

## Chimie des matériaux hybrides

M. Clément SANCHEZ, professeur

### COURS : CHIMIE DES MATÉRIAUX HYBRIDES

Depuis plus d'une vingtaine d'années, les méthodes d'élaboration de nanomatériaux inorganiques ou hybrides reposant sur la « chimie douce » suscitent un très fort intérêt, aussi bien dans le monde universitaire qu'industriel. Ces méthodes de synthèse mettent en jeu des réactions de « polymérisation » au sens large s'effectuant à température ambiante, en solvant aqueux ou organique, à partir de précurseurs moléculaires ou nanoparticulaires. Ces conditions de synthèse sont exactement celles dans lesquelles de nombreuses réactions de la chimie organique organométallique, supramoléculaire ou de la chimie des polymères sont réalisées. Il est donc possible par ce type de procédés (initialement développés par les chimistes du solide essentiellement pour l'élaboration de systèmes purement minéraux tels que les verres, les céramiques, les composites minéral-minéral, etc.), de générer simultanément dans un même matériau des composantes organiques et des composantes minérales afin d'aboutir à de véritables hybrides ou nanocomposites organo-minéraux ou bio-minéraux. Combiner en un seul matériau les propriétés de certaines molécules organiques ou biologiques et celles des composés minéraux est donc devenu un objectif réalisable. D'autre part, les matériaux naturels peuvent servir de modèles pour inspirer et développer de nouveaux concepts et de nouvelles « stratégies bioinspirées » dans l'ingénierie des matériaux hybrides.

Dans ce contexte, l'irruption du monde des hybrides dans les technologies avancées a déjà débuté. Son amplification paraît inéluctable, compte-tenu d'un certain nombre de facteurs aisément identifiables : les limitations techniques ou économiques auxquelles finissent toujours par se heurter les solutions existantes, le foisonnement, *a contrario* inépuisable des structures hybrides et de leurs propriétés. Foisonnement qui est apprivoisé et orienté par le développement d'une démarche prédictive d'ingénierie moléculaire et par l'établissement de plus en plus perceptible d'un profond courant de rapprochement sur ce thème entre physiciens et chimistes, tendance qui s'élargit à la biologie. Ce premier bouquet de cours a été dédié à la description et discussion du domaine concernant les matériaux hybrides dans son ensemble. Ce survol permettra d'établir la base scientifique et pédagogique et les

concepts à partir desquels nous développerons plus spécifiquement, dans les prochaines années, les nombreuses facettes de ce champ disciplinaire particulièrement riche.

## 1. Leçon inaugurale : chimie des matériaux hybrides : une introduction

Il existe un fort courant de pensée et d'action dont la quête est l'harmonisation des relations entre la nature et les productions humaines. Pour cela, les matériaux et systèmes conçus par l'homme doivent être de plus en plus sophistiqués, miniaturisés, recyclables, respectueux de l'environnement, économes en énergie, très fiables et peu coûteux. La chimie des matériaux hybrides peut sans aucun doute apporter des réponses pertinentes à certains problèmes sociétaux associés aux domaines de l'énergie, de l'environnement, du biomédical et de la santé. Mais qu'est ce qu'un hybride ? Est-ce uniquement le résultat d'un mélange intime entre des composantes *a priori* antagonistes ? Revenons rapidement sur la notion d'hybridation dans un contexte plus étendu que celui de la chimie des matériaux hybrides.

Bien que l'être hybride peuple depuis de nombreux siècles la mythologie des mondes antiques, en biologie, l'hybridation est une réalité et ses implications dans le règne animal (ligre, mulet, zébrule, etc.) et végétal (riz hybride, triticale, clemenvilla, etc.) sont déjà démontrées. En chimie, l'utilisation la plus commune du terme hybridation est associée au modèle des orbitales hybrides générées par la combinaison dans différentes proportions des orbitales atomiques de la couche de valence d'éléments comme le carbone. Le modèle de l'hybridation permet de décrire les liaisons chimiques entre atomes et de prédire dans certains cas la géométrie d'édifices moléculaires simples.

Si l'on replace la notion d'hybridation dans le cadre des matériaux et de leur chimie, on se doit tout d'abord d'observer l'extraordinaire beauté des matériaux du monde minéral (métaux, oxydes, phosphates, carbonates et sulfates métalliques, etc.) et ceux du monde organique (arbres, fleurs, etc.). Leur diversité est exceptionnelle. Cependant ce ne sont pas les critères esthétiques qui séparent le monde des matériaux minéraux de celui des matériaux organiques mais certaines de leurs caractéristiques ou plutôt certaines de leurs propriétés physiques. Coupler, combiner si possible en synergie, en un seul matériau, les propriétés des matériaux organiques ou biologiques et ceux du monde minéral est l'objectif de la chimie des matériaux hybrides.

Pour illustrer les différentes facettes de cette chimie, nos premiers exemples concernent des matériaux hybrides relativement simples générés à partir de précurseurs moléculaires fonctionnels (organosilanes) qui s'auto-assemblent pour former des matériaux chiraux ou des membranes sélectives au transport des ions. Ces premières stratégies sont ensuite enrichies par les approches dites « légochimiques » basées sur l'assemblage codé de petits objets hybrides préformés (clusters, agrégats, nanoparticules, etc.). Elles sont illustrées à l'aide d'exemples associés aux *clusters* oxygénés de la chimie du titane, de l'étain et du chrome. La « légochimie » permet de réaliser, entre autres, des matériaux hybrides photochromes, des capteurs, des adsorbants et catalyseurs très efficaces.

Mais revenons aux matériaux du monde vivant, puisqu'ils sont la source du concept qui sous-tend la chimie des matériaux hybrides. Les composés biologiques et matériaux naturels peuvent servir de composants, de modèles ou de source d'inspiration afin développer de nouveaux biomatériaux, ou de nouvelles stratégies

biomimétiques ou bioinspirées dans l'ingénierie des matériaux. Le chimiste des matériaux est véritablement à l'école du monde vivant. Il utilise trois principales stratégies pour concevoir et élaborer des matériaux hybrides originaux :

- il peut utiliser le savoir faire de la nature, en encapsulant ou piégeant une « bio-composante » (enzyme, cellule, bactérie, virus, etc.) dans une matrice hybride et en faisant « travailler » cette entité biologique dans le but d'une étude fondamentale ou appliquée (étude en milieu confiné, interaction cellule-paroi minérale, biocatalyse, test immunologiques, production de principes actifs, etc.) ;

- il peut mimer le savoir faire de la nature ou s'en inspirer pour suivre ce que l'on nomme des approches *biomimétiques* (de la feuille de nénuphar superhydrophobe au pare-brise anti-pluie) ;

- il peut s'en inspirer lors d'approches *bioinspirées* (des nanocomposites de chitine auto-assemblée et minéralisée constituant la carapace du crabe aux matériaux mésoporeux).

La hiérarchie structurale et fonctionnelle est l'une des caractéristiques importante des matériaux naturels. Aujourd'hui, des structures hiérarchiques hybrides synthétiques peuvent être obtenues en couplant la chimie des matériaux hybrides avec des procédés d'élaboration variés tels que les techniques lithographiques, l'impression jet d'encre, l'extrusion électro-assistée, les procédés aérosols ou des microémulsions, etc. Le succès de ces approches est relié à la compréhension des mécanismes fondamentaux de construction d'édifices complexes. Le couplage chimie-procédé en est la clef et sa compréhension nécessite le développement de méthodes physiques de caractérisation permettant de suivre *in situ* le processus de formation du composé hybride de la molécule au matériau.

Aujourd'hui, les premières générations de matériaux hybrides trouvent déjà des applications dans les domaines associés à l'automobile, la construction et l'isolation, la micro-optique et micro-électronique, les revêtements fonctionnels, le biomédical et la cosmétique. L'un des domaines très prometteurs associés aux matériaux hybrides et qui nécessite un fort investissement fondamental concerne l'imagerie biomédicale et les vecteurs thérapeutiques intelligents.

L'ensemble des stratégies couplant chimie douce, chimie supramoléculaire, hybridation organo-minérale ou bio-minérale, physico-chimie au sens large englobant la matière molle, l'étude des processus dynamiques et diffusionnels et l'ingénierie des procédés, est à la base d'un fort courant de recherche et de pensée qui donne naissance à une chimie dite « intégrative ». Cette chimie nourrit déjà une branche innovante de la science des matériaux et nous sommes convaincus que ce domaine en émergence et fortement multidisciplinaire ira bien au delà d'une simple somme des composantes, aussi bien au niveau des architectures accessibles que des propriétés et des applications résultantes. La définition de filières d'enseignement permettant de dépasser l'actuelle dichotomie de fait entre chimie, biologie et physique et assurant une formation de base réellement pluridisciplinaire aux futurs acteurs du domaine devrait permettre d'enrichir les stratégies offertes par la chimie des matériaux hybrides.

## Références

### Livres

OFTA (coordination Sanchez C.), *Matériaux hybrides*, Arago, 17, Paris, Masson, 1996.

Gomez-Romero P. et Sanchez C. (éd.), *Functional Hybrid Inorganic-Organic Materials*, Wiley-VCH, 2004.

OFTA (coordination Sanchez C.), *Biomimétisme et matériaux*, Arago, 25, Paris, Éditions Tec et doc, 2001.

Kickelbick G. (éd.), *Hybrid Materials*, Wiley-VCH, 2006.

Ruiz E., Hitzky K., Ariga Y. et Lvov M. (éd.), *Bio-inorganic Hybrid Nanomaterials*, Wiley-VCH, 2008.

Su B.L., Sanchez C., Yang X.Y. (éd.), *Hierarchically Structured Porous Materials: From Nanoscience to Catalysis, Separation, Optics and Life Science*, Wiley-VCH, 2011.

Sanchez C., Shea K.J. et Kitagawa S. (éd.), « Recent progress in hybrid materials science », *Chem. Soc. Rev.*, 40 (2), 2011.

#### Publications et revues

Sanchez C., Ribot F., « Chemical Design of Hybrid Organic-Inorganic Materials Synthesized Via Sol-Gel Chemistry », *New J. Chemistry*, 10, 1994, 1037.

Sanchez C., Soler-Illia G., Ribot F., Grosso D., « Design of Functional Nanostructured Materials Through the Use of Controlled Hybrid Organic-Inorganic Interfaces », *Comptes rendus de l'Académie des sciences. Chimie*, 8, 2003, 109.

Sanchez C., De A.A., Soler-Illia C.G., Ribot F., Lalot T., Mayer C.R., Cabuil V., « Designed Hybrid Organic-Inorganic Nanocomposites From Functional Nanobuilding Blocks », *Chemistry of Materials*, 13, 2001, 3061.

Mann S., Burkett S.L., Davis S.A., Fowler C.E., Mendelson N.H., Sims S.D., Walsh D., Whilton N.T., « Sol-Gel Synthesis of Organized Matter », *Chemistry of Materials*, 20 (24), 1997, 2300.

Sanchez C., Arribart H., Giraud-Guille M.M., « Biomimetic and Bioinspiration as Tools for the Design of Innovative Materials and Systems », *Nature Materials*, 4, 2005, 277.

Soler-Illia G., Sanchez C., Lebeau B., Patarin J., « Chemical Strategies to Design Textured Silica and Metal Oxide-Based Organised Networks: From Nanostructured Networks to Hierarchical Structures », *Chemical Reviews*, 102, 2002, 4093.

Rozes L. et Sanchez C., « Titanium oxo-clusters: precursors for a Lego-like construction of nanostructured hybrid materials », *Chem. Soc. Rev.*, 40, 2011, 1006.

Livage J., Henry M., Sanchez C., « Sol-Gel Chemistry of Transition Metal Oxides », *Prog. Solid State Chem.*, 18, 1988, 259.

Barboiu M., « Dynamic interactive systems: dynamic selection in hybrid organic-inorganic constitutional networks », *Chem. Comm.*, 46 (40), 2010, 7466.

Boury B. et Corriu R.J.P. « Auto-organisation of hybrid organic-inorganic materials prepared by sol-gel process », *Chemical Communication*, 8, 2002, 795.

Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Vartuli J.C., Beck J.S., « Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism », *Nature*, 359, 1992, 710.

Férey G., « Hybrid porous solids: past, present, future », *Chem. Soc. Rev.*, 37, 2008, 191.

Rozes L., Steunou N., Fornasieri G., Sanchez C., « Titanium-Oxo Clusters, Versatile Nanobuilding Blocks for the Design of Advanced Hybrid Materials », *Monatshefte für Chemie*, 137, 2006, 507.

Sanchez C., Boissière C., Grosso D., Laberty C., Nicole L., « Design, Synthesis, and Properties of Inorganic and Hybrid Thin Films Having Periodically Organized Nanoporosity », *Chem. Mater.*, 20, 2008, 682.

Sanchez C., Julian B., Belleville P., Popall M., Mater J., « Applications of Hybrid Organic-Inorganic Nanocomposites Materials », *Chem.*, 15, 2005, 3559.

Sanchez C., Lebeau B., Chaput F., Boilot J.-P., « Optical Properties of Functional Hybrid Organic-Inorganic Nanocomposites », *Advanced Materials*, 15, 2003, 1969.

Sanchez C., Rozes L., Ribot F., Laberty-Robert C., Grosso D., Sassoie C., Boissière C., Nicole L., « "Chimie douce": The land of opportunities for the designed construction of functional inorganic and hybrid organic-inorganic nanomaterials », *Comptes rendus de l'Académie des sciences. Chimie, Special Issue on Advanced Nanomaterials: a Domain where Chemistry, Physics and Biology meet*, 13, 2010, 3-39.

## 2. Une courte histoire des matériaux hybrides : un mariage d'argile, de sable et de couleur

Ce second cours nous a permis de mieux définir les grandes classes de matériaux hybrides et de décrire succinctement les différentes stratégies employées dans la littérature afin de construire des réseaux organo-minéraux. Les matériaux hybrides organique-inorganique peuvent être définis comme des nanocomposites à l'échelle moléculaire possédant au moins l'une de leurs composantes organiques (biologiques) et inorganiques dans un domaine de taille nanométrique (quelques Å à quelques dizaines de nm). Les propriétés des matériaux hybrides ne résultent pas simplement de la somme des contributions individuelles de leurs composantes, mais aussi de la forte synergie créée par une interface hybride très étendue qui joue un rôle prépondérant sur la modulation d'un certain nombre de propriétés (optiques, mécaniques, séparation, catalyse, stabilité aux sollicitations chimiques et thermiques, etc.). C'est pourquoi les différents matériaux hybrides ont été classés en deux grandes familles en fonction de la nature de l'interface qui associe les composantes organiques (biologiques) et minérales.

La classe I correspond à des systèmes hybrides dans lesquels les composantes organiques et minérales interagissent par des liaisons faibles, Van der Waals, liaisons hydrogènes ou électrostatiques.

La classe II correspond à des matériaux hybrides dans lesquels ces composantes sont liées par des liaisons chimiques covalentes ou iono-covalentes. Bien entendu, de nombreux matériaux hybrides possèdent à la fois des interfaces organo-minérales à liaisons fortes et faibles, mais vu l'importance de la présence de liaisons chimiques fortes dans les propriétés d'usage du matériau hybride final, ce type d'hybride sera également rangé dans la classe II.

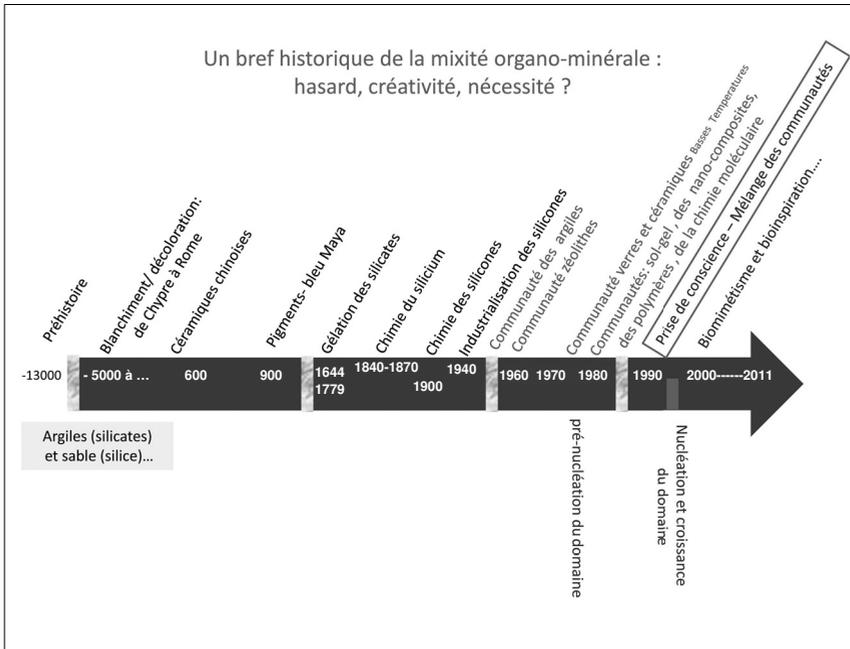
Il existe aujourd'hui quatre grandes voies d'élaboration de matériaux hybrides : par insertion, intercalation ou imprégnation de composantes organiques moléculaires ou macromoléculaires dans un réseau hôte minéral préformé lamellaire ou poreux ; par dispersion de nanocomposantes minérales préformées dans une matrice polymère ; en formant le réseau hôte minéral autour de la composante organique ou biologique et réciproquement ; en faisant croître simultanément les deux composantes organiques et minérales. Le degré d'homogénéité de ces matériaux est contrôlé en ajustant les cinétiques de croissance des différentes composantes, en optimisant les interactions supramoléculaires (liaisons Van der Waals, hydrogènes ou électrostatiques) ou en créant des liaisons chimiques fortes de nature covalente ou ionocovalente entre les entités minérales et organiques.

Plus de 10 000 publications et brevets sont aujourd'hui recensés (juin 2010) sur ce sujet.

Il nous a semblé nécessaire de décrire brièvement l'histoire des matériaux hybrides synthétiques<sup>1</sup> (voir le résumé illustré dans la figure 1). Nous avons présenté leur évolution depuis leur naissance sans doute associée au hasard, moteur de la créativité d'artistes (fresques préhistoriques, ≈ 13 000 ans ; porcelaines chinoises, ≈ 5 000 ans puis 1500 ans ; pigments maya, ≈ 1 200 ans), ou à des

---

1. Le terme « synthétique » sous-entend créé ou manufacturé par l'homme. Car si l'on observe les matériaux du monde vivant, les coquillages, la carapace des crustacés, les os, on s'aperçoit que la nature n'a pas attendu l'homme pour créer des biomatériaux hybrides, des nanocomposites organo-minéraux très performants.



nécessités fonctionnelles (processus de blanchiment ou de décoloration des tissus,  $\approx 5\ 000$  ans, civilisations chypriote, romaine), jusqu'en ce début de XXI<sup>e</sup> siècle dans lequel leur construction se fait sur mesure *via* des approches légochimiques, biomimétiques ou bioinspirées. Dans un contexte plus académique, nous avons retracé depuis le milieu du XVII<sup>e</sup> siècle les différentes étapes et découvertes scientifiques qui ont permis à ce domaine de devenir une véritable école de pensée originale en science des matériaux. L'investissement académique débute avec la formation de gels de silice (J.B. Van Helmont, 1640 et J.J. Ebelman, 1844), se poursuit par la naissance de la chimie organique du silicium (J.J. Berzelius, 1824) puis par l'industrialisation des silicones par Dow-Corning (1940). Mais ce n'est qu'à partir du milieu du XX<sup>e</sup> siècle que les institutions universitaires s'intéressent, d'abord de manière isolée, à la mixité organo-minérale dans le domaine des matériaux. Les communautés associées aux recherches sur les argiles, les zéolithes, les verres et céramiques par synthèse à basse température (méthodes sol-gel), les polymères et les nouveaux précurseurs moléculaires hybrides contribuent toutes à cette thématique. Ce n'est qu'au début des années 1990 qu'ont vraiment eu lieu, la prise de conscience collective et la création de cette nouvelle école de pensée alimentée par l'organisation de nombreux colloques et conférences fortement transdisciplinaires et pluridisciplinaires (chimie, physique, biologie). Ces échanges fructueux ont non seulement donné lieu à de nombreuses collaborations mais ont aussi permis d'ouvrir de nouveaux axes de recherches, en particulier ceux associés aux approches biomimétiques ou bioinspirées conduisant à l'élaboration de matériaux hybrides fonctionnels à structures hiérarchiques.

### 3. Matériaux lamellaires : l'hybridation : un problème d'intégration

Le panorama historique décrit dans le cadre du cours précédent démontre que les matériaux hybrides à structures lamellaires ou constituées de tunnels ont souvent été parmi les précurseurs de nanocomposites performants. En effet, les matériaux hybrides de cette famille ont été conçus et mis en forme très tôt, aussi bien lors d'utilisations très anciennes telles que les pigments maya (bleu maya<sup>2</sup>) et les céramiques chinoises appelées « coquille d'œuf<sup>3</sup> », porcelaines caractérisées par leur extrême finesse, qu'au travers de nombreux développements industriels débutés dans la seconde moitié du XX<sup>e</sup> siècle ou de travaux académiques réalisés dès la fin des années 1950 par la communauté scientifique étudiant les argiles. Les propriétés physico-chimiques de ces composés et leur faible coût ont entraîné un fort développement industriel dans de multiples domaines dont ceux associés aux fluides spéciaux (forage, raffinage, peintures), la catalyse, l'automobile (renfort, allègement), l'emballage (effet barrière, allègement), la construction (liants et ciments), les articles de sport, les textiles (retardateurs de flamme), l'agronomie (vecteurs et réservoirs) et la cosmétique.

Pour l'ensemble de ces raisons historiques, scientifiques et économiques, il nous semblait judicieux de décrire et de discuter plus en profondeur et dès les premiers cours les concepts et travaux qui sous-tendent les grandes avancées concernant les matériaux hybrides lamellaires.

Les matériaux lamellaires hybrides sont constitués de feuillets minéraux entre lesquels sont insérées, intégrées ou greffées des composantes organiques ou biologiques. Les propriétés de ces composés hybrides dépendent de la cohésion des feuillets minéraux et de leurs possibilités de modification par hybridation, exfoliation, reconstruction, etc. Les stratégies d'hybridation doivent être ajustées en fonction, d'une part, de la structure et de la composition chimique des feuillets minéraux et de leur charge électrostatique, et d'autre part de la nature des espèces organiques insérées et de leur mode d'association.

La synthèse des matériaux hybrides organiques-inorganiques lamellaires peut être réalisée par post-hybridation ou par synthèse directe. La description des différents procédés et mécanismes d'intégration de composantes organiques ou biologiques dans l'espace inter-feuillets (par intercalation par échange ionique, par interaction acide-base, par transfert électronique, par greffage) ou par intégration *via* un mode de synthèse directe (co-précipitation de sels métalliques, sol-gel, synthèse hydrothermale...) ont été décrits. Cette description concerne à la fois les composés lamellaires à feuillets positifs (hydroxydes doubles lamellaires [HDL], hydroxydes

---

2. Plus précisément, le bleu maya est constitué d'un colorant, l'indigo inséré dans les tunnels de la structure d'une argile, nommée palygorskite, un phyllosilicate de magnésium et d'aluminium.

3. Pour l'histoire, rappelons que l'insertion d'urée (molécule organique) provenant de la décomposition des urines dans l'espace inter-feuillet de l'argile lamellaire nommée kaolinite (phyllosilicate, aluminosilicate hydraté) permet son exfoliation, formant ainsi de petites plaquettes submicroniques, facilitant un meilleur mélange avec la silice et le feldspath qui sont d'autres composantes de la pâte ou de la dispersion obtenues avant la formation de la céramique par chauffage. Cette hybridation entraîne une meilleure plasticité permettant une mise en forme performante complétée par une meilleure tenue thermique et, au séchage, des céramiques chinoises résultantes.

lacunaires), à feuillets négatifs (phosphonates de métaux tétravalents, argiles smectiques et vermiculites) et à feuillets neutres (argiles de type kaolinite, phosphonates de métaux divalents, chalcogénures, oxydes et oxychlorures métalliques, phosphates métalliques, hydroxydes simples de métaux divalents).

La seconde partie du cours a été consacrée à la description d'exemples pertinents dans lesquels l'hybridation de composés lamellaires par des molécules ou des macromolécules organiques ou biologiques permet de créer ou d'améliorer une propriété physico-chimique.

L'amélioration des propriétés mécaniques des polymères (avec des gains de plus de 50 % sur la résistance en tension et sur le module d'Young) *via* la dispersion de nanoargiles exfoliées par insertion de monomères réactifs ou de polymères organiques est un résultat marquant qui a permis le développement industriel de nanocomposites hybrides dans les secteurs de l'automobile, de l'emballage et du matériel de sport.

Les autres exemples concernent l'inclusion de colorants organiques pour l'optique, l'insertion de polymères tels que le polyéthylène oxyde complexant des cations alcalins afin de synthétiser des hybrides conducteurs ioniques ou de polymères polycationiques comme le chitosane afin d'élaborer des capteurs potentiométriques pour la détection des anions, les matériaux hybrides lamellaires conducteurs électroniques à base de nanocomposites argile-carbone ou oxyde de vanadium-polyaniline qui permettent d'atteindre des conductivités électriques intéressantes de l'ordre de  $10^{-1}$  S.  $\text{cm}^{-1}$ . Ces recherches ouvrent la voie vers des matériaux hybrides légers permettant de coupler de bonnes propriétés mécaniques et le transport ou l'élimination de charges électriques. La multifonctionnalité accessible dans les matériaux hybrides lamellaires est ensuite discutée sur la base de trois principaux exemples :

i) Les matériaux à base d'hydroxydes doubles lamellaires (HDL) chargés en colloïdes de palladium présentent des fonctions acide, basique et hydrogénante qui permettent, *via* des réactions catalytiques en cascade, d'obtenir avec un meilleur rendement et une sélectivité accrue pour la synthèse de molécules d'intérêt pharmaceutique comme le 2-méthyl-3-phenyl propanal (analogue de la MKC-442 active contre le VIH-1) par réaction du benzaldéhyde et du propanal avec l'hydrogène.

ii) De nombreux matériaux hybrides lamellaires se développent également à l'interface avec la biologie. L'intercalation d'ADN dans des HDL permet l'obtention de biohybrides utilisables comme vecteurs non viraux, alors que des analogues du talc hybrides insèrent facilement des protéines (hémoglobine...), des enzymes (glucose oxydase) et des acides nucléiques (ADN) à partir desquels des biocapteurs et biocatalyseurs peuvent être élaborés. Sans diminuer les performances de la partie biologique, ces biocomposites présentent en général de meilleures stabilités que celles observées lorsque les biocomposantes sont simplement dispersées en milieu homogène.

iii) Les derniers exemples de ce cours concernent le développement très récent de matériaux hybrides à base d'hydroxydes simples lamellaires magnétiques constitués de feuillets d'hydroxydes de métaux divalents (Ni(II), Co(II)) auxquels sont ancrées des molécules luminescentes ou photochromes. Dans ces matériaux, le couplage magnétique existant au sein des feuillets peut être modulé par les variations de la réponse optique des molécules greffées situées dans l'espace inter-foliaire. Ce sont les premiers exemples de matériaux hybrides lamellaires magnétiques multifonctionnels.

## Références

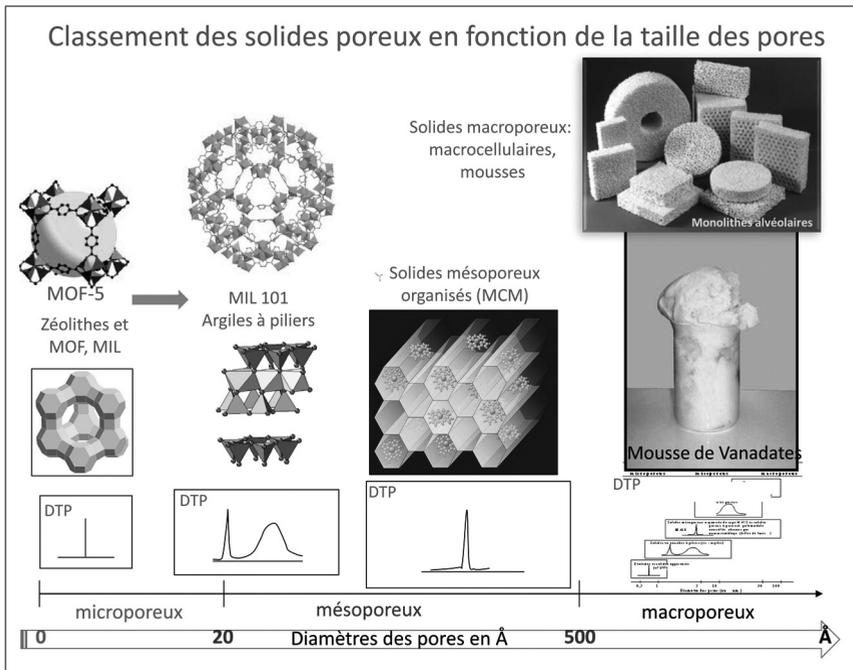
- Weiss A., *Angewandte Chemie*, 1963.
- Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G. (éd.), *HandBook of clay science*, Elsevier, 2006.
- Sanchez C., Belleville P., Popall M., Nicole L., *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40, 1006.
- Leroux F. *et al.*, *Mater Chem J.*, 15, 2005, 3628 ; *J. Mater Chem*, n° 42, 2008, 20.
- Structure and bonding*, 119, 2006.
- Alberti G. *et al.*, *Colloid J. Inerf. Science*, 107, 1985, 256.
- Alberti G. *et al.*, *Langmuir*, 16(9), 2000, 4165.
- Clearfield A. *et al.*, *Materials Chemistry and Physics*, 35(3-4), 1993, 208-216.
- Brec R., *Solid State Ionics*, 22, 1986, 3.
- Clément R. *et al.*, *Chem. Mater*, 6, 1994 ; 8, 1940/1996, 2153 ; 7,1998, 1103.
- Pinnavaia T. *et al.*, *Chem. Mater*, 6, 1994, 468.
- Fukushima Y. et Inagaki S., *J. Inclusion Phenomena*, 5, 1987, 473.
- Blumstein A., *Bull. Soc. Chim.*, 899, 1961.
- Usami H. *et al.*, *J. Chem. Soc. Chem. Perkin Trans*, 2, 1990, 1723.
- Ruiz-Hitzky E. *et al.*, *Nature*, 1978 ; *Review in Inorganic Chemistry*, 21, 2001, 129.
- Darder M., Colilla M., Ruiz-Hitzky E., *J. Applied Clay Science*, 28, 2005, 1999.
- Darder M., Ruiz-Hitzky E., *J. Mater. Chem.*, 15, 2005, 3913.
- Ruiz-Hitzky E., Van Meerbeck A. in Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G. (éd.), *HandBook of Clay Science*, 2006, 583.
- Kanatzidis M.G. *et al.*, *Chem. Comm.*, 1993, 593.
- Livage J., *Chem. Mater.*, 3, 1991, 578-593.
- Gérardin C., Kostadinova D., Sanson N., Coq B., Tichit D., *Chem. Mater*, 17, 2005, 6473.
- Gérardin C., Kostadinova D., Coq B., Tichit D., *Chem. Mater*, 20, 2008, 2086.
- Choy J.-H. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 1999, 1399.
- Choy J.-H. *et al.*, *Angewandte Chemie*, 39, 2000, 4041.
- Patil A.J., Mann S., *J. Mater. Chem.*, 18, 2008, 4605.
- Rogez G. *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, 30, 2011, 1031.

## 4. Matériaux poreux nanostructurés

Les matériaux poreux, de par leur grande surface et leur réactivité souvent exaltée suscitent actuellement un vif engouement en raison de leurs applications très variées dans des domaines aussi divers que ceux concernant les capteurs et bio-capteurs, la catalyse et biocatalyse, les techniques de séparation et de purification (membranes, chromatographie), l'élaboration de matériaux structuraux ultralégers, d'isolants acoustiques et électriques, la libération contrôlée de substances actives, le transport de gaz ou d'espèces chargées, et plus généralement la chimie en milieu confiné ou encore la conception de nanomatériaux originaux. La chimie douce est particulièrement bien adaptée à la construction d'édifices texturés car elle met en œuvre une grande variété de précurseurs et de solvants dans des conditions qui assurent une bonne compatibilité organo-minérale. La synthèse de matériaux inorganiques ou hybrides poreux à architecture complexe et/ou hiérarchique peut être réalisée sur une très grande gamme de taille par le contrôle des réactions de polymérisation et de précipitation. Ces matériaux poreux, élaborés sous la forme de

films, membranes, monolithes, particules submicroniques ou de poudres, offrent de nombreuses propriétés physico-chimiques différentes qui sont obtenues en combinant leur texture poreuse (accessibilité, volume poreux, surface spécifique, rapport surface sur volume) avec les caractéristiques intrinsèques de la matrice (propriétés mécaniques, d'adsorption, d'oxydo-réduction, etc.).

Ce premier cours sur les matériaux poreux nanostructurés de compositions chimiques très variées (oxydes métallique, métaux, hybrides organo-minéraux, répliques carbonées, etc.) résume ce vaste domaine de la science des matériaux. Des développements complémentaires et plus approfondis seront enseignés dans les cours des années futures. Après quelques définitions et classifications des matériaux poreux (figure 2 ci-dessous), nous avons présenté et commenté les différentes familles de matériaux poreux en fonction de la taille des pores et de la nature de la charpente (matériaux macroporeux, mésoporeux, microporeux cristallins, zéolithes et microporeux minéraux, microporeux à charpente hybride) pour finir par les matériaux présentant des systèmes polymodaux de pores et des matériaux poreux à structures hiérarchiques. Nous avons en particulier insisté sur les concepts mis en jeu par le chimiste et sur sa démarche pour synthétiser des systèmes poreux de plus en plus complexes qui commencent à avoir un impact conséquent sur les sciences environnementales et le domaine des matériaux pour l'énergie. En particulier, les structures poreuses multimodales et multifonctionnelles présentent des avantages pour les applications en catalyse et biocatalyse, photocatalyse, adsorption et séparation, car elles permettent d'améliorer les régimes de diffusion et de confinement associés aux différentes tailles de pores. La présence de macropores



diminue les contraintes diffusionnelles, permettant un accès plus facile aux sites actifs, et minimise les phénomènes d'obstruction par les réactifs ou les produits formés. Les nanopores procurent à la fois une grande interface, facilitant les interactions réseau hôte-molécule invitée, et la sélectivité de taille et de forme aux molécules invitées.

### Références

Quelques ouvrages et revues. Se reporter aux références citées en leur sein pour une bibliographie plus approfondie.

Su B.-L., Sanchez C., Yang X.-Y. (éd.), *Hierarchically Structured Porous Materials: From Nanoscience to Catalysis, Separation, Optics and Life Science*, Wiley-VCH, 2011.

Schüth F., Sing K., Weitkamp J. (éd.), *Handbook of porous solids*, Wiley-VCH, 2002.

Soler-Illia G.J.A.A., Sanchez C., Lebeau B. et Patarin J., « Chemical Strategies Design Textured Materials: From Microporous and Mesoporous Oxides to Nanonetworks and Hierarchical Structures », *Chemical Reviews*, 102, 2002, 4093.

Sanchez C., Boissiere C., Grosso D., Laberty C. et Nicole L., « Design, Synthesis, and Properties of Inorganic and Hybrid Thin Films having Periodically Organized Nanoporosity », *Chemistry of Materials*, 20, 2008 682.

Prouzet E., Ravaine S., Sanchez C. et Backov R., « Bio-inspired Synthetic Pathways and Beyond: Integrative Chemistry », *New Journal of Chemistry*, 32, 2008, 1284.

Chandrappa G.T., Steunou N., Livage J., « Materials chemistry: Macroporous crystalline vanadium oxide foam », *Nature*, 416, 2002, 702.

Boissiere C., Grosso D., Chaumonnot A., Nicole L. et Sanchez C., « Aerosol Route to Functional Nanostructured Inorganic and Hybrid Porous Materials », *Advanced Materials*, 23, 2011, 599.

Stein A., *Microporous Mesoporous Mater*, 44-45, 2001, 227.

Ryoo R., Joo S.H., Kruk M.; Jaroniec M., *Adv. Mater*, 13, 2001, 677.

Hoffmann F., Cornelius M., Morell J., Fröba M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, 2006, 3216.

Schuth F., Schmidt W., *Adv. Mater*, 14, 2002, 629.

Mann S., Burkett S.L., Davis S.A., Fowler C.E., Mendelson N.H., Sims S.D., Walsh D., Whilton N.T., *Chem. Mater*, 9, 1997, 2300.

Ozin G.A. *Chem. Commun.*, 6, 2000, 419.

Antonietti M., Ozin G.A., *Chem. Eur. J.*, 10, 2004, 28.

Ferey G., *Chem. Mater*, 13, 2001, 3084.

Li H., Eddaoudi M., O'Keeffe M., Yaghi O.M., *Nature*, 402, 1999, 276.

Serre C., Mellot-Draznieks C., Surble S., Audebrand N., Filinchuk Y., Ferey G., *Science*, 315, 2007, 1828.

## 5. Approches « légochimiques » des matériaux hybrides

Ce cours décrit les stratégies de synthèse de matériaux hybrides basées sur l'assemblage de nano-objets monodisperses préformés. Ces briques hybrides comportent un cœur minéral et des fonctions de surface organiques. Les propriétés du cœur (optique, électrique, magnétique, mécanique...) pourront être associés aux fonctions organiques externes qui contribueront à une meilleure solubilisation, à un meilleur transfert dans des milieux polymères, à l'assemblage de l'édifice hybride, au ciblage, etc.

Ces stratégies basées sur un codage de plus en plus précis sont en train de donner naissance à une « chimie vectorielle » assemblant des édifices variés (nanoparticules, *clusters*, nanocomposites hybrides) dans des architectures hiérarchisées et fonctionnelles de plus en plus complexes qui ouvriront sans aucun doute un jour la porte à des matériaux hybrides commerciaux encore plus originaux, entièrement recyclables, autoréparables et peut être autorépliquables !

Aujourd'hui, ces nano-objets restent pour la plupart des curiosités du domaine académique. Ils peuvent être des *clusters* ou des nanoparticules (oxydes métalliques, métaux et alliages, chalcogénures), des nanoparticules composites de type cœur-croûte, des nano-feuillets de composés lamellaires (argiles, hydroxydes doubles, phosphates, oxydes et chalcogénures lamellaires). Ces petites entités de compositions variées sont très souvent pré- ou post-hybridés par des composantes organiques fixées à leur surface afin d'assurer de meilleures stabilités et possibilités de transfert dans leur milieu d'usage (solvants aqueux ou non aqueux, polymères, etc.). Ces nanobriques peuvent être fonctionnalisées en surface par des ligands polymérisables, des espaceurs organiques, des molécules ou des polymères téléchéliques, des dendrimères fonctionnels, des biomolécules etc. Nous illustrons au cours de cet exposé différentes stratégies et exemples utilisant des objets préformés hybrides très divers (polyoligosilsequioxanes, polyoxométallates anioniques (W, Mo), polyoxométallates cationiques (Sn), polyoxométallates neutres (Ti, Zr, Mn), nanométaux, nanoparticules d'oxydes ou de fluorures métalliques) qui ouvrent la voie à une véritable « légochimie » permettant « de construire sur mesure » des matériaux ou des assemblées hybrides possédant des propriétés optiques, magnétiques, catalytiques très intéressantes. En particulier, les avantages et les inconvénients de ces approches utilisant des nano-briques hybrides préformées sont discutés. L'élaboration du matériau étape par étape permet un meilleur contrôle de sa structure à l'échelle semi-locale. L'objet préfabriqué présente souvent une réactivité moindre par rapport à celle des précurseurs moléculaires, la composante inorganique est nanométrique et relativement monodisperse en taille, ce qui permet l'élaboration de structures mieux définies qui facilitent la caractérisation et le contrôle de la qualité du matériau final. Ces petites entités de compositions variées doivent être stables dans les conditions chimiques imposées par l'étape d'assemblage. Une discussion sur la stabilité de l'objet nanométrique (*cluster* ou nanoparticule) et sur la dynamique de ses constituants est également développée. Nous insistons sur la nécessité d'avoir une parfaite connaissance de la réactivité chimique des nano-objets précurseurs ainsi que de leur chimie de surface afin que l'objet sélectionné puisse devenir une véritable pièce de Lego®, stable dans les conditions d'usage, et fonctionnalisable « sur mesure », à partir de laquelle on peut construire des édifices plus complexes, des matériaux hybrides nouveaux, nombreux et variés.

### Références

- Sanchez C. et Ribot F., *New Journal of Chemistry*, 18, 1994, 1007.  
Sanchez C., Soler-Illia G.J.A.A., Ribot F., Lalot T., Mayer C.R. et Cabuil V., *Chemistry of Materials*, 13, 2001, 3061.  
Murray C.B. *et al.*, *PNAS*, 107, 2010, 22430.  
Murray C.B. *et al.*, *ACS nano*, 3, 2009, 244.  
Stein A. *et al.*, *JACS*, 132, 2009, 9920.  
Mirkin S. *et al.* *JACS*, 128, 2006, 9286.

- Stellacci F. *et al.*, *Nature Materials*, 3, 2004, 330.
- Liz-Marzan L. *et al.*, *ACS Nano*, 4, 2010, 91.
- Laine R.M., *J. Mater. Chem.*, 15, 2005, 3725.
- Cordes D.B., Lickiss P.D et Rataboul F., *Chem. Rev.*, 110, 2010, 2081 ; <http://www.hybridplastics.com>
- Molard Y., Dorson F., Brylev K., Shestopalov M., Le-Gal Y., Cordier S., Mironov Y., Kitamura N., Perrin C., *Chem. Eur. J.*, 16(19), 2010, 5613–5619.
- Molard Y., Dorson F., Roisnel T., Artzner F., Cordier S., *Angew. Chem.*, 49, 2010, 3351-3355.
- Ribot F. et Sanchez C., *Comments on Inorganic Chemistry*, 20, 1999, 327.
- Ribot F., Lafuma A., Eychenne-Baron C. et Sanchez C., *Advanced Materials*, 14, 2002, 1496.
- Rozes L. et Sanchez C., *Chem. Soc. Rev.*, 40, 2011, 1006.
- Perineau F. *et al.*, *J. Mater. Chem.*, 2011 [doi: c0jm04047a].
- Dolbecq A., Dumas E., Mayer C., Mialane P., *Chem. Rev.*, 110, 2010, 6009.
- Gouzerh P., Proust A., *Chem. Rev.*, 98, 1998, 77.
- Knoth W.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 1979, 759.
- Judeinstein P., *Chem. Mater*, 4, 1992, 4.
- Mayer C.R., Thouvenot R., *Chem. Mater.*, 12, 2000, 257.
- Micoine K., Hasenknopf B., Thorimbert S., Lacote E., Malacria M., *Org. Lett.*, 9, 2007, 3981.
- Odobel F. *et al.*, *Chem. Eur. J.*, 15, 2009, 3130.
- Zhu Y. *et al.*, *Chem. Eur. J.*, 15, 2009, 3076.
- Pardeep C.P. *et al.*, *Angewandte Chemie*, 448, 2009, 8309.
- Dolbecq A., Mialane P., Lisnard L., Marrot J., Sécheresse F., *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 2009, 16078.
- Férey G., Mellot-Draznieks C., Serre C., Millange F., Dutour J., Surble S., Margiolaki I., *Science*, 309, 2005, 2040.
- Férey G., *Chem. Soc. Rev.*, 37, 2008, 191-241.
- Férey G., *Chem. Mater*, 13(10), 2001, 3084.
- Férey G., Serre C., *Chem. Soc. Rev.*, 38(5), 2009, 1380.
- Furukawa H., Ko N., Go Y.B., Aratani N., Choi S.B., Choi E., Yazaydin A.O., Snurr R.Q., O’Keeffe M., Kim J., Yaghi O.M., *Science*, 239, 2010, 424-428.
- Yaghi O.M. et Li Q., *MRS Bulletin*, 34, 2009, 682-690.
- Tranchemontagne D.J., Mendoza-Cortes J.L., O’Keeffe M., Yaghi O.M., *Chem. Soc. Rev.*, 38, 2009, 1257-1283.
- Yaghi O.M., *Chem. Soc. Rev.*, 38, 2009, 1213-1214.
- Hafizovic Cavka J., Jakobsen S., Olsbye U., Guillou N., Lamberti C., Bordiga S. et Lillerud K.P., *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 2008, 13850.
- Guillerm V., Gross S., Serre C., Devic T., Bauer M. et Férey G., *Chem. Commun.*, 46, 2010, 767.
- Dan-Hardi M., Serre C., Frot T., Rozes L., Maurin G., Sanchez C., Férey G., *J. Am. Chem. Soc.*, 2009.
- Comba P. *et al.*, *Helv. Chimica Acta*, 71, 1988, 1406.
- Villa E.M. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 2009, 16488.
- Casey W.H., *Chem. Rev.*, 106, 2006, 1.
- Scolan E., Magnenet C., Massiot D., Sanchez C. , *J. Mater. Chem.*, 9, 1999, 2467.

## 6. Applications des matériaux hybrides : du revêtement fonctionnel aux vecteurs thérapeutiques intelligents

Les matériaux hybrides à caractère inorganique-organique ou biologique ne représentent pas seulement un nouveau champ de recherche fondamentale dans lequel la créativité du chimiste peut s'exprimer pleinement pour élaborer de nouveaux matériaux, mais ils permettent aussi, grâce à leurs propriétés nouvelles et remarquables associées à leur multifonctionnalité, l'émergence d'applications industrielles innovantes dans des domaines extrêmement variés.

En terme d'applications, certains hybrides ou nanocomposites organo-minéraux sont au niveau du développement de prototypes tandis que d'autres sont déjà commercialisés. Leur nombre ne cesse de croître et les quelques exemples illustrant ce cours ne représentent qu'une petite partie du domaine. Les matériaux hybrides sont déjà très utilisés dans l'élaboration de revêtements fonctionnels anticorrosion, antisalissures, antirayures, antireflets, autonettoyants, ou pour la décoration... Les hybrides inondent les domaines de la micro-optique, de la micro-électronique ainsi que celui de la photonique. Leur utilisation comme couches diélectriques, isolants, et formateurs de nanostructures a largement débuté. Circuits imprimés, microlentilles, guides d'onde, cristaux photoniques, miroirs pour cavité laser, ne sont que quelques exemples de leur utilisation. Dans le domaine de l'automobile, des nanocomposites hybrides sont incorporés dans les pneus verts, dans les systèmes de protection, les renforts et les structures allégées. Ils permettent d'optimiser les performances énergétiques des véhicules et donc de diminuer leur consommation. Les matériaux hybrides ont également pénétré les domaines du textile, de l'emballage, de la construction et de l'isolation thermique et phonique. Certains hybrides sont en émergence dans le domaine de l'énergie sous la forme de piles flexibles, de cellules photovoltaïques hybrides, et de membranes pour piles à combustibles. Les sciences environnementales bénéficient de la mise au point de matériaux hybrides dans des domaines comme ceux concernant les capteurs et biocapteurs, la catalyse et la biocatalyse, la séparation, et les membranes sélectives. Dans le domaine des applications médicales et de la cosmétique, les hybrides sont développés dans les implants et ciments dentaires, les soins et la protection du cheveu et de la peau, les prothèses, l'imagerie et les vecteurs thérapeutiques. En effet, un domaine intéressant scientifiquement et très important du point de vue sociétal est celui des nano-sondes et des nano-vecteurs pour les applications biomédicales. En particulier, les vecteurs hybrides intelligents sont très prometteurs dans les domaines de l'imagerie magnétique ou optique, des soins et du traitement local des tumeurs.

La recherche actuelle se mobilise fortement sur la construction de vecteurs thérapeutiques hybrides, furtifs, possédant des fonctions de ciblage et de pénétration pour augmenter leur sélectivité. Certains vecteurs sont utilisés pour l'imagerie IRM ou optique *via* la présence de sondes magnétiques ou luminescentes, d'autres permettent de détruire des cellules malignes *via* l'activation de rayonnements (RX, laser, etc.) ou par hyperthermie magnétique ou plasmonique. Ces vecteurs hybrides doivent être également capables de permettre un ciblage optimisé et le relargage contrôlé de principes actifs, comme un médicament permettant la destruction chimique de la cellule cancéreuse. Aujourd'hui, en recherche amont, de nombreuses études concernent les possibilités offertes par les nano-cargos poreux hybrides et fonctionnalisés qui doivent permettre de coupler ciblage, furtivité, imagerie,

radiothérapie ciblée, traitements thermiques et chimiques et relargage contrôlé. Dans le futur, un seul vecteur intelligent présentera ce large ensemble de fonctionnalités.

Ce cours démontre que sur le plan industriel et technologique, de nombreux domaines d'applications tirent bénéfice de la richesse de fonctionnalités, de compositions et de mises en forme des matériaux hybrides mais les nombreuses applications commerciales aujourd'hui recensées ne représentent qu'une infime partie de « la face émergée de l'iceberg » !

### Références

Sanchez C., Belleville P., Popall M., Nicole L., *Chem. Soc. Rev.*, 40, 2011, 696.

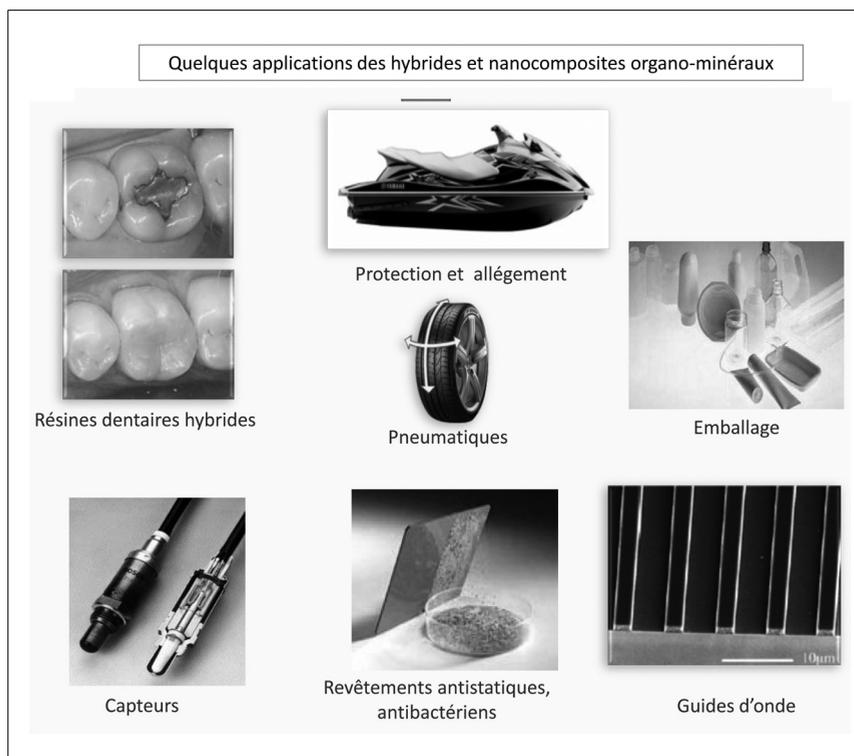
Sanchez C., Julian B., Belleville P., Popall M., *Chem. Soc. Rev.*, 15, 2005, 3559.

Schmidt H., *J. Sol-Gel Sci. Technology*, 40, 2006, 115.

Aegerter M., Almeida R., Soutar A., Tadanaga K., Yang H., Watanab T., *J. Sol-Gel Sci Technology*, 2008.

Cotí K.K., Belowich M.E., Liong M., Ambrogio M.W., Lau Y.A., Khatib H.A., Zink J.I., Khashab N.M., Stoddart J.F., *Nanoscale*, 1, 2009, 16-39.

Minelli C., Lowe S.B. et Stevens M.M., *Small*, 6 (21), 2010, 2336.



## SÉMINAIRES

**Verres et produits verriers, d'hier, d'aujourd'hui et de demain**

Séminaire du 2 mars 2011. *Intervenant* : Jean-Claude Lehman, membre et président honoraire de l'Académie des technologies, professeur honoraire de l'université Pierre et Marie Curie.

Découvert semble-t-il par hasard il y a environ 5 000 ans, le verre n'a cessé d'évoluer et de donner lieu à des produits de plus en plus sophistiqués. Si certaines compositions verrières semblent avoir relativement peu évoluées, la pureté des matières premières utilisées et le soin apporté à la fabrication des verres ont permis des améliorations constantes, comme par exemple de progresser de façon spectaculaire dans la transparence et dans la maîtrise de la coloration des verres. Curieusement, depuis l'Antiquité, certaines teintes sont dues à des agrégats nanométriques formés au sein du verre lors d'une opération de recuit. On verra d'où vient cette coloration et comment elle a été utilisée au fil des siècles. Pourtant, la structure amorphe du verre, beaucoup plus complexe que celle d'un matériau cristallisé, reste encore insuffisamment comprise des physiciens. Ce n'est que récemment qu'on été observées les nano-fissures à l'origine de la rupture du verre. On espère ainsi trouver de nouvelles pistes permettant de rendre ce matériau, dur mais fragile, incassable. Aujourd'hui, les produits verriers, de plus en plus omniprésents dans le bâtiment et l'automobile, possèdent des propriétés sophistiquées qui leur permettent de s'adapter aux contraintes liées aux enjeux des économies d'énergie, de la préservation de l'environnement et du confort. Ces propriétés sont souvent dues à des multicouches complexes déposées à la surface du verre. Bien que très élaborées, ces structures ne doivent pas augmenter de façon rédhibitoire le coût des produits finis. Enfin, on a donné quelques exemples des produits verriers les plus récents ou en développement.

**Ciments et bétons : des liants en pleine évolution**

Séminaire du 9 mars 2011. *Intervenant* : Henri Van Damme, Directeur scientifique de l'IFSTTAR, Professeur à l'ESPCI-ParisTech

« Béton » est un terme générique désignant un matériau composite constitué de granulats et d'une colle pour assurer la cohésion de l'ensemble. Celui dans lequel la colle est le ciment dit « Portland » et les granulats un mélange de sable et de cailloux est sans conteste le plus connu de tous et généralement désigné comme « le béton ». C'est aussi le matériau industriel le plus utilisé au monde avec près d'un mètre cube par an et par habitant. Le béton bitumineux – celui qui couvre nos routes de manière quasi-monopolistique pour l'instant – dispute au précédent la place de matériau-roi dans nos infrastructures. À eux deux et de manière complémentaire, ils constituent l'ossature du territoire.

Il existe un troisième béton, totalement naturel et au moins aussi répandu que les deux autres à l'échelle planétaire et, malgré cela, encore largement ignoré. C'est tout simplement la terre « crue » (non cuite) qui sous forme de briques de boue séchée ou de terre compactée fournit un abri, des bâtiments sociaux et des lieux de culte à un tiers de l'humanité.

Si on y ajoute le sable humide, matériau grâce auquel nous avons tous été de grands bâtisseurs, on dispose d'une collection de matériaux granulaires pour la construction dont la cohésion est éminemment variable : à peine suffisante pour construire un abri de poupée dans le cas du sable et plus que suffisante pour construire un gratte-ciel d'un kilomètre de hauteur dans le cas du béton de ciment. La terre crue est intermédiaire. Les forces assurant cette cohésion sont tout aussi variables. L'eau est la source principale de cohésion, par dépression capillaire, dans le sable humide. Dans la terre crue, que l'on peut considérer comme un béton d'argile, les forces capillaires jouent également un rôle important, essentiel même lorsque les particules argileuses sont électriquement neutres. En revanche, lorsque la surface des particules est électriquement chargée, des forces plus intenses entrent en jeu, impliquant soit des ions mobiles et des fluctuations de concentrations, soit des ions localisés et des interactions strictement électrostatiques. Cette évolution vers des forces attractives plus fortes et à plus courte portée se poursuit dans les « hydrates » de ciment, les minéraux colloïdaux qui résultent de la réaction du ciment Portland avec l'eau et qui assurent la cohésion du béton.

Quelle est la source de progrès qui permettra d'améliorer encore les performances du béton et d'en limiter les défauts (comme par exemple la production de CO<sub>2</sub> associée à la fabrication du ciment) ? On a tenté de montrer que l'hybridation à l'aide de polymères – que cette hybridation soit faible, par adsorption ou intercalation, ou forte, par greffage – représente une piste crédible.

### **Les « MIL et une » manières de faire des trous utiles Ou : de la genèse rationnelle aux applications des solides poreux hybrides**

Séminaire du 16 mars 2011. *Intervenant* : Gérard Férey, Membre de l'*Académie des sciences et professeur à l'université de Versailles*.

Depuis soixante-dix ans, les solides poreux, grâce aux zéolithes, sont devenus des matériaux stratégiques à cause de leur utilisation dans l'industrie pétrolière, la catalyse et la chimie fine.

Il y a quinze ans, la découverte d'une nouvelle classe de solides poreux, combinant cette fois des parties organiques et inorganiques exclusivement liées par liaisons fortes, a ouvert de nouvelles opportunités, à la fois en recherche fondamentale et en recherche appliquée. L'utilisation de molécules organiques (principalement des polycarboxylates) dans le réseau a largement accru les possibilités de modulation de la forme et de la taille des pores, et donc l'éventualité d'y introduire de nouvelles espèces (hydrogène, gaz à effet de serre, catalyseurs, médicaments...). La maîtrise chimique de la partie inorganique a aussi généré l'apparition de propriétés physiques, habituellement rencontrées dans les phases denses (magnétisme, conduction, luminescence...).

Après un bref rappel de l'état de l'art du domaine, l'exposé se focalisera sur les avantages de cette nouvelle famille de solides par rapport à l'existant (en particulier les MILs ou Matériaux de l'Institut Lavoisier), à la fois en termes de recherche fondamentale (synthèse rationnelle et prédiction des structures à partir de la connaissance des mécanismes de formation) et d'applications industrielles.

Concernant ce dernier point, l'accent est mis sur les applications concernant :

- i) l'énergie (stockage de l'hydrogène, matériaux d'électrode) ;

ii) les économies d'énergie avec l'émergence de leurs propriétés catalytiques, de leurs performances en séparation, qui requièrent une connaissance précise des enthalpies d'adsorption ;

iii) le développement durable et la lutte anti-pollution, avec la capture de grandes quantités de CO<sub>2</sub> et de méthane à température ambiante ;

iv) la santé, avec le potentiel de la voie hybride pour fournir des matériaux non toxiques et biodégradables, efficaces simultanément pour le stockage et le transport de quantités élevées de médicaments actifs contre la leucémie des enfants, le cancer du sein, le Sida, et pour leur libération ciblée pendant des temps relativement longs (3-15 jours).

### **Une famille de composés aux propriétés multiples : les oxydes moléculaires**

Séminaire du 23 mars 2011. *Intervenant* : Professeur Philippe Mialane, Institut Lavoisier, université de Versailles- Saint Quentin.

Cette présentation propose une introduction à la chimie des oxydes moléculaires, une famille de composés très large et également connue sous le nom de *polyoxoméallate*. On a tout d'abord succinctement exposé les bases qui sous-tendent cette chimie, en termes de composition chimique de ces espèces, de grands types structuraux et de comportement en solution. Puis, dans un second temps, on a mis en évidence l'avantage que peut procurer à ces entités le fait de posséder une structure purement inorganique, et ce, en soulignant à travers des exemples récents l'implication remarquable de tels composés dans des domaines aussi divers que la catalyse ou le magnétisme moléculaire. On a ensuite indiqué que la formation d'espèces hybrides par greffage de fragments organiques sur le cœur inorganique peut permettre de moduler certaines propriétés physico-chimiques de ces oxydes moléculaires, ceci étant démontré par des exemples illustrant la capacité de ces espèces à permettre la formation de nanosystèmes (nanoparticules, nanofils, etc.), ou de les améliorer, comme le montre de récentes études portant sur les propriétés anti-tumorales de polyoxoméallates hybrides. Il est également montré que l'élaboration de matériaux hybrides peut s'avérer cruciale afin de viser certaines propriétés physiques comme le photochromisme. Enfin, on a proposé l'utilisation d'oxydes moléculaires comme briques permettant la construction de polymères de coordination est présentée, et des directions qui pourraient conduire à des systèmes poreux.

### **Matériaux hybrides organo-minéraux : couleur, émission et gestion de la lumière**

Séminaire du 30 mars 2011. *Intervenant* : Professeur Jean-Pierre Boilot, groupe de Chimie du solide, Physique de la matière condensée, UMR CNRS 7643, École polytechnique

La chimie sol-gel permet la croissance en solution d'architectures d'oxydes dont la taille, la morphologie et la fonctionnalité du squelette minéral peuvent être contrôlées par des entités organiques.

Lorsque le système organique apporte la fonctionnalité optique, les propriétés sont partiellement contrôlées par les interactions « molécules – matrice d'oxyde ». La dispersion de photochromes organiques dans la matrice minérale permet par

exemple d'obtenir des films présentant une large gamme de propriétés optiques (indice de réfraction modulable, biréfringence induite, migration de matière contrôlée). Les applications potentielles concernent les interrupteurs optiques, l'optique guidée, le stockage optique haute-densité et la nanolithographie optique.

Les unités organiques permettent également d'élaborer des architectures cristallines nanométriques, de les stabiliser sous forme colloïdale et de contrôler leurs propriétés de surface (fonctionnalisation chimique et biologique, transferts d'énergie). On s'intéressera en particulier au cas des nanoparticules d'oxydes dopés lanthanides ( $\text{YVO}_4:\text{Ln}$ ). Avec un dopage par des ions  $\text{Eu}^{3+}$ , on montre l'influence des défauts cristallins, de la taille des nanoparticules et de leur état de surface sur les propriétés d'émission de photons visibles. Avec un co-dopage par  $\text{Yb}^{3+}$  et  $\text{Er}^{3+}$ , on montre la possibilité de réaliser des convertisseurs nanométriques relativement efficaces de photons infrarouges en photons visibles. Ces nanoparticules luminescentes peuvent être utilisées comme sources de lumière dans des dispositifs de visualisation ou comme sondes locales en biologie (localisation de canaux sodiques, détection de peroxyde d'hydrogène intracellulaire, suivi dynamique de biomolécules individuelles, etc.).

La dernière partie concerne la réalisation de films poreux sol-gel en utilisant des agents porogènes organiques nanométriques (nanoparticules de latex, mésophases lyotropes...) Les motivations sont à la fois fondamentales, avec la notion de couches poreuses modèles, et applicatives, avec la réalisation de matériaux à *gap* de photons pour l'extraction de lumière, de revêtements bas-indice pour des dispositifs antireflets et de revêtements photocatalytiques pour des dispositifs autonettoyants. Ces différentes propriétés peuvent être associées au sein de revêtements sol-gel polyfonctionnels pour le photovoltaïque ou l'éclairage.

## RECHERCHE

L'équipe, intitulée Matériaux hybrides et nanomatériaux (MHN), dirigée et animée par Clément Sanchez, est l'une des cinq équipes du laboratoire de Chimie de la matière condensée de Paris (UMR UPMC-Collège de France-ENSCParistech-CNRS n° 7574). Cette UMR est localisée sur les sites du Collège de France et de Jussieu (3 équipes) et à l'ENSCP (2 équipes). L'équipe MHN est constituée actuellement de 12 chercheurs et enseignants-chercheurs permanents (1 enseignant-chercheur CdF : C. Sanchez ; 8 enseignants-chercheurs UPMC : les professeurs C. Chaneac, D. Grosso, C. Laberty, L. Rozes, les maîtres de conférences S. Cassaignon, O. Durupthy, L. Nicole, C. Sassoye ; 3 chercheurs CNRS : C. Boissière, D. Portehault, F. Ribot) 17 étudiants en thèse et 12 post-doctorants.

Les objectifs scientifiques de l'équipe MHN sont les suivants :

- concevoir et élaborer des matériaux inorganiques et/ou hybrides organique-inorganique originaux permettant de développer des réponses innovantes aux préoccupations sociétales dans les domaines de l'environnement, de l'énergie et de la médecine ;
- étudier les mécanismes de formation des nanomatériaux inorganiques et hybrides de la molécule au matériau final (matériaux denses ou poreux, sous forme de films, poudres, monolithes) ;

- comprendre les processus de formation des matériaux inorganiques et hybrides nanostructurés afin de permettre leur fabrication sur mesure (composition, taille, morphologie, texture) avec un contrôle fin de leur chimie et du procédé d'élaboration associé ;
- développer une véritable ingénierie bio-inspirée permettant d'accéder à de nouvelles architectures multifonctionnelles (structures hiérarchiques) avec une parfaite maîtrise de la structure, de la texture et de la fonctionnalisation des matériaux formés aux différentes échelles.

Les principaux thèmes de recherche abordés concernent :

- 1) la texturation et la méso-organisation d'oxydes métalliques sur des interfaces organiques organisées ;
- 2) la synthèse et la caractérisation de nano-objets hybrides fonctionnels obtenus par polymérisation de précurseurs moléculaires hétérofonctionnels et l'étude de la possibilité d'assemblage ;
- 3) l'ingénierie de nouvelles structures minérales ou hybrides hiérarchiques à fonctionnalités multiples ;
- 4) l'étude des processus d'auto-assemblage et la caractérisation de l'interface organo-minérale par des techniques spectroscopiques, de diffraction et de diffusion (méthodes *ex situ* et *in situ*) ;
- 5) la synthèse de matériaux inorganiques ou hybrides texturés sous sollicitation externe ;
- 6) l'étude des propriétés (optiques et électroniques, mécaniques, catalytiques...) des nanomatériaux résultants. Les domaines d'applications ciblés sont : les capteurs (chimiques et bio-capteurs), le photovoltaïque, la photo-catalyse, les piles à combustibles, de nouveaux vecteurs thérapeutiques hybrides.

Les travaux de l'équipe se déroulent le long de quatre axes de recherches concertées (ARC) principaux dont les activités concernent la synthèse de *nanomatériaux inorganiques* et de *nanomatériaux pour l'énergie*, l'élaboration de *matériaux hybrides à composante polymère*, l'étude des *couplages chimie-procédé* et dont les animateurs sont respectivement : C. Chanéac, C. Laberty, L. Rozes, D. Grosso.

## Nanomatériaux inorganiques

(C. Chanéac, D. Portehault, S. Carencio, C. Boissiere, O. Durupthy, S. Cassaignon C. Sanchez)

### *Approches moléculaires vers des matériaux nanostructurés originaux : oxydes sous-stœchiométriques et non oxydes*

Les synthèses par voie chimique, c'est-à-dire par réaction entre des précurseurs moléculaires, sont souvent les plus adaptées pour la fabrication et la mise en forme à faible coût de matériaux à structure, nanostructure et porosité contrôlées. Ces approches sont essentiellement dédiées à des oxydes, stables à l'air et souvent abondants naturellement, tandis que les composés déficients en oxygène sont moins fréquemment abordés. L'absence d'équivalent parmi les oxydes stœchiométriques pour ces systèmes en termes de propriétés (catalyse, supraconductivité, photoluminescence, dureté, conversion énergétique) indique que des avancées

significatives doivent être réalisées pour leur fabrication. En particulier, l'obtention de nano-objets de ces composés pourrait ouvrir la voie à de nouvelles propriétés et applications concernant la maîtrise de l'énergie et de l'information. Les voies chimiques, en raison de leur flexibilité, comptent parmi les approches les plus prometteuses, mais ne peuvent être menées à bien que par une rupture dans l'approche synthétique conventionnelle. C'est dans cette perspective que des efforts considérables de recherche sont réalisés depuis quelques années au sein de la communauté de la chimie des matériaux, en particulier dans l'équipe Matériaux hybrides et nanomatériaux. Les travaux se sont focalisés sur trois systèmes : (1) les oxydes métalliques sous-stœchiométriques ; (2) les nanomatériaux à base de bore ; et (3) les phosphures métalliques.

#### *Oxydes sous-stœchiométriques de titane : les phases de Magnéli*

Ces oxydes de titane, de couleur bleue et bons conducteurs électriques, sont connus depuis les années 1950 et connaissent un engouement dont le renouveau est lié à la découverte de propriétés surprenantes pour le stockage de l'information et la conversion thermoélectrique de l'énergie. En partenariat avec le Max Planck de Potsdam (MPIKG), l'équipe MHN a combiné des techniques issues respectivement des communautés des chimistes et des physiciens, à savoir les procédés sol-gel et de frittage sous courant électrique pulsé, pour proposer la première méthode générale de synthèse et de mise en forme de nanoparticules de phases de Magnéli avec, à la clé, des performances thermoélectriques supérieures à celles des matériaux massifs. Cette approche hybride laisse entrevoir une grande variété de nouveaux nano-oxydes fonctionnels.

#### *Nanomatériaux à base de bore*

Les matériaux à base de bore sont d'intérêt stratégique pour les applications nucléaires ou faisant appel à la supraconductivité, le ferromagnétisme ou la dureté. Jusqu'à récemment, l'absence d'une technique souple pour l'obtention d'une grande variété de nanocristaux « borés » freinait considérablement l'étude de ces systèmes à l'échelle nanométrique. Ce verrou a été levé par le LCMCP, par le développement d'une méthode de synthèse en solution de borures métalliques cristallisés par un procédé respectueux de l'environnement. Cette technique est étendue à la formation de nanoparticules fluorescentes ne comportant pas de métal et relevant de la chimie verte, dont des applications médicales sont envisagées. En parallèle, des structures poreuses sont développées pour le stockage de l'hydrogène.

#### *Phosphures métalliques*

La combinaison du phosphore avec des métaux conduit à des matériaux aux propriétés catalytiques, luminescentes et magnétiques de grand intérêt. Le contrôle de ces caractéristiques pour des nanoparticules, présentant notamment des activités catalytiques exaltées, nécessite d'ajuster précisément la structure cristalline et la morphologie des nanoparticules. En partenariat avec l'École polytechnique (laboratoire Hétéroéléments et coordination), nous avons développé une technique de synthèse reposant sur la transformation *in situ* de nanoparticules métalliques de taille calibrée *via* l'action d'une source moléculaire de phosphore. Au-delà des

propriétés catalytiques, cette technique conduit à des nanoparticules « cœur-couronne », où l'association de différentes composantes engendre des propriétés magnétiques particulières. Ces matériaux sont également des catalyseurs peu coûteux, performants et sélectifs pour l'hydrogénation des alcynes.

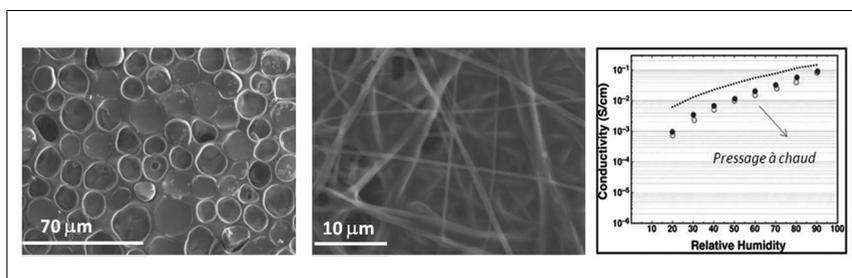
## Nanomatériaux et énergie

(C. Laberty, O. Sel, J. Herso, J. Bass, D. Lantiat, J. Mosa, V. Maneeretana, W. Hamd, B. Le Quay, G. Muller, C. Sanchez)

Cet axe de recherche s'organise autour de trois thèmes principaux, les matériaux hydrides pour le transport d'espèces chargées, les matériaux inorganiques pour la conversion et le stockage de l'énergie et les organismes du vivant pour la conversion de l'énergie. Dans chacun de ces axes, notre préoccupation est de concevoir des matériaux originaux, de les caractériser par des techniques *ex-situ* et de les intégrer dans les systèmes opérationnels. Un point commun à ces différents thèmes est la conception et la compréhension des mécanismes de transfert, de diffusion aux interfaces. Ces interfaces sont complexes et de natures différentes (organique/inorganique, inorganique/liquide et biologique/inorganique). Elles contrôlent, bien souvent, l'efficacité des systèmes énergétique.

Nous avons développé des matériaux hybrides organiques/inorganiques pour la conversion de l'énergie et plus précisément les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC). Ces matériaux sont constitués d'un polymère hydrophobe, qui assure la tenue mécanique de la membrane et d'un réseau inorganique hydrophile de la silice mésoporeuse fonctionnalisée par des groupements  $-SO_3H$  et  $-PO_3H_2$  qui permet le transport du proton et la rétention d'eau. Nous cherchons à concevoir des matériaux performants, qui conduisent le proton à haute température avec des taux d'humidité faible, pour remplacer à terme le Nafion, composé de référence. Parallèlement, nous développons une approche plus fondamentale, qui consiste à étudier les mécanismes de transport et de transfert dans ces matériaux hybrides en mettant en œuvre des méthodes de caractérisation variées dans des échelles de temps et d'espace différents. En effet, dans ces systèmes multi-échelles, les mécanismes de conduction sont complexes et sont étroitement liés à la microstructure de la membrane, c'est-à-dire i) la répartition volumique et surfacique de la silice dans le polymère hydrophobe, ii) la taille des pores, leur connectivité, la position des groupements fonctionnels, leur densité dans le réseau inorganique, iii) les interfaces entre les matériaux hydrophobe et hydrophile. Pour étudier ces différents mécanismes, nous développons des membranes à « façon », en contrôlant la physico-chimie de la solution hybride et les procédés de mise en forme (coulée évaporation, pulvérisation de solution, pulvérisation de solution électro-assistée).

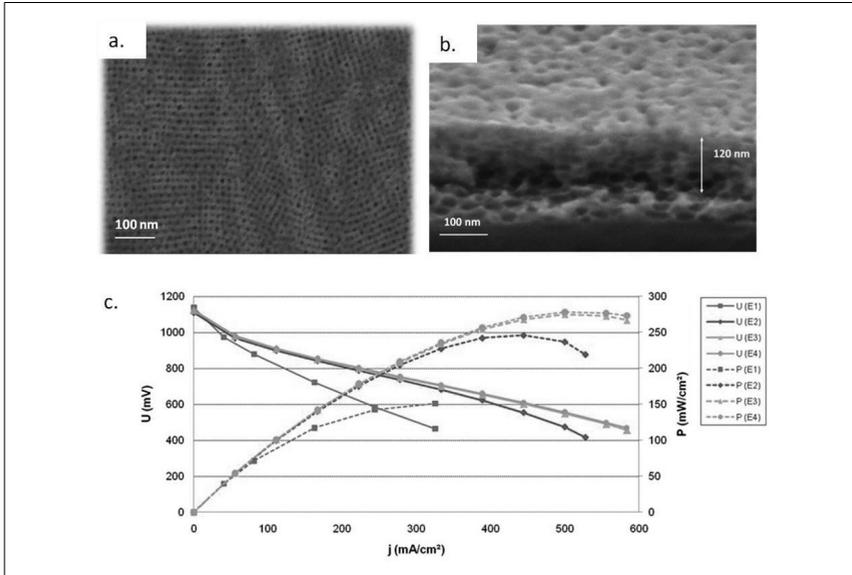
Parmi les différentes approches développées, nous avons montré que la pulvérisation de solutions hybrides électro-assistée conduisait à des membranes performantes à 120 °C sous faible taux d'hydratation (cf. figure 4). Des valeurs de conductivité protonique élevées, 15 mS/cm ont pu être mesurées. Ces valeurs sont légèrement inférieures à celles obtenues pour le Nafion mesuré dans les mêmes conditions. Néanmoins, les résultats obtenus sur des systèmes complets intégrant ces membranes mettent en évidence leur tenue mécanique et leur conductivité satisfaisante, puisque qu'une courbe *I-V* a été mesurée à 80 °C.



**Figure 4 :** Membrane hybride organique/inorganique préparée par (a) la coulée-évaporation ; (b) la pulvérisation de solution électro-assistées ; (c) la conductivité protonique de membranes hybrides obtenues par coulée-évaporation, comparée au Nafion 212.

Nos travaux portent également sur le développement de films minces inorganiques mésostructurés poreux pour différents systèmes énergétiques comme les piles à combustible haute température, les photo-électrolyseurs et les capteurs. Ces films sont de compositions et de structures variées avec des pores de tailles et de formes contrôlées. Ces pores sont connectés et fonctionnalisés selon l'application recherchée. Des films mésostructurés à base d'oxyde de cérium ont été intégrés comme couche d'interface dans les piles à combustible à oxyde solide (figure 5). La méthode de synthèse développée a permis d'obtenir des films homogènes, dont la structure cristallographique est parfaitement maîtrisée. La conductivité ionique de ces films est deux ordres de grandeur plus faible que celle obtenue sur des films denses. Cette différence est classique pour un matériau poreux et traduit la qualité du réseau inorganique. En particulier, les joints de grain nombreux dans cette architecture constituée de particules de taille nanométrique sont peu résistifs et ne « gênent » pas le transport de l'anion,  $O^{2-}$ . Ces couches mésostructurées ont été intégrées dans des systèmes complets et les performances du système ont été améliorées par une diminution de la chute ohmique au niveau des interfaces et une limitation de la réaction des électrodes vis-à-vis de l'électrolyte. De plus, ces interfaces sont stables même après un fonctionnement à 800 °C pendant 10 h. Cette approche « sol-gel » est développée aujourd'hui pour concevoir un objet complet, un  $\mu$ -SOFC capable de produire des  $\mu W/cm^2$  à 500 °C. Ce travail est original, puisque, ici, aucun objet de ce type mettant en œuvre un procédé de synthèse unique n'a été reporté dans la littérature.

Ces films mésostructurés sont aussi utilisés comme photo-électrodes dans des électrolyseurs. Ce travail se fait en collaboration avec l'équipe de Marc Fontecave Professeur au Collège de France. Il a pour objectif de montrer l'intérêt de nanostructurer la surface d'une photo-électrode. Les interfaces électrodes/photosensibilisateur/électrolyte sont mieux contrôlées, ce qui augmente les photocourants et donc les performances du système. L'approche développée ici permet un contrôle aisée de la cristallinité de la couche par la maîtrise des paramètres liés à la solution « sol-gel » et au procédé (température, atmosphère de calcination, etc.). Ainsi, ce travail devrait conduire à des résultats originaux puisque de nouvelles configurations d'électrodes peuvent être testées. Par exemple, nous avons synthétisé pour la première fois des films minces mésostructurés d'oxyde d'étain dopés fluor.



**Figure 5 :** Images MEB d'un film mince d'oxyde de cérium dopé (a) en surface et (b) en tranche ; courbes I-V de pile à combustible intégrant des interfaces nano-structurées.

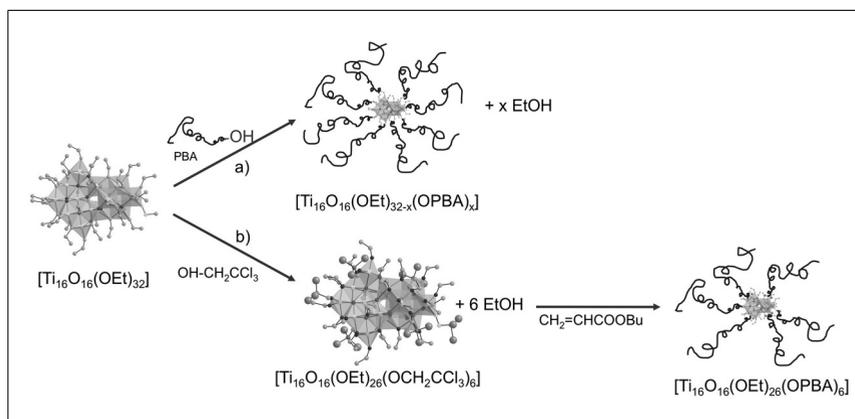
Un contrôle rigoureux des conditions de synthèse du sol et des paramètres procédés permet, par la méthode dite de « *dip-coating* », de nano-structurer des surfaces conductrices. Ainsi, des réseaux de nano-électrodes ont été synthétisés par la méthode « *bottom-up* » et le transport de masse et les transferts électroniques ont été étudiés par des méthodes électrochimiques classiques. Nous avons défini les conditions expérimentales pour lesquelles le système est contrôlé par la diffusion des espèces électro-actives et/ou leur transfert à l'interface. Cette compréhension des mécanismes de diffusion et de transfert aux interfaces permet de synthétiser des réseaux de nano-électrodes fonctionnels, adaptés à l'application visée. Dans ce cadre, nous évaluons la pertinence de ces systèmes comme capteurs d'ADN.

Enfin, nous élaborons des stratégies pour intégrer dans les systèmes opérationnels type pile à combustible des organismes vivants. Cette étude se situe en amont par rapport aux travaux précédemment cités puisqu'elle vise à étudier et comprendre les interfaces entre l'objet biologique et le matériau inorganique. Les organismes étudiés peuvent servir de vecteur énergétique. C'est le cas notamment dans les bio-piles à combustible. Ce travail consiste à intégrer dans des électrodes des  $\mu$ -algues capables de produire de l'hydrogène. Un premier travail a été réalisé pour intégrer ces systèmes dans des électrodes de carbone afin d'étudier leur viabilité et les conditions pour lesquelles l'hydrogène peut être produit. Parallèlement à cette étude, en collaboration avec l'équipe accueillie de Guy Van Tran Nhieu du Collège de France, nous travaillons sur les phages, M13, comme support pour la conduction du proton ou l'organisation de nano-particules métalliques comme électro-catalyseurs. Ici, notre approche est de modifier « à façon » la nature des protéines du manteau du phage, de manière à lui conférer les fonctions adéquates selon la fonction envisagée.

## Matériaux hybrides à composantes polymères

(L. Rozes, F. Ribot, C. Boissière, C. Sassoie, A. Demessence, T. Frot, L. Darras, F. Perineau, C. Sanchez)

Parmi les différentes stratégies possibles d'élaboration de matériaux hybrides, celle qui consiste à associer des nano-objets calibrés (comme des nanoparticules ou des *clusters*) à une composante polymère présente de nombreux avantages. Alors que la voie conventionnelle de polymérisation inorganique des alcoxydes métalliques conduit généralement à la formation d'oxydes amorphes, de composition et de morphologie peu contrôlées, mais permettant néanmoins de générer facilement des réseaux interpénétrés oxydes/polymères, l'utilisation de nano-objets permet d'élaborer des matériaux sur mesure *via* une approche « *bottum up* » (ou « ascendante ») en contrôlant chaque étape de la construction de l'édifice hybride. Ce contrôle à l'échelle semi-locale peut conduire à des structures hybrides originales. Ainsi, les oxo-clusters de titane, nano-objets calibrés (monodisperses et précondensés), constitués d'un cœur oxo-métallique parfaitement bien défini en termes de composition chimique et de structure cristallographique, entouré de ligands organiques, sont des candidats de choix pour cette approche de construction de matériaux dite approche « légochimique ». Ces oxo-clusters de titane sont isolés en contrôlant finement les conditions d'hydrolyse de précurseurs d'oxydes afin de limiter la croissance en oxo-polymères. Ces nano-objets sont considérés comme des espèces moléculaires, et, à ce titre, ils présentent une grande réactivité chimique. Ainsi les ligands organiques peuvent être échangés, sans modification de la structure du cœur oxo-métallique, par réaction de transalcoolyse ou de trans-estérification. Ainsi, il est possible d'introduire en surface de la composante minérale de nouveaux ligands qui auront comme rôle de favoriser la structuration de composites hybrides ou des processus d'auto-assemblage. Par exemple, l'approche qui consiste à échanger les ligands organiques à la surface d'oxo-clusters de titane a été suivie pour élaborer des étoiles hybrides. Dans un premier temps, notre démarche a consisté, *via* une approche « *grafting onto* », à échanger par transalcoolyse directement les ligands éthoxy du cluster  $\text{Ti}_{16}\text{O}_{16}(\text{OEt})_{32}$  par des chaînes macromoléculaires portant une fonction alcool à une de leurs extrémités. La RMN DOSY a été dans ce cas une technique de choix pour caractériser la formation des



**Figure 6 :** Formation d'étoiles hybrides à partir de l'oxo-cluster  $\text{Ti}_{16}\text{O}_{16}(\text{OEt})_{32}$ .

étoiles. En effet, par la mesure des coefficients de diffusion, et donc en distinguant en solution des espèces de taille différente, il a été possible de mettre en évidence la présence de *clusters* non modifiés, de chaînes macromoléculaires non liées et seulement d'une faible quantité d'espèces de volume hydrodynamique plus important correspondant aux étoiles hybrides. Une seconde approche (« *grafting from* ») a alors été développée. Elle consiste en la formation d'un *cluster* qui va cette fois porter des ligands amorceurs de polymérisation radicalaire contrôlée (ATRP) :  $\text{Ti}_{16}\text{O}_{16}(\text{OEt})_{24}(\text{OCH}_2\text{CCl}_3)_6$ . La formation des étoiles hybrides se déroule alors par la croissance des chaînes macromoléculaires à la surface du cœur inorganique qui joue alors le rôle de macro-amorceur. Nous avons remarqué en particulier une amélioration des propriétés mécaniques, et notamment une résistance à la rupture accrue, des polymères nanocomposites obtenus lorsque une matrice élastomère (poly(acrylate de butyle)) est polymérisée en présence de ces étoiles hybrides dont les bras sont de même nature chimique que la matrice.

Il est nécessaire de contrôler la réactivité des éléments de haut degré d'oxydation pour élaborer des polymères de coordination (ou réseaux hybrides cristallisés poreux, MOF, *Metal organic frameworks*, matériaux développant des surfaces spécifiques de plusieurs milliers de  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Les oxo-clusters de titane, espèces moins réactives que les alcoxydes, se présentent alors comme des précurseurs parfaitement adaptés à la synthèse de MOF de façon reproductible avec de bons rendements. En effet, à partir de clusters de titane comme le  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCR})_{16}$ , nous avons mis en évidence la synthèse du premier MOF carboxylate de titane, noté MIL125. Ces travaux ont été menés en collaboration avec l'Institut Lavoisier de Versailles. Comme dans le cas de réseaux interpénétrés oxyde de titane/polymère élaborés au sein du groupe, ces réseaux hybrides organisés se colorent sous irradiation UV. En effet, les propriétés d'oxydoréduction du métal peuvent être mises à profit pour générer des systèmes photochromes. Nous avons démontrés que ces réseaux hybrides cristallisés du type MIL125 permettent d'adsorber une quantité importante de molécules organiques comme des alcools. L'interface étendue entre la composante photosensible (les centres  $\text{Ti}^{4+}$  au sein du MOF) et les molécules piégées au sein de la porosité permettent une bonne séparation des charges photo-induites au détriment de la recombinaison des paires électrons-trous. Ces résultats mettent notamment en évidence les propriétés catalytiques des matériaux MIL125, puisque la composante organique va s'oxyder de façon concomitante à la formation des espèces photoréduites  $\text{Ti}^{3+}$ , responsables de la coloration de l'échantillon.

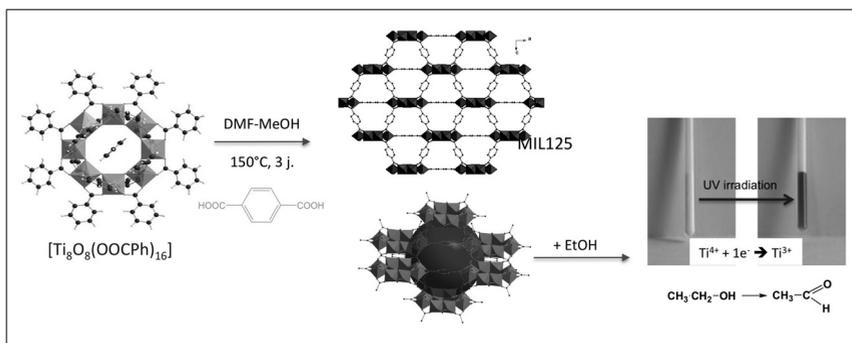


Figure 7 : Élaboration du MIL125 photosensible

Également en collaboration avec l'Institut Lavoisier de Versailles (financements C-nano Ile-de-France), nous sommes parvenus, en contrôlant les cinétiques de nucléation et de croissance, à développer la synthèse de MOF sous forme de nanoparticules de taille contrôlées. La maîtrise de cette synthèse nous a permis de rendre la mise en forme de ces matériaux compatible avec les procédés sol-gel et ainsi d'ouvrir grande la porte d'applications impliquant la préparation de films de qualité optiques, le relargage contrôlé de drogues injectables ou la fabrication de nano-composites fonctionnels.

### Interface chimie-procédés

(D. Grosso, C. Boissière, L. Nicole, M. Faustini, T. Fontecave, F. Cobeau-Justin, N. Krins, S. Lepoutre, M. Kummel, C. Sanchez)

Les activités de cette ARC se divisent en trois thèmes en rapport avec l'élaboration de matériaux nanostructurés par combinaison de la chimie sol-gel avec des procédés de mise en forme par évaporation (films minces par dépôt par voie liquide, poudre par génération aérosol), ainsi que le développement de techniques de caractérisation, *in situ* en temps résolu, spécifiques aux films minces. Certains de ces matériaux permettent des développements particulièrement intéressants dans les domaines de la catalyse et des vecteurs thérapeutiques.

Le contrôle de la nanostructuration est associé à la maîtrise des phénomènes de ségrégation et d'auto-assemblage engendrés par l'évaporation du solvant et des espèces volatiles au cours de la mise en forme. Un aspect important de nos activités concerne donc la compréhension de la physico-chimie de l'évaporation d'une solution chimique complexe et des implications sur les réactions chimiques, les micro- et nano-séparations de phases, les empilements d'objets nanoscopiques, ou les mécanismes d'auto-assemblage coopératifs à l'interface organique/inorganique, responsables de la structure finale. Nous avons ainsi développé des prototypes de *dip-coaters* et de générateurs d'aérosol permettant un ajustement précis des paramètres contrôlant l'évaporation (pression, température, quantité de solution à évaporer), qui nous ont permis d'étudier et de maîtriser l'aspect rhéologique de ces procédés et d'identifier des régimes de formation originaux conduisant à de nouvelles nanostructures. L'étude *in situ* des phénomènes rapides d'auto-assemblage induit par évaporation est effectuée à l'aide de lignes SAXS (synchrotron) permettant la visualisation en temps réel des mécanismes d'organisation. De plus, nous développons des techniques de caractérisation originales de films minces basées sur l'analyse *in situ* des propriétés optiques par ellipsométrie. Il est possible de suivre *in situ* l'évolution de l'indice de réfraction, de l'épaisseur et des coefficients d'extinction de films minces lorsque ceux-ci sont soumis à différentes sollicitations. Ces analyses renseignent sur des aspects importants de la dynamique des systèmes. Ainsi, une variation de pression partielle en eau permet d'analyser la porosité d'un film par volumétrie à l'eau (ellipsométrie, porosimétrie), une variation de température en atmosphère contrôlée permet de suivre les phénomènes activés thermiquement (décomposition, cristallisation, frittage, etc.), ce qui est impossible à obtenir par ATG-DSC sur films (analyse thermo-ellipsométrique), ou bien une variation de radiation UV en atmosphère contrôlée permet de suivre les activités photocatalytiques d'une surface ou d'un réseau nanoporeux.

Les projets et thèmes de recherche actuels concernent l'élaboration :

- de films mésoporeux et/ou nanostructurés d'oxydes variés pour l'optiques, la microélectronique, l'optoélectronique, l'analyse, etc. ;
- de sphères sub-microniques nanoporeuse pour la catalyse hétérogène, la thérapie ou le diagnostique médicale ;
- de pistes nanocomposites magnétiques pour le stockage haute densité d'informations.

Quelques faits marquants de l'année scolaire 2010-2011 concernent la mise au point de couches multifonctionnelles anti-réfléctives, autonettoyantes, hydrophobes, pour le photovoltaïque.

La synthèse de couches  $MgF_2$  à ultra faible constante diélectrique, l'élaboration de surfaces d'oxyde nanostructurées et la mise au point de méthodes de nano- et micro-structuration en utilisant des voies liquides nous permettent d'étudier des phénomènes physico-chimiques particulièrement intéressants tels que les effets d'un diélectrique nanostructuré sur la résonance plasmon de nanoparticule d'or, la diffusion des fluides dans des couches nanoporeuses.

La très bonne définition de ces couches nanostructurées d'oxydes et leur fonctionnalité modulable nous permettent d'étudier finement les phénomènes de nucléation/croissance/cristallisation/frittage d'oxydes de type multiferroïques, à nanoporosité ordonnée ou confinés dans des nanopores.

Dans le cadre d'un travail de thèse financé par l'Institut français du pétrole et débuté en 2009, nous développons la synthèse de catalyseurs hétérogènes inorganiques mesostructurés de très haute surface spécifique. La principale valeur ajoutée de ce travail vient du procédé de synthèse que nous utilisons, à savoir un procédé d'atomisation qui consiste à pulvériser une solution contenant tous les précurseurs souhaités puis à sécher doucement ces gouttes pour former des particules mesostructurées sphériques. Ce procédé, similaire à celui utilisé pour la préparation du lait en poudre, est très attractif car il est directement applicable en industrie, ne produit pratiquement aucun déchet et est donc très compétitif en termes de coûts de production par rapport aux méthodes de synthèse actuelles de catalyseurs de même composition. Les systèmes catalytiques étudiés sont des mélanges complexes comportant des matrices mésoporeuses d'aluminosilicates à acidité contrôlée renfermant des phases de molybdène dopées qui, après sulfuration, produisent des nano-feuillets de  $MoS_2$  dopés actifs en hydrocrackage et hydrotraitement. Quatre brevets ont été pris pour protéger ce travail à l'automne 2010.

En parallèle, une activité de recherche est actuellement poursuivie dans la synthèse de nouveaux vecteurs thérapeutiques mésoporeux inorganiques ou hybrides fonctionnels. Ce travail de recherche s'attache en premier lieu à développer des vecteurs sphériques de tailles contrôlées *via* des modes de synthèse compatibles avec l'application pharmaceutique. Les particules recherchées doivent présenter des propriétés de relargage contrôlé de drogues. Plusieurs caractéristiques ont été recherchées et intégrées au sein d'un même vecteur : un grand volume poreux (permettant de stocker un grand volume de médicament), une porosité de taille contrôlée (qui donne un contrôle sur le temps et le mécanisme de relargage), l'inclusion de fonctions magnétiques (qui permet de suivre le vecteur *in vivo* par IRM et également de produire un échauffement localisé sous irradiation RF magnétique au moment souhaité), une matrice de composition contrôlée permettant de moduler les temps de relargage de médicaments (par exemple des matrices de silice dopées avec des métaux de transition pour moduler le temps de relargage de

drogues phosphatés pour le traitement de l'ostéoporose) et enfin un temps de dissolution du vecteur contrôlé pour minimiser la toxicité de ses produits de dégradation. Une attention toute particulière est portée sur l'étude des mécanismes et les temps de dégradation de vecteurs inorganiques mésoporeux (silice pure, silice-zircone et silice hybride) en milieu biologique simulé. Les études de la stabilité de biocomposantes soumises aux procédés aérosol en présence de précurseur minéraux, et de l'évolution du vecteur minéral en milieu biologique sont en cours (des collaborations débutent avec les équipes du CIRB dirigé par Alain Prochiantz).

Dans le cadre du réseau d'excellence européen FAME visant à étudier différents aspects de la synthèse de vecteurs thérapeutiques fonctionnels, nous avons étudié dans le détail l'influence d'un confinement nanométrique sur différents mécanismes de polymérisations radicalaires contrôlés (ATRP, NMP). Ces études fondamentales ont été effectuées en polymérisant différents polymères (PS, PMMA) à l'intérieur de particules de silices mesostructurées spécialement mises au point pour cette étude et comportant des pores de diamètre et de longueur contrôlés. L'influence prépondérante de la taille des pores sur le degré de polymérisation et l'indice de polymolécularité des macromolécules ainsi produites a été mise en évidence. Ces deux paramètres sont de première importance dès lors que l'on souhaite utiliser des polymères pour constituer une barrière visant à empêcher ou permettre le relargage thermoactivé de médicaments par exemple.

#### CONFÉRENCES ET SÉMINAIRES INVITÉS (2010-JUIN 2011)

*Sciences à cœur*, UPMC, Paris (mars 2010) : « Chimie des matériaux hybrides nanostructurés ».

Solvay, Bruxelles, Belgique (mars 2010) : « Stratégies de synthèse des matériaux hybrides et propriétés ».

Symposium en l'honneur de l'anniversaire de IPCMS, Strasbourg (avril 2010) : « Une chimie douce pour de nouveaux matériaux ».

Remise du Grand Prix Sue de la SCF, Paris (mai 2010) : « Matériaux hybrides : état de l'art et perspectives ».

Symposium international, *Nanomaterials and Functionality*, Fundacion Ramon Areces, Valencia, Espagne (mai 2010) : « Functional Hybrid Nanomaterials ».

*CIMTEC, Montecatini Terme Toscana*, Italie (juin 2010) : « Functional Hybrid Organic-Inorganic Materials ».

*5<sup>th</sup> International Workshop on Emerging Functional materials and polymers (IW-EFMP 10)*, Paris, France, (juillet 2010) : « Rational Design of Nanostructured Inorganic and Hybrid Materials ».

*Pre-Conference School of IZC-IMMS2010*, Salerno, Italie (juillet 2010) : « Introduction to the Chemistry of Hybrid Organic-Inorganic based Materials ».

*International Summer School, IS Sol-gel Society*, Clermont-Ferrand, France (juillet 2010) : « Introduction to the Chemistry of Sol-gel derived Hybrid Materials ».

*Sosman Symposium ACerS, 112th Annual Meeting*, Houston, États-Unis (octobre 2010) : « Chemistry-Process Coupled Strategies for the Design of Nanostructured Porous Materials ».

*International Conference on Hybrid Materials II*, Strasbourg, France (mars 2011) : « Integrative Chemistry Routes to Hierarchically Structured Porous Materials ».

Cours et séminaire à l'Universidad Complutense de Madrid, Espagne (avril 2011) : « An Overview of Sol-Gel Derived Inorganic and Hybrid Materials : Basic Chemistry, Processing,

Applications, Hybridation » et « Integrative Chemistry Based Routes to Nanostructured and Hierarchically structured Functional Solids ».

Séminaire à l'Académie royale de pharmacie, Madrid, Espagne (avril 2011) : « Química de Materiales Híbridos : una introducción ».

Cours et séminaire à l'université de Lille, Lille, France (juin 2011) : « Chimie des matériaux hybrides nanostructures ».

Cours et séminaire au CSIC et à l'Universidad Autonoma de Madrid, Cantoblanco Espagne (juin 2011) : « Inorganic and Hybrid Nanostructures: Synthesis, Functionalities and Some Applications ».

*International France-Japan Conference*, COFOC, Strasbourg, France (juin 2011) : « Rational Design of Nanostructured and Hierarchically structured Functional Solids ».

Cours à l'école doctorale de l'université du Maine, Le Mans, France (juin 2011) : « Une chimie douce pour de nouveaux nanomatériaux ».

## PUBLICATIONS (2010-JUIN 2011)

### 2010

Allouche J., Lantiat D., Kuemmel M., Faustini M., Laberty C., Chaneac C., Tronc E., Boissiere C., Nicole L., Sanchez C. et Grosso D., « Direct Electrogenation of FePt Nanoparticles into Highly Ordered Inorganic NanoPattern Stabilising Membranes », *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 53, 2010, 551.

Bass J.D., Belamie E., Grosso D., Boissiere C., Coradin T. et Sanchez C., « Nanostructuring of Titania Films Prepared by Self-Assembly to Affect Cell Adhesion », *Journal of Biomedical Materials Research. Part A*, 93A, 2010, 96.

Brun N., Garcia A.B., Deleuze H., Achard M.F., Sanchez C., Durand F., Oestreicher V. et Backov R., « Enzyme-Based Hybrid Macroporous Foams as Highly Efficient Biocatalysts Obtained through Integrative Chemistry », *Chemistry of Materials*, 22, 2010, 4555.

Brun N., Janot R., Sanchez C., Deleuze H., Gervais C., Morcrette M. et Backov R., « Preparation of LiBH<sub>4</sub>@carbon micro-macrocellular foams: tuning hydrogen release through varying microporosity », *Energy & Environmental Science*, 3, 2010, 824.

Carenco S., Boissiere C., Nicole L., Sanchez C., Le Floch P. et Mezailles N., « Controlled Design of Size-Tunable Monodisperse Nickel Nanoparticles », *Chemistry of Materials*, 22, 2010, 1340.

Carenco S., Demange M., Shi J., Boissiere C., Sanchez C., Le Floch P. et Mezailles N., « White Phosphorus and Metal Nanoparticles: a Versatile Route to Metal Phosphide Nanoparticles », *Chemical Communications*, 46, 2010, 5578.

Colilla M., Manzano M., Izquierdo-Barba I., Vallet-Regi M., Boissiere C. et Sanchez C., « Advanced Drug Delivery Vectors with Tailored Surface Properties Made of Mesoporous Binary Oxides Submicronic Spheres », *Chemistry of Materials*, 22, 2010, 1821.

Demessence A., Boissiere C., Grosso D., Horcajada P., Serre C., Ferey G., Soler-Illia G. et Sanchez C., « Adsorption properties in high optical quality nanoZIF-8 thin films with tunable thickness », *Journal of Materials Chemistry*, 20, 2010, 7676.

Faustini M., Nicole L., Boissiere C., Innocenzi P., Sanchez C. et Grosso D., « Hydrophobic, Antireflective, Self-Cleaning, and Antifogging Sol-Gel Coatings: An Example of Multifunctional Nanostructured Materials for Photovoltaic Cells », *Chemistry of Materials*, 22, 2010, 4406.

Fousseret B., Mougnot M., Rossignol F., Baumard J.F., Soulestin B., Boissiere C., Ribot F., Jalabert D., Carrion C., Sanchez C. et Lejeune M., « Inkjet-Printing-Engineered Functional Microdot Arrays Made of Mesoporous Hybrid Organosilicas », *Chemistry of Materials*, 22, 2010, 3875.

Frot T., Cochet S., Laurent G., Sassoie C., Popall M., Sanchez C. et Rozes L., «  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCR})_{16}$  a new Family of Titanium-Oxo-Clusters: Potential NBUs for Reticular Chemistry », *European Journal of Inorganic Chemistry*, 36, 2010, 5650.

Kim L.T.T., Sel O., Debiemme-Chouvy C., Gabrielli C., Laberty-Robert C., Perrot H. et Sanchez C., « Proton transport properties in hybrid membranes investigated by ac-electrogravimetry », *Electrochemistry Communications*, 12, 2010, 1136.

Lantiat D., Vivier V., Laberty-Robert C., Grosso D. et Sanchez C., « Gold Nanoelectrode Arrays and their Evaluation by Impedance Spectroscopy and Cyclic Voltammetry », *ChemPhysChem*, 11, 2010, 1971.

Lepoutre S., Grosso D., Sanchez C., Fornasieri G., Riviere E. et Bleuzen A., « Tailor-made Nanometer-scale Patterns of Photo-switchable Prussian Blue Analogues », *Advanced Materials*, 22, 2010, 3992.

Lepoutre S., Julian-Lopez B., Sanchez C., Amenitsch H., Linden M. et Grosso D., « Nanocasted Mesoporous Nanocrystalline ZnO Thin Films », *Journal of Materials Chemistry*, 20, 2010, 537.

Nicole L., Rozes L. et Sanchez C., « Integrative Approaches to Hybrid Multifunctional Materials: From Multidisciplinary Research to Applied Technologies », *Advanced Materials*, 22, 2010, 3208.

Parvole J., Ahrens L., Blas H., Vinas J., Boissiere C., Sanchez C., Save M. et Charleux B., « Grafting Polymer Chains Bearing an N-Succinimidyl Activated Ester End-Group onto Primary Amine-Coated Silica Particles and Application of a Simple, One-Step Approach via Nitroxide-Mediated Controlled/Living Free-Radical Polymerization », *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, 48, 2010, 173.

Petit P.O., Goldner P., Boissiere C., Sanchez C. et Viana B., « New silicate bonding technique for composite laser materials », *Optical Materials*, 32, 2010, 1368.

Portehault D., Giordano C., Gervais C., Senkowska I., Kaskel S., Sanchez C. et Antonietti M., « High-Surface-Area Nanoporous Boron Carbon Nitrides for Hydrogen Storage », *Advanced Functional Materials*, 20, 2010, 1827.

Portehault D., Giordano C., Sanchez C. et Antonietti M., « Nonaqueous Route toward a Nanostructured Hybrid Titanate », *Chemistry of Materials*, 22, 2010, 2125.

Sanchez C., Rozes L., Ribot F., Laberty-Robert C., Grosso D., Sassoie C., Boissiere C. et Nicole L., « "Chimie douce": a Land of Opportunities for the Designed Construction of Functional Inorganic and Hybrid Organic-Inorganic Nanomaterials », *Comptes rendus. Chimie*, 13, 2010, 3.

Sel O., Kim L.T.T., Debiemme-Chouvy C., Gabrielli C., Laberty-Robert C., Perrot H. et Sanchez C., « Proton Insertion Properties in a Hybrid Membrane/Conducting Polymer Bilayer Investigated by AC Electrogravimetry », *Journal of the Electrochemical Society*, 157, 2010, F69.

Sel O., Soules A., Ameduri B., Boutevin B., Laberty-Robert C., Gebel G. et Sanchez C., « Original Fuel-Cell Membranes from Crosslinked Terpolymers via a "Sol-Gel" Strategy », *Advanced Functional Materials*, 20, 2010, 1090.

Ungureanu S., Deleuze H., Babot O., Achard M.F., Sanchez C., Popa M.I. et Backov R., « Palladium Nanoparticles Heterogeneous Nucleation within Organically Grafted Silica Foams and their Use as Catalyst Supports toward the Suzuki-Miyaura and Mizoroki-Heck Coupling Reactions », *Applied Catalysis A: General*, 390, 2010, 51.

Ungureanu S., Laurent G., Deleuze H., Babot O., Achard M.F., Popa M.I., Sanchez C. et Backov R., « Syntheses and Characterization of New Organically Grafted Silica Foams », *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 360, 2010, 85.

## 2011

Boissiere C., Grosso D., Chaumonnot A., Nicole L. et Sanchez C., « Aerosol Route to Functional Nanostructured Inorganic and Hybrid Porous Materials », *Advanced Materials*, 23, 2011, 599.

Sanchez C., Shea K., et Kitagawa S., « Recent progress in hybrid materials science », *Chemical Society Reviews*, 40(2), 2011, 471.

Grosso D., Ribot F., Boissiere C. et C. Sanchez, « Molecular and Supramolecular Dynamics of Hybrid Organic-Inorganic Interfaces for the Rational Construction of Advanced Hybrid Nanomaterials », *Chemical Society Reviews*, 40(2), 2011, 829.

Krins N., Bass J.D., Julian-Lopez B., Evrar P., Boissiere C., Nicole L., Sanchez C., Amenitsch H. et Grosso D., « Mesoporous SiO<sub>2</sub> Thin Films containing Photoluminescent ZnO Nanoparticles and Simultaneous SAXS/WAXS/ellipsometry Experiments », *Journal of Materials Chemistry*, 21(12), 2011, 4470.

Perineau F., Pensec S., Sassoey C., Ribot F., van Lokeren L., Willem R., Bouteiller L., Sanchez C. et Rozes L., « New Hybrid Core-Shell Architectures made of Star-like Poly(n-butyl acrylate) grown from well-defined Titanium Oxo-Clusters », *Journal of Materials Chemistry*, 21(4), 2011, 1139.

Rozes L. et Sanchez C., « Titanium Oxo-Clusters: Precursors for a Legolike Construction of Nanostructured Hybrids Materials », *Chemical Society Reviews*, vol 40(2), 2011, 1006.

Sanchez C., Belleville P., Popall M. et Nicole L., « Applications of Advanced Hybrid Organic-Inorganic Nanomaterials: from Laboratory to Market », *Chemical Society Reviews*, 40(2), 2011, 696.

Sanchez C., Valle K., Perreira F. et Laberty-Robert C., « Design and Properties of Functional Hybrid Membranes for Fuel Cells », *Chemical Society Reviews*, 40(2), 2011, 961.

## BREVETS DÉPOSÉS

– Procédé de préparation d'un monolithe de carbone ou de céramiques alvéolaires comportant un réseau poreux hiérarchisé / *Method for Preparing a Cellular Carbon Monolith comprising a Hierarchised Porous Network*, R. Backov, N. Brun et C. Sanchez, université Pierre et Marie Curie - UPMC, FR2937970 ; WO/2010/049650, 2010.

– Procédé de stockage de l'hydrogène dans un matériau monolithique poreux, matériau composite obtenu et applications / *Method for Storing Hydrogen in a Porous Monolithic Materials, Composite Materials obtained and Applications*, R. Backov, C. Sanchez, R. Janot et N. Brun, université Pierre et Marie Curie - UPMC, FR2937964 ; WO/2010/049649, 2010.

– Matériau solide hybride inorganique-organique à base de titane, son procédé de préparation et utilisations / *Titanium-based Inorganic-Organic Hybrid Solid Material, Method for preparing same and uses thereof*, G. Ferey, C. Sanchez, L. Rozes, M. Dan, C. Serre et T. Frot, université Pierre et Marie Curie - UPMC, FR2942229 ; WO/2010/094889, 2010.

– Dispositif micro-fluidique pour convoyer un produit par diffusion dans un substrat poreux / *Microfluidic Device for transporting a Product by Diffusion in a Porous Substrate* D. Grosso, M. Linden and C. Sanchez, Université Pierre et Marie Curie - UPMC, FR2946269; WO/2010/142700, 2010.

– Nanofibres hybrides organiques-inorganiques à phase inorganique mésoporeuse, leur préparation par extrusion électroassistée, membrane, électrode, et pile à combustible, J.D. Bass, C. Laberty-Robert, C. Sanchez, F. Pereira, K. Valle et P. Belleville, commissariat à l'énergie atomique - CEA, n° d'enregistrement national : FR 10-52577 (date de dépôt : 06/04/2010).

– Catalyseur enzymatique hétérogène, procédé de préparation et utilisation pour la catalyse enzymatique en flux continu, N. Brun, H. Deleuze, C. Sanchez et R. Backov, université Pierre et Marie Curie - UPMC, n° d'enregistrement national : FR 10-56099, (date de dépôt : 26/07/2010).

– Procédé de préparation d'un matériau sphérique à porosité hiérarchisée comprenant des particules métalliques piégées dans une matrice mésostructurée, A. Chaumonnot, F. Colbeau-Justin, C. Boissiere, A. Bonduelle et C. Sanchez, Institut français du pétrole - IFP, n° d'enregistrement national : FR 10/05.031, (date de dépôt : xx/12/2010).

– Matériau sphérique comprenant des nanoparticules métalliques piégées dans une matrice oxyde mésostructurée et son utilisation comme catalyseurs dans les procédés du raffinage, A. Chaumonnot, F. Colbeau-Justin, C. Boissiere, A. Bonduelle et C. Sanchez, Institut français du pétrole - IFP, n° d'enregistrement national : FR 10/05.029 (date de dépôt: xx/12/2010).

– Procédé de préparation d'un matériau sphérique à porosité hiérarchisée comprenant des nanoparticules métalliques piégées dans une matrice à base de silicium, A. Chaumonnot, F. Colbeau-Justin, C. Boissiere, A. Bonduelle et C. Sanchez, Institut français du pétrole - IFP, n° d'enregistrement national : FR 10/05.033 (date de dépôt : xx/12/2010).

– Matériau sphérique à base d'hétéropolyanions piégés dans une matrice oxyde mésostructurée et son utilisation comme catalyseurs dans les procédés du raffinage, A. Chaumonnot, F. Colbeau-Justin, C. Boissiere, C. Sanchez, A. Daudin, A. Bonduelle, B. Guichard, K. Marchand, E. Devers et D. Uzio, Institut français du pétrole - IFP, n° d'enregistrement national : FR 10/05.030 (date de dépôt: xx/12/2010).

## THÈSES SOUTENUES

Julie Aiguillon : « Élaboration de nanomatériaux à base de Nickel pour la catalyse », soutenue le 26 octobre 2010.

Jessie Hierso : « Synthèse et caractérisation d'une nouvelle architecture de cathode pour pile à combustible fonctionnant aux températures intermédiaires (ITSOFC) », soutenue le 26 novembre 2010.

Julie Monget : « Revêtements multifonctionnels hybrides pour la protection des métaux », soutenue le 14 décembre 2010.

Frédéric Rambaud : « Synthèse de fibres hybrides mésoporeuses nanostructurées conductrices pour PEMFC », soutenue le 31 janvier 2011.

