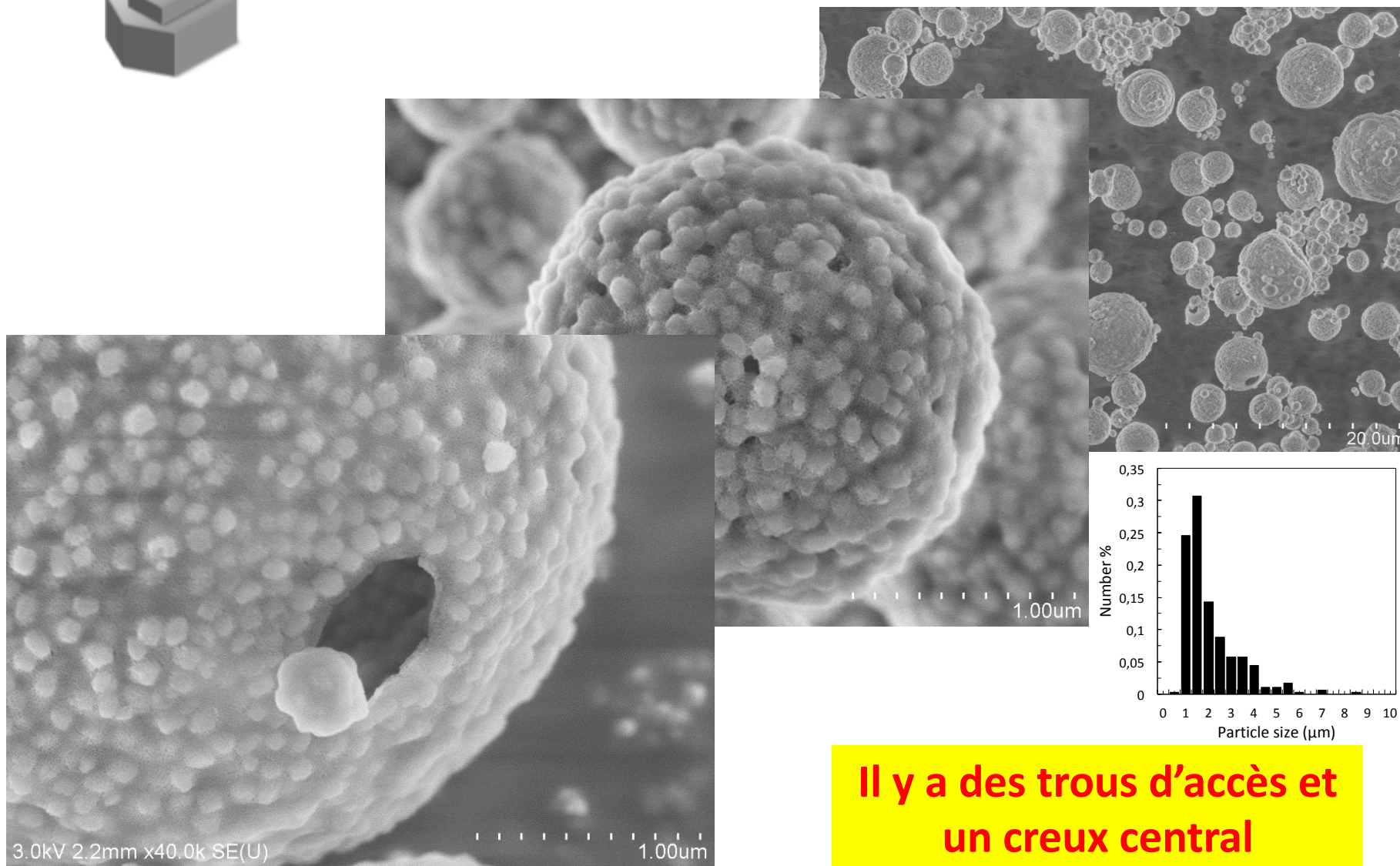


Acide Gluconique
+ H_2O_2



Enzyme: biocatalyse

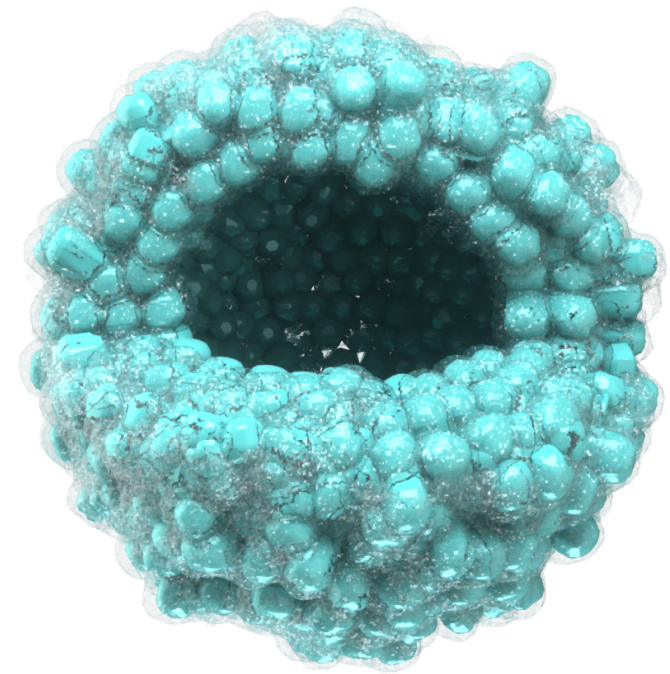
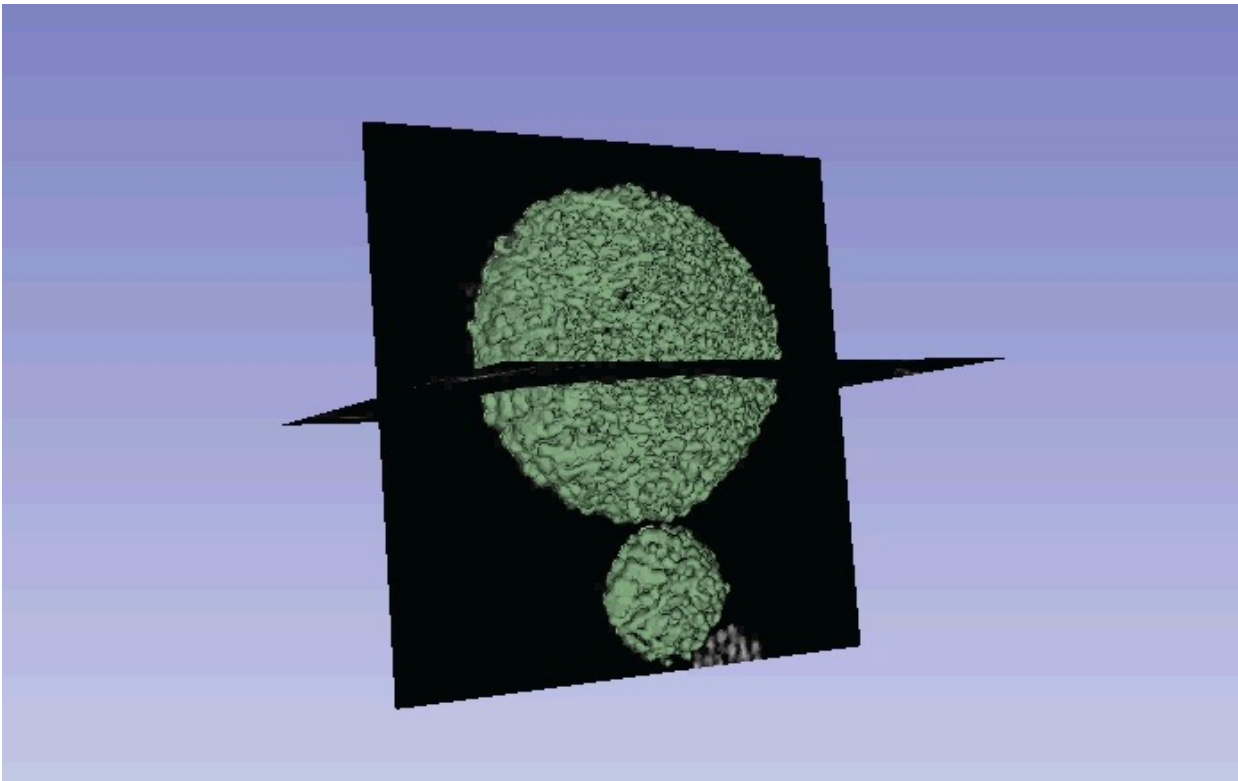
Un nid minéral à propriétés catalytiques



Il y a des trous d'accès et un creux central

Un nid minéral à propriétés catalytiques

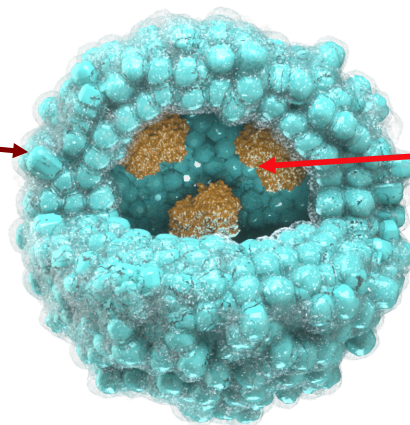
Il y a des trous d'accès et
un creux central



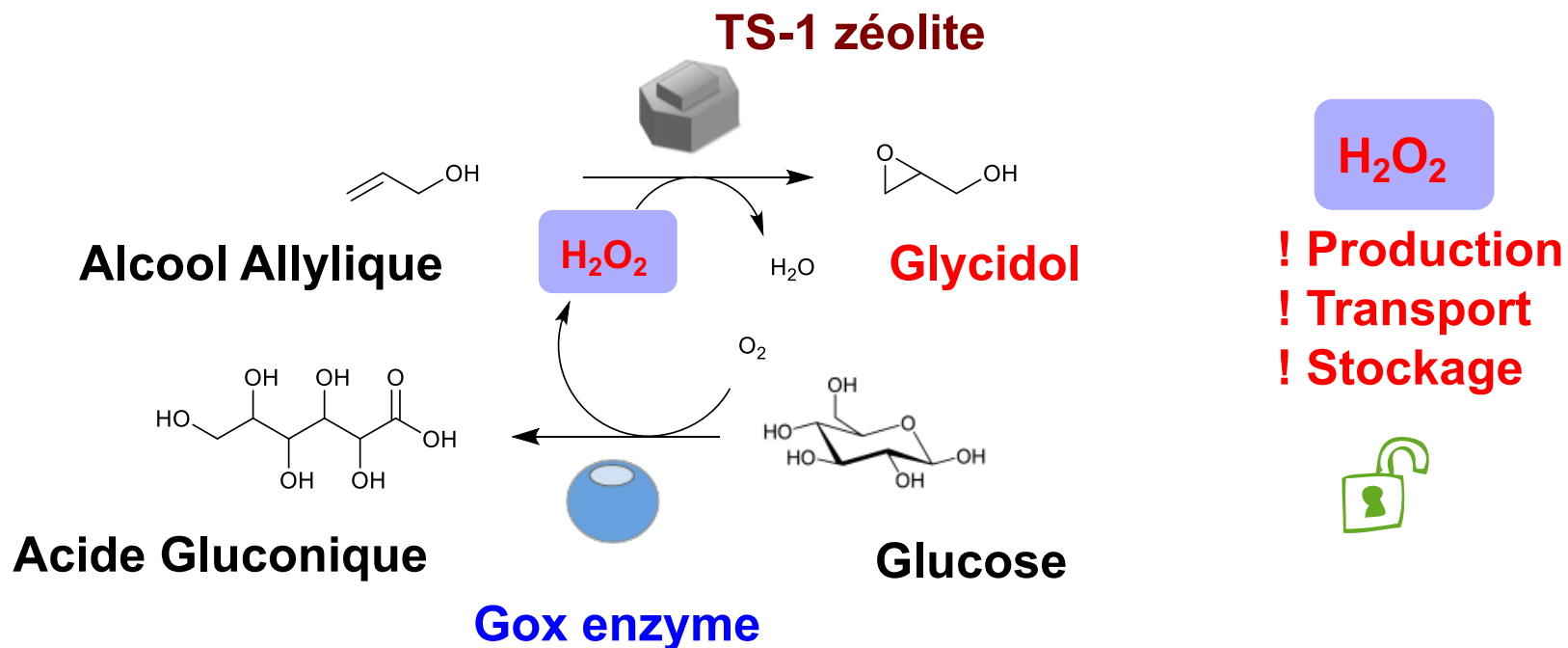
Collaboration Ovidiu Ersen, IPCMS Strasbourg

Procédé chimio-enzymatique plus écologique

Glue de SiO₂
poreuse collant
les nanocristaux
TS-1



GOx incluse
dans la porosité



Un seul catalyseur hybride hétérogène (bi-fonctionnel)

Nos sociétés et industries génèrent trop de déchets

Ordures ménagères



Ordures ménagères : 1 tons

Incinération

Mâchefer : 350 Kg

France 2019 : Ordures ménagères : 9 millions tonnes

China 2019: Ordures ménagères : 102 millions tonnes

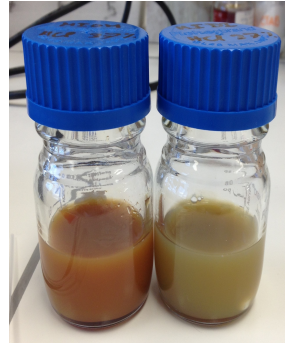
Incinérateurs ont besoin de pièges-adsorbants pour **polluants (organique, soufre, métaux)**

Quelques pas... vers une économie circulaire

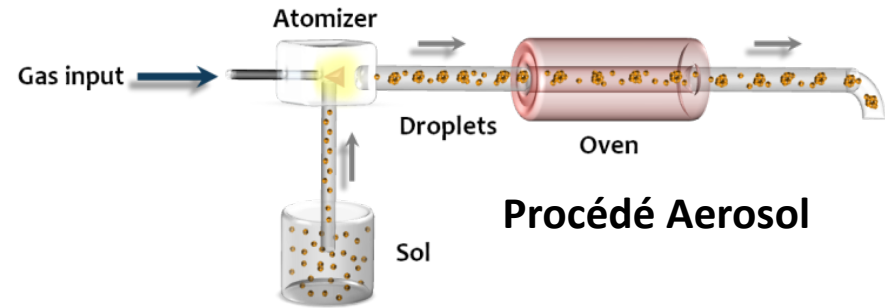


Mâchefers: Minéraux

Dissolution
H⁺/Eau



Lixiviat



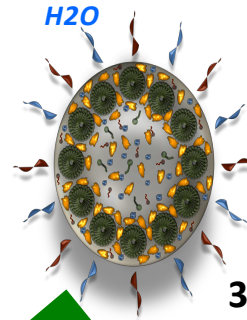
Procédé Aerosol

H₂O, Savon +
Silice Source
+ Lixiviat



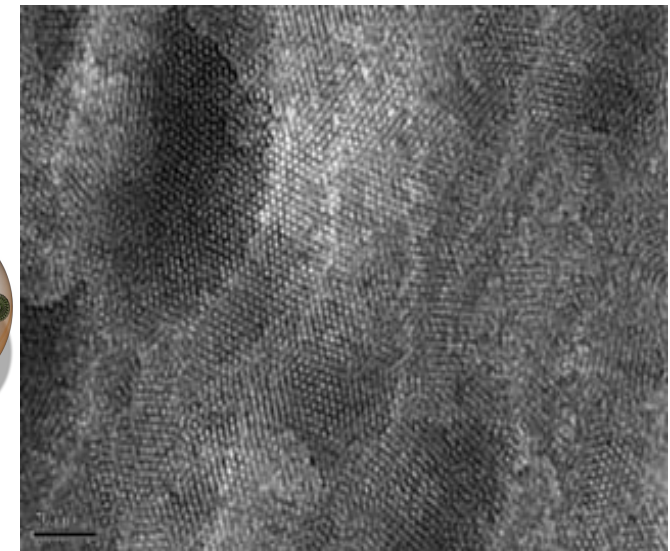
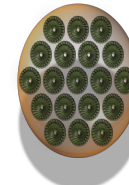
chimie douce
+ Aeérosol

ΔT



300-450°C

ΔT



adsorbeurs mésoporeux contenant
50-65 % p/p mâchefers

Ces adsorbeurs poreux affichent des performances du niveau des filtres à charbon
utilisés à la sortie des incinérateurs

Une planète, Deux mondes



**Peut-on parier sur un "monde meilleur grâce à la connaissance scientifique" ?
Les progrès de la chimie joueront un rôle important...**



De Rodrigo Martins Président de l' European Academy of Sciences

Dépôts par chimie douce d'oxyde de Titane



Vitrages auto-nettoyants du grand théâtre national de Pékin

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



Sophie CASSAIGNON



Corinne CHANEAC



Olivier DURUPHTY



Laurence ROZES



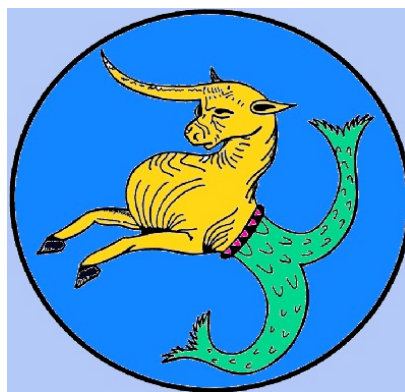
François RIBOT



Damien BREGIROUX



Christel LABERTY



Nadine NASSIF



Natacha KRINS



Lionel NICOLE



Sophie CARENCO



David PORTEHAULT



Cédric BOISSIERE



Capucine SASOYE



Marco FAUSTINI

ACKNOWLEDGMENTS: Researchs on Hybrids & NanoMaterials & Properties

F. Potier , G. Gouget, C. Goldmann, C. Chan Tchang, C. Larquet,
I. Gonzalez-Jimenez, J. Capitolis, A Azor-Lafara, S. Delacroix, Kim Le,
J. Besnardière, Bing Hua Ma, N. Ortiz-Pena, A. Dieraert, L. Ellezam,
B. Ma, C. Sidhoun, K. Ziegler, Yihui Cai,

V. Mareetana, A. Demessence, H. L. T. N’Goc,
D. Ressnig, E. Baltkach, F. Gonell, R. Khumar.
X. Frogneux, F. D’Accriscio, M. Odziomek ,
I. Gomez-Recio, I Dassie, Le kim

Ovidiu Ersen, Dris Ihiawakrim et al. (IPCMS, Strasbourg), J. Peron (U. Paris VII), S. Delalande (PSA- CNAM),
B. Lassalle (Soleil), N. Mézailles (Toulouse), S. Parola (ENS Lyon), G. Drisko (ICMC Bordeaux), C. Serre, (ENS Paris),
B. Doudin, M. Drillon, F. Dayen, S. Begin (IPCMS), K. Vallé , H. Piombini, P. Belleville (CEA), D. Mailly (LPN-Orsay),
M. Antonietti (MPI, Golm) (MPG-CNRS Program), A. Corma et al. (ITQ, Valencia, Spain),
D. Debecker , V. Smeets (U. Louvain), F. Tielens (U. Bruxelles), GAJJ Soler-Illia (USM/BA)
J. Gonzalez-Calvet , A. Torres, , M. Parras (U. Madrid), L. Emsley (EPFL), HansJörg Gruchmacher (ETH Zurich)

**Collaborations
and Discussions**



COLLÈGE
DE FRANCE
— 1530 —



INSTITUT DE FRANCE
Académie des sciences



dépasser les frontières



**Fondation
du Collège de France**

& many industrial supports (Solvay, PSA, LOREAL, IFPEN , CEA, EDF, VEOLIA, FAURECIA...)

I THANK YOU VERY MUCH FOR YOUR ATTENTION