

Chimie des matériaux hybrides

M. Clément SANCHEZ, professeur

ENSEIGNEMENT

Cours : Chimie douce et polymères : un mariage réussi

Les méthodes d'élaboration de nanomatériaux inorganiques ou hybrides reposant sur la « chimie douce » mettent en jeu des réactions de polycondensation s'effectuant à des températures peu élevées ($\approx 20^\circ\text{C}$ - 200°C), en solvant aqueux ou organique, à partir de précurseurs moléculaires ou nanoparticulaires. Ces conditions de « chimie douce » sont exactement celles dans lesquelles de nombreuses réactions de la chimie supramoléculaire ou de la chimie des polymères sont réalisées. Ceci permet de « compatibiliser », de marier efficacement le monde des polymères riche en composantes flexibles et fonctionnelles avec les matières très variées, robustes et durables constituant le monde minéral. Ce thème large suscite un très fort intérêt aussi bien dans le monde universitaire qu'industriel et a déjà donné naissance à un certain nombre d'applications ou de prototypes.

Cet ensemble de cours et de séminaires a été dédié à la description et la discussion de ces domaines particulièrement productifs, ainsi qu'aux nouveaux domaines issus de la synergie entraînée par les échanges conceptuels et les collaborations réalisées entre ces différentes communautés impliquées.

Les approches et les concepts utilisés en propre par les communautés des polyméristes, des chimistes de coordination et des chimistes des matériaux ont été présentés au cours des trois premières leçons et séminaires. Les domaines concernant les réseaux inorganiques obtenus *via* des réactions de polycondensation hydrolytiques ou non hydrolytiques, les polymères de coordination et les polymères organiques permettent d'établir la base conceptuelle nécessaire à la compréhension des recherches développées à l'interface des différentes communautés de chimistes.

Les trois leçons et séminaires suivants ont mis en évidence les synergies et les nouveaux développements, les nouveaux continents que les chimistes doivent s'attacher à explorer.

Ils concernent :

- les assemblages fonctionnels très variés résultant du couplage entre la chimie des matériaux sol-gel et celle des polymères ;
- l'utilisation de gabarits supramoléculaires extraordinaires permettant de développer des structures anisotropes qui entraînent la gélification des solvants. Ces structures peuvent servir de moules supramoléculaires pour créer des répliques minérales ou hybrides anisotropes et fonctionnelles ;
- le développement de matériaux « autoréparables » dans le cadre duquel les matériaux hybrides bio-inspirés apparaissent comme étant les plus prometteurs.

Pour finir ce préambule, je dirais que ces leçons mettent clairement en évidence que l'étude des interfaces organo-minérales ou bio-minérales, leur modélisation et leur utilisation de manière contrôlée représentent une thématique de recherche essentielle pour le développement, sur mesure, de matériaux nano-structurés originaux.

Polycondensations hydrolytiques : une chimie des matériaux dans l'eau et dans l'alcool

Les réactions de polycondensations hydrolytiques ont été au cœur du développement de l'école de pensée associée aux méthodes d'élaboration de nouveaux matériaux par chimie douce. La chimie douce est née dans les années 1970 sous l'impulsion des verriers et des céramistes qui cherchaient des méthodes ou des procédés permettant d'obtenir des matériaux, principalement des oxydes (la silice SiO_2 pour les verres, l'oxyde de titane TiO_2 pour les pigments, le titanate de Barium, BaTiO_3 pour les condensateurs, etc.) à des températures plus basses que celles utilisées dans les modes de synthèse de la chimie du solide conventionnelle. Les réactions de polycondensations hydrolytiques permettent de générer, dans l'eau ou dans un milieu hydro-alcoolique, des oxydes ou des oxo-polymères métalliques dans une gamme de température allant généralement de la température ambiante à 100 °C. Ces conditions permettent donc de marier aisément les polymères ou des architectures supramoléculaires organiques et les composantes à base d'oxydes formant de nombreux solides minéraux.

La première leçon nous a permis de faire le point sur l'histoire des recherches dans ce domaine, de présenter et de comparer les deux grandes voies de synthèses des matériaux à base d'oxydes et finalement de discuter les principaux mécanismes de formation des solides obtenus. Les deux grandes voies de synthèse (aqueuse ou organique) permettent, *via* des réactions d'hydrolyse et de condensation, de générer des solides de compositions très variées sous la forme de nanoparticules, de gels, ou de poudres aisément compatibilisables avec des composés organiques. La voie aqueuse utilise des sels de métaux comme précurseurs, le pH et l'état d'oxydation du cation métallique sont les moteurs des réactions d'hydroxylation, elles-mêmes précurseurs des réactions de polycondensation nommées « oxolation » (création de ponts M-O-M) ou « olation » (création de ponts M-OH-M). Selon la charge du cation et le pH, les polycondensats anioniques ou cationiques générés sont transformés en précurseurs de charge nulle qui conduisent à la formation du solide. La voie organique a lieu le plus souvent dans un solvant miscible à l'eau comme l'alcool. Elle utilise des alcoxydes métalliques comme précurseurs, l'eau étant le moteur des réactions d'hydroxylation précurseurs des réactions de polycondensation qui conduisent à la formation de polymères oxo-métalliques en général neutres ou peu chargés. Après de nombreuses années d'étude, le domaine de recherche associé aux mécanismes de formation des

composés issus de polycondensations hydrolytiques reste encore un domaine d'actualité. En conclusion, nous avons discuté des éléments qui rendent ces études difficiles. En particulier un certain nombre de raisons expérimentales ont été avancées. La spéciation spectroscopique de nombreux éléments est particulièrement délicate dans le régime de concentration associé à la formation du solide, le précurseur de charge nulle est rarement isolé et la chimie séparative des espèces polymériques formées est difficile car les équilibres sont souvent rapides et l'on peut modifier le système par la mesure. Il est par conséquent difficile d'avoir accès aux diagrammes de distribution en masse des oxo-polymères minéraux formés. L'effort sur la compréhension des mécanismes de formation ne doit pas être relâché. La modélisation peut être ici d'un grand secours pour canaliser ou orienter les recherches expérimentales dans ce domaine. Cette compréhension est le sésame indispensable à franchir pour avoir accès à des nanomatériaux performants de manière contrôlée.

Processus non hydrolytiques : un procédé sol-gel « sans eau »

Ce second cours nous a permis de présenter un domaine de recherche moins exploré de la synthèse des matériaux par chimie douce. Les processus de polycondensation non hydrolytiques permettent de générer dans des milieux non aqueux des oxydes métalliques très variés. Les réactions de condensation mises en jeu permettent de générer des ponts métal-oxygène-métal, mais c'est le solvant organique qui est la source d'oxygène et non pas l'eau comme dans les réactions de polycondensation plus conventionnelles présentées dans la leçon précédente.

L'analyse historique de ce sujet nous montre que ces méthodes ont été initiées dans la première partie du vingtième siècle (1928-1955), mais qu'un fort regain d'intérêt associé à des développements très pertinents dans le domaine de la synthèse des nanomatériaux a eu lieu sous l'impulsion des équipes françaises puis allemandes entre 1992 et 2000.

Ces modes de synthèse, communément appelés procédés sol-gel « sans eau », sont réalisés en général à des températures plus élevées (100 °C-200 °C), l'énergie thermique permettant de faire réagir les composantes organiques génératrices des réactions d'oxolation. Ces synthèses non hydrolytiques sont généralement classées en fonction de la nature du groupe partant (élimination d'éther, d'ester, d'halogénure d'alkyle, d'énolate, de benzylacetamide...). Dans les cas les plus simples, nous avons présenté les mécanismes de formation des premières espèces oxo-métalliques et des groupes organiques partants associés. Nous avons également illustré abondamment ce sujet en présentant de nombreux exemples de gels et de nanocristaux obtenus par ces procédés, ainsi que leurs propriétés physiques particulièrement intéressantes pour les domaines de la catalyse, la photocatalyse, la nanophotonique, la nanoionique...

Ces approches non hydrolytiques sont très complémentaires des voies hydrolytiques. En particulier, elles présentent un certain nombre d'avantages qui concernent à la fois les aspects chimiques et les procédés. Premièrement, dans le cadre de la synthèse de binaires d'oxydes métalliques ou d'oxydes multicationiques ($\text{MO}_x\text{-M}'\text{O}_y$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, BaTiO_3 , ZrW_2O_8 , Al_2TiO_5 , $\alpha\text{-Ga}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$... par exemple), elles permettent de mieux ajuster les réactivités de cations métalliques très différents et favorisent les réactions d'hétérocondensation $\text{M-O-M}'$, permettant ainsi d'obtenir des matériaux plus homogènes ou de nouvelles phases. Contrairement aux processus hydrolytiques, la grande majorité des réactions mises en jeu sont des réactions de substitution nucléophile ce qui permet de maintenir certains cations métalliques en coordination

basse et ainsi de promouvoir leur acidité de Lewis. Ces deux particularités, homogénéité (bon degré de dispersion) et maintien de cations métalliques en coordination basse rendent les matériaux obtenus par cette voie particulièrement intéressants pour les applications en catalyse. Les conditions chimiques et les températures utilisées (plus hautes en général que celles des procédés hydrolytiques) permettent de générer une myriade de nanomatériaux cristallisés ayant des compositions très diverses. Deuxièmement, les milieux réactionnels et les matériaux résultants ne contiennent pas d'eau (*ou l'eau est présente en quantité minimale*), ce qui facilite le développement de nouveaux procédés. En effet, l'absence d'eau ou de solides hydratés permet un meilleur transfert ou des synthèses mieux contrôlées dans des milieux non usuels : polymères hydrophobes, polymères fondus, liquides ioniques, solvants perfluorés, CO₂ supercritique, utilisation de précurseurs hydrophobes, réactions sans solvant... Troisièmement, le couplage des stratégies de synthèse basées sur des réactions de condensation non hydrolytiques avec un mode de chauffage micro-onde permet de diminuer fortement les temps d'élaboration. Dans certains exemples, le temps de synthèse peut passer de 24 heures à quelques minutes.

En conclusion, le chimiste des matériaux peut sélectionner des modes de synthèse relevant d'une chimie douce hydrolytique ou non-hydrolytique de manière optimum et ceci, en fonction de la cible chimique choisie, des procédés les mieux adaptés et des contraintes environnementales.

Polymères de coordination : la caverne d'Ali Baba du chimiste

Les réseaux hybrides infinis constitués de liaisons métal-ligand et construits à partir de connecteurs métalliques et de ligands pontants assembleurs sont appelés « polymères de coordination » ou « MOFs » (de l'anglais : Metal Organic Frameworks). Bien que certains d'entre eux, tel que le bleu de Prusse, un cyanure de fer à valence mixte, aient été découverts par sérendipité dès le XVIII^e siècle (*le bleu de Prusse fut découvert en 1704 par des coloristes allemands*), ces matériaux suscitent depuis une quinzaine d'années un très fort intérêt dans les communautés scientifiques. En effet, la naissance de la chimie réticulaire à la fin des années 80 et la mise en œuvre par chimie douce d'une véritable ingénierie des polymères de coordination ont permis la découverte de nouveaux « MOFs », cristallins, fortement poreux avec des compositions chimiques très variées, puisque l'on peut modifier à l'infini la nature du cation métallique (Zn, Co, Cr, Fe, Cu, ...) et du ligand organique pontant. Ce dernier peut être anionique, neutre ou mixte (di- ou polyacides, di- ou polyamines etc.). Ces recherches ont ouvert un nouveau champ d'investigation, très riche en possibilités et en perspectives, dans lequel l'imagination du chimiste peut s'exprimer à son meilleur niveau.

Leur grande porosité, la taille ajustable des pores, la dynamique de certaines charpentes hybrides, la variété des topologies et des architectures accessibles confèrent aux MOFs des propriétés physiques remarquables qui permettent d'envisager des applications dans des domaines très divers. Cette leçon retrace l'histoire de ces polymères de coordination, tout en discutant leur mode de construction, les stratégies développées par les principales équipes du domaine et les principales propriétés physiques qui sont en cours d'étude. Parmi les nombreux polymères de coordination, nous avons centré notre propos sur les MOF à base de zinc et de ligand carboxylates ou imidazolates, les MIL (matériaux de l'Institut Lavoisier) à base de carboxylates et de métaux de transition (fer, chrome, vanadium)

et les PCPs (*Porous Coordination Polymers*) à base de cuivre, de zinc et d'une combinaison de ligands acide et basique (acide téréphtalique et triéthylène diamine). Ce choix nous a permis d'illustrer simplement les différents modes de construction à partir de cations isolés ou de clusters oxo-métalliques, la post-fonctionnalisation possible des matériaux obtenus, les interactions réseau hôte-molécule invitée et la dynamique de certaines charpentes hybrides générée au cours du processus d'adsorption. Dans le domaine de l'adsorption de gaz en particulier, les MOFs, MILs et autres composés sont des adsorbants performants car ils permettent de stocker de grandes quantités d'hydrogène, de CO₂, de méthane. Bien que les résultats reportés dans ce domaine semblent très prometteurs pour la purification ou la séparation des gaz, ils donnent encore matière à de nombreuses polémiques. Une comparaison objective des différentes études met en évidence la nécessité de réaliser des tests normalisés car les processus d'activation de la porosité ne sont pas toujours optimisés, la taille et la morphologie des particules peuvent varier d'une étude à une autre ce qui modifie les surfaces spécifiques et l'accessibilité de l'adsorbant aux sites actifs des matériaux. D'autre part, et outre les conditions de température et de pression, le contrôle de la pureté des gaz utilisés (présence de traces d'eau) semble primordial afin de pouvoir réellement comparer les performances et stabilities de ces matériaux. Nous avons également insisté sur les possibilités offertes par ces structures poreuses hybrides dans lesquelles la taille, la forme, la fonctionnalité de surface des pores, et la longueur des canaux peuvent être ajustées sur mesure afin de développer une chimie en espace confiné permettant, par exemple, de mieux contrôler les processus de polymérisation pour obtenir des polymères organiques moins polydispersés en masse, stéréoréguliers ou présentant dans le cas des copolymères un séquençage plus homogène des différents monomères.

Au cours de cette leçon nous avons également présenté les nombreuses propriétés de ces polymères de coordination en insistant sur leurs propriétés catalytiques, leur sélectivité permettant d'élaborer des capteurs, et sur les récents développements réalisés dans le cadre des applications biomédicales. Ces nouveaux matériaux sont testés comme vecteurs thérapeutiques pour le relargage contrôlé de principes actifs et pour l'imagerie par résonance magnétique nucléaire. Aujourd'hui, certains MOFs sont synthétisés à l'échelle industrielle avec des productions de l'ordre d'une tonne par jour et commercialisés par les distributeurs de produits chimiques. La porte de cette caverne « d'Ali Baba » est ouverte, saurons nous exploiter intelligemment et à bon escient ses richesses ?

Sol-gel et polymères : des assemblages fonctionnels très variés

Cette leçon a illustré la fusion scientifique qui a eu lieu entre la communauté des polyméristes et celle des chercheurs développant les procédés sol-gel basés sur une chimie minérale douce. Dans un contexte historique, les deux communautés ont d'abord développé séparément sur un mode non collaboratif des matériaux hybrides mariant les polymères organiques et les oxo-polycondensats métalliques résultant de réactions de condensation de précurseurs minéraux, principalement des alcoxydes des organo-alcoxydes métalliques. La communauté des polymères, à la recherche de nouvelles charges minérales pour améliorer les propriétés mécaniques des composites, utilisa très vite la chimie douce qui permettait de disperser *in situ* de la silice nanométrique et de mieux contrôler les interfaces organo-minérales (interface entre la charge renforçante et le polymère), *via* des réseaux de liaisons hydrogène ou *via* des

liens covalents en utilisant des macromonomères fonctionnalisés par des groupements alcoxysilane. Astucieusement, les polyméristes développèrent des réseaux hybrides interpénétrés, donnant lieu à des pièces massives ou des films sans retrait, en faisant polymériser le solvant dans lequel à lieu la réaction de polycondensation minérale. La communauté sol-gel de son côté, développa l'utilisation de nanocharges (clusters oxo-métalliques, nanoparticules) fonctionnalisées par des monomères afin de synthétiser des nanocomposites hybrides en partant d'un cœur minéral (une charge) parfaitement défini. Elle a su également mettre en œuvre les processus de séparation de phase bien connus chez les polyméristes, afin de synthétiser des matériaux minéraux à porosité bimodale pour élaborer des supports chromatographiques performants. Mais ce n'est qu'au milieu des années 90, que les deux communautés ont commencé à collaborer plus intensément. Ces collaborations ont donné de nombreuses et fructueuses découvertes et ont permis l'élaboration de matériaux fonctionnels, complexes, ayant des propriétés optiques, mécaniques, électriques très intéressantes.

Les cristaux photoniques obtenus par minéralisation d'empilements ordonnés de sphères de latex, à l'inverse des opales électro-actives obtenues par imprégnation d'empilement ordonnées de sphères de silice par des polymères conducteurs, sont des exemples qui mettent en valeur la richesse des collaborations entre ces deux communautés. Dans la seconde partie de la leçon, nous avons discuté de développements plus récents. Ceux-ci concernent :

- l'utilisation de polymères organiques à blocs amphiphiles pour générer des matériaux composites denses ou poreux à structures régulières mais complexes ;
- le couplage entre des nanoparticules d'or et des polymères afin de construire de manière parfaitement contrôlée des analogues hybrides de copolymères à blocs constitués de nanotiges métalliques reliées par des polymères. Dans ces systèmes la réponse optique de l'or peut être modulée en fonction de la distance inter-tige et donc de la structure de l'assemblage. Cette dernière peut être ajustée en modulant l'affinité entre le polymère et le solvant pour former des structures en longues chaînes, anneaux, fagots, sphères... ;
- l'élaboration de membranes perméables avec effet barrière ;
- la synthèse de matériaux mésoporeux hybrides dont la porosité est obstruée par une « porte réversible » constituée de polymères photo- et thermo-sensibles permettant la délivrance contrôlée optiquement d'un principe actif ;
- l'élaboration par extrusion électro-assistée de membranes hybrides très performantes pour les piles à combustibles présentant de nouvelles architectures, analogues à celle d'un béton armé.

La dernière partie de cette leçon nous a permis de présenter rapidement des recherches qui démontrent une nouvelle fois que la chimie douce et la chimie des polymères peuvent être mariées efficacement. En particulier, l'élaboration de matériaux hybrides à structures hiérarchiques et l'étude des processus de minéralisation en présence de biopolymères sont des sujets d'actualité, très riches, qui seront développés plus précisément au cours d'enseignements futurs.

Organogélation-minéralisation : à la rencontre de gabarits supramoléculaires extraordinaires

Ce cours décrit les stratégies de synthèse de matériaux inorganiques et hybrides basées sur l'utilisation de gabarits anisotropes, à base d'organogélateurs moléculaires. Les organogélateurs sont des petites molécules qui, au contact de certains solvants

(la nature du solvant dépendant de la structure de la molécule gélifiante), forment des gels physiques à de très faibles concentrations. L'organogélation résulte de la formation de réseaux d'assemblages supramoléculaires dont les structures anisotropes peuvent prendre des morphologies très variées : plaquettes, rubans, fibres, hélices, cylindres, fagots de fibres. Les forces mises en œuvre au cours de la construction de ces gels sont individuellement faibles. Elles résultent de liaisons hydrogène, donneur-accepteur ou de coordination, d'interactions Pi, électrostatiques, de type van der Waals ou d'interactions solvophobes (hydrophobes). Le but de cette leçon était de familiariser les auditeurs avec ce domaine assez mal connu (même des chimistes) et de montrer à la fois l'esthétique des structures obtenues et l'intérêt fondamental et appliqué des matériaux résultants.

Les gels physiques résultants de ces interactions supramoléculaires coopératives sont thermoréversibles, déformables, et sont utilisés pour la pharmacologie, la cosmétique, la vectorisation, l'ingénierie tissulaire, l'alimentation, l'hygiène, la stabilisation des essences et des lubrifiants, la récupération du pétrole en cas de fuite, la restauration des œuvres d'art, la peinture...

D'autre part, ces gels sont imprégnables par des précurseurs de polymérisation minérale dans les conditions de la chimie douce. On peut donc, par minéralisation, transcrire (répliquer) les structures complexes anisotropes de ces gels pour former des matériaux de composition chimique très variée (oxydes métalliques, verres, chalcogénures, métaux, hybrides organo-minéraux...). Après avoir décrit les grandes familles d'organogélateurs (dérivés d'acides aminés, d'amides de la cyclohexane diamine, de l'acide cholique, de l'urée, des stéroïdes, etc.) et les solvants permettant d'accéder à ces édifices anisotropes, nous avons illustré la leçon avec des organogélateurs plus exotiques, à base de fullerènes, de porphyrines et phtalocyanines modifiées, de clusters de structure tambour tel que $[\text{Bu-Sn}(\text{O})\text{O}_2\text{CR}]_6$ ou des polymolybdates $[\text{Mo}_5\text{O}_{15}(\text{RPO}_3)_2]_2$ de type Strandberg). Nous avons également décrit le mécanisme de formation de structures fibreuses sur la base d'expériences réalisées par microscopie de force atomique, et mis en évidence qu'une seule molécule d'organogélateur perturbe plusieurs centaines de molécules de solvant afin de former le réseau lâche du gel physique. Nous avons ensuite discuté des stratégies et mécanismes de minéralisation inorganique ou hybride utilisés dans la littérature pour élaborer des répliques de silice, d'organosilices, d'oxyde métalliques très divers (TiO_2 , Ta_2O_5 , ZrO_2 ...). Ces stratégies peuvent être déclinées suivant trois voies principales :

- la post-imprégnation dans laquelle l'organogel est préformé puis imprégné par un précurseur de la phase minérale, un hybride, ou même un polymère ;
- le co-assemblage *in situ*, au cours duquel les précurseurs de l'organogel et les précurseurs de la phase minérale ou hybride sont combinés dès la première étape ;
- l'auto-assemblage d'organogélifiants qui sont déjà des précurseurs hybrides pouvant minéraliser par polycondensation. Dans ce cas le réseau du gel est formé simultanément *via* des liaisons non-covalentes et des liaisons covalentes.

Ces trois voies peuvent être suivies de lavages et de traitements thermiques pour conduire à la formation de fibres uniques, de fibres creuses, de fagots de fibres. En particulier, nous avons montré qu'en contrôlant la cinétique de polycondensation de silices sol-gel, les interactions silicate-organogel et les interactions silicate-solvant, on peut orienter la nucléation de la phase minérale vers la surface des fibres ou la localiser au sein de la solution. Ces stratégies permettent d'obtenir soit des fibres minces isolées ou des tubules, soit des rubans mésoporeux, des tubes épais ou des

fagots de fibres. Les composés obtenus présentent des propriétés intéressantes pour les sciences associées aux domaines de l'environnement (catalyseurs énantio-sélectifs et capteurs sélectifs, systèmes photochromes rhéo-commutants) et de l'énergie (nanomatériaux fibreux pour les batteries ou les membranes).

Vers des matériaux autoréparables

La longévité des matériaux est un sujet d'actualité d'une extrême importance. La tenue des matériaux d'usage présents dans notre vie quotidienne, leur performance, fatigue, durée de vie en fonctionnement, ont des aspects affectifs, économiques, écologiques et vitaux et les chercheurs s'attachent à découvrir, élaborer des matériaux réparables, rattachables, cicatrisables et même autoréparables tels que ceux existant dans la nature. Sur le plan industriel et technologique, la durabilité (à long terme) des matériaux est une priorité, et de nombreux domaines d'application peuvent tirer bénéfice des recherches concernant les matériaux autoréparables (construction, transports, ameublement, médecine, articles de sports etc.). Cette leçon résume l'état de l'art du domaine nommé par nos collègues anglo-saxons « *self-healing materials* » et analyse les différents concepts permettant d'élaborer sur mesure des matériaux autoréparables et des matériaux à réparation stimulée.

L'endommagement d'un matériau est un processus multi-échelles qui débute à l'échelle moléculaire par la rupture de liaisons chimiques suivie par des phénomènes de glissement et de fendillement qui ont lieu aux échelles mésoscopiques et microscopiques, pour finir par la rupture franche du matériau à l'échelle macroscopique. Le secret permettant l'auto-guérison des matériaux est que leur conception doit impliquer des propriétés adaptatives mettant en jeu l'utilisation d'une chimie réversible, d'une dynamique, de façon à programmer une réponse à l'endommagement, réponse provenant du niveau le plus fondamental, le niveau moléculaire, la liaison chimique. Dans ce contexte, les matériaux autoréparables sont construits en mettant en jeu des liaisons covalentes ou iono-covalentes réversibles, des liaisons de coordination et toutes les interactions supramoléculaires (liaisons hydrogène, van der Waals π - π , interactions électrostatiques). Sachant que l'autoréparation peut être passive, autonome ou balistique, nous avons décrit et discuté différents exemples de matériaux. Les systèmes auto-cicatrisants aujourd'hui les plus répandus sont ceux contenant des microcapsules qui se fracturent sous l'effet d'une contrainte mécanique, thermique, chimique, ou photochimique, afin de libérer un principe actif (catalyseurs, molécule active) qui génère un processus chimique de cicatrisation. Ces stratégies permettent d'élaborer des revêtements autonomes de polymères sur acier, des résines époxy cicatrisantes *via* l'utilisation de la réversibilité des réactions de type Diels-Alder par exemple, des revêtements hybrides sol-gel anticorrosion sur métal, des bétons ultra-hautes performances auxquels les grains de ciment très peu hydratés confèrent un caractère auto-cicatrisant. L'autoréparation balistique des matériaux est associée à l'existence de réseaux ioniques (ionomères, multi-couches de polyélectrolytes) qui présentent une forte dynamique des liaisons assurant la cohésion du matériau. Cette dynamique peut être exaltée par l'impact d'un objet générant une friction puis un transfert d'énergie suivi d'un échauffement. Ces processus mécano-thermo-chimiques permettent de concevoir des matériaux résorbant l'impact d'un projectile dans des temps très courts (de quelques secondes à quelques dizaines de minutes). Nous avons également présenté des membranes hybrides auto-adaptatives constituées de nanoparticules d'or et de polyélectrolytes

qui, soumises à la pression d'un objet, récupèrent complètement leurs formes et propriétés mécaniques en seulement quelques heures. Pour finir cette leçon, nous avons centré notre propos sur l'autoréparation bio-inspirée à la fois en décrivant les mécanismes de réparation de certains matériaux du monde vivant (fibronectine, byssus des moules, cuticule protecteur à l'abrasion des filaments souples du byssus) et les matériaux synthétiques construits en utilisant les principes généraux d'assemblage des matériaux naturels. En prenant exemple sur le modèle de la connectine, protéine des muscles striés du squelette, on peut élaborer des matériaux couplant des propriétés mécaniques telles que l'élasticité, la robustesse, la dureté, et pouvant récupérer après contrainte leurs propriétés mécaniques initiales en quelques heures. C'est le subtil couplage entre les liaisons covalentes de la structure primaire et des jonctions inter-modules (cette partie se déforme, s'étire mais ne casse pas) et les liaisons supramoléculaires (cette jonction se brise et se reforme réversiblement) assurant la formation d'une structure secondaire qui permet de générer un matériau solide se déformant plastiquement et absorbant de l'énergie. De même, c'est la combinaison, d'une part, de domaines de précollagènes souples et déformables, d'autre part, de domaines latéraux durs connectés par des zones sacrificielles dans lesquelles la complexation de cations métalliques par des fonctions histidines assure la cohérence des filaments, qui permet au matériau constituant les fibres du byssus d'être à la fois très extensible, très dur et un bon absorbant des chocs. Il nous faut remarquer que la coordination-décoordination des métaux par des complexants biologiques est souvent au centre de nombreux phénomènes de bioréparation. C'est sur ces concepts simples que, très récemment dans la littérature, sont apparus des polymères hybrides à propriétés mécaniques modulables. Le séminaire du professeur Leibler illustre cette dernière thématique en présentant de nouveaux matériaux hybrides à base de résines époxy et de sels de zinc, façonnables à volonté, réparables et recyclables sous l'action de la chaleur.

Références

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

- Keper D.L., *The Early Transition Metals*, London, Acad. Press, 1972.
- Pope M.T., *Heteropoly and Isopoly Oxometallates*, Berlin, Springer, 1983.
- Baes C.F., Mesmer R.E., *The Hydrolysis of Cations*, New York, J. Wiley and Sons, 1976.
- Livage J., Henry M., Sanchez C., *Prog. Solid State Chem.*, 8, 1988, 259.
- Sanchez C., Ribot F., *New J. Chem.*, 18, 1994, 1007.
- Jolivet J.P., *De la solution à l'oxyde*, Paris, InterÉditions/CNRS, 1994.
- Jolivet J.P., *Metal Oxide Chemistry and Synthesis. From Solution to Solid State*, Chichester (Royaume-Uni), J. Wiley, 2000.
- Mutin P.H., Vioux A., *Chem. Mater.*, 21, 2009, 582.
- Vioux A. *et al.*, *Chem. Mater.*, 9, 1997, 1098.
- Debecker D., Mutin P.H., *Chem. Soc. Rev.*, 41(9), 2012, 3624.
- Niederberger M. *et al.*, *Chem. Eur. J.*, 12, 2006, 7282.
- Fergussen Éd. D., Wiley-VCH, 2011.
- Schröder M. (éd.), *Functional Metal Organic Frameworks: gas storage, separation, catalysis Topics in Current Chemistry*, vol. 293, Springer, 2010.
- Robson R. *et al.*, *Angew. Chem.*, 17, 1997, 1460.

- Kitagawa S. *et al.*, *Angew. Chem.*, 43, 2004, 2334.
- Férey G. *et al.*, *Chem. Mater.*, 13, 2001, 3084 ; *Science*, 309, 2005, 2040-2042 ; *Chem. Soc. Rev.*, 40, 2011, 550.
- Janiak C. *et al.*, *New J. Chem.*, 2010, 34, 2366.
- Mark J.E., *Polymer Bulletin*, 12, 1984, 407-411.
- Wilkes G.L. *et al.*, *Macromolecules*, 20, 1987, 1322.
- Chujo Y., Saegusa T., *Advances in Polymer Science*, 100, 1992, 11.
- Kameneva O. *et al.*, *J. Mater. Chem.*, 2005.
- Nakanishi K. *et al.*, *J. Porous Materials*, 6, 1997 ; *Chem. Soc. Rev.*, 40, 2011, 754.
- Ozin G. *et al.*, *Adv. Mater.*, 16, 2004, 1471.
- Boissiere C. *et al.*, *Adv. Mater.*, 2011.
- Soler-Illia G.J.A.A. *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, 40, 2011, 1107.
- Weiss R.G., Terech P. (éd.), *Molecular Gels Materials with Self-Assembled Fibrillar Networks*, Springer, 2006.
- LLusar M., Sanchez C., *Chemistry of Materials*, 20, 2008, 782.
- Dastibar P., *Chem. Soc. Rev.*, 37, 2008, 2699.
- Van Bommel J.C., Friggeri A., Shinkai S., *Angew. Chem. Int.*, 42, 2003, 980-999.
- Ghosh S.K. (éd.), *Self-Healing Materials: Fundamentals, Design Strategies, and Applications*, Wiley-VCH, 2009.
- Caruso M.M., Davis D.A., Shen Q., Odom S.A., Sottos N.R., White S.R., Moore J.S., *Chemical Reviews*, vol. 109, 2009, n° 115761.
- Wool R.P., *Soft Matter*, 4, 2008, 400.
- Wotjtek R.J., Meador M.A., Rowan S.J., *Nature Materials*, 10, 2011, 14.
- Murphy E.B., Wudl F., *Progress in Polymer Science*, 35, 2010, 223.
- Toohy K.S., Sottos N.R., Lewis J.A., Moore J.S., White S.R., *Nat. Mater.*, 6, 2007, 581.
- Cho S.H., White S.R., Braun P.V., *Adv. Mater.*, 21, 2009, 645-649.
- Zheludhevich M.L. *et al.*, *J. Mater. Chem.*, 16, 2006.
- Harrington M.J., Fratzl P. *et al.*, *Science*, 328, 2010, 216.
- Holten-Andersen N., *PNAS*, 108(7), 2011, 2651.
- Zeng H. *et al.*, *PNAS*, 107(29), 2010, 12850.
- Leibler L. *et al.*, *Science*, 6058, 2011, 965-968.

Séminaires

Le monde des matériaux polymères : à la découverte des macromolécules synthétiques

Séminaire du 2 novembre 2011. *Intervenant* : Bernadette Charleux, Professeur à l'université Lyon 1 et membre IUF, Laboratoire de chimie, catalyse, polymères et procédés, CPE Lyon.

Les polymères organiques sont très présents dans notre vie quotidienne, des objets les plus simples et les plus courants jusqu'aux plus sophistiqués. Le séminaire n'avait pas pour objectif de décrire les propriétés très variées de ces matériaux mais de donner une vue générale des méthodes de synthèse qui permettent de les obtenir. Les deux grandes voies d'accès sont les polycondensations/polyadditions et les polymérisations en chaîne. Parmi ces dernières, la polymérisation radicalaire est

particulièrement utilisée, aussi bien à l'échelle industrielle qu'au sein des laboratoires académiques où elle fait l'objet, depuis 1993, d'un travail intense portant sur ses aspects contrôlés, parfois (mais abusivement) considérés comme « vivants ». Ces nouvelles méthodes de polymérisation permettent d'accorder la simplicité des conditions opératoires avec la qualité des structures macromoléculaires accessibles. Il est par exemple possible d'obtenir des copolymères à blocs avec une très grande variété de monomères et de viser ainsi des architectures à blocs incompatibles induisant des séparations de phase, en milieu solide ou en présence d'un solvant sélectif. C'est sur ce dernier point qu'a porté la seconde partie du séminaire, avec la présentation d'une méthode récente d'obtention de nano-objets (sphères, fibres ou vésicules) composés de copolymères amphiphiles auto-assemblés, méthode qui combine les avancées de la polymérisation radicalaire contrôlée avec le procédé de polymérisation en milieu aqueux dispersé.

Électrons et protons : une synergie dans la chimie des cations et dans l'élaboration et la réactivité de nanostructures en suspension

Séminaire du 9 novembre 2011. *Intervenant* : Jean Pierre Jolivet, Professeur émérite à l'université de Paris VI, Laboratoire de Chimie de la matière condensée.

Ce séminaire illustre le couplage qui existe entre les échanges acido-basiques et redox pouvant intervenir dans la formation de nanoparticules d'oxydes en solution, ainsi que dans des transformations structurales et/ou morphologiques initiées par des réactions à l'interface oxyde-solution. Ces phénomènes s'avèrent de première importance non seulement dans la chimie des matériaux mais aussi dans l'environnement, à travers les processus biogéochimiques intervenant par exemple dans la minéralogie des milieux aqueux, dans le cyclage de divers éléments ainsi que dans le traitement de l'eau. Dans ces différents domaines, le fer et le manganèse font partie des éléments majeurs impliqués. On est brièvement revenu sur le mécanisme des réactions d'échange d'électrons entre complexes solubles et l'influence de l'acidité sur la cinétique et la thermodynamique de l'échange d'électrons (diagramme potentiel-pH). On a illustré la combinaison des deux réactions par divers exemples concernant la synthèse de nanoparticules d'oxydes de manganèse, avec le contrôle de la structure cristalline et de la morphologie des particules. On s'est ensuite intéressé aux réactions acido-basiques à la surface de nanoparticules d'oxydes de fer qui induisent des transferts électroniques et/ou ioniques à travers l'interface solide-solution. Trois cas très différents ont été examinés : le rôle des ions ferreux dans la cristallisation de la ferrihydrite en spinelle, la transformation structurale et partiellement réversible de la magnétite en maghémite dans diverses circonstances et enfin la transformation morphologique de l'hématite par adsorption d'ion ferreux. La différence de comportement de la magnétite et de l'hématite est essentiellement due à la nature électronique du solide : conducteur ou semi-conducteur.

Ingénierie magnétique, des molécules aux nano-objets

Séminaire du 23 novembre 2011. *Intervenant* : Talal Mallah, Professeur à l'université Paris-Sud 11, Institut de Chimie moléculaire et des matériaux d'Orsay.

Un des grands défis actuels dans le monde de l'électronique est d'élaborer de nouveaux systèmes bistables pour un stockage de l'information plus dense. Une

alternative est de concevoir des objets capables de se comporter comme un système à deux niveaux pouvant jouer le rôle d'un bit quantique. Le magnétisme moléculaire peut apporter des solutions astucieuses à ce domaine.

La chimie de coordination est un domaine riche et flexible ; elle associe la grande variété de la chimie organique et les propriétés physiques apportées par les métaux de transition, comme le magnétisme, l'optique et les phénomènes de transfert de charge. Il est ainsi possible de créer une synergie entre plusieurs propriétés physiques au sein d'un seul objet faisant émerger une fonction bien précise qui peut être éventuellement utile.

Dans notre exposé, nous nous intéressons à la conception de molécules et de nano-objets magnétiques capables de stocker l'information ou bien de manière classique ou bien de manière quantique. Les stratégies de synthèse permettant de contrôler la taille d'une molécule et donc de moduler ses propriétés magnétiques, par exemple, sont discutées. De plus, nous montrons comment il est possible d'associer plusieurs propriétés (magnétisme/optique ou magnétisme/transfert de charge) au sein d'un objet de taille nanométrique pour faire émerger une nouvelle fonction. De tels objets peuvent servir pour concevoir des dispositifs inédits pour le stockage et le traitement de l'information.

Les nanoparticules hybrides mettent les formes

Séminaire du 30 novembre 2011. *Intervenant* : Étienne Duguet, Professeur à l'université de Bordeaux, Institut de Chimie de la matière condensée de Bordeaux.

Les nanoparticules peuvent être définies comme des morceaux de matière solide dispersés dans un liquide ou un gaz et dont au moins l'une des dimensions caractéristiques est inférieure à 100 nm. Leur forme est très souvent sphérique, notamment lorsqu'elles sont constituées de matière amorphe telle que la silice ou le polystyrène, en raison de la minimisation de l'énergie de surface/interface. Ces objets sphériques ont largement servi de systèmes-modèles aux physico-chimistes pour étudier le comportement des atomes : empilements compacts, cristallisation, transition de phases, etc. Aujourd'hui, ils sont quelque peu dépassés, car la variété des empilements auxquels ils peuvent prétendre est très limitée.

Pour aller plus loin, il faut imaginer des objets de forme plus complexe, de la même façon que les molécules décuplent les possibilités de combinaison par rapport aux simples atomes. De ce concept sont nées les « molécules colloïdales » qui peuvent être définies comme des agrégats robustes de particules sphériques de dimensions et de formes contrôlées. Ainsi, un tétrapode constitué d'une sphère centrale entourée de quatre autres sphères de nature chimique différente et pointant vers les quatre sommets d'un tétraèdre pourrait avantageusement imiter une molécule de méthane.

L'objet de ce séminaire est de décrire la stratégie développée par l'orateur et ses collaborateurs pour fabriquer ce type d'objets avec un cœur de silice et des nodules périphériques de polystyrène, selon une technique de polymérisation en émulsion ensemencée. L'idée consiste à fabriquer dans un premier temps des germes de silice sphériques et parfaitement calibrés et de modifier leur surface pour les rendre partiellement hydrophobes. Ces germes sont ensuite introduits dans un réacteur de polymérisation en émulsion et les particules de latex nucléent et grossissent à la surface des germes. Le contrôle de leur nombre et de leur taille s'opère par celui de la taille des germes de silice, de leur concentration et du taux de conversion du

monomère. Il a été montré que, dans les premiers instants de la réaction, le nombre de nucléi est très grand, puis se réduit et se stabilise grâce à un mécanisme de coalescence. Ensuite, l'exemplaire régularité des objets créés est contrôlée par des forces d'interaction vraisemblablement électrostatiques qui obligent les nodules à se positionner les uns par rapport aux autres à des distances égales. Aussi le parallèle avec la théorie VSEPR (*Valence Shell Electron Pair Repulsion*) qui explique la géométrie des molécules est-il particulièrement pertinent. La technique de la cryo-tomographie électronique a été particulièrement exploitée pour étudier la symétrie des objets, alors que des études statistiques à grande échelle ont permis de montrer que des rendements en morphologie supérieurs à 80 % sont possibles, tout particulièrement pour les objets les plus symétriques que sont les solides de Platon : notamment les tétraèdres (tétrapodes), les octaèdres (hexapodes) et les icosaèdres (dodécapodes). Il s'agit désormais d'étudier l'assemblage de ces objets, en particulier leurs propriétés optiques.

Ce travail a été réalisé par Stéphane Reculusa, Adeline Perro, David Nguyen et Anthony Désert en collaboration avec Serge Ravaine, Elodie Bourgeat-Lami, Murielle Lansalot, Olivier Spalla, Antoine Thill, Olivier Lambert, Jean-Christophe Taveau.

Ingénierie moléculaire d'architectures organiques repliées

Séminaire du 7 décembre 2011. *Intervenant* : Ivan Huc, Directeur de recherches CNRS, Institut européen de Chimie et de biologie, CNRS, Université de Bordeaux.

Les tâches les plus importantes des processus moléculaires du vivant sont effectuées par des molécules en forme de brins hautement modulables – les biopolymères – constituées de séquences d'un petit nombre d'unités élémentaires (4 bases nucléotidiques pour l'ADN, 20 acides aminés pour les protéines). Reconnaissance moléculaire, catalyse, transport, stockage et duplication de l'information, conversion et stockage d'énergie, moteurs, ces fonctions reposent sur la capacité des biopolymères à adopter des structures tridimensionnelles repliées définies par la séquence des monomères qui les composent. Jusqu'à il y a une quinzaine d'années, l'aptitude au repliement était considérée comme l'apanage exclusif des biopolymères. Cependant, un changement majeur de paradigme a résulté d'importantes découvertes en chimie. De nombreux oligomères et polymères non naturels ont été synthétisés et ont eux aussi montré une aptitude au repliement. De fait, les biopolymères ne constituent que quelques familles de molécules pouvant se replier parmi bien d'autres. Ces structures repliées artificielles, nommées « foldamères », sont pour certaines voisines des biopolymères et trouvent des applications en tant que mimes des structures biologiques auxquelles elles ressemblent : on parle par exemple de peptidomimétiques ou de nucléomimétiques. D'autres foldamères sont structurellement éloignés des biopolymères et offrent la perspective de structures et de fonctions au-delà de celles produites par la nature. L'intérêt de l'étude des foldamères réside donc principalement dans leurs différences avec les biopolymères, et non dans leur ressemblance : qu'est-ce que des compositions chimiques différentes peuvent apporter de nouveau ?

Notre équipe a développé une famille originale de foldamères issus d'acides aminés aromatiques. Les séquences d'acides aminés aromatiques possèdent certaines caractéristiques des acides nucléiques (empilement aromatique dans les structures repliées) et certaines caractéristiques des peptides et protéines (squelette polyamide). Ces foldamères adoptent des structures hélicoïdales qui, pour certaines, possèdent

une stabilité de conformation sans précédent et qui constituent des modules de construction robustes pour élaborer des architectures repliées synthétiques de très grande taille.

De fait, l'efficacité de la synthèse chimique organique permet d'espérer à court terme la production routinière d'objets repliés artificiels de 20 kDa et plus. En outre, la rigidité intrinsèque des squelettes amide aromatique permet de prévoir de façon fiable leurs préférences conformationnelles, ce qui ouvre la voie à une ingénierie des motifs repliés comparable à celle qui a été développée pour les acides nucléiques.

Les hélices de foldamères amides aromatiques montrent une forte propension à l'assemblage en structures à deux, trois, voire quatre brins hélicoïdaux. Une grande variété d'objets a été élaborée à partir d'un petit nombre de monomères agencés dans de courtes séquences, ce qui laisse entrevoir l'accès à un espace de structures repliées possiblement aussi riche que celui des protéines ! Les squelettes non naturels des foldamères issus d'amides aromatiques donnent accès à des motifs repliés hors d'atteinte des biopolymères. Par exemple, il est possible d'agencer dans une même séquence une série de monomères de telle sorte que le diamètre de l'hélice formée augmente à partir des extrémités, pour atteindre un maximum en son centre, définissant ainsi une cavité complètement entourée du squelette hélicoïdal au sein de laquelle une reconnaissance moléculaire hautement sélective est accomplie. De nouvelles générations de récepteurs de synthèse basés sur des capsules repliées en hélice ont ainsi vu le jour.

Une extension récente de ce concept a conduit à des moteurs moléculaires constitués d'hélices repliées qui s'enroulent spontanément autour de tiges moléculaires et glissent rapidement le long de celles-ci. D'autres résultats montrent que le repliement des oligoamides aromatiques conduit à l'accélération de certaines réactions chimiques, et de là au développement de catalyseurs, et que des analogues solubles dans l'eau de ces foldamères présentent des propriétés biologiques prometteuses pour la reconnaissance moléculaire des acides nucléiques.

Les foldamères aromatiques émergent donc comme une nouvelle famille d'objets repliés hautement programmables, possédant un ensemble de propriétés distinctes de celles des acides nucléiques et des protéines. L'extraordinaire gamme de structures et de fonctions des biopolymères permet par analogie de prédire un immense potentiel de développement des foldamères amides aromatiques. La conception de ces foldamères constitue une approche rationnelle par laquelle des systèmes chimiques complexes, de grande taille et possédant des fonctions uniques pourront être produits.

Les vitrimères

Séminaire du 14 décembre 2011. *Intervenant* : Ludwik Leibler, Directeur de recherche CNRS, Professeur ESPCI, Matière molle et chimie, ESPCI, Paris.

En observant le souffleur de verre, nous ne réalisons pas à quel point sa matière est unique : le verre passe d'un état liquide à un état solide sous l'action de la chaleur de façon très progressive, ce qui permet de le façonner à volonté sans contrôler très précisément la température ou avoir recours à des moules. Peut-on imaginer d'autres matériaux qui offrent aux ingénieurs et *designers* la même possibilité créative ? Notre équipe a conçu les vitrimères, des matériaux organiques constitués d'un réseau moléculaire capable de se réorganiser sans que le nombre de liens change sous l'action

de la chaleur. Ils passent de l'état liquide au solide, ou inversement, suivant la même loi que celle du verre. Toutefois, selon la composition choisie, le matériau obtenu peut être soit dur soit souple et élastique. Dans les deux cas, il présente les mêmes qualités de légèreté, de résistance et d'insolubilité que les résines thermodures ou les caoutchoucs actuellement utilisés dans les applications les plus exigeantes, mais, par rapport à ces derniers, il offre l'avantage d'être façonnable à volonté, réparable et recyclable sous l'action de la chaleur. Utilisé comme base de composites, il pourrait favorablement concurrencer les métaux. Ainsi, grâce au nouveau concept de vitrification par contrôle de la réorganisation d'un réseau moléculaire, les vitrimères constituent une nouvelle classe de matériaux polymère : ils sont insolubles comme les résines thermodures ou caoutchouc, mais malléables à chaud comme des thermoplastiques. Ils devraient trouver de larges applications dans des secteurs aussi divers que l'électronique, l'automobile, la construction, l'aéronautique ou l'imprimerie, d'autant plus que la chimie des époxyds développée par le laboratoire fait appel à des composants déjà largement utilisés dans ces industries.

RECHERCHE

L'équipe, intitulée « Matériaux hybrides et nanomatériaux », dirigée et animée par Clément Sanchez, est l'une des équipes du laboratoire de Chimie de la matière condensée de Paris (UMR UPMC-Collège de France-CNRS n° 7574, directeur Clément Sanchez).

L'équipe Matériaux hybrides et nanomatériaux est constituée actuellement de 13 chercheurs et enseignants-chercheurs permanents (1 enseignant-chercheur CdF : C. Sanchez, Pr ; 7 enseignants-chercheurs UPMC : C. Chanéac, Pr ; D. Grosso, Pr ; C. Laberty, Pr ; L. Rozes, Pr ; S. Cassaignon, MC ; O. Durupthy, MC ; L. Nicole, MC ; 3 chercheurs CNRS : C. Boissière, CR ; D. Portehault, CR ; F. Ribot, CR ; 18 étudiants en thèse et 12 post-doctorants.

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-procédés, et dont les animateurs sont respectivement C. Chanéac, C. Laberty, L. Rozes, D. Grosso. La description exhaustive de toutes les activités de recherche et résultats de l'équipe n'étant pas le but de ce rapport, nous nous limiterons à décrire quelques faits marquants de la période juin 2011-juin 2012 obtenus dans chacun des ARC, les collègues cités dans l'ARC étant ceux qui ont participé aux travaux illustrés. La liste de toutes les publications est ensuite présentée à la fin de la partie recherche (*vide infra*).

Nanomatériaux inorganiques

(S. Carencio, C. Boissière, C. Chanéac, C. Sassoie, S. Cassaignon, C. Sanchez)

Cet axe consacre sa recherche à l'élaboration de nanomatériaux très diversifiés (*nanoparticules d'oxydes, de borures et de phosphures métalliques et de métaux*) à caractéristiques contrôlées : structure cristalline, morphologie, taille, état de dispersion dans des matrices liquides ou solides pour ajuster leurs propriétés

physiques ou chimiques. Cette année, je souhaite présenter les résultats de thèse de Sophie Carencu, dont le travail a été réalisé en collaboration avec Nicolas Mézailles de l'École polytechnique, et dont les résultats permettent d'obtenir par chimie verte des nanoparticules d'oxyde de ruthénium RuO_2 présentant des propriétés catalytiques remarquables, notamment pour une conversion efficace du CO_2 en méthane.

Les phosphures de métaux nanométriques : nouvelle synthèse et propriétés en électrochimie et catalyse

Une classe peu commune de matériaux, les phosphures de métaux (de formule générique M_xP_y) a fait l'objet d'une étude détaillée. Ceux-ci sont exclusivement d'origine artificielle et sont encore considérés comme « exotiques », du fait du faible nombre d'études qui leur sont consacrées. En effet, si quelques-uns de ces phosphures sont largement utilisés dans le domaine des semi-conducteurs (phosphure de gallium et d'indium), la plupart n'ont pas trouvé d'application à ce jour, souvent faute de voie de synthèse adaptée, en particulier lorsqu'on cherche à obtenir des nanomatériaux.

Depuis une dizaine d'années, les nanoparticules de phosphures de métaux ont ouvert un éventail d'applications : pour le biomédical, avec les marqueurs bioluminescents de phosphure d'indium, pour la dépollution du pétrole et du gaz naturel, avec le phosphure de nickel, ou encore pour les batteries lithium-ion comme matériau d'électrode, avec les phosphures de fer et de vanadium. Les enjeux actuels sont de deux types : trouver de nouvelles méthodes pour fabriquer ces nanoparticules, avec un meilleur contrôle de la taille, de la forme, et de la composition, et élucider les liens à cette échelle entre taille et propriétés.

Une méthode originale a été développée pour la synthèse de nanoparticules de phosphures de métaux (Ni_2P , InP , FeP , Zn_3P_2 , Cu_3P , CuP_2 , Pd_5P_2 , PdP_2). Le phosphore blanc (P_4) a été utilisé comme réactif stœchiométrique, en solution et dans des conditions relativement douces (25-320° C) par comparaison avec les méthodes habituelles (3 500° C). Ce contrôle inédit de la stœchiométrie a ensuite permis l'obtention contrôlée de nanoparticules cœur-coquille $\text{Ni}_2\text{P-Ni}$ via un mécanisme de ségrégation de phase intra-particulaire, induit par la taille nanométrique des nanoparticules de nickel utilisées comme précurseur. De plus, les phases cristallines ont pu être choisies *a priori* dans le cas du cuivre (Cu_3P vs. CuP_2) et du palladium (Pd_5P_2 vs. PdP_2)

Dans un second temps, les nanoparticules de phosphures de métaux ont été évaluées en tant qu'électrodes négatives pour les batteries au lithium (*collaboration LRCS, Amiens*). Une calcination des nanoparticules sous atmosphère réductrice s'est avérée indispensable pour permettre la réaction du lithium avec l'électrode, en provoquant la formation *in situ* d'une fine couche de carbone conductrice. Enfin, les propriétés de Ni_2P en catalyse ont été explorées (*collaboration ITQ, Valencia*). L'hydrogénation chemosélective de plusieurs alcynes a été réalisée en solution à une température basse (85° C) et compatible avec la présence de divers groupes fonctionnels sur l'alcyne. Ces travaux ouvrent une nouvelle voie pour des processus sélectifs catalysés par des nanoparticules composites métal-phosphure de métal, avec une extension naturelle vers l'étude de systèmes bi- ou multi-métallique phosphurés.

Oxyde de ruthénium nanométrique RuO₂

Des suspensions extrêmement stables (plusieurs mois) de nanoparticules d'oxyde de ruthénium parfaitement calibrées (2 nm) ont été préparées par voie sol-gel, combinant les processus d'oxydo-réduction et d'hydrolyse-condensation. Cette synthèse rapide, facile à mettre en œuvre et dont le rendement est élevé, représente une alternative verte à la préparation de rutile puisqu'elle n'utilise ni solvants organiques polluants ou toxiques, ni additifs ou stabilisants, ni traitements thermiques. Deux exemples d'applications sont développés : le dépôt sur film, l'évaluation des propriétés électrochimiques et surtout le dépôt de ces nano-RuO₂ sur des supports d'oxyde de titane pour la catalyse. Ces nouveaux matériaux nano-RuO₂@TiO₂ présentent une excellente activité catalytique pour la méthanation du CO₂, bien supérieure à la référence industrielle et au moins égale à celle des catalyseurs à base d'oxyde d'iridium beaucoup plus coûteux.

Nanomatériaux et énergie

(C. Laberty, G. Muller, O. Fontaine, D. Grosso, C. Boissière, C. Sanchez)

Cet axe de recherche s'organise autour de trois thèmes principaux, les matériaux hybrides pour le transport d'espèces chargées, les matériaux inorganiques pour la conversion et le stockage de l'énergie, et l'élaboration de composites hybrides contenant des organismes du vivant pour la conversion de l'énergie.

En particulier, nous concevons des dispositifs électrochimiques complets comme les μ -piles à combustible, les cellules photo-électrochimiques (Baldinozzi G. *et al.*, 2012 ; Muller G. *et al.*, 2012) Ces dispositifs contiennent des couches minces mésostructurées élaborées par la méthode sol-gel contenant des tensioactifs, associée à la méthode de trempage-retrait pour la mise en forme appelée aussi « *dip-coating* ». Pour ce faire, nous devons au préalable caractériser ces films minces poreux afin d'intégrer le matériau avec les caractéristiques physico-chimiques requises en termes de stabilité chimique, structurale et microstructurale. Dans ce cadre, nous avons travaillé sur des films minces mésostructurés composites de cérine dopée au gadolinium (*Gd-CeO₂*) et d'oxyde de nickel, NiO. Ces films ont été préparés à partir des méthodes sol-gel en présence de tensioactifs et avec le procédé de dépôt par trempage-retrait. Pour déterminer le traitement thermique qui conduit à la synthèse de films poreux et cristallins, nous avons utilisé une technique de caractérisation *in situ* développée au laboratoire : l'ellipsométrie thermique, aussi appelée thermo-ellipsométrie.

Cette technique permet de suivre les phénomènes physico-chimiques qui se produisent lors du chauffage du film hybride obtenu après le dépôt d'un sol lui-même hybride contenant les précurseurs inorganiques et le tensioactif. La décomposition thermique du film se fait en plusieurs étapes : i) la décomposition de la partie polyoxyéthylène du bloc-copolymère, ii) la cristallisation de l'oxyde de cérium suivie de iii) la cristallisation de l'oxyde de nickel, et enfin iv) la décomposition de la partie polystyrène du bloc-copolymère. L'attribution mécanistique de ces différentes étapes a pu se faire en couplant ces résultats à ceux obtenus par d'autres techniques de caractérisation *ex situ* comme la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie UV et la diffraction des rayons X. Nous avons pu montrer que les films calcinés à 500 °C pendant 1'heure étaient cristallins et

présentaient une porosité de surface ouverte. Les images obtenues par microscopie électronique à balayage montrent un réseau poreux formé de pores de taille variable. En particulier, nous observons des macropores ($d \geq 50$ nm), des mésopores (~ 20 nm) et des micropores (~ 1 nm). Des images effectuées sur la tranche du film mettent en évidence le caractère anisotrope de ces pores, qui est lié à un écrasement de la structure selon l'axe perpendiculaire au film (*i.e.* l'axe z). Ce phénomène est relié à la cristallisation du film. Ces travaux ont été complétés par des mesures de porosité par ellipsométrie. Les isothermes d'adsorption-désorption obtenues avec l'éthanol comme solvant montrent que les pores sont connectés entre eux et sont anisotropes. Les études par diffraction des rayons X mettent en évidence une structure fluorine pour $Gd-CeO_2$ et une structure cubique pour l'oxyde NiO dans le cas de films traités à 500 °C. Une analyse des diagrammes de diffraction des rayons X, couplée à une modélisation des particules dans ces films minces nanostructurés, nous a permis de déterminer le mécanisme de croissance des particules dans ces films ainsi que la stabilité de la microstructure en température. Pour la première fois, il a été montré que l'évolution de la taille des cristallites dans ces films nanostructurés dépend du rayon de courbure des premiers nuclei et est indépendante de l'environnement chimique des nanoparticules. Nous avons évalué la tension de surface de ces nanoparticules et montré que cette dernière était comparable à celle mesurée par d'autres techniques comme la calorimétrie pour des nanoparticules agglomérées. Ce travail montre que la technique de diffraction des rayons X est une technique de caractérisation qui peut être utilisée non seulement pour déterminer la structure des oxydes, mais aussi pour déterminer les propriétés mécaniques des films. En effet, les contraintes et les micro-contraintes peuvent être mesurées par diffraction des rayons X et ces dernières rendent compte des propriétés mécaniques du film. Ces informations peuvent ensuite être utilisées pour comprendre la stabilité microstructurale de ces films en température. Nous avons montré que les films ainsi préparés étaient stables dans un domaine de température compris entre 500 °C et 700 °C. Aujourd'hui, ces couches sont intégrées dans un dispositif électrochimique (μ -SOFC [*Solid oxide fuel cell*]) complet pour évaluer leurs performances dans leur environnement de fonctionnement.

Parallèlement à ces travaux, nous avons débuté une étude qui porte sur la synthèse de photo-électrodes nanostructurées pour la décomposition photo-électrochimique de l'eau avec pour objectif de concevoir un dispositif électrochimique capable de produire du dihydrogène avec seulement de l'eau et des photons. Ces travaux se font en collaboration avec l'équipe du professeur Marc Fontecave (Chimie des processus biologiques). Ici, l'objectif est de synthétiser des films nanostructurés, avec une épaisseur d'environ 500 nm, cristallins, qui contiennent des pores accessibles. Ce réseau de pores devraient permettre une bonne diffusion de l'électrolyte au sein de l'électrode, ce qui est favorable à la réaction électrochimique mais aussi à la bonne dispersion de l'électro-catalyseur. Ce dernier est nécessaire pour améliorer le photocourant et les surtensions. Les systèmes ainsi conçus devraient pouvoir fonctionner avec des surtensions beaucoup plus faibles, ce qui limiterait les apports énergétiques.

La méthode de synthèse présentée ci-dessus a également été étendue à la structuration de surfaces conductrices comme l'or, le platine ou le carbone pour obtenir des réseaux de nano électrodes (Fontaine O. *et al.*, 2012), qui sont intéressants pour concevoir des capteurs comme, par exemple, des capteurs d'ADN. Pour concevoir le dispositif le plus sensible et le plus stable au cours du temps, nous avons caractérisé ces réseaux de nano-électrodes par cyclo-voltamétrie. Plusieurs

paramètres ont été étudiés comme la taille de la nano-électrode et la distance entre chaque nano-électrode. Nous avons constaté que ces réseaux de nano-électrodes avaient dans certain cas la réponse d'une macro-électrode, c'est-à-dire que les couches de diffusion au-dessus des nano-électrodes se superposent, ce qui conduit à un comportement de type macro-électrode.

Ces phénomènes sont très dépendants de l'échelle de temps d'observation, qui peut être modulée en modifiant les vitesses de balayage utilisées. Pour obtenir des réponses types réseau de nano-électrodes où les couches de diffusion correspondant à chaque nano-électrodes sont indépendantes, des vitesses de balayage élevées (≥ 2000 V/s) doivent être mises en œuvre pour, par exemple, des électrodes avec un diamètre ($2 \times r$, r étant le rayon de l'électrode) de l'ordre de 70 nm et des distances inter-électrode de l'ordre de 110 nm. Des réseaux de nano-électrodes ont également été réalisés avec des électrodes qui présentent un diamètre de 20 nm pour des distances inter-électrode, d , variables. La réponse caractéristique d'ultranano-électrodes (présence d'un courant stationnaire), a été obtenue pour des distances inter-électrode $d \geq 10 r$ et une vitesse de balayage de 3 V/s. Ces réseaux de nano électrodes sont aujourd'hui développés pour la réalisation de capteurs d'ADN.

Matériaux hybrides à composantes polymères

(L. Rozes, F. Perineau, C. Sanchez)

Depuis plusieurs années, une partie de nos études porte sur la construction sur mesure de matériaux hybrides à composante polymère à partir de nano-objets calibrés (nanoparticules ou oxo-clusters métalliques). Le choix des oxo-clusters de titane se justifie par la possibilité de mettre à profit la labilité des ligands organiques qui entourent les cœurs oxo-métalliques, pour effectuer des échanges sélectifs de ces ligands afin d'élaborer des nano-briques fonctionnelles.

Ainsi, cette approche a été développée pour (i) élaborer des polymères nanocomposites pour lesquels la matrice polymère est réticulée de façon covalente par ces nanocharges. On notera en particulier un renfort mécanique important observé au-delà de la température de transition vitreuse pour de faible taux de charges ; (ii) élaborer des étoiles hybrides parfaitement définies constituées d'un cœur oxo-métallique à partir duquel a été amorcé un processus de polymérisation radicalaire (ATRP), permettant la croissance contrôlée de chaînes macromoléculaires à la surface du cœur inorganique ; (iii) former des matériaux hybrides nanostructurés par l'assemblage iono-covalent de dendrimères et d'oxo-clusters de titane ; (iv) ou encore former des réseaux organisés cristallisés microporeux (MOFs) photoactifs. Les clusters de titane sont dans ce cas des candidats de choix comme précurseurs pré-condensés pour contrôler la synthèse de polymères de coordination de haut degré d'oxydation.

Récemment, en collaboration avec nos collègues polyméristes de l'UPMC (S. Pensec et L. Bouteiller), nous avons démontré qu'à partir de clusters de titane, il est possible de synthétiser de nouveaux dynamères hybrides. En effet, des gels peuvent être obtenus par l'association supramoléculaire de clusters modifiés par des groupements accepteurs de liaisons hydrogène à un polymère téléchelique (de type polydiméthylsiloxane) qui porte des groupements donneurs de liaisons H. L'ajustement de la post-fonctionnalisation des clusters permet d'une part la réticulation efficace de la composante polymère qui se matérialise par un renforcement

mécanique du polymère. D'autre part, la présence d'une interface organique-inorganique basée sur des interactions supramoléculaires permet d'envisager la construction de nouveaux édifices hybrides dynamiques pour des applications spécifiques, en particulier pour l'élaboration de matériaux (auto)-réparant.

Interface chimie-procédé

(C. Boissière, F. Colbeau-Justin, T. Fontecave, C. Sanchez)

Les activités de cet axe de recherche 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.

Principalement utilisée depuis la deuxième guerre mondiale pour sécher les aliments liquides tels que le lait et le café, le séchage aérosol (« *spray-drying* » en anglais) est un procédé qui consiste à atomiser un liquide en petites gouttes de tailles micrométriques ou nanométriques afin de faciliter leur séchage dans un flux d'air chaud. La très grande efficacité de séchage, la faible consommation d'énergie engendrée, ainsi que le travail en continu font de ce procédé une méthode de choix pour la production industrielle de poudres en général. Au sein de notre laboratoire, nous avons repris ce procédé de séchage que nous avons couplé avec la synthèse de matériaux par chimie douce afin de permettre la production de poudres inorganiques et hybrides multifonctionnelles et hiérarchiques à bas coût. La grande force de cette approche tient dans le fait que l'évaporation d'une goutte contenant tous les composants d'un matériau désiré permet de réaliser très simplement des structures complexes assemblées comme des Legos®. On peut également parvenir à forcer la composition d'un matériau et ainsi ne plus être tributaire du contrôle thermodynamique qui limite le domaine de composition accessible dans les synthèses de poudres traditionnelles. Il est ainsi possible de construire à la demande des structures denses ou poreuses, nanocomposites, inorganiques ou hybrides (organiques/inorganiques), intégrant plusieurs fonctionnalités complémentaires. Deux domaines d'applications ont été principalement explorés au cours des dernières années au LCMCP : la synthèse de catalyseurs hétérogènes et la vectorisation de principes actifs.

En catalyse hétérogène, cette approche originale a permis de fournir une alternative à la production de catalyseurs supportés simples et complexes, tels que les matériaux aluminosilicates mésoporeux (amorphes ou cristallisés sous forme de zéolithes) qui sont des catalyseurs très utilisés pour le raffinage du pétrole.

Ces travaux sont issus d'une collaboration entre l'équipe Matériaux hybrides du LCMCP et l'Institut français du pétrole-énergies nouvelles. Les catalyseurs préparés par ce procédé ont des acidités exacerbées, de l'ordre de celles des zéolithes. Ils présentent également d'exceptionnelles activités catalytiques, leur activité iso-masse en isomérisation du *m*-xylène pouvant être jusqu'à 40 % supérieure à celle du catalyseur industriel de référence à base de zéolithe Y. Cerise sur le gâteau, l'activité de ces catalyseurs est maintenue beaucoup plus longtemps que celle des zéolithes témoins (seulement 18 % de désactivation par formation de résidus carbonés après quatre heures de réaction pendant que la zéolithe perd 65 % de son activité), ce qui nécessite des recyclages beaucoup moins fréquents. En complexifiant la composition de ces matériaux (introduction de centres de molybdène et de nickel (ou cobalt),

nous sommes également parvenu à générer des multi-catalyseurs hétérogènes pour l'hydrotraitement du pétrole et les réactions de métathèse dont les propriétés catalytiques sont dans certains cas très supérieures aux meilleurs catalyseurs existant. Depuis 2008, 8 brevets ont été déposés pour protéger ces découvertes.

Pour la galénique, art de mettre en forme un médicament pour le délivrer en conditions contrôlées, cette approche a permis de mettre au point de nouvelles voies de synthèses de vecteurs thérapeutiques multifonctionnels poreux à base de silice capables non seulement de transporter un médicament, mais contenant également de petites particules super-paramagnétiques capable de servir à la fois d'agent de contraste en imagerie IRM et de centre chauffant pour stimuler le relargage de la drogue et accroître son efficacité locale. Un système alternatif basé sur le dopage des murs de silice par des centres zirconium nous a permis de contrôler le potentiel de surface des mésopores destinés à contenir la drogue et ainsi de favoriser le chargement et le relargage contrôlé de médicaments anti-ostéoporotiques tels que le Zolédronate ou l'Alendronate. Afin de contrôler toute la chaîne de vie de ces vecteurs, nous menons en ce moment une action supplémentaire visant à comprendre les mécanismes de dégradation de ces vecteurs après relargage de la drogue. L'objectif est *in fine* de modifier la composition du vecteur afin de favoriser une dissolution contrôlée générant une toxicité minimale en milieu biologique.

CONFÉRENCES ET SÉMINAIRES INVITÉS

9th International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies (PACRIM9), Cairns, Australie (juillet 2011) : « From Nanostructured to Hierarchically Structured Functional Inorganic and Hybrid Solids ».

International Symposium on Advanced Complex Inorganic Nanomaterials (ACIN 2011), Namur, Belgique (septembre 2011) : « Rational Design of Nanostructured and Hierarchically structured Functional Solids ».

6th European Conference Paul Sabatier on Catalysis, Klingenthal, France (septembre 2011) : « Nanostructured and Hierarchically Structured Functional Inorganic and Hybrid Solids ».

International Conferences on Modern Materials & Technologies (CIMTEC 2012), Montecatini Terme, Italie : « Bottom up Strategies to Nanostructured and Hierarchically Structured Functional Solids ».

International Symposium: Fármacos, nanomedicina y biomateriales: un objetivo común, Fundación Areces, Madrid, Espagne (avril 2012) : « Tuning Stability of Silica-based Mesoporous Biocarriers ».

Molecular Design of Nanostructured Inorganic and Hybrid Films, OptoCoat 2012, Alicante, Espagne (mai 2012) : « Molecular Design of Nanostructured Inorganic and Hybrid Films ».

Colloque *Rayons X et Matière*, Tours, France (décembre 2011) : « Élaboration de matériaux inorganiques et hybrides nanostructurés par "chimie douce" ».

Colloque *The Chemical Browsers*, Montpellier, France (octobre 2011) : « Matériaux fonctionnels : du nanomatériau à la structure hiérarchique ».

Colloque *Technologies bio-inspirées*, CNAM, Paris, France (octobre 2011) : « Les chimistes des matériaux à l'école du vivant ».

Colloque *La Chimie au XXI^e siècle*, UPMC, Paris, France (septembre 2011) : « Biomimétisme et bio-inspiration : les chimistes à l'école du vivant ».

Colloque *Chimie et Nature*, Maison de la Chimie, Paris, France (janvier 2012) : « Matériaux inorganiques et hybrides bio-inspirés ».

Mardi de la Chimie, UPMC, Paris, France (décembre 2011) : « Matériaux hybrides : approches biomimétiques ».

Institut de Chimie de Picardie, Amiens, France (juin 2011) : « Une chimie douce pour de nouveaux matériaux hybrides ».

Académie des Sciences de Roumanie, Bucarest, Roumanie (janvier 2012) : « Vers une chimie intégrative et bio-inspirée des matériaux hybrides ».

Imperial College, Londres, Royaume-Uni (février 2012) : « Bottom-up Approaches to Nanostructured Inorganic and Hybrid Materials ».

Réunion annuelle du Club Métalloprotéines et Modèles, Mittelwihr, France (mars 2012) : « Ingénierie moléculaire de nanomatériaux inorganiques et hybrides : chimie et propriétés ».

Séminaires du département de Chimie, ENS Lyon, Lyon, France (mars 2012) : « Chimie des matériaux hybrides : approches biomimétiques et bio-inspirée ».

Université de Paris VII, département de Chimie, Paris, France (juin 2012) : « Quelques stratégies d'élaboration de matériaux inorganiques et hybrides nanostructurés ».

Colloque franco-espagnol, Paris, France (juin 2012) : « Design and Properties of Nanostructured Inorganic and Hybrid Materials ».

University of Berkeley, Laurence Berkeley Laboratory, Berkeley, États-Unis (mai 2012) : « Designed Construction of Functional Nanostructured Inorganic and Hybrid Materials ».

University of Münster, Münster, Allemagne (mai 2012) : « Design and Some Properties of Nanostructured Inorganic and Hybrid Materials Synthesized via "Chimie Douce" ».

Colloque *Catalyse Total*, Château de Limelette, Limelette, Belgique (janvier 2012) : « Design and Properties of Nanostructured Inorganic and Hybrid Materials ».

Colloque *L'Oréal*, Asnières, France (mars 2012) : « La chimie des matériaux poreux ».

5th School of Materials Synthesis: Sol-Gel Process, Buenos Aires, Argentine (septembre 2011) : « Lectures on Chemistry and Properties of Inorganic and Hybrid NanoMaterials (6 hours) ».

Horizon Chimie, Paris, France (février 2012) : « Matériaux inorganiques et hybrides bio-inspirés ».

PUBLICATIONS (30 juin 2011-30 juin 2012)

2011

Alauzun J.G., Ungureanu S., Brun N., Bernard S., Miele P., Backov R. & Sanchez C., « Novel monolith-type boron nitride hierarchical foams obtained through integrative chemistry », *Journal of Materials Chemistry*, 21, 2011, 14025.

Blas H., Save M., Boissiere C., Sanchez C. & Charleux B., « Surface-Initiated Nitroxide-Mediated Polymerization from Ordered Mesoporous Silica », *Macromolecules*, 44, 2011, 2577.

Brun N., Babeau-Garcia A., Achard M.F., Sanchez C., Durand F., Laurent G., Birot M., Deleuze H. & Backov R., « Enzyme-based biohybrid foams designed for continuous flow heterogeneous catalysis and biodiesel production », *Energy & Environmental Science*, 4, 2011, 2840.

Carenco S., Le Goff X.F., Shi J., Roiban L., Ersen O., Boissiere C., Sanchez C. & Mezaillies N., « Magnetic Core-Shell Nanoparticles from Nanoscale-Induced Phase Segregation », *Chemistry of Materials*, 23, 2011, 2270.

Krins N., Bass J.D., Grosso D., Henrist C., Delaigle R., Gaigneaux E.M., Cloots R., Vertruyen B. & Sanchez C., « NbVO₅ Mesoporous Thin Films by Evaporation Induced Micelles Packing: Pore Size Dependence of the Mechanical Stability upon Thermal Treatment and Li Insertion/Extraction », *Chemistry of Materials*, 23, 2011, 4124.

Leroy C.M., Wang H.F., Fargues A., Cardinal T., Jubera V., Treguer-Delapierre M., Boissiere C., Grosso D., Sanchez C., Viana B. & Pelle F., « Emission-photoactivity cross-processing of mesoporous interfacial charge transfer in Eu(3+) doped titania », *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13, 2011, 11878.

Letailleur A., Ribot F., Boissiere C., Teisseire J., Barthel E., Desmazieres B., Chemin N. & Sanchez C., « Sol-Gel Derived Hybrid Thin Films: The Chemistry behind Processing », *Chemistry of Materials*, 23, 2011, 5082.

Martinez-Ferrero E., Forneli A., Boissiere C., Grosso D., Sanchez C. & Palomares E., « Tailored 3D Interface for Efficiency Improvement in Encapsulation-Free Hybrid Light-Emitting Diodes », *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3, 2011, 3248.

Mosa J., Fontaine O., Ferreira P., Borges R.P., Vivier V., Grosso D., Laberty-Robert C. & Sanchez C., « Synthesis of poly(phenylene oxide)-based fluoro-tin-oxide/ZrO₂ nanoelectrode arrays by hybrid organic/inorganic approach », *Electrochimica Acta*, 56, 2011, 7155.

Pereira F., Chan A., Valle K., Palmas P., Bigarre J., Belleville P. & Sanchez C., « Design of Interpenetrated Networks of Mesostructured Hybrid Silica and Nonconductive Poly(vinylidene fluoride)-Cohexafluoropropylene (PVdF-HFP) Polymer for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Applications », *Chemistry-An Asian Journal*, 6, 2011, 1217.

Perineau F., Hu G.J., Rozes L., Ribot F., Sanchez C., Creton C., Bouteiller L. & Pensec S., « Synthesis, Characterization, and Rheological Properties of Hybrid Titanium Star-Shaped Poly(n-butyl acrylate) », *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 49, 2011, 2636.

Perineau F., Pensec S., Sanchez C., Creton C., Rozes L. & Bouteiller L., « Supramolecular design for polymer/titanium oxo-cluster hybrids: an open door to new organic-inorganic dynamers », *Polymer Chemistry*, 2, 2011, 2785.

Portehault D., Maneeratana V., Candolfi C., Deschler N., Veremchuk I., Grin Y., Sanchez C. & Antonietti M., « Facile General Route toward Tunable Magneli Nanostructures and Their Use As Thermoelectric Metal Oxide/Carbon Nanocomposites », *ACS Nano*, 5, 2011, 9052.

Sassoye C., Muller G., Debecker D.P., Karelavic A., Cassaignon S., Pizarro C., Ruiz P. & Sanchez C., « A sustainable aqueous route to highly stable suspensions of monodispersed nano Ruthenia », *Green Chemistry*, 13, 2011, 3230.

Sel O., Azais T., Marechal M., Gebel G., Laberty-Robert C. & Sanchez C., « Sulfonic and Phosphonic Acid and Bifunctional Organic-Inorganic Hybrid Membranes and Their Proton Conduction Properties », *Chemistry-An Asian Journal*, 6, 2011, 2992.

2012

Baldinozzi G., Muller G., Laberty-Robert C., Gosset D., Simeone D. & Sanchez C., « Probing properties, stability and performances of hierarchical mesoporous materials with nanoscale interfaces », *Journal of Physical Chemistry C*, 116, 2012, 7658.

Carenco S., Leyva-Perez A., Concepcion P., Boissiere C., Mezailles N., Sanchez C. & Corma A., « Nickel phosphide nanocatalysts for the chemoselective hydrogenation of alkynes », *Nano Today*, 7, 2012, 21.

Carenco S., Portehault D., Boissiere C., Mezailles N. & Sanchez C., « Nanoscaled metal borides and phosphides: recent developments and perspectives », *Chemical Reviews*, soumis pour publication, 2012.

Carenco S., Surcin C., Morcrette M., Larcher D., Mezailles N., Boissiere C. & Sanchez C., « Improving the Li-Electrochemical Properties of Monodisperse Ni₂P Nanoparticles by Self-Generated Carbon Coating », *Chemistry of Materials*, 24, 2012, 688.

Chemin N., Rozes L., Chanéac C., Cassaignon S., Bourhis E.L., Jolivet J.P., Barthel E. & Sanchez C., « Influence of structure and organic-inorganic phase interactions on coating mechanical properties in the ternary Goethite:Poly(HEMA):Silica System », *European Journal of Inorganic Chemistry*, 16, 2012, 2675.

Courtin E., Boy P., Rouhet C., Bianchi L., Bruneton E., Poirot N., Laberty-Robert C. & Sanchez C., « Sol-gel process to prepare Yttria-Stabilized Zirconia powders and thin films. Application to SOFCs », *Journal of Material Chemistry*, soumis pour publication, 2012.

Debecker D.P., Stoyanova M., Colbeau-Justin F., Rodemerk U., Boissiere C., Gaigneaux E.M. & Sanchez C., « One-Pot Aerosol Route to MoO₃-SiO₂-Al₂O₃ Catalysts with Ordered Super Microporosity and High Olefin Metathesis Activity », *Angewandte Chemie International Edition*, 51, 2012, 2129.

Ferreira P., Hou R., Wu A., Willinger M., Vilarinho P., Mosa J., Laberty-Robert C., Boissiere C., Grosso D. & Sanchez C., « Nanoporous Piezo- and Ferro Electric Thin Films », *Langmuir*, 28, 2012, 2944.

Fontaine O., Laberty-Robert C. & Sanchez C., « Sol-Gel Route to Zirconia-Pt-Nanoelectrode Arrays 8 nm in Radius: Their Geometrical Impact in Mass Transport », *Langmuir*, 28, 2012, 3650.

Jorge A.B., Sakatani Y., Boissiere C., Laberty-Robert C., Sauthier G., Fraxedas J., Sanchez C. & Fuertes A., « Nanocrystalline N-doped ceria porous thin films as efficient visible-active photocatalysts », *Journal of Materials Chemistry*, 22, 2012, 3220.

Muller G., Boissiere C., Grosso D., Ringuède A., Laberty-Robert C. & Sanchez C., « Understanding crystallization processes of NiO/Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-δ} sol-gel processed thin films for the design of efficient electrodes: an in situ thermal ellipsometry analysis », *Journal of Materials Chemistry*, 22, 2012, 9368.

Museur L., Gorbovyi P., Traore M., Kanaev A., Rozes L. & Sanchez C., « Luminescence properties of pHEMA-TiO₂ gels based hybrids materials », *Journal of Luminescence*, 132, 2012, 1192.

Ouvrages édités et chapitres de livre

Sanchez C., Shea K.J., Kitagawa S. (éd.), *Hybrid Materials themed issue. Chemical Society Reviews*, vol. 10, 2011.

Su B.L., Sanchez C. & Yang X.Y. (éd.), *Hierarchically Structured Porous Materials*, Weinheim, Wiley-VCH, 2011.

Su B.L., Sanchez C. & Yang X.Y., « Insights into Hierarchically Structured Porous Materials: From Nanoscience to Catalysis, Separation, Optics, Energy, and Life Science », in Su B.L., Sanchez C. & Yang X.Y. (éd.), *Hierarchically Structured Porous Materials: From Nanoscience to Catalysis, Separation, Optics, Energy, and Life Science*, Weinheim, Wiley-VCH, 2011, chap. 1, 1-27.

Boissiere C., Prouzet E., Grosso D. & Sanchez C., « Hierarchically Structured Porous Coatings and Membranes », in Su B.L., Sanchez C. & Yang X.Y. (éd.), *Hierarchically Structured Porous Materials: From Nanoscience to Catalysis, Separation, Optics, Energy, and Life Science*, Weinheim, Wiley-VCH, 2011, chap. 11, 335-361.

Su B.L., Sanchez C. & Yang X.Y., « Concluding Remarks », in Su B.L., Sanchez C. & Yang X.Y. (éd.), *Hierarchically Structured Porous Materials: From Nanoscience to Catalysis, Separation, Optics, Energy, and Life Science*, Weinheim, Wiley-VCH, 2011, 635.

Carenco S., Demange M., Boissiere C., Sanchez C. & Mezailles N., « Metal Phosphides: from Chemist's Oddities to Designed Functional Materials », in Pignataro B. (éd.), *Molecules at Work: Selfassembly, Nanomaterials, Molecular Machinery*, Weinheim, Wiley-VCH, 2012, 113.

Publications vers un public élargi

Sanchez C., *Chimie des matériaux hybrides*, Paris, Collège de France/Fayard, 2012, coll. « Leçons inaugurales », n° 218.

Sanchez C., *Chimie des matériaux hybrides*, Paris, Collège de France, 2012 ; URL : <http://lecons-cdf.revues.org/493> ; [doi: 10.4000/lecons-cdf.493].

Carenco S., Boissiere C., Mezailles N., Sanchez C., « Les phosphures de métaux, une renaissance à l'échelle nanométrique », *L'Actualité Chimique*, 362, 2012, 22.

Livage J., Sanchez C., « Chimie des matériaux hybrides », *La lettre du Collège de France*, 31, 2011, 7 ; *The Letter of the Collège de France*, 6, 2012, 24.

BREVETS ACCEPTÉS

– Catalyseur enzymatique hétérogène. Procédé de préparation et utilisation (*Heterogenous enzymatic catalyst. Preparation method, and use*), N. Brun, A. Babeau Garcia, C. Sanchez et R. Backov, Université Pierre et Marie Curie - UPMC, FR2947564 ; WO/2011/004111 (2011).

Nanofibres hybrides organiques-inorganiques à phase inorganique mésoporeuse, leur préparation par extrusion électroassistée, membrane, électrode, et pile à combustible (*Organic-inorganic hybrid nanofibres having a mesoporous inorganic phase, preparation thereof by electrically assisted extrusion, membrane, electrode and fuel cell*), K. Valle, P. Belleville, F. Pereira, C. Laberty-Robert, C. Sanchez et J.D. Bass, Commissariat à l'énergie atomique – CEA ; Université Pierre et Marie Curie - UPMC ; Centre national de la recherche scientifique - CNRS, FR2958184 ; WO/2011/124622 (2011).

– Catalyseur enzymatique hétérogène. Procédé de préparation et utilisation pour la catalyse enzymatique en flux continu (*Heterogenous enzymatic catalyst, process for preparing same and use for continuous flow enzymatic catalysis*), R. Backov, C. Sanchez, N. Brun et H. Deleuze, Université Pierre et Marie Curie – UPMC ; Centre national de la recherche scientifique - CNRS, FR2963021 ; WO/2012/022882 (2012).

– Procédé de dépôt d'une couche à la surface d'un substrat (*Method for depositing a layer on the surface of a substrate*), D. Grosso, C. Boissiere, C. Sanchez et P.A. Albouy, Université Pierre et Marie Curie – UPMC ; Centre national de la recherche scientifique - CNRS ; Université Paris-Sud 11, FR2962666 ; WO/2012/007459 (2012).

THÈSES

Sophie Carenco : « Une nouvelle voie pour la synthèse de nanoparticules de phosphures de métaux », soutenue en décembre 2011.

Alban Letailleur : « Structuration de couches de silice hybrides par impression : application à l'extraction de lumière », soutenue en mars 2012.

DISTINCTIONS SCIENTIFIQUES

Membre associé étranger de la Real Academia Nacional de Farmacia (Espagne).

Membre de l'Académie des sciences (France).

Membre de Academia Europaea.

Fellow de la Materials Research Society, États-Unis.