

# La congélation des suspensions colloïdales

## Des matériaux à la biologie

Sylvain Deville

**Résumé** La congélation de suspensions colloïdales, phénomène omniprésent dans notre environnement, peut être mise à contribution pour la mise en forme de matériaux poreux à l'architecture unique. Le phénomène est toutefois extrêmement complexe. Les principes de base ainsi que les techniques expérimentales utilisées pour l'étude de ce phénomène sont décrits dans cet article. Puis le contrôle de la croissance de la glace est abordé, nous emmenant au-delà de la science des matériaux. Enfin, la croissance des cristaux peut également être utilisée comme force motrice pour l'auto-organisation de briques élémentaires.

**Mots-clés** **Matériaux poreux, mise en forme, congélation, glace, solidification.**

**Abstract** **The solidification of colloidal suspensions: from materials science to biology**  
The solidification of colloidal suspension, an ubiquitous phenomenon in our environment, can be harnessed to process porous materials exhibiting a unique architecture. The underlying phenomena are nevertheless extremely complex. In this paper, the fundamentals of this material processing route, along with the experimental techniques used so far are described. The control of ice growth is then explained, taking us beyond materials science. Finally, crystal growth can also be used as a driving force for the self-organization of building blocks.

**Keywords** **Porous materials, shaping, freezing, ice, solidification.**

### La congélation des colloïdes, un phénomène omniprésent

Les colloïdes (voir encadré 1) sont parfois considérés comme un bon modèle pour les atomes [1], permettant une observation directe dans l'espace réel. Ils jouent par conséquent un rôle croissant comme système modèle dans l'étude de procédés et de mécanismes de physique de la matière condensée, tels que la fusion, la congélation ou les transitions vitreuses [2]. La possibilité d'observer directement et relativement simplement les colloïdes offre un nouveau regard sur les mécanismes de changement de phase ou d'état, extrêmement difficiles à observer autrement. L'intérêt et la présence des colloïdes ne se limitent toutefois pas, bien évidemment, à la science des matériaux et à la physique de la matière condensée. Les colloïdes sont présents dans une multitude de procédés et substances naturels ou synthétiques, couvrant des domaines aussi divers que la biologie (sang, enzymes), l'alimentaire (lait, mayonnaise) ou l'ingénierie (aérogels, peintures), pour en nommer quelques-uns.

La solidification ou la congélation de suspensions colloïdales se rencontre dans une variété remarquable de situations et procédés, comme la congélation des sols dans les régions polaires, la formation de la glace de mer en hiver, l'ingénierie alimentaire, la cryopréservation des cellules et tissus biologiques, ou encore la filtration de l'eau et des polluants. Selon les situations, la congélation des colloïdes peut être subie (géologie) ou mise à profit (purification).

Le soulèvement par le gel (« frost heave ») des sols dans les régions polaires est une manifestation naturelle majeure de la congélation de colloïdes [3]. C'est un mécanisme

#### Encadré 1

#### Les colloïdes

Le terme « colloïdal » fait référence à un état de subdivision, traduisant que les molécules, particules, ou de manière plus générale les objets (comme les cellules biologiques) dispersés dans un milieu ont au moins dans une direction une dimension comprise entre 1 nanomètre et 1 micromètre, ou que les discontinuités dans un système se trouvent à une distance de cet ordre de grandeur.

Une dispersion colloïdale est donc un système dans lequel des particules de taille colloïdale de quelque nature (solide, liquide ou gaz) sont dispersées dans une phase continue d'une composition ou d'un état différent. Le terme colloïde sera utilisé ici pour désigner un système colloïdal. Plus particulièrement, on parlera d'hydrocolloïdes : un système colloïdal où les objets ou particules colloïdales solides sont dispersés dans l'eau.

extrêmement puissant, capable de modifier les paysages naturels dans les régions soumises à des températures conduisant à la congélation de l'eau. Pendant la congélation, les changements de volume du sol modifient le relief et entraînent la formation de nombreux motifs, sur la Terre comme sur... Mars [4] ! Les modifications induites par ce soulèvement restent visibles, même après la fonte des glaces. Les conséquences sont nombreuses et parfois dramatiques : formation de collines, dégradation des infrastructures (pipelines, routes), phénomène des « forêts ivres » où les arbres s'inclinent suite aux mouvements irréguliers des sols. Ainsi, en 1999, le coût des dégâts annuels des routes liés au seul soulèvement des sols induit par la congélation était estimé à 2 milliards de dollars.

## La congélation : une méthode de mise en forme bioinspirée

La congélation de suspensions colloïdales peut également être utilisée comme une méthode originale de mise en forme des matériaux. Cette méthode d'auto-assemblage est inspirée du phénomène de congélation de l'eau de mer dans les zones polaires (encadré 2) – sans doute une des occurrences majeures de la congélation des colloïdes.

### Encadré 2



© Wikimedia/Uwe kilis.

### La congélation de l'eau de mer : un système colloïdal complexe

Lorsque la température baisse, un gradient thermique apparaît entre la surface de l'eau et le volume, conduisant à une solidification directionnelle vers la profondeur. Le sel et les nombreux micro-organismes présents dans l'eau de mer sont rejetés entre les cristaux de glace en croissance où ils se concentrent, conduisant à la formation de canaux de saumure [a]. Ces canaux comprennent donc une eau fortement concentrée en sel, plus dense que l'eau avoisinante, et jouent un rôle essentiel sur la circulation thermohaline, circulation permanente à grande échelle de l'eau des océans. L'eau enrichie en sel dans les canaux de saumure plonge en profondeur, en raison de sa densité plus élevée, ce qui induit une convection, à grande échelle. Finalement, la forte concentration en sel offre un milieu plus favorable à la survie des micro-organismes et à leur résistance aux basses températures.

[a] Petrich C., Eicken H., Growth, structure and properties of sea ice, *Sea Ice, 2<sup>nd</sup> ed.*, D.N. Thomas, G.S. Dieckmann (eds), Wiley-Blackwell, 2010, p. 23-77.

L'utilisation de la congélation des colloïdes en science des matériaux s'inspire de ce procédé (figure 1), en remplaçant les impuretés et micro-organismes de l'eau de mer par des poudres céramiques aux caractéristiques bien contrôlées.

Les matériaux texturés par la glace présentent généralement une structure multicouche, les cristaux de glace présentant une morphologie lamellaire dans les conditions usuelles de température et de pression (figure 2). Les squelettes poreux ainsi obtenus peuvent être infiltrés pour parvenir à des matériaux composites présentant de nombreuses similarités avec la nacre [6]. Au-delà de l'aspect multicouche, les structures synthétiques présentent une forte hiérarchie, qui peut être mise à profit pour l'amélioration et l'optimisation des propriétés fonctionnelles.

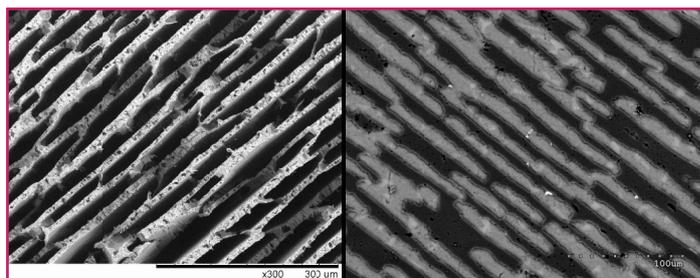


Figure 2 - Microstructure caractéristique des matériaux texturés à la glace. La structure est continue dans le plan perpendiculaire à l'image. Matériau macroporeux (droite) et composite alumine/aluminium dense obtenu après infiltration du squelette macroporeux.

Les applications envisagées pour ces matériaux découlent de leurs propriétés et de leurs structures uniques. Si la congélation est directionnelle, la structure obtenue est anisotrope. Les applications pouvant tirer avantage de ce type de structure sont de deux natures [7] :

- Les applications impliquant un transfert de flux (par exemple de chaleur) ou de matière : l'utilisation de ce type de matériaux comme support de catalyse semble particulièrement prometteuse. La porosité ouverte orientée devrait permettre un transfert rapide de la matière (gaz ou liquide) jusqu'aux sites catalytiques actifs pouvant être déposés sur la surface des parois des pores. Ce type d'architecture pourrait ainsi combiner une perte de charge limitée avec un transfert rapide des flux, et donc un temps de résidence limité, ainsi qu'une forte surface active développée [8].

- Les applications structurales, nécessitant des squelettes poreux présentant une résistance mécanique élevée ; c'est le cas par exemple des biomatériaux pouvant être utilisés comme substituts osseux [9]. Idéalement, l'anisotropie de la structure permet une recolonisation rapide de la structure par les cellules après implantation [10]. Les squelettes infiltrés, conduisant à des matériaux composites denses, présentent une résistance à la propagation de fissure remarquable [11].

Afin de tirer le meilleur profit des structures particulières obtenues, la maîtrise du procédé est indispensable, que ce soit pour l'optimisation des morphologies et des architectures ou pour le contrôle de la formation des défauts. Cette maîtrise passe dans un premier temps par une compréhension fine du phénomène et de ses mécanismes, puis par son contrôle précis, éventuellement prédictif, des structures obtenues.

## Comprendre la congélation des colloïdes

Pour un phénomène aussi complexe que la congélation de suspensions colloïdales, l'observation est la première

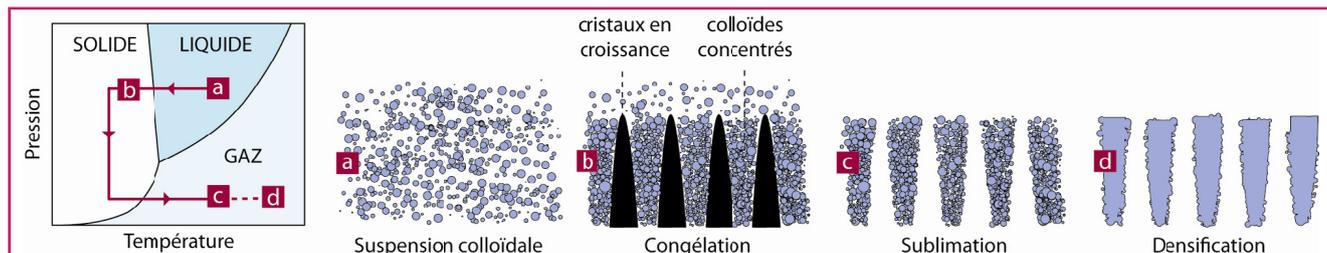


Figure 1 - Principe général de la texturation à la glace. La congélation contrôlée de suspensions colloïdales (a) permet la formation d'une structure où les particules concentrées se trouvent entre les cristaux de glace lamellaires (b) [5-6]. La glace peut alors être éliminée par sublimation (c), conduisant à la formation de macroporosité. Ces pores sont une réplique fidèle des cristaux de glace. Une étape ultérieure de frittage (d), nécessaire dans le cas des matériaux céramiques, permet la densification locale des corps ainsi obtenus.

étape de la compréhension. Beaucoup de phénomènes se produisent de manière concomitante lors de la congélation, autour de la croissance des cristaux de solvant et de la redistribution des particules. L'observation, qu'elle soit directe (imagerie) ou indirecte (diffraction, diffusion), permet d'appréhender ces phénomènes de manière d'abord qualitative, puis quantitative, nourrissant et se nourrissant des modèles théoriques.

L'observation du phénomène fournit des réponses à des questions de natures très différentes :

- Comprendre la redistribution des particules face au front de solidification : l'échelle d'observation est donc celle des particules, typiquement submicronique. C'est à cette même échelle que se caractérisent les interactions entre les particules et le front de solidification. L'échelle d'observation peut varier de quelques nanomètres à quelques micromètres.
- Comprendre la croissance des cristaux et le comportement des colloïdes en volume (gradient de vitesse, évolution de la concentration) ; l'échelle d'observation varie alors de quelques micromètres à quelques centaines de micromètres.
- Comprendre les conséquences macroscopiques de la solidification : selon le contexte de solidification, l'échelle d'observation peut alors varier de quelques dizaines de micromètres à quelques dizaines de mètres, dans le cas de la géophysique notamment.

La congélation des suspensions colloïdales présente d'entrée une particularité intéressante, tant enrichissante que problématique sur un plan pratique. Les phénomènes la gouvernant ou en découlant peuvent se décrire sur quasiment dix ordres de grandeurs, du nanomètre – épaisseur typique du film liquide séparant une particule de l'interface de solidification – à la dizaine de mètres – modification du relief paysager induit par la congélation des sols.

Les échelles de temps sont également variables, mais moins dispersées. L'échelle de temps la plus intéressante pour l'observation correspond à celle liée à la croissance des cristaux et à la redistribution des particules. Les vitesses de croissance correspondantes sont typiquement dans l'intervalle 0,1-50 microns/s pour la majorité des occurrences de la congélation de suspensions colloïdales, et dans l'intervalle 5-20 microns/s pour les conditions usuelles de mise en forme de matériaux par congélation. Idéalement, il est donc souhaitable de pouvoir suivre les évolutions de la morphologie des cristaux et les mouvements de redistribution des particules à cette échelle, ce qui est loin d'être trivial.

L'imagerie par rayons X, basée dans ce cas sur l'absorption différentielle des colloïdes et de la glace, a été plus particulièrement mise à contribution ces dernières années pour l'étude du phénomène [12-14]. Deux utilisations sont possibles : la radiographie, fournissant une image rapide (plusieurs images par secondes), moyennée sur la profondeur de l'échantillon, et la tomographie, fournissant une reconstruction tridimensionnelle de la morphologie des différentes phases congelées. Récemment, les progrès réalisés avec cette technique ont permis de diminuer radicalement le temps nécessaire pour l'acquisition complète d'un scan de tomographie : dans ces conditions qualifiées d'ultra-rapides, elle peut se faire désormais en moins d'une seconde, contre plusieurs minutes auparavant. Si la vitesse de croissance cristalline est compatible avec ces vitesses d'acquisition, il est donc possible de suivre *in situ* et de manière tridimensionnelle la croissance des cristaux dans la suspension (figure 3) [15-16], fournissant des indications précieuses sur les morphologies et les cinétiques de croissance.

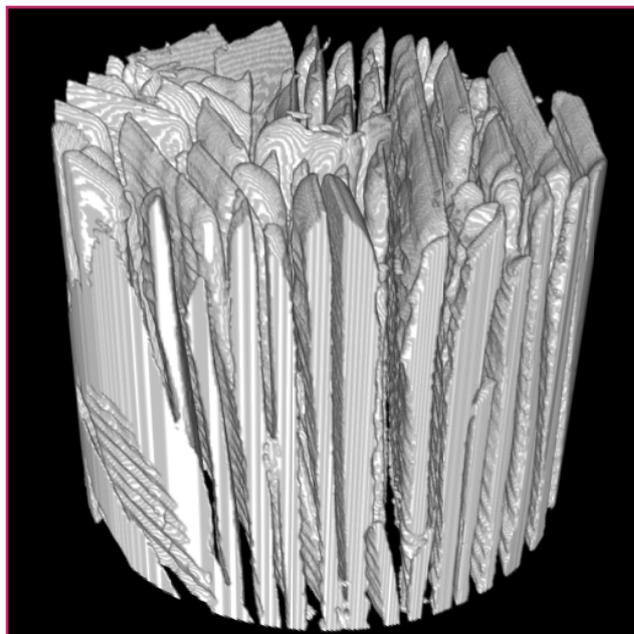


Figure 3 - Imagerie tridimensionnelle *in situ* par rayons X de la croissance des cristaux dans la suspension colloïdale. Seuls les cristaux sont montrés ici ; le diamètre de la région est d'environ 900  $\mu\text{m}$ .

Les techniques d'imagerie par rayons X [16] permettent de s'affranchir de deux des contraintes majeures du système : l'observation *in situ*, tridimensionnelle et non destructrice de la congélation, et l'opacité des suspensions colloïdales concentrées qui limite en microscopie optique la concentration admissible en particules et la profondeur de champ. Les rayons X, qui présentent une absorption dépendante de la densité et du numéro atomique des phases traversées, sont de particulièrement bons candidats dans le cas de suspensions colloïdales aqueuses, le contraste entre les particules et les cristaux de glace étant très important.

## Contrôler la congélation : vers une approche pluridisciplinaire

La propagation de cristaux en croissance dans une suspension colloïdale peut être décrite en quelques mots. Cette simplicité n'est qu'apparente et une multitude de paramètres sont à prendre en considération pour appréhender complètement ce phénomène. La complexité liée au nombre de paramètres influençant le déroulement du procédé traduit également la richesse des leviers à disposition pour contrôler les structures en résultant [12]. Ces paramètres peuvent être regroupés en trois catégories, liées respectivement :

- à la préparation des suspensions et/ou ses caractéristiques et propriétés ;
- aux conditions de solidification : congeler peut se faire de multiples manières, les variantes du procédé pouvant être choisies ou imposées par plusieurs objectifs ou contraintes ;
- aux conditions de sublimation : l'objectif principal de cette étape est l'élimination des cristaux de solvant, en évitant l'introduction de défauts structuraux (fissures) [17].

L'eau est le solvant le plus couramment utilisé, pour de nombreuses raisons : facilité d'utilisation, coût négligeable, innocuité environnementale, compréhension et maîtrise de l'état de dispersion des suspensions, matériel en partie disponible commercialement. Il est par ailleurs possible de s'appuyer sur le savoir et le savoir-faire présents dans de nombreux domaines au-delà de la science des matériaux, notamment pour modifier les morphologies des cristaux. Des solvants alternatifs ont toutefois été testés pour pallier à certains inconvénients liés à l'eau.

Lorsque la congélation est utilisée pour la mise en forme de matériaux, la porosité obtenue reflète directement la morphologie des cristaux de solvant obtenus. Modifier celle-ci affecte donc directement la structure et les propriétés des matériaux. Les mécanismes régissant la redistribution des particules, décrits au paragraphe précédent, ont révélé la complexité du phénomène. Une alternative intéressante consiste à venir modifier la croissance des cristaux de solvant, préférentiellement de manière indépendante vis-à-vis des caractéristiques de la suspension. Cette modification peut se faire par ajout d'additifs dans la suspension.

Différents type d'additifs ont été étudiés [18], aussi bien usuels en procédés céramiques – PVA, PEG, glycérol, sucre, polystyrène – que non usuels – sirop de maïs, Coca-Cola®... Ces additifs s'ajoutent à ceux requis par le procédé (dispersant, liant) et leur rôle est uniquement de modifier la structure des matériaux obtenus. Les travaux menés ont montré la complexité mais aussi la puissance et la polyvalence de cette approche. N'importe quelle substance soluble dans l'eau peut être incorporée aux suspensions et conduire ainsi à une structure différente de la porosité. L'action des additifs peut s'expliquer à plusieurs niveaux : modification du diagramme de phase de la suspension, création de systèmes binaires, ternaires ou plus complexes encore, modification des cinétiques de croissance des cristaux (blocage de certaines directions de croissance cristallographique), modification des propriétés de la suspension (viscosité, température de congélation, charge de surface des particules, etc.). Il est donc pour le moment encore difficile de déterminer précisément les modes d'action des additifs.

Les résultats obtenus avec l'ajout d'additifs ont ouvert la porte à un champ d'investigation très large. En contrepartie, la difficulté principale est maintenant de cibler de manière plus précise les additifs envisageables. Une première approche consiste en l'identification des mécanismes d'action des additifs sur la croissance des cristaux, avec une préférence marquée pour une action directe sur la croissance cristalline, par exemple par une adsorption préférentielle sur les faces cristallines en croissance. Contrôler la morphologie des cristaux de glace par ce biais est préférable du point de vue du procédé, car ce mécanisme serait potentiellement indépendant de la plupart des autres paramètres du procédé (formulation, maîtrise de la stabilité, viscosité, etc.).

Les céramistes ne sont heureusement pas les seuls à s'intéresser à la glace. Le contrôle de la croissance des cristaux de glace intervient dans des domaines aussi variés que la biologie et la cryobiologie (cryopréservation des cellules reproductrices, du sang et des tissus [19]), la géophysique (congélation des sols en hiver et dégradation des équipements) ou encore l'ingénierie alimentaire (contrôle de la texture des desserts glacés [20]). Les pistes les plus intéressantes pour nous se trouvent dans le domaine de la cryobiologie et dans le cas des organismes présentant une résistance au froid grâce à la présence de protéines antigél (*encadré 3*).

Nous avons par hasard mis les pieds dans ce domaine de recherche, dans notre quête d'additifs contrôlant la croissance cristalline au cours de notre procédé. Étudiant le potentiel d'un composé particulier, l'acétate de zirconium (ZRA), connu pour améliorer la stabilité des suspensions colloïdales par un mécanisme de déplétion, nous avons mis en évidence un facettage caractéristique des cristaux de glace en présence de cet additif (*figure 4*) [21]. Les premiers résultats semblent indiquer la présence d'un mécanisme d'adsorption (*figure 5*) [22-23], nous liant directement aux études sur les protéines antigél. D'une nature bien différente

### Encadré 3

#### Les protéines antigels, où comment vivre en dessous de 0 °C

Dans certains organismes, des protéines dites antigél présentent la particularité de s'adsorber de manière préférentielle sur des faces cristallographiques précises des cristaux, conduisant notamment à une croissance ralentie et facettée de ces cristaux. Ces protéines permettent aux organismes de survivre à des températures plus basses, ce qui leur fournit un avantage évolutif considérable et leur permet d'occuper de plus grandes zones géographiques [b]. L'utilisation de ces protéines n'est bien sûr pas envisageable pour l'élaboration de matériaux, pour des raisons évidentes de disponibilité et de coût, en sus des difficultés potentiellement introduites dans le procédé. Un domaine actif de recherche s'attache donc à identifier des substances synthétiques pouvant potentiellement avoir les mêmes effets. Ce domaine est pour l'instant principalement celui des chimistes et des polyméristes, travaillant à la mise au point de macromolécules aux structures et groupements chimiques inspirés par les résultats des études sur les protéines antigél [c]. Au-delà de la compréhension fondamentale de leurs mécanismes d'action, les applications envisagées vont de la conservation des cellules, organes et tissus, à l'agroalimentaire.

[b] Graether S.P. *et al.*,  $\beta$ -Helix structure and ice-binding properties of a hyperactive antifreeze protein from an insect, *Nature*, **2000**, *46*, p. 325.

[c] Congdon T.C., Notman R., Gibson M.I., Antifreeze (glyco)protein mimetic behaviour of poly(vinyl alcohol): Detailed structure-ice recrystallisation inhibition activity study, *Biomacromolecules*, **2013**, *14*, p. 1578.

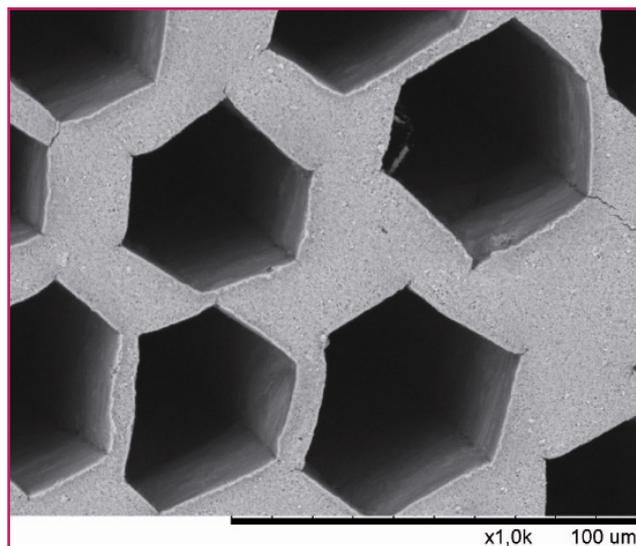


Figure 4 - Porosités facettées obtenues en présence d'acétate de zirconium. Cette morphologie traduit une croissance facettée des cristaux de glace.

des composés antigél identifiés jusqu'à présent, cette découverte ouvre non seulement la voie à l'identification et au développement de nouveaux composés antigels, mais également à une approche différente de l'étude de l'action de ces composés.

### Au-delà de la simple texturation à la glace

Le principe de base de la mise en forme par texturation à la glace, décrit tout au long de cet article, consiste en l'assemblage d'une phase, généralement discrète (particules), induit par sa concentration progressive entre les cristaux en croissance d'un solvant. Dans le cas des céramiques,

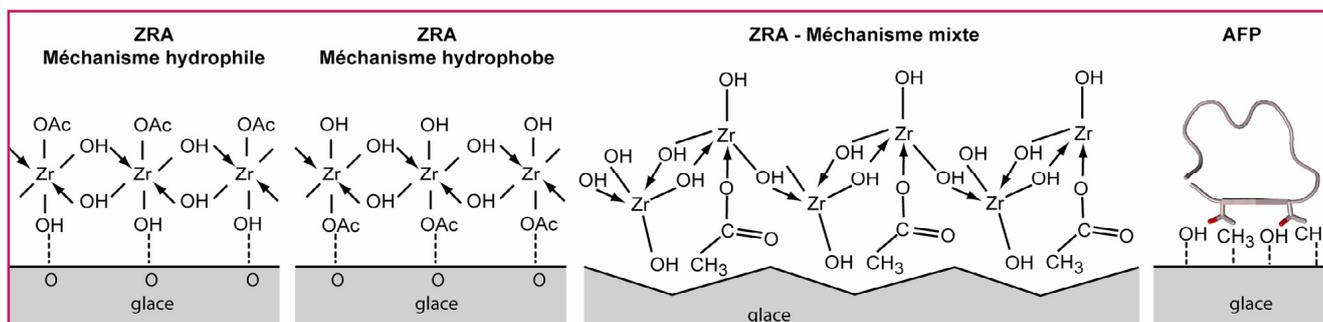


Figure 5 - Adsorption de divers composés antigel en surface de la glace.

L'acétate de zirconium (ZRA) pourrait présenter un mécanisme d'adsorption étonnamment similaire aux protéines antigel (AFP). Les composés s'adsorbant en surface de la glace présentent une périodicité structurale proche de celle du réseau cristallin de la glace.

l'utilisation de poudres techniques présentant une distribution granulométrique ne permet pas d'obtenir une organisation particulière des particules concentrées. L'empilement entre les cristaux est aléatoire. En revanche, ce principe d'assemblage peut être étendu à des systèmes soit plus modèles, présentant une taille caractéristique monodisperse et/ou une morphologie bien définie, soit radicalement différents et plus complexes (figure 6).

L'intérêt de la texturation à la glace ne s'arrête pas à la mise en forme de matériaux cellulaires. Certes, la glace a été considérée comme un matériau de structure [27], mais son adoption massive en ce sens semble peu probable... L'utilisation de la glace et son comportement en présence de particules pourraient par contre en faire un système modèle intéressant pour l'étude de phénomènes fondamentaux en physique des matériaux. Le comportement d'une interface face à des impuretés ou des particules est fondamental dans un certain nombre de procédés d'élaboration, et plus généralement de phénomènes physiques. Son observation peut toutefois devenir problématique, que ce soit pour des raisons dimensionnelles (si l'échelle est atomique) ou cinétiques (lorsque les vitesses de déplacement de l'interface sont élevées). Observer la croissance de cristaux de glace ou

de solvant et son comportement face à des impuretés ou particules pourrait apporter un complément intéressant aux études actuelles.

Est-ce cependant un bon système modèle ? De nombreuses différences fondamentales ou spécificités de la glace et du système glace/particules doivent être prises en compte. L'existence d'une couche profonde autour des particules, par exemple, est une première différence fondamentale. La ségrégation d'espèces aux joints de grains, sous forme de phase vitreuse ou de complexion [28], est dictée par un équilibre thermodynamique précis [29]. L'influence des particules sur la croissance de grains (e.g. effet Zener) est majoritairement différente de l'effet des solutés. La comparaison, décrivant les différences et similitudes, peut toutefois apporter un nouveau regard sur ces phénomènes. Une approche similaire a été initiée en biologie, comparant le rôle des protéines antigel et des particules inertes face à une interface en déplacement [30].

### Vers une approche pluridisciplinaire

Le cloisonnement souvent artificiel entre les différents domaines de recherche révèle rapidement ses limites lors de l'étude d'un phénomène tel que la congélation de suspensions colloïdales. Phénomène omniprésent, concernant aussi bien les chimistes et physiciens que les biologistes, géophysiciens ou ingénieurs, la croissance des cristaux de glace est encore loin d'avoir révélé tous ses mystères. Son utilisation en science des matériaux, abordée ici, n'est qu'une des multiples facettes de ce phénomène complexe et fascinant. Les bénéfices tirés d'une approche pluridisciplinaire justifient largement les efforts nécessaires pour la maîtrise des concepts et outils tirés de domaines loin de la science des matériaux.

*L'auteur remercie tous ceux qui lui ont fait confiance dans la poursuite de ces travaux en lui permettant de rejoindre leur laboratoire, plus particulièrement Antoni Tomsia, Eduardo Saiz, Christian Guizard et Caroline Tardivat, ainsi que les étudiant(e)s et doctorant(e)s ayant participé à ces études (Audrey Lasalle, Florian Bouville, Idris Amirouche, Loïc Courtois, Jérémy Aube, Arnaud Villard, Gabriel Llorens) et les organismes ayant financé ces travaux : NIH, DOE, ANR, ESRF, ERC, Saint-Gobain. Il remercie également le CNRS et l'Institut de chimie pour l'attribution de la Médaille de bronze.*

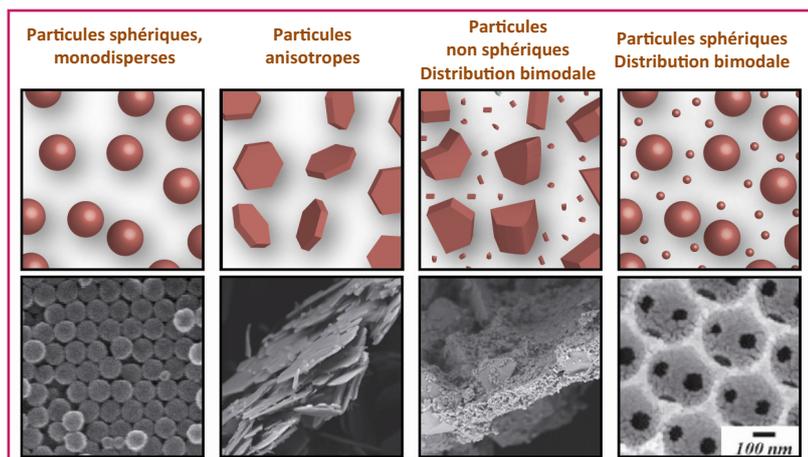


Figure 6 - Organisation de particules induite par la congélation.

L'utilisation de particules sphériques monodisperses, par exemple, conduit à la formation d'empilements réguliers. Le système peut être compliqué en utilisant deux populations de particules, toutes les deux monodisperses et de tailles différentes. Les petites particules se retrouvent emprisonnées dans les interstices de l'empilement des grosses particules, offrant une structure hiérarchisée. Le principe a été démontré pour des mélanges PSHEMA/silice [24]. L'élimination des grosses particules organiques par un traitement thermique permet d'obtenir des matériaux poreux présentant une porosité organisée à plusieurs échelles. Les empilements modèles ainsi obtenus permettent également de mieux comprendre le comportement de système bimodaux non monodisperses [25]. Les empilements et conditions expérimentales nécessaires à leur obtention peuvent également être comparés aux résultats des modèles dynamiques développés, par exemple par dynamique moléculaire [26].

## Références

- [1] Poon W.C.K., Colloids as big atoms, *Science*, **2004**, *304*, p. 830.
- [2] Löwen H., Melting, freezing and colloidal suspensions, *Phys. Rep.*, **1994**, *237*, p. 249.
- [3] Style R.W., Peppin S.S.L., Cocks A., Wettlaufer J.S., Ice-lens formation and geometrical supercooling in soils and other colloidal materials, *Phys. Rev. E*, **2011**, *84*, p. 1.
- [4] Oyarzun R., Viedma C., Márquez A., Lillo J., Freezing-resistant liquid water in porous media, a possible mechanism to account for the fluidized transport of sediments on Mars: an example from East Gorgonum crater, *Terra Nova*, **2003**, *15*, p. 238.
- [5] Fukasawa T., Deng Z.-Y., Ando M., Ohji T., Kanzaki S., Synthesis of porous silicon nitride with unidirectionally aligned channels using freeze-drying process, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2002**, *85*, p. 2151.
- [6] Deville S., Saiz E., Nalla R.K., Tomsia A.P., Freezing as a path to build complex composites, *Science*, **2006**, *311*, p. 515.
- [7] Deville S., Ice templating, freeze-casting: beyond macroporous materials, *J. Mater. Res.*, **2013**, *28*, p. 2202.
- [8] Klotz M., Amirouche I., Guizard C., Viuzzi C., Deville S., Ice templating: an alternative technology to produce micromonoliths, *Adv. Eng. Mater.*, **2012**, *14*, p. 1123.
- [9] Deville S., Saiz E., Tomsia A.P., Freeze casting of hydroxyapatite scaffolds for bone tissue engineering, *Biomaterials*, **2006**, *27*, p. 5480.
- [10] Stokols S., Tuszyński M.H., Freeze-dried agarose scaffolds with uniaxial channels stimulate and guide linear axonal growth following spinal cord injury, *Biomaterials*, **2006**, *27*, p. 443.
- [11] Munch E. et al., Tough, bio-inspired hybrid materials, *Science*, **2008**, *322*, p. 1516.
- [12] Deville S., Freeze-casting of porous ceramics: A review of current achievements and issues, *Adv. Eng. Mater.*, **2008**, *10*, p. 155.
- [13] Deville S. et al., *In situ* X-ray radiography and tomography observations of the solidification of aqueous alumina particles suspensions. Part II: Steady state, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2009**, *92*, p. 2497.
- [14] Deville S. et al., Metastable and unstable cellular solidification of colloidal suspensions, *Nature Materials*, **2009**, *8*, p. 966.
- [15] Maire E., X-ray tomography applied to the characterization of highly porous materials, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **2012**, *42*, p. 163.
- [16] Deville S., Adrien J., Maire E., Scheel M., Di Michiel M., Time-lapse, three-dimensional *in situ* imaging of ice crystal growth in a colloidal silica suspension, *Acta Mater.*, **2013**, *61*, p. 2077.
- [17] Lasalle A., Guizard C., Maire E., Adrien J., Deville S., Particle redistribution and structural defect development during ice templating, *Acta Mater.*, **2012**, *60*, p. 4594.
- [18] Münch E., Saiz E., Tomsia A.P., Deville S., Architectural control of freeze-cast ceramics through additives and templating, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2009**, *92*, p. 1534.
- [19] Ishiguro H., Rubinsky B., Mechanical interactions between ice crystals and red blood cells during directional solidification, *Cryobiology*, **1994**, *31*, p. 483.
- [20] Goff H.D., Colloidal aspects of ice cream: A review, *Int. Dairy J.*, **1997**, *7*, p. 363.
- [21] Deville S. et al., Ice shaping properties, similar to that of antifreeze proteins, of a zirconium acetate complex, *PLoS ONE*, **2011**, *6*, p. e26474.
- [22] Deville S., Viuzzi C., Guizard C., An ice-structuring mechanism for zirconium acetate, *Langmuir*, **2012**, *28*, p. 14892.
- [23] Mizrahy O., Bar-Dolev M., Guy S., Braslavsky I., Inhibition of ice growth and recrystallization by zirconium acetate and zirconium acetate hydroxide, *PLoS ONE*, **2013**, *8*, p. e59540.
- [24] Kim J.-W., Tazumi K., Okaji R., Ohshima M., Honeycomb monolith-structured silica with highly ordered, three-dimensionally interconnected macroporous walls, *Chem. Mater.*, **2009**, *21*, p. 3476.
- [25] Hunger P.M., Donius A.E., Wegst U.G.K., Platelets self-assemble into porous nacre during freeze casting, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, **2013**, *19*, p. 87.
- [26] Barr S.A., Luijten E., Structural properties of materials created through freeze casting, *Acta Mater.*, **2010**, *58*, p. 709.
- [27] Ball P., Cold comfort, *Nature Materials*, **2006**, *5*, p. 173.
- [28] Dillon S.J., Tang M., Carter W.C., Harmer M.P., Complexion: a new concept for kinetic engineering in materials science, *Acta Mater.*, **2007**, *55*, p. 6208.
- [29] Baram M., Chatain D., Kaplan W.D., Nanometer-thick equilibrium films: The interface between thermodynamics and atomistics, *Science*, **2011**, *332*, p. 206.
- [30] Knight C.A., Wierzbicki A., Adsorption of biomolecules to ice and their effects upon ice growth. 2. A discussion of the basic mechanism of "antifreeze" phenomena, *Cryst. Growth Des.*, **2001**, *1*, p. 439.



Sylvain Deville

est chargé de recherche au Laboratoire de Synthèse et Fonctionnalisation des Céramiques, Cavallon\*.

**Il a reçu la Médaille de bronze du CNRS en 2012.**

\* Laboratoire de Synthèse et Fonctionnalisation des Céramiques, UMR 3080 CNRS/Saint-Gobain, 550 avenue Alphonse Jauffret, BP 20224, F-84300 Cavallon.  
Courriel : sylvain.deville@saint-gobain.com



UMR CNRS 5615

Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces

Synthèse , Caractérisation , Modélisation

Semiconducteurs , Céramiques , Composites

ÉNERGIE

Matériaux Moléculaires  
Bio & Nano Matériaux

SANTÉ

ENVIRONNEMENT

40 chercheurs et enseignants permanents

50 doctorants et post-docs

Contact : [christian.brylinski@univ-lyon1.fr](mailto:christian.brylinski@univ-lyon1.fr)

Tel : 04 72 43 12 05

