

Nanochimie: des nanomatériaux intelligents aux dispositifs optoélectroniques et capteurs multifonctionnels

Paolo Samorì est directeur de l'Institut de Science et d'Ingénierie Supramoléculaires (ISIS, CNRS/Université de Strasbourg¹).

Ce chapitre concerne le domaine de la chimie supramoléculaire et de ses impressionnantes potentialités dans le domaine de la nanochimie.

1 Construire les sciences des matériaux à l'échelle du nanomètre

Les deux histoires qui vont être racontées vont permettre

de montrer comment on peut développer des nanomatériaux intelligents et les utiliser pour fabriquer des dispositifs et des capteurs multifonctionnels.

Le domaine de recherche de l'Institut de Science et d'Ingénierie Supramoléculaires (ISIS) est la chimie, et en particulier la chimie moléculaire.

On sait travailler la composition atomique pour déterminer les caractéristiques structurales, à l'échelle de

1. <https://isis.unistra>

LES GRANDS DÉFIS EN SCIENCES DES MATÉRIAUX

Les recherches en sciences des matériaux s'inscrivent dans les grands défis mondiaux qui se posent au 21^e siècle, l'énergie, l'eau et la qualité de la vie.

Pour l'énergie les problèmes sont liés à la génération et au stockage d'énergie, ainsi qu'aux techniques permettant d'économiser l'énergie.

Pour l'eau c'est une question de pureté et d'accès à l'eau, à l'eau potable.

La qualité de la vie est liée à l'environnement, comment le contrôler, détecter la présence de polluants susceptibles d'empoisonner l'entourage. La qualité de la vie, c'est aussi disposer d'objets qui facilitent notre vie quotidienne.

la molécule individuelle et à l'échelle supramoléculaire. Ces caractéristiques déterminent toutes les propriétés des systèmes moléculaires.

Ce laboratoire travaille sur des molécules aux différentes échelles, depuis l'échelle nano, pour fabriquer des matériaux de plus en plus complexes. Le travail se réalise sur les structures moléculaires avec l'objectif de contrôler les propriétés aux différentes échelles, et, en résumé, parvenir à l'échelle macroscopique à partir de l'échelle nano.

Cette approche est celle de la chimie des systèmes complexes par laquelle on traduit une instruction donnée à la molécule

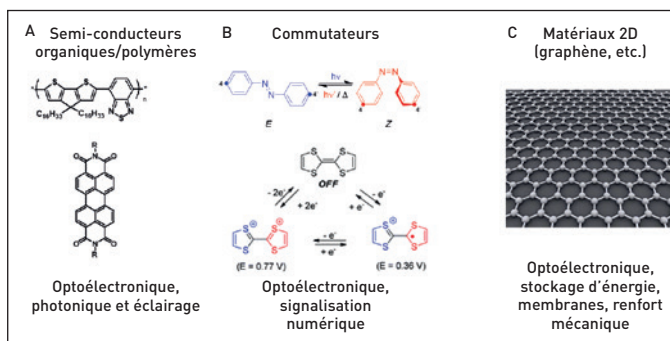
individuelle en une fonction apportée à un ensemble supramoléculaire, donnant naissance à un matériau multifonctionnel ou un dispositif pour différentes applications.

La démarche scientifique de notre laboratoire n'est pas de partir des systèmes moléculaires mais des propriétés recherchées pour ces systèmes moléculaires. Il peut s'agir de la capacité de transférer des charges, d'émettre de la lumière, de changer les états d'un système moléculaire par rapport à un autre par des stimuli externes.

On utilise, pour ce faire, trois classes de molécules complètement différentes. D'abord des

Figure 1

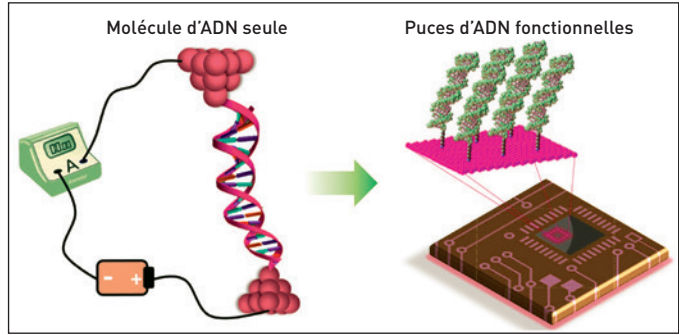
A) Semi-conducteur polymère (en haut) et monomère (en bas) pour des applications en optoélectronique ; B) interrupteurs moléculaires sensibles aux stimuli lumineux (en haut) et sensibles aux transferts d'électrons, pour des applications dans le digital (en bas) ; C) structure moléculaire du graphène, matériau bidimensionnel utilisable pour ses propriétés mécaniques par exemple.



systèmes semi-conducteurs organiques ou polymères pour des applications en optoélectronique, en photonique² ; ce sont des molécules conjuguées³ sous formes polymères ou sous formes monomères⁴ (Figure 1A).

Ensuite, on peut utiliser les interrupteurs moléculaires, molécules présentant un changement conformationnel utilisable. Ils peuvent constituer des interrupteurs fonctionnant avec la lumière comme stimulus externe, ou d'autres qui utilisent des stimuli électrochimiques (Figure 1B), très intéressants pour différentes applications comme l'optoélectronique, le digital, et pour des applications mécaniques.

Les matériaux bidimensionnels (Figure 1C) sont une autre classe de matériaux aujourd'hui à la mode. Ils sont constitués d'un empilement de couches ou, comme le graphène⁵, de couches isolées. On sait aujourd'hui isoler les couches individuelles de divers de ces matériaux pour en utiliser les propriétés exceptionnelles



pour différentes applications : optoélectronique, énergie, membrane, renfort de propriétés mécaniques...

Le chapitre va donner quelques exemples de mise en œuvre de ces types de systèmes, mais il faut souligner l'importance de la combinaison des différentes familles de molécules pour réaliser des objets, des matériaux multifonctionnels. Chaque composant introduit dans un système hybride apporte une nouvelle fonction. La question est de bien connaître cette complexité structurale et de savoir alors contrôler la complexité fonctionnelle.

Figure 2

Circuit électrique utilisant ce système de pont moléculaire.

2. Photonique : science étudiant la production, la manipulation et la transmission de la lumière, des rayons X à l'infrarouge lointain.

3. Molécule conjuguée : molécule comportant un enchaînement de liaisons simples et de sites riches en électrons mobiles, comme des liaisons multiples entre deux atomes ou des doublets d'électrons libres portés par un atome.

4. Monomère : molécule pouvant se répéter pour former un polymère ou exister dans sa forme seule.

5. Graphène : forme la plus commune sous laquelle existe le carbone. De structure bidimensionnelle, il représente une voie de recherche prometteuse pour l'électronique et le stockage d'énergie.

2 Composants électroniques et mémoires

2.1. La technologie de base

Un premier domaine concerne des systèmes capables de répondre à des stimuli externes pour des applications électroniques ou pour l'application comme mémoire. L'idée de base est d'utiliser des molécules comme des fils pour transporter des charges électriques. On peut ainsi avoir deux électrodes métalliques, par exemple d'or, reliées par un pont moléculaire (Figure 2). Ce

Figure 3

Pont moléculaire constitué d'une pile de molécule capable de transférer des charges d'un côté à l'autre.

Source : Geerts H. et coll. (2007), *Chem. Soc. Rev.*, 12.

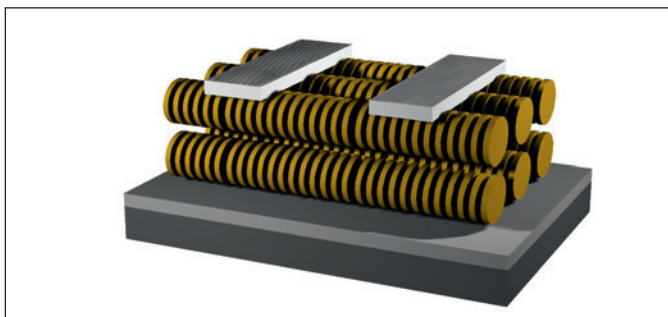


Figure 4

Écran à diodes électroluminescentes organiques (OLED) pour lecteur MP3 et télévision à diodes OLED créée par Sony.

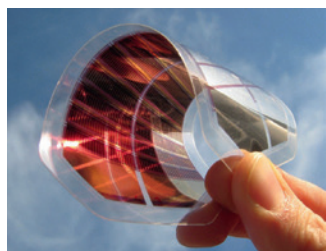


Figure 5

Cellules photovoltaïques organiques et flexibles créées par Konarka Technologies.

Source : Konarka Technologies.

pont pourrait être une molécule individuelle ou un assemblage supramoléculaire (Figure 3), tel qu'une pile de molécules, pour transférer les charges d'un côté à l'autre, et mimer ainsi l'électronique des dispositifs macroscopiques, tout en jouant avec l'avantage de pouvoir moduler les propriétés par une synthèse moléculaire.

De tels dispositifs moléculaires apportent plusieurs avantages pratiques. Ainsi, ils permettent, par ajustement fin des structures moléculaires, de moduler les propriétés basiques comme les niveaux énergétiques, les propriétés d'absorption, d'émission de lumière. Ils permettent aussi le conditionnement des dispositifs en grandes surfaces par des techniques de fabrication relativement simples à températures modérées. Cela ouvre la possibilité de leurs utilisations dans des systèmes à grande échelle : substrats

de grandes dimensions, substrats flexibles permettant de construire des dispositifs avantageux d'un point de vue économique et écologique. On peut citer les diodes à émission de lumière comme petits écrans pour outillage ou pour lecteurs MP3, les écrans flexibles pour grandes télévisions (Figure 4), les cellules solaires flexibles (Figure 5) et écrans flexibles (Figure 6), ou encore les circuits intégrés flexibles.

Des applications déjà courantes se trouvent dans la technologie des « textiles intelligents » déjà disponibles dans les vêtements (Figure 7), ou dans l'insertion de points de contrôle (« *point of care* ») pour contrôler la santé des individus en séjours à l'hôpital.

2.2. De nouvelles télécommandes

La technologie moléculaire, avec sa souplesse dans le choix des



Figure 6

Écran flexible créé à partir de plastiques optoélectroniques.
Source : Flex Enable : <https://youtu.be/mT1zEf-NQPw>.

stimuli qui la déclenchent, pourra apporter des changements qualitatifs dans notre pratique des télécommandes. Aujourd'hui, celles-ci sont « monofonctionnelles », reposant sur un transistor ; la **Figure 8** montre ainsi un dispositif qu'on éteint ou allume par une tension électrique. Un système moléculaire pourra être actionné par l'un ou l'autre de plusieurs stimuli (électrique, mais aussi optique, chimique). Il nous fait passer des télécommandes « à un seul bouton » aux télécommandes « à deux boutons ».

Les molécules photochromiques⁶ sont à la base d'applications prometteuses. Ce sont des molécules qui possèdent plusieurs configurations stables (par exemple deux), entre lesquelles on

6. Photochromique : qui a trait à la reproduction des couleurs.

bascule par irradiation par une impulsion lumineuse. La **Figure 9** montre les changements conformationnels très simples présentés par deux petites molécules organiques, l'azobenzène (**Figure 9A**), qui peut aller d'une conformation plus linéaire (*E*) à une conformation plus courte (*Z*), et le diaryléthène (**Figure 9B**), dont le pont entre les deux thiophènes peut être ouvert ou fermé. Dans les deux cas, le changement conformationnel est réversible par une excitation lumineuse ou par élévation de température. L'idée qui vient est alors est d'utiliser la lumière pour changer les états moléculaires et donc aussi l'état du matériau à un niveau macroscopique.

Pour transférer des charges électriques, on peut utiliser comme conducteurs des polymères conjugués, comme le polythiophène (**Figure 10**).



Figure 7

Technologie intégrée dans un textile intelligent qui permettrait de surveiller la santé de l'utilisateur.
Source : https://youtu.be/_ZV70_qVYTE.

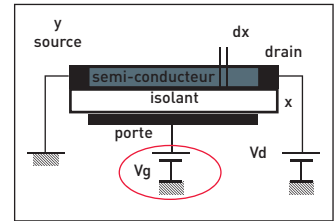


Figure 8

Le transistor est un système qui permet de contrôler et amplifier sur demande le courant électrique d'un circuit électronique. C'est un élément de base de l'électronique.

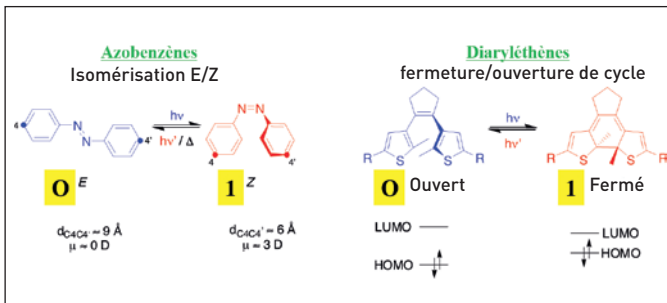


Figure 9

A) L'azobenzène adopte une conformation *Z*, courte et conductrice, ou *E*, plus longue et isolante, de manière réversible suite à un stimulus lumineux ou thermique ; B) le diaryléthène prend la forme ouverte et isolante ou fermée et conductrice, suite à un stimulus lumineux de rayons UV ou visible.

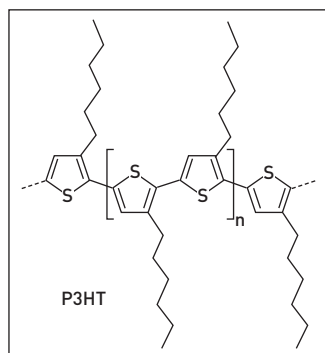


Figure 10

Le polythiophène, un polymère et un semi-conducteur communément utilisé en électronique.

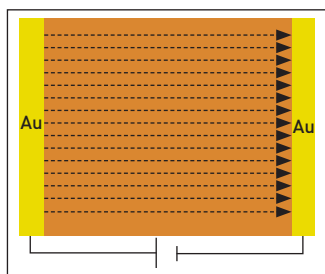


Figure 11

Le courant électrique traverse un matériau semi-conducteur, en orange, entre deux électrodes d'or, en jaune.

Figure 13

Réaction réversible du changement d'isomérisation du diaryléthène.

Source : d'après Nature Chemistry (2012).

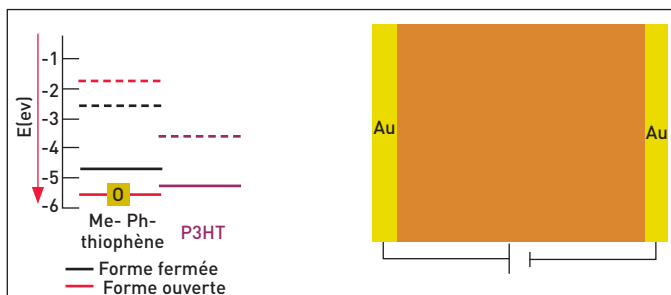


Figure 12

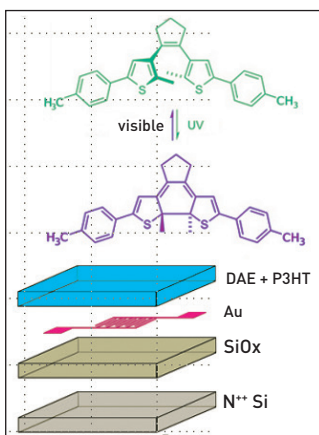
Transistor multifonctionnel fonctionnant grâce aux propriétés semi-conductrices du diaryléthène et du polythiophène.

Source : d'après Orgiu E., Crivillers N., Herder M., Grubert L., Pätzl M., Frisch J., Pavlica E., Duong Duc T., Bratina G., Salteo A., Koch N., Hecht S., Samorì P. (2012). Optically switchable transistor via energy level phototuning in a bi-component organic semiconductor, *Nat. Chem.*, 4 : 675-679.

Incidentement, ce polymère est soluble, ce qui permet de le mettre en forme par un procédé simple. On peut en faire un matériau semi-conducteur, ici en nano (Figure 11), y fixer deux électrodes, lui appliquer un voltage et mesurer les transferts de charges entre électrodes. Pour déclencher le transfert de charge, on ajoute au polythiophène du diaryléthène, qui, comme mentionné plus haut, est un interrupteur moléculaire qui change d'état par irradiation

par une lumière de longueur d'onde bien choisie.

Pour comprendre le fonctionnement de ce système, considérons-le d'abord dans son « état zéro », celui où les molécules sont dans leur forme ouverte. Le système est en phase liquide, contient le polythiophène et une petite quantité de diaryléthène. On le place entre deux électrodes interdigitées⁷. On obtient ainsi la matrice en orange de notre système conjugué, qui est capable de transférer des charges d'un côté à l'autre, les molécules de diaryléthène étant bien dispersées, dans la matrice (Figure 12). Elles se trouvent dans l'état « zéro », dans lequel les interactions avec le polythiophène sont nulles : les transferts de charge d'une électrode à l'autre ne seront pas piégés par le diaryléthène présent dans les couches de polythiophène (Figure 13).



7. Électrodes interdigitées : électrodes connectées par un circuit électrique de l'ordre du nanomètre.

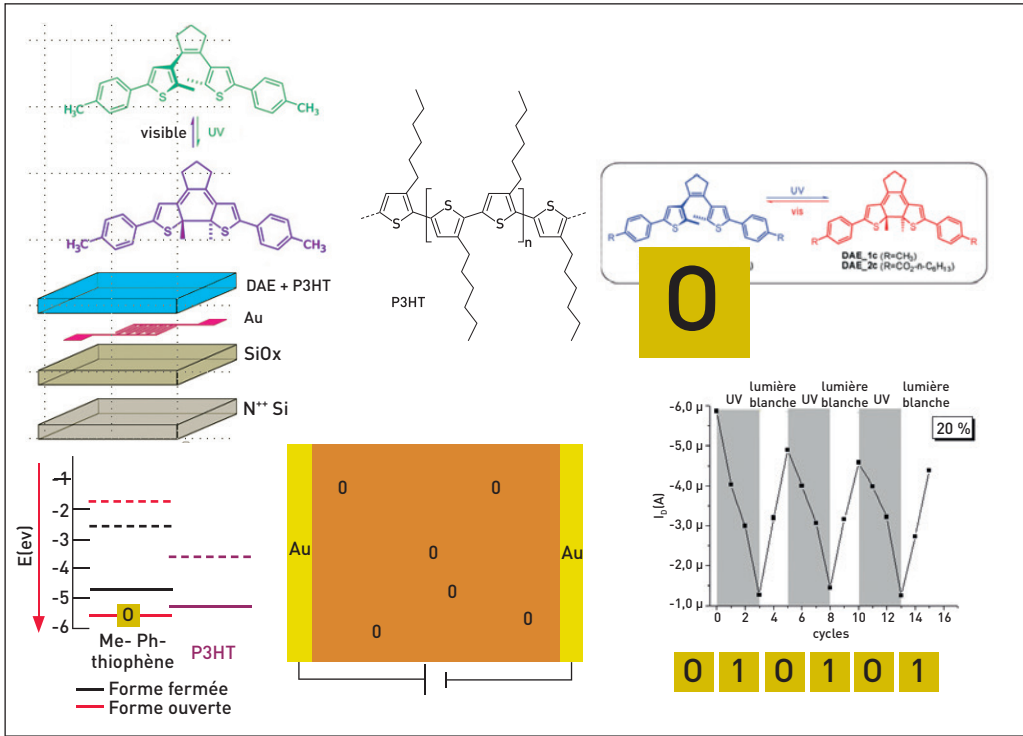


Figure 14

La polythiophène et la réaction de changement d'isomérisation du diaryléthène, la forme « 0 » désignant la forme ouverte et la forme « 1 » la forme fermée.

Les polymères, placés entre deux électrodes d'or, adoptent tous en même temps une forme « 1 » après exposition longue et puissante aux rayons UV. À droite : suivi du courant en fonction des stimuli envoyés à la matrice semi-conductrice. Lors de l'irradiation aux rayons UV, ce courant diminue, et ré-augmente lors de l'irradiation à la lumière blanche. En bas à gauche : niveaux d'énergie moléculaire du polythiophène utilisé, le « 1 » étant placé sur la plus haute orbitale occupée par un électron de sa forme fermée et le « 0 » sur la plus haute orbitale occupée par un électron de sa forme ouverte.

Source : d'après Nature Chemistry (2012).

Si on illumine maintenant le système avec une lumière ultraviolette (Figures 14 et 15), on change l'état du diaryléthène de zéro à un, et les charges en transfert vont maintenant être piégées par ce diaryléthène. On peut évidemment changer la lumière à volonté et revenir à l'état zéro par la lumière visible. On peut alors voir le courant qui passe dans la jonction modulée par l'irradiation avec la lumière à différentes longueurs d'onde.

Ces systèmes jouent donc le rôle d'interrupteur, leur état changeant rapidement sous l'effet d'un stimulus. Avec ces stimuli optiques, il s'agit d'échelles temporelles de la microseconde, parfaitement adaptées aux besoins. Nous avons donc bien « ajouté un deuxième bouton » à nos télécommandes classiques.

Mais on peut rêver de faire beaucoup mieux et de développer des télécommandes universelles et sophistiquées

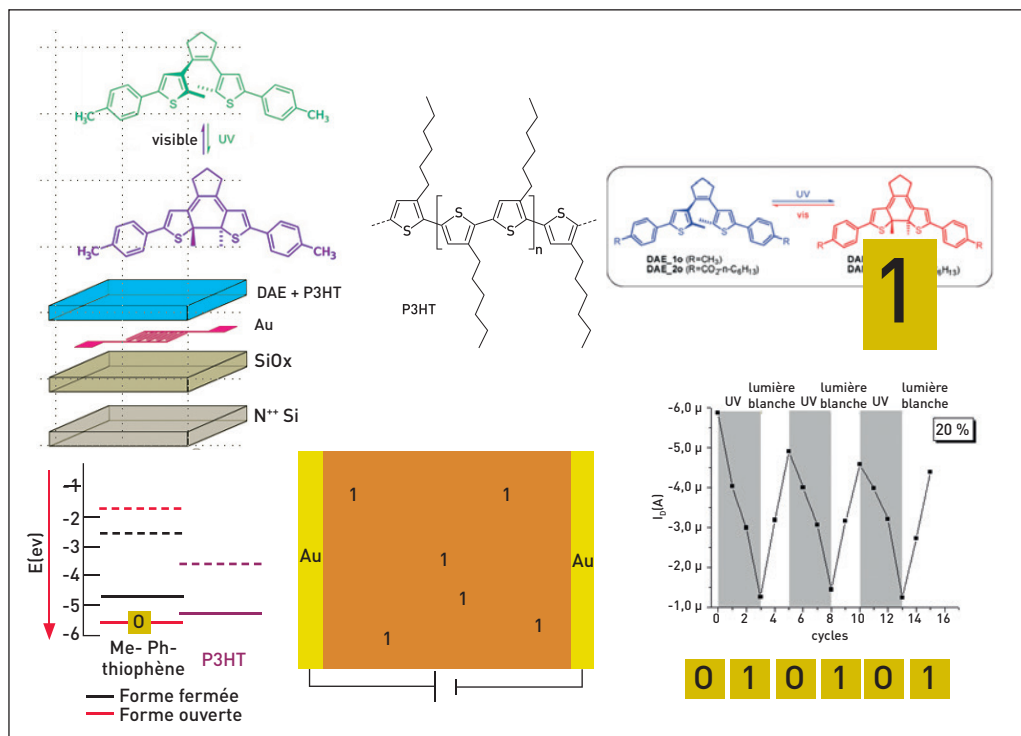


Figure 15

Le transistor moléculaire multifonctionnel avant irradiation UV intense. Les diaryléthènes ont tous changé de conformation et sont dans l'état 1.

Source : d'après Nature Chemistry (2012).

(Encart : « Rêves de chimistes et d'ingénieurs »).

2.3. L'effet mémoire des systèmes moléculaires

Ce même système moléculaire de dispersion de diaryléthène dans du polythiophène peut être utilisé aussi comme mémoire en exploitant la présence de deux états thermodynamiquement stables entre lesquels on peut basculer par une irradiation lumineuse. L'objectif de base du développement des mémoires est d'augmenter le nombre de données que l'on peut stocker dans un dispositif électronique.

L'approche physique de cet objectif consiste à se dire qu'on doit être capable de stocker notre donnée dans une cellule toujours plus petite (Figure 18), et c'est la mise en œuvre des

technologies de la lithographie⁸ ou de photolithographie⁹ qui permet de développer des cellules de mémoire de plus en plus petites. Le web fournit des diagrammes comme celui de la Figure 19, qui sont la *road map* de la densité d'informations que l'on sait stocker par unité de surface.

L'approche chimique, d'un autre côté, consiste à se dire qu'on garde la même taille de cellule, mais qu'on augmente le nombre de données stockées dans la cellule (Figure 20). La propriété de pouvoir « écrire » avec la lumière et « lire » avec les propriétés électroniques en

8. Lithographie : procédé par lequel on obtient l'empreinte colorée de la pression appliquée sur une surface.

9. Photolithographie : procédé permettant de transférer une image vers un substrat.

RÊVES DE CHIMISTES ET D'INGÉNIEURS

On maîtrise la commande par stimulus optique comme la commande traditionnelle par stimulus électrique : on peut « ajouter un deuxième bouton » à nos télécommandes classiques. Le rêve d'aujourd'hui est de concevoir et réaliser de vraies télécommandes à multiples boutons (**Figure 16**).

La nature est capable de fabriquer, de développer des matériaux multifonctionnels. Elle place toujours les fonctions à des interfaces, juste à des membranes. Ce sont ces concepts qu'il nous faut copier !

Dans un transistor, où sont les interfaces ? La **Figure 17** l'illustre : on a une interface entre l'électrode et le semi-conducteur, une autre entre l'autre électrode et le semi-conducteur, on a un substrat diélectrique qui est interfacé avec le semi-conducteur, et deux autres aux branchements avec l'extérieur. C'est à toutes ces interfaces que l'on peut envisager de placer les molécules fonctionnelles pour les fonctions recherchées.

Quels types de fonctions veut-on introduire ? Sur la base de quels stimuli voulons-nous les commander ? Des stimuli électriques ? Optiques ? Electrochimiques ? Magnétiques ? La créativité des chimistes est fortement sollicitée en particulier sur les possibilités des édifices supramoléculaires sophistiqués.



Figure 16

Télécommandes représentant les différents niveaux de contrôle que l'on cherche à avoir sur le transistor : grâce aux recherches, on pourra bientôt avoir un contrôle électrique, optique et encore d'autres types rendant ce dispositif multifonctionnel.

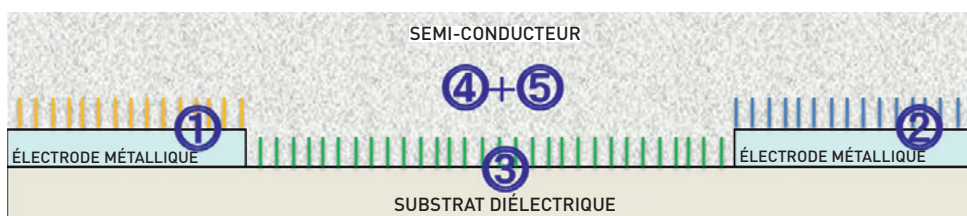


Figure 17

Transistor où sont encadrées les interfaces sur lesquelles on peut placer des fonctions spécifiques pour faire varier les niveaux de contrôle que l'on a sur le dispositif.

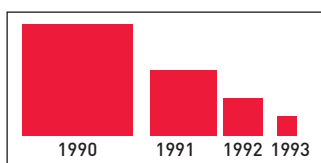


Figure 18

Diminution au cours des années de la taille des cellules capables de stocker la même quantité d'information.

Figure 19

« *INSIC's 2012-2022 International Magnetic Tape Storage Roadmap* », diagramme retraçant la densité d'information maximale que l'on a su stocker au cours des années : celle-ci ne cesse de croître.

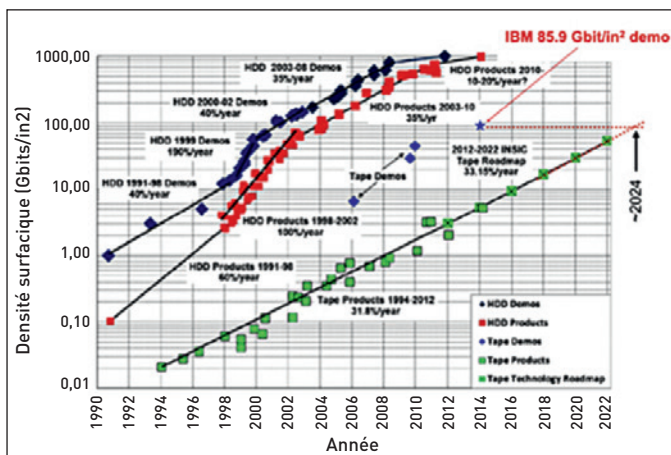
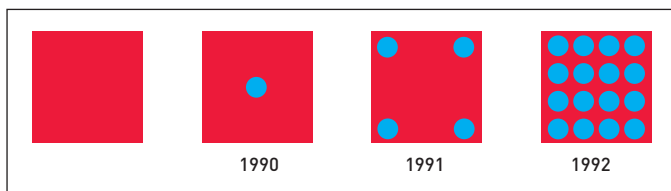


Figure 20

Augmentation au cours des années de la quantité maximale d'information que l'on sait stocker dans une cellule de taille donnée.



commandant l'état (la conformation) de molécules ouvre des possibilités très concrètes dans cette démarche.

Revenons au système mixte de matrice¹⁰ de polythiophène en orange (Figure 21) avec notre piège, le diaryléthène. Au lieu d'illuminer l'échantillon avec une lumière ultraviolette de très grande puissance et de grande durée d'irradiation, on l'illumine avec une puissance faible et par des pulsations courtes de l'ordre de nanosecondes. À chaque pulsation, il y a un nombre fini de diaryléthènes qui passent de l'état zéro à l'état un.

Et à chaque pulsation on écrit quelque chose, c'est-à-dire qu'on augmente le nombre de « 1 », les « 1 » étant les sites qui

piègent les charges en transfert d'un côté à l'autre et se traduisent par une diminution du courant. Des mesures précises montrent que l'on peut arriver à définir 256 [2⁸] états des pièges, c'est-à-dire à réaliser une mémoire de huit bits.

Pour être utilisé comme mémoire, un dispositif doit être « effaçable ». La Figure 22 montre qu'en effet, l'illumination par une lumière visible de grande puissance permet d'effacer ce qui a été écrit par la lumière ultraviolette en changeant tous « les 0 en 1 ». La Figure 23 montre que le système reste fiable dans la durée : le courant qui traverse le dispositif et qui est témoin de son fonctionnement en mémoire reste stable sur plus de 500 jours. Cette bonne performance est une condition pour un bon fonctionnement en mémoire.

10. Matrice : matériau fait pour servir de base aux mélanges de substances.

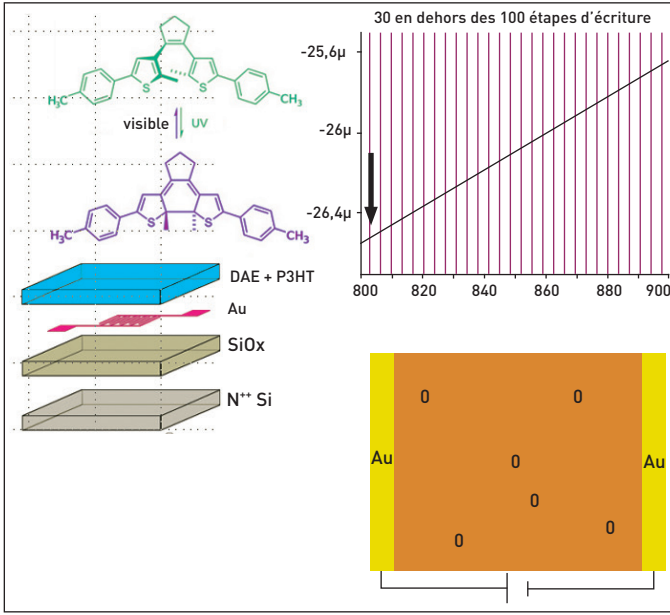


Figure 21

En bas : les polymères, placés entre deux électrodes d'or, adoptent tour à tour une forme « 1 » à chaque impulsion de rayon UV si elle est courte et de faible intensité. Si l'impulsion est longue et puissante, tous les polymères changent de forme en une fois. En haut : courant capable de traverser le transistor au fil de l'augmentation de l'irradiation au cours du temps. Le courant est légèrement augmenté à chaque impulsion.

Source : d'après Nature Chemistry (2012).

2.4. Les supports flexibles

La demande d'utiliser des dispositifs sur supports flexibles pour les objets de la vie quotidienne est de plus en plus importante. Réaliser des systèmes analogues à ceux du paragraphe précédent, non plus sur support silicium, mais sur film de téréphtalate (Figures 24), s'est révélé

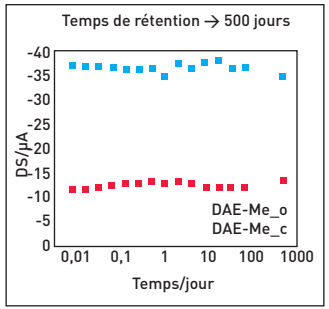


Figure 23

Graphe représentant le courant passant dans le transistor au fil des jours : la valeur reste relativement constante au cours du temps, c'est la rétention d'information.

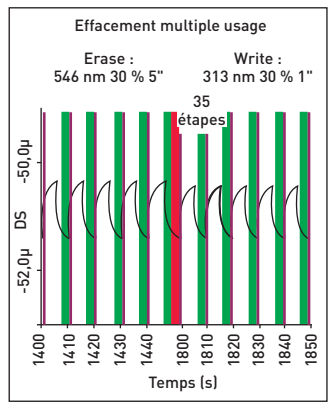


Figure 22

Graphe représentant des cycles d'écriture et d'effaçage de l'information dans le transistor avec le courant traversant en fonction du temps. Les cycles sont très similaires, ce qui montre la possibilité de réutiliser de nombreuses fois ce dispositif.

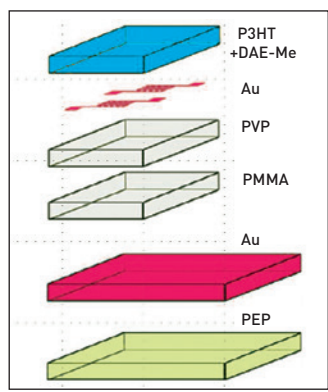


Figure 24

Transistor précédent fixé sur un support flexible de polyéthylène téréphtalate « PET ».

Source : d'après Nature Nanotechnology (Leydecker T., Herder M., Pavlica E., Bratina G., Hecht S., Orgiu E., Samori P. (2016). Flexible non-volatile optical memory TFT device with an unprecedented number of distinct levels based on an organic bi-component blend, Nat. Nanotech.)

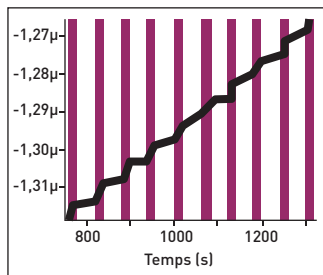


Figure 25

Les barres de valeurs constantes au cours du temps démontrent la rétention de l'information malgré le nombre de pliages, en noir, subits pas le dispositif.



Figure 26

On imagine ici ce à quoi pourrait ressembler un téléphone flexible dans un avenir proche.

Source : https://youtu.be/_CbNCOxNwWA.

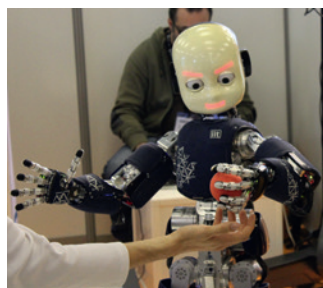


Figure 27

La peau électronique du robot iCub lui confère un sens du toucher.
Source : Xavier Caré/Wikimedia Commons, CC-BY-SA-4.0.



Figure 28

Appareil photo numérique qui capte la lumière grâce à un capteur électronique.

parfaitement opérationnel. Le côté robuste de ces solutions, indispensable pour des utilisations par le grand public, a été testé par des expériences de pliage (Figure 25) : le comportement est satisfaisant (Figures 26).

3 Des capteurs chimiques améliorés

3.1. Les capteurs moléculaires

Les capteurs caractérisent notre vie quotidienne et meublent nos objets de tous les jours : si ce n'est pas encore le cas pour permettre le toucher grâce à des capteurs placés sur la peau des robots (Figure 27), c'est déjà le cas pour les caméras digitales (Figure 28), les capteurs de présence pour les parkings, les thermomètres (Figure 29), les capteurs de glucose (Figure 30), de pression, de tension, les capteurs de différents gaz (Figure 31).

On peut réaliser des capteurs à partir de molécules qui



Figure 29

Thermomètre à affichage digital fonctionnant grâce à un capteur thermique.



Figure 30

Capteur de glucose utilisé pour les diabétiques.



Figure 31

Détecteur de fumée et de monoxyde de carbone fonctionnant grâce et des nanocapteurs spécifiques aux gaz voulus.

peuvent changer leur état à partir de stimuli externes.

3.2. Propriétés de matériaux bidimensionnels : capteurs de pression

On peut obtenir des propriétés très intéressantes en faisant interagir un matériau bidimensionnel avec des molécules. Cela peut être fait de façon covalente ou non-covalente.

On fixe par exemple sur une couche de graphène un groupe d'ancrage¹¹ qui peut s'attacher à un groupe moléculaire fonctionnel et donner une nouvelle fonction à notre système hybride graphène + molécule (Figure 32). On peut faire ce type de fonctionnalisation en phase liquide, qui constitue une encre, et disposer celle-ci avec un spray coat¹² pour la mettre sur une surface.

On a pu réaliser ceci avec l'oxyde de graphène (Figure 33), sur lequel on peut

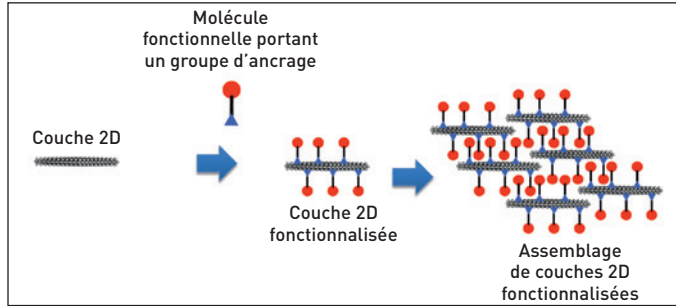


Figure 32

Couches de graphène attachées à des molécules fonctionnelles, dont les fonctions sont en rouge et les groupe d'ancrage en bleu.

fixer des groupes uniquement sur le plan basal¹³. On fait donc une chimie attachée uniquement aux époxydes – donc sur le plan basal –, donc perpendiculaire à ce plan basal.

L'idée de l'expérience est de placer deux ressorts, entre deux couches de matériaux bidimensionnels. On choisira deux types de molécules différents, ayant des constantes d'élasticité différentes pour permettre un effet mécanique utilisable. Cette approche fournit un système hybride avec des couches d'oxydes de graphène fonctionnalisés et des molécules en inserts qui peuvent être très « soft », medium ou très rigides (Figure 34).

Sous l'effet d'un poids, c'est-à-dire si l'on applique une pression, les ressorts sont comprimés, les couches se rapprochent et les charges circulent plus facilement par tunneling¹⁴ d'une couche à

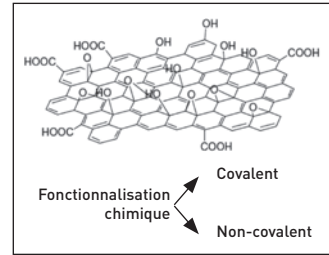


Figure 33

Molécule de graphène oxyde, à la structure bidimensionnelle.

11. Groupe d'ancrage : groupe par lequel deux molécules peuvent s'attacher.

12. Revêtement en spray, élément appliqué par pulvérisation qui doit recouvrir une surface.

13. Ici, il s'agit du plan dans lequel se trouve le graphène.

14. Effet tunnel : propriété d'un objet nanoscopique de réaliser une action même si son énergie est inférieure à l'énergie minimale requise.

Figure 34

Réaction de fonctionnalisation de l'oxyde de graphène : les groupements R , en bleu en bas et représentés en spirales en haut, sont ancrés perpendiculairement à la molécule de départ. Les spirales représentent trois types de molécules fonctionnelles R_1 , R_2 et R_3 .

Source : Huang C.-B., Witomska S., Aliprandi A., Stoeckel M.-A., Bonini M., Ciesielski A., Samori P. [2019]. Molecule-graphene hybrid materials with tunable mechanoresponse: highly-sensitive pressure sensors for health monitoring, *Adv. Mater.*, 31 : 1804600.

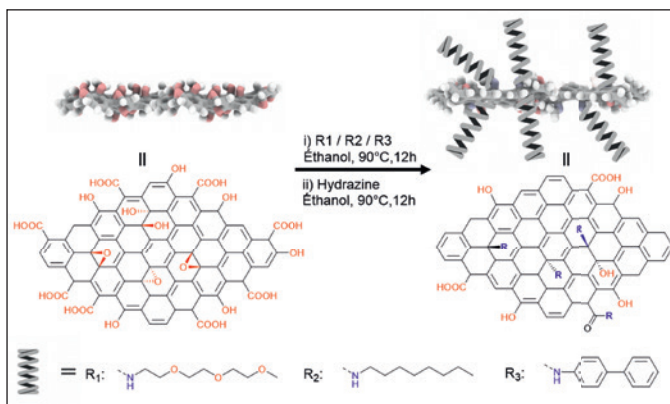


Figure 35

Mécanisme sensible à la pression et renvoyant une réponse électrique spécifique lorsqu'il reçoit une pression donnée.

Source : Samori P. et coll. [2019], *Adv. Mater.*, 31 : 1804600.

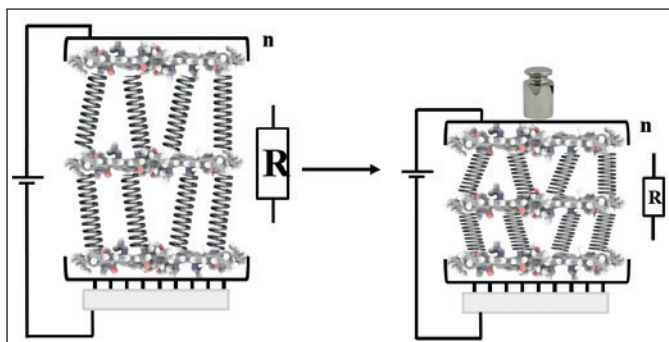


Figure 36

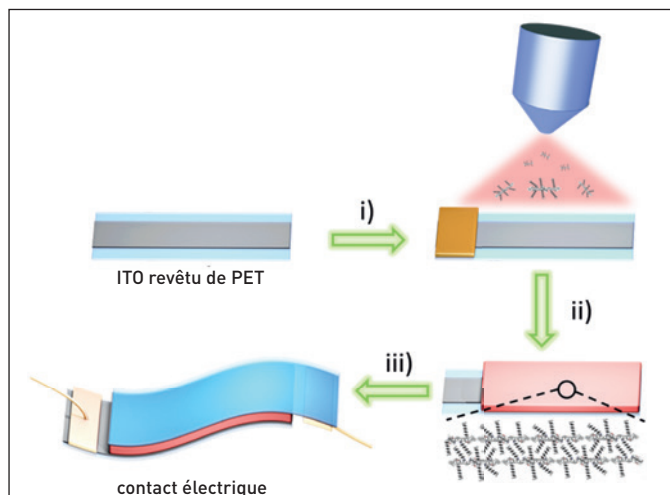
Fabrication du matériau sensible aux pressions par vaporisation du matériau fonctionnalisé.

Processus de fabrication de capteur de pression :

i) revêtement par pulvérisation de $rGO-R_{1-3}$ en présence d'un masque disponible dans le commerce ITO-PET ($13 \times 20 \text{ mm}^2$) ;

ii) retrait du masque ;

iii) assemblage face à face et câblage avec du fil de cuivre et de la pâte d'argent.



l'autre. On change les propriétés électriques par application d'une pression (Figure 35).

La fabrication du dispositif est très simple (Figure 36). On dépose cette « encre au graphène » sur du polyéthylène téréphtalate avec une airbrush¹⁵ de quinze euros. On serre comme un sandwich pour avoir le bon contact électrique.

Pour la calibration, on utilise un appareil « digital force » pour appliquer des pressions bien contrôlées (Figure 37).

15. Aaérographe : spray permettant d'appliquer un liquide sur une surface pulvérisation.



Figure 37

Appareil permettant d'appliquer une pression très précise sur le dispositif.

Source : Samorì P. et coll. (2019), *Adv. Mater.*, 31, 1804600.

Un de nos étudiants a fait une utilisation « avant-garde » de ce système de capteur de pression. L'objectif est de suivre son état de santé (Figure 38). Il a mis ce dispositif dans différentes parties de son corps, il a regardé la pulsation radiale¹⁶ de l'artère carotide (Figure 39), a pu détecter les paramètres pertinents poursuivre sa santé. On a pu en conclure que l'étudiant était en forme et terminerai bien sa thèse dans quelques années...

16. Pulsation radiale : le pouls, fréquence de battement du cœur observée sur un vaisseau sanguin.



Figure 38

Capteur de pression fixé sur un pansement, permettant de capter le pouls d'une personne lorsqu'il est connecté à un circuit électrique.

Source : Samorì P. et coll. (2019), *Adv. Mater.*, 31, 1804600.

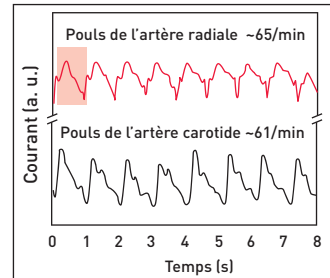


Figure 39

Grappe du courant traversant le capteur au cours des expériences, la fréquence des motifs étant représentative du pouls du sujet.

La nanochimie, un secteur pluridisciplinaire

Dans ce chapitre nous avons voulu montrer que la chimie d'aujourd'hui, avec les concepts de la chimie supramoléculaire, permet la conception et la réalisation de systèmes hybrides multifonctionnels comportant des molécules simples ou des polymères et des composants solides. Les domaines d'application des dispositifs construits selon ces principes sont souvent différents de ceux qui sont couramment utilisés aujourd'hui par les Technologies de l'information et qui viennent des techniques « physiques ». Ils sont également, en règle générale beaucoup moins coûteux à fabriquer. On est à noter que ces recherches sont par essence pluridisciplinaires, devant associer chimistes, physiciens, ingénieurs, biologistes...