

Les nouveaux solides poreux ou les miracles des trous

Gérard Férey

Résumé Les nouveaux solides poreux sont devenus des matériaux multifonctionnels stratégiques. Au travers de leur histoire et de l'évolution de la démarche créative des chimistes, cet article retrace les progrès du domaine, en particulier ce que la nouvelle famille des solides poreux hybrides a pu apporter en termes de prédictions structurales, de performances notablement accrues, non seulement dans les domaines habituellement spécifiques de ce genre de solides (séparation, adsorption, catalyse...), mais également dans des secteurs qui touchent les domaines de l'énergie et du développement durable.

Mots-clés Solides poreux, matériaux sur mesure, adsorption, énergie, développement durable.

Abstract **The new porous solids: miracles in the holes**
The new porous solids are now strategic multifunctional materials. Through their history and the evolution of the strategy of creation of chemists, this article describes the progresses in this field, particularly the contribution of the new family of hybrid porous solids in terms of structural predictions, of highly improved performances, not only in the specific domains of separation, adsorption, catalysis, but also in areas concerning energy and sustainable development.

Keywords Porous solids, tailor-made materials, adsorption, energy, sustainable development.

Une curiosité de laboratoire s'est transformée au fil du temps en une famille de matériaux économiquement stratégiques : celle des solides poreux. Elle représente actuellement, directement (pétrochimie, chimie fine, catalyse, séparation et stockage de gaz...) ou par les activités indirectes qu'elle génère, environ 20 % du PNB des pays industrialisés [1]. Primitivement limitée aux zéolithes (aluminosilicates), elle s'est progressivement étendue aux charbons actifs, aux métallophosphates et arséniate dans lesquels la charpente était toujours inorganique, puis récemment aux solides poreux hybrides dont le squelette tridimensionnel comporte des parties inorganiques et organiques reliées entre elles par des liaisons fortes.

Qu'est-ce qu'un solide poreux ?

Bien qu'il existe des porosités de texture (la porosité résulte alors des espaces plus ou moins grands entre les grains), cet article se limitera aux solides présentant une porosité de structure, c'est-à-dire à des solides présentant à l'échelle atomique des arrangements tridimensionnels et périodiques d'atomes qui laissent apparaître dans leurs structures des trous (les pores), répartis également de manière périodique. Cette particularité est unique dans le monde du solide. Les solides poreux sont en effet les seuls à présenter à la fois une charpente tridimensionnelle, des cavités (cages ou tunnels) de dimensions souvent importantes et, par là même, une surface interne où des réactions de surface pourront intervenir (figure 1). Chacune de ces spécificités porte en germe des applications dédiées :
- Les cations de la charpente peuvent donner lieu à des substitutions, en particulier avec des cations de transition. Leur introduction conduit soit à des modifications de la charge électrique de la charpente et de ses propriétés acido-basiques, soit à des propriétés physiques (conductivité, magnétisme, optique) que l'on rencontre habituellement dans les solides denses. Ils deviennent alors des solides multifonctionnels, très recherchés actuellement.

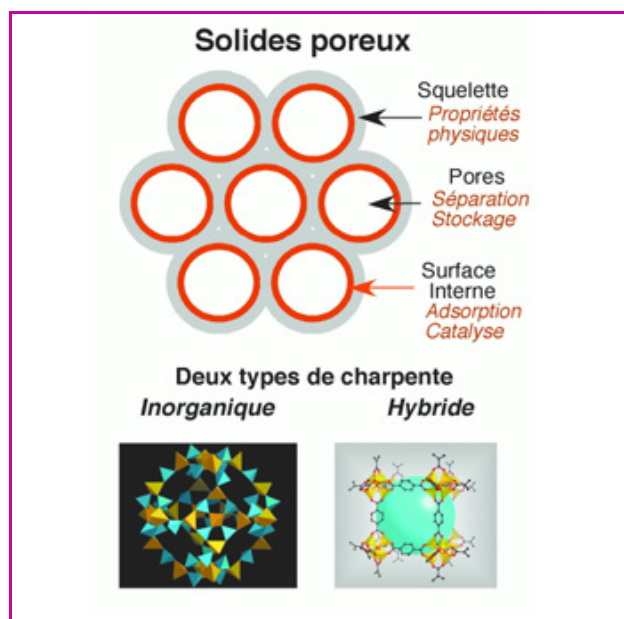


Figure 1 - Caractéristiques des solides poreux avec les propriétés liées à chacune d'elles.

Tableau I - Quelques applications parmi les plus importantes des solides poreux.

Pour plus de détails, se reporter à *Handbook of Porous Solids* par F. Schüth, K.S.W. Sing et J. Weitkamp, vol. 2, Wiley VCH, 2002.

Propriétés liées	Propriétés utilisées	en	Exemples
A la surface (catalyse)	Acido-basiques	Catalyse acide	Activation d'alcane et d'alcènes Ruptures de liaisons C-C dans les aliphatiques Formation de liaisons C-C dans les aliphatiques Réarrangements de liaisons C-C Réactions d'isomérisation Réactions de substitution nucléophile et d'addition Réactions de cyclisation Réactions de substitution électrophile sur les noyaux aromatiques
		Catalyse basique	Déshydrogénation des alcools Isomérisation des doubles liaisons des oléfines
	Oxydoréductrices		Hydroxylation des molécules aromatiques (Ti) Oxydation des hydrocarbures lourds (Fe) Déshydrogénation oxydante du propane et du méthanol
	Électrostatiques	Adsorption	
Aux pores	Géométries des fenêtres	Sélectivité	Sélectivité de réactifs Sélectivité de produits Sélectivité d'isomères
		Tamis moléculaires	Séparation
	Géométries des cages	Stockage des gaz	H ₂ , CO ₂ , CH ₄ , NO _x , SO _x , C ₂ H ₂ ...
		Adsorption et restitution des médicaments Nanosciences	
Au squelette	Physiques	Magnétisme Conductivité Luminescence	Phosphates d'éléments 3d ferromagnétiques Hybrides d'éléments 3d à valence mixte Hybrides de terres rares

- Les pores, avec leurs caractéristiques géométriques, sont des sites d'accueil pour les molécules. Ils sont capables de les emprisonner. C'est *le stockage*, d'un grand intérêt actuel, en termes d'environnement. Ils peuvent substituer ces molécules à celles qui résidaient déjà dans les cavités ; c'est alors *l'échange*. Lorsqu'il s'agit de mélanges de molécules, les ouvertures qui permettent d'accéder à l'intérieur du pore peuvent servir de filtre à l'entrée de certaines d'entre elles. On parle alors de *sélectivité* ou de *séparation* lorsque les pores sont également aptes à retenir une ou plusieurs des espèces en leur sein. Enfin, le volume confiné que constituent les pores peut servir de nanoréacteur pour le mélange de molécules organiques susceptible de réagir.

- La surface interne est responsable des nombreuses propriétés catalytiques des solides poreux, et elles sont d'autant plus intéressantes que la surface interne est plus grande. C'est jusqu'à maintenant ces propriétés qui ont principalement déterminé l'importance économique de cette famille de solides. C'est aussi sur cette surface interne que se fixent au départ les molécules adsorbées.

Le *tableau I* identifie quelques-unes des nombreuses applications des solides poreux.

Les différentes classes de solides poreux

Depuis la découverte de Cronstedt sur la porosité de la stilbite (*figure 2*), la créativité des chimistes a multiplié les exemples de solides poreux et généré leur classification en différents groupes. Le critère de sélection peut être soit la dimension des pores, soit la nature des constituants du squelette, soit la coordinence des cations du réseau, soit la

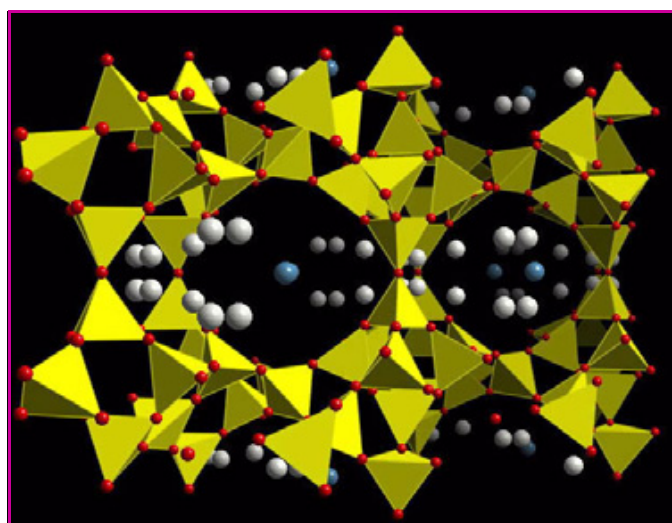


Figure 2 - Structure de la stilbite, le premier solide poreux découvert au XVIII^e siècle.

Le squelette, construit par l'association de tétraèdres AlO₄ et SiO₄, génère des tunnels à l'intérieur desquels se trouvent des ions sodium (en blanc) et calcium (en bleu). Les molécules d'eau, qui se situent également dans les tunnels, n'apparaissent pas pour des raisons de clarté.

dimensionnalité du sous-réseau inorganique. Le *tableau II* résume ces différentes classes.

Compte tenu de la grande complexité des formules chimiques des solides poreux, la communauté a pris pour habitude de baptiser chaque nouvelle topologie le plus souvent par trois lettres majuscules rappelant l'origine géographique de la découverte suivies d'un numéro relatif à

l'ordre de la découverte sur le site. Ainsi, ZSM-5 signifie Zeolite Socony Mobil n°5, MCM-41 : Mobil Composition of Matter n°41, et MIL-101 : Materials of Institut Lavoisier n°101.

Qu'est-ce qu'un bon solide poreux ?

Le solide poreux idéal devrait présenter un maximum de propriétés, en particulier :

- une bonne stabilité thermique (1 000 °C) ;
- des pores facilement générables, accessibles et de dimensions modulables au gré du chimiste ;
- une grande surface spécifique pour favoriser un maximum d'interactions entre les espèces adsorbées et la paroi, l'objectif étant la catalyse, le stockage et la séparation ;
- au-delà de ces propriétés « classiques », un bon solide poreux doit avoir un squelette qui puisse accepter un maximum de substitutions chimiques sur les sites occupés par les cations et les anions de la structure. Cela permet à la fois de pouvoir moduler la taille des pores et d'introduire des propriétés physiques dans le squelette pour en faire des matériaux qui cumulent, dans le même solide, de multiples propriétés susceptibles d'applications dont certaines inédites.

Ce cahier des charges idéal n'est pas encore atteint, mais les progrès réalisés depuis une vingtaine d'années font que cet objectif devient accessible et que le nombre de matériaux qui se rapprochent de cet idéal est de plus en plus élevé. Cela tient à la fois à la créativité des chimistes et à leur souci de comprendre les phénomènes réactionnels en mettant à profit, en termes de caractérisation, les développements technologiques majeurs durant cette période. Aussi, cet article s'attachera moins à faire un inventaire des solides poreux qu'à montrer comment l'évolution du mode de pensée a permis progressivement des percées qui aboutissent à l'explosion actuelle du domaine.

L'évolution de la démarche créative

Comme l'indique l'*encadré* sur l'histoire des solides poreux, la démarche a d'abord été celle des essais et erreurs. Le chimiste étudiait de nombreuses compositions dans un système, réussissait à isoler des phases pures et les caractérisait à l'échelle *macroscopique* pour déterminer ou non leur caractère poreux. La période pionnière a correspondu à un effort énorme de synthèse systématique et

de caractérisation pragmatique, sans pouvoir comprendre ce qui se passait à l'échelle atomique.

La première étape dans ce sens tient à la découverte des rayons X et de leur faculté à donner des informations sur la structure des solides, donc l'arrangement des atomes entre eux. C'est la résolution des deux premières structures de zéolithes par Taylor et Pauling en 1930 qui a permis de justifier ce que l'intuition des chercheurs pressentait. Les solides poreux avaient un squelette inorganique rigide qui faisait apparaître de manière périodique des trous dans lesquels se logeaient de manière *labile* les molécules de *template* (« empreinte »), ce qui justifiait leur évacuation facile. On ne souligne pas assez l'importance de cette percée, devenue commune de nos jours. Elle a constitué une révolution et la levée d'un mystère. Les chimistes « voyaient » désormais la structure et la constitution du solide qu'ils isolaient. Ils comprenaient que leur démarche de synthèse devait dès lors se focaliser sur deux stratégies. La première concernait la nature du *template* dont la taille devait avoir une influence sur la taille des pores et l'organisation du squelette minéral (essentiellement aluminosilicique, comme dans la nature, avec l'aluminium et le silicium en coordinence tétraédrique). Elle a eu un tel succès, à la fois par le nombre de combinaisons qu'elle engendrait et des applications qui en découlaient que, pendant longtemps, les recherches se sont exclusivement focalisées sur les aluminosilicates (parfois dopés par d'autres éléments). En particulier, l'utilisation de surfactants comme les micelles ou les polymères-blocs comme *templates* de grande taille a permis la découverte des solides mésoporeux ($600 \text{ \AA} > \varnothing > 20 \text{ \AA}$) [9, 12] et l'émergence d'un nouveau champ de recherches utilisant ces dimensions de pores. Les phases les plus célèbres sont le MCM-41 [9] et le SBA-15 [12]. Malheureusement, les squelettes de ces phases sont amorphes et ne permettent pas une connaissance structurale approfondie de ces phases, à l'exception de quelques cas isolés (SBA-1, -6, -16) utilisant une nouvelle technique de cristallographie électronique [13]. Autant elles étaient excitantes intellectuellement, autant la déception a été grande en termes d'applications. C'est pourquoi nous ne les évoquerons plus dans ce qui suit.

Il a fallu attendre le début des années 80 pour que l'autre stratégie, qui visait à modifier la nature chimique du squelette, se fasse jour. Elle utilisait soit de nouvelles combinaisons chimiques gardant le même environnement

Tableau II - Les différentes classes de solides poreux et leurs critères de classement.

Dimensions des pores	Dénomination du solide	Nature des squelettes	Nature du <i>template</i>	Coordinnence du cation	Dimensionnalité du sous-réseau inorganique	Famille
$\varnothing \leq 20 \text{ \AA}$	Nanoporeux	<i>inorganique</i> (cristallisé)	organique amines, complexes	4	3D	Zéolithes <i>aluminosilicates</i> (<i>phosphates</i>)
				≥ 4	3D	<i>germanates</i> , <i>métallophosphates</i> , <i>arsenates</i>
		<i>hybride</i> (cristallisé)	solvant	≥ 4	0 à 3D	Polymères de coordination MOF - MILs
$20 \leq \varnothing \leq 500 \text{ \AA}$	Mésoporeux	<i>inorganique</i> (amorphe)	micelles polymères	≥ 4	3D	MCM et dérivés
$500 \text{ \AA} \leq \varnothing$	Macroporeux	<i>inorganique</i> (amorphe)	micelles polymères	≥ 4	3D	opales

Un peu d'histoire

C'est à un minéralogiste suédois du XVIII^e siècle, Axel F. Cronstedt, que l'on doit la curiosité de laboratoire [2]. Elle date de 1756. Pour connaître la tenue en température des minéraux, il chauffe un morceau de stilbite (un aluminosilicate de calcium et de sodium hydraté) lorsque, vers 150 °C, la pierre se couvre de bulles comme si elle se mettait à bouillir. Deux ans plus tard, il crée dans son *Système de minéralogie* un ordre à part pour ces minéraux à propriétés uniques : les zéolithes (du grec ζειν (zein) : bouillir et λιθος (lithos) : pierre). Cronstedt fit des émules et dans les décennies suivantes, une bonne vingtaine de zéolithes était découverte [3]. Il a néanmoins fallu attendre un peu moins d'un siècle pour que des applications de ces minéraux naturels se fassent jour, bien avant que l'on puisse expliquer scientifiquement les raisons des particularités des zéolithes. C'est une fois de plus l'occasion de remarquer que l'ingéniosité des hommes, basée sur le pragmatisme de l'observation macroscopique, a anticipé ce que la connaissance intime de la matière aurait pu permettre de déduire *a posteriori*.

C'est l'observation de Thompson en 1850 sur les propriétés d'échangeur d'ions des zéolithes naturelles [4] qui permet leur utilisation quasi immédiate comme adoucisseurs d'eau dans les machines à vapeur. Georges Friedel montre que l'espace laissé libre lors de la déshydratation peut être rempli par d'autres molécules comme l'ammoniac, le dioxyde de carbone, le sulfure d'hydrogène, l'éthanol, les halogénures légers de silicium [5]... ouvrant ainsi la voie aux applications en adsorption et en stockage des gaz.

Ces zéolithes naturelles étaient prometteuses mais en nombre limité. Le recours à des zéolithes synthétiques s'imposait donc. Henri Sainte-Claire Deville réalisa la première synthèse de zéolithe artificielle à partir d'un mélange de solutions de silicate de potassium et d'aluminate de sodium dans un tube en verre scellé porté à 170 °C [6]. Il s'agissait de la levynite. La voie était ouverte pour la synthèse de nouveaux aluminosilicates alcalins et/ou alcalino-terreux que sont les zéolithes, synthèses qui s'effectuaient (et s'effectuent toujours !) le plus souvent en conditions hydrothermales (120 °C < T < 250 °C et pression autogène due au solvant à la température considérée).

Il faut être conscient qu'en cette fin du XIX^e siècle, les outils de caractérisation communément utilisés maintenant n'existaient pas (par exemple, la diffraction des rayons X, déterminante pour la connaissance structurale des solides poreux, n'est découverte qu'en 1912 et les premières structures de zéolithes ne sont décrites qu'en 1930 [7]). Seules l'analyse chimique et quelques

techniques physico-chimiques rudimentaires permettaient l'identification de nouvelles phases poreuses. Malgré ces handicaps, les chimistes de l'époque montrent que les conditions de synthèse (température, pH, temps de réaction, composition du mélange initial, nature des cations associés à la charpente...) influencent la nature des zéolithes formées. Bien que leur mécanisme de formation restât toujours un mystère, il était communément admis que les ions alcalins et alcalino-terreux servaient d'« empreinte » (*template* en anglais) pour la charpente aluminosilicique qui se développait autour d'eux.

En termes de synthèse, une étape décisive est franchie par Barrer en 1961 avec l'utilisation comme *template* de molécules organiques (surtout des amines ou des ammoniums quaternaires) à la place des ions alcalins [8]. Elles avaient plusieurs avantages par rapport à ces derniers : elles pouvaient être facilement extraites par chauffage à basse température alors que les ions alcalins, débarrassés de leur eau d'hydratation, restaient dans la structure ; mais surtout leur taille modulable avec la longueur des chaînes carbonées autorisait des variations sur l'encombrement stérique du *template* et donc sur la dimension des trous. Plus gros étaient les pores, plus grosses pouvaient être les molécules à introduire et à transformer, par exemple catalytiquement. Une recherche chimique intensive a alors vu le jour sur cette idée, avec en particulier la découverte en 1992 par Beck *et al.* des premiers solides mésoporeux dont les diamètres de pores peuvent atteindre 500 Å, grâce à l'utilisation de très gros *templates* comme les micelles ou les polymères blocs, la charpente restant toujours inorganique mais malheureusement amorphe [9].

S'agissant de mécanismes de formation, de nombreuses hypothèses ont été émises mais sans validation expérimentale car les réactions s'effectuent en autoclave, une boîte noire, rendant difficiles les observations temporelles. Seul notre groupe, en 1999, a réussi de telles observations par RMN *in situ* [10]. Elles ont en particulier montré que durant la réaction, se forment dans la solution les mêmes assemblages d'atomes que ceux qui existent dans le solide final.

Le dernier développement dans le domaine concerne les matériaux poreux hybrides qui associent dans le squelette parties organiques et inorganiques reliées par des liaisons fortes. Même si ces matériaux ont commencé à voir le jour vers 1965, la recherche a vraiment débuté thématiquement avec Robson en 1989 [11]. Elle donne lieu actuellement à un développement considérable et à des possibilités d'applications parfois insoupçonnées.

(coordinence) tétraédrique pour les atomes, en particulier de germanium [14], soit des éléments de coordinence plus élevée, mais qui gardaient le caractère poreux pour les métallophosphates correspondants [15]. Parmi ces cations, deux ont une importance particulière : le fer(III), puisqu'il a permis la découverte des premiers phosphates poreux magnétiques [16], et le nickel(II), car les phosphates correspondants [17] constituent le premier exemple de solides poreux multifonctionnels. Ils cumulent en effet dans le même matériau des propriétés classiques de tamis moléculaire, d'échangeur d'ions et de catalyseur, associées à des propriétés magnétiques et de stockage d'hydrogène en quantités notables. Il est résulté de cette double approche un nombre impressionnant de nouveaux solides poreux, avec des applications multiples, qui sont inventoriés par l'International Zeolite Association [18].

Même si les solides découverts étaient tous microporeux ($\sigma < 20$ Å), la double approche chimique et structuraliste a permis de dégager un certain nombre de tendances. En particulier, Meier a montré que les structures de zéolithes pouvaient être *décrites* par l'association d'un petit nombre

de « briques » (« Secondary Building Units », ou SBU) associant plusieurs polyèdres [19]. Cette remarque majeure ne constituait malgré tout qu'un *outil de description* des structures, mais rien ne prouvait leur existence réelle dans la solution qui donnait lieu à la précipitation du solide poreux à l'intérieur de l'autoclave hydrothermale. Si tel était le cas, fabriquer des solides poreux revenait à assembler les briques entre elles. Mon groupe s'est alors attaché à tenter de prouver leur existence par RMN *in situ* dans le cas des aluminophosphates pour lesquels tous les atomes de la structure résonnent en RMN et donnent des informations spécifiques et leur évolution pour chacun d'eux durant toute la synthèse. Nous avons pu montrer entre autres que les SBU qui constituaient le solide final se formaient progressivement dans la solution hydrothermale (*figure 3*) et préexistaient donc *avant* toute précipitation du solide poreux [10]. De ce fait, les SBU n'étaient plus seulement un outil de description, mais une réalité avec laquelle le chimiste pouvait jouer pour peu qu'il prenne le temps d'associer conditions de synthèse (et le pH en est une importante, à côté de la température et du temps), nature du *template* et nature des

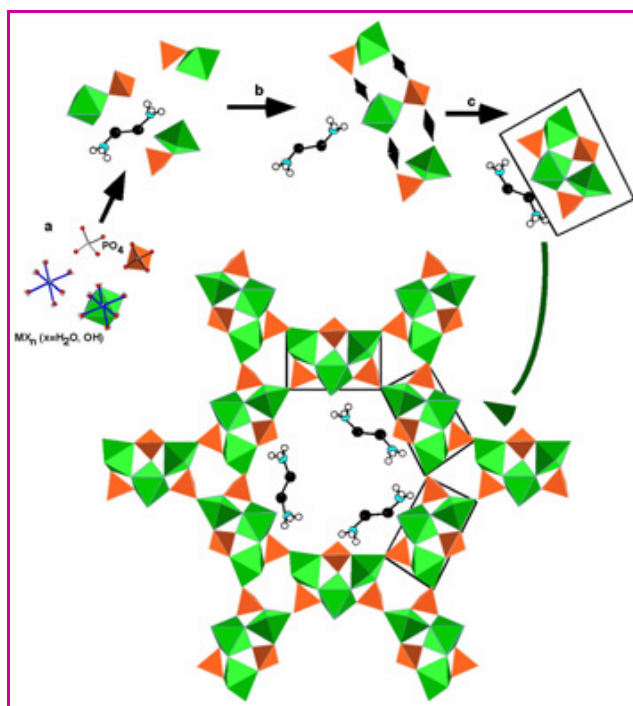


Figure 3 - Schéma du mécanisme de formation des aluminophosphates poreux.

Les ions complexes primitivement en solution s'associent d'abord sous forme d'ions métal-monophosphate (a). La condensation de ces derniers s'effectue en présence de l'amine *template* jusqu'à ce que les électronégativités de groupement de ces deux entités deviennent égales (b). La SBU ainsi formée est en interaction avec le *template* et forme une paire d'ions neutre (c) qui autorise alors la précipitation du solide final.

SBU dans le solide final. Muni de ces informations, le chimiste peut désormais construire les solides poreux de manière raisonnée, sans aspirer toutefois à une prédiction de la structure. Pour une amine déterminée, il existe en effet de nombreuses possibilités théoriques d'organisation des briques entre elles, mais une seule sera observée expérimentalement.

Prédire une structure nouvelle était effectivement un défi qu'ont relevé quelques rares pionniers au début des années 1990 (citons Catlow, Jansen, Pannetier pour les solides denses, Newsam et mon groupe pour les solides poreux). A l'inverse de tous les autres, qui partaient des *atomes* pris individuellement pour reconstituer la structure du solide après de très longs temps de calcul, nous avons utilisé les SBU comme constituant de départ puisque nous en avons prouvé l'existence et connaissions leur géométrie précise. Cette méthode, baptisée AASBU (« Automated Assembly of Secondary Building Units ») [20], est actuellement unique par la rapidité de ses calculs de simulation numérique. Sa validité a été prouvée en retrouvant entre autres de nombreuses structures connues. Basée sur une méthode de Monte-Carlo avec recuit simulé, elle vise dans son principe à recenser *toutes* les possibilités de connexion entre les SBU et à créer ainsi une bibliothèque virtuelle de structures possibles dont les probabilités d'existence sont classées en termes d'énergie de réseau, la structure la plus probable ayant celle de plus basse énergie. Le programme calcule aussi toutes les caractéristiques structurales de ces phases virtuelles, en particulier leurs diagrammes de rayons X, permettant ainsi une comparaison visuelle avec celui d'une phase récemment isolée, mais de structure temporairement inconnue. En cas d'accord, la simulation anticipait donc

la structure réelle, accroissant ainsi l'aspect prédictif de l'approche. Il devenait alors possible au chimiste non seulement de créer un solide à partir de briques connues, mais aussi d'anticiper leurs arrangements possibles. On passait, pour reprendre le titre d'un de mes articles dans *La Recherche*, « de l'alchimie au Lego virtuel » !

Tout ceci s'appliquait aux solides poreux à squelette inorganique. Un pas décisif a été franchi au début des années 1990 avec la découverte de solides hybrides poreux à matrice mixte organique-inorganique. Conceptuellement, ce sont les mêmes que les précédents (figure 4). Ils associent des entités chimiques en créant des pores, mais à l'inverse des aluminophosphates par exemple, qui associaient un ou plusieurs polyèdres inorganiques d'ions métalliques avec des phosphates chélatants, le phosphate est remplacé par des molécules organiques chélatantes (carboxylates, phosphonates, sulfonates, porphyrines...) en gardant la partie polyèdres métalliques. Les avantages de cette approche sont nombreux, entre autres :

- La substitution du phosphate, de dimensions intangibles mais faibles, par des ligands organiques de dimensions variables avec la longueur de la chaîne carbonée permet de moduler la taille des pores et d'accéder à des pores de très grande taille tout en conservant la cristallinité du solide, ce qui n'était pas le cas avec les solides mésoporeux classiques.
- A l'inverse des poreux inorganiques qui n'acceptaient que quelques cations comme constituants de la charpente (Si, Ge, Al, Ga et quelques métaux de transition 3d), les hybrides (souvent appelés MOF (Metal-Organic Frameworks)) existent avec *tous* les cations autres qu'alcalins, que ce soient des éléments *p*, *d* ou *f*.
- Les MOF ne nécessitent pas de *template* particulier. C'est le solvant qui en tient lieu, rendant ainsi l'extraction du *template* beaucoup plus facile qu'avec les poreux inorganiques.
- Cette stratégie de synthèse autorise une quasi-infinité de combinaisons entre parties organiques et inorganiques, même si ces dernières sont pour l'instant peu nombreuses. Elle se révèle une immense source de nouveaux produits aux possibilités d'applications encore insoupçonnées.
- Pour un squelette hybride déterminé, d'une taille initiale de pore déterminée, il est possible de diminuer celle-ci en greffant des substituants sur la partie organique, augmentant ainsi la modularité de la cage ou du tunnel.

Il n'est pas étonnant que de telles potentialités aient créé un engouement extraordinaire de la part des chimistes de synthèse (figure 5) qui testent actuellement de nombreux systèmes en termes de découverte de nouveaux produits. Plus encore, le domaine se prête à l'émergence d'une chimie

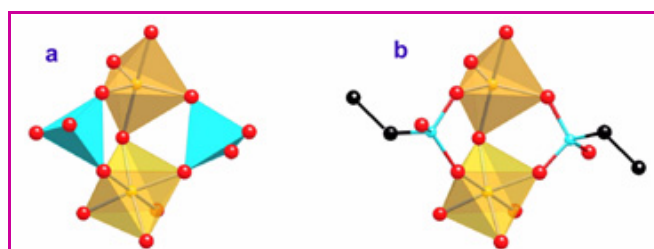


Figure 4 - L'identité conceptuelle entre brique inorganique (a) et brique hybride (b).

La partie inorganique est représentée par des polyèdres. Le phosphate de la brique inorganique (en bleu) est remplacé par ici un phosphonate dans la brique hybride.

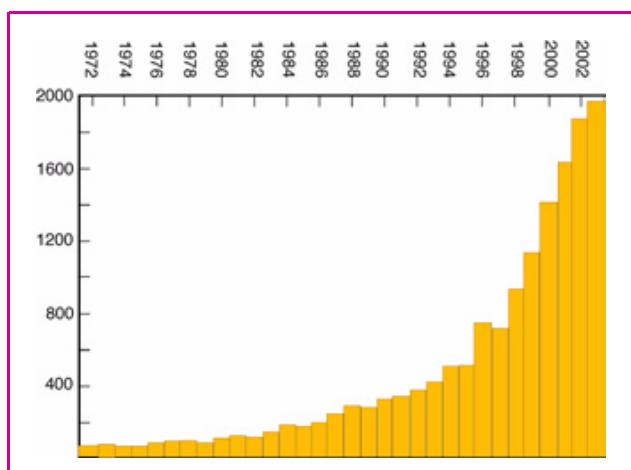


Figure 5 - Évolution du nombre annuel d'articles parus sur les solides poreux hybrides depuis 1972.

« sur mesure », ce que les Anglo-saxons appellent – à tort ! – le « design ». Deux voies pour y accéder : l'intuition ou la rationalité.

L'intuition consistait à dire que, si l'on disposait d'une structure potentiellement intéressante, il devait être possible par exemple de remplacer les ligands de la structure mère par des ligands plus longs, en espérant que la topologie reste identique, pour augmenter le volume des pores et avoir ainsi accès à l'introduction de molécules plus grosses, donc étendre l'application des solides poreux usuels vis-à-vis de celles-ci. L'équipe américaine de O'Keeffe et Yaghi et la mienne sont indépendamment à l'origine de ce concept, connu suivant les écoles sous le nom d'« *isorecticular chemistry* » [21] et de « *chimie d'échelle* » [22]. La seule différence tient à la partie du réseau que l'on augmente : le ligand pour O'Keeffe, l'ensemble SBU-ligand dans notre approche (figure 6).

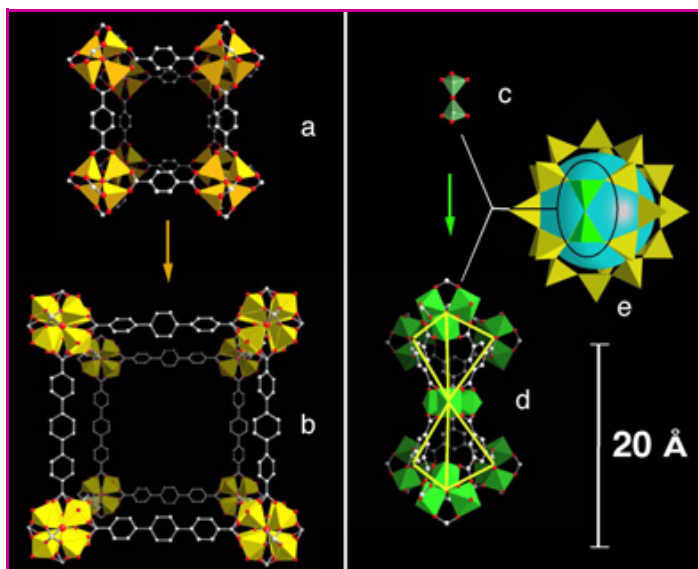


Figure 6 - Illustration des concepts d'*isorecticular chemistry* (a, b) et de chimie d'échelle (c, d).

Dans le premier, c'est le changement de ligand qui augmente la taille du pore en gardant la topologie de la structure « mère ». Dans le second, les trimères d'octaédres métalliques remplacent les oxygènes des tétraédres SiO_4 , tout en conservant la forme tétraédrique des briques et leur connexion par sommets pour donner la même topologie de cage (ici celle du type structural MTN, pour « Mobil Thirty Nine »). A part cette dernière, les structures représentées le sont à la même échelle. Dans le cas de la MTN, le volume de la cage de l'hybride est cent fois supérieur à celui du silicate original.

Pour le moment, la rationalité – notre modestie dût-elle en souffrir – est uniquement de notre fait. Elle s'inspire de notre expérience antérieure des solides poreux inorganiques et de la combinaison d'une chimie maîtrisée pour connaître la nature des SBU en solution [23] et de la simulation numérique [24] pour prédire leur arrangement le plus probable. Elle s'applique merveilleusement aux hybrides et a permis de franchir un seuil conséquent dans l'élaboration de solides hybrides poreux à très grands pores, comme nous le verrons plus loin.

Quelques faits académiques marquants dans les hybrides poreux

La course aux grands pores [25] ne correspondait pas seulement à la satisfaction intellectuelle de relever un défi. Elle visait à plus long terme à fournir au public des matériaux poreux capables de performances grandement améliorées par rapport à l'existant en termes :

- de volumes de pores susceptibles d'accueillir pour leur stockage ou leur transformation des molécules de plus en plus complexes ;
- de surfaces spécifiques élevées pour éventuellement accroître les propriétés catalytiques de ces phases et multiplier les capacités d'adsorption ;
- voire même proposer des matériaux poreux dotés de propriétés jusque-là inconnues dans les solides poreux « classiques », mais que l'on rencontrait classiquement dans les phases denses (propriétés électriques, magnétiques, optiques...).

Ce ne sont pas tant les nouveaux solides hybrides poreux – quelquefois remarquables – qui constituent actuellement les faits marquants du domaine, mais plutôt les avancées physico-chimiques susceptibles de donner naissance à de nouveaux développements. Le défi des grands pores a été un stimulant à cet égard. En effet, tous les événements marquants actuels sont associés à ce challenge et parmi les milliers de MOF de la littérature, émergent quelques « stars » qui font l'objet de nombreuses études dans le monde entier (figure 7). Ils conjuguent en effet une topologie simple (qui leur permet de servir de composés modèles) et des propriétés exceptionnelles dans des domaines particulièrement sensibles et préoccupants en ce début de XXI^e siècle, comme l'énergie et le développement durable. Ces points relatifs aux applications – réelles comme potentielles – seront développés dans le chapitre suivant ; citons malgré tout les performances à ce jour inégalées des MOF en stockage de l'hydrogène, en captage du CO_2 , en stockage et restitution des médicaments...

Même s'il passe encore actuellement inaperçu d'une majorité de la communauté, le premier fait marquant concerne le début de maîtrise des conditions chimiques associées à l'existence des SBU inorganiques. Alors que le ligand organique sert simplement de connecteur, ce sont en effet la nature, la forme et la connectivité de ces SBU qui conditionnent la structure de l'hybride et donc ses propriétés poreuses. Malgré cela, force est de constater que ce point essentiel à une construction raisonnée n'a pas retenu l'attention des chimistes, à quelques exceptions près [23]. Nous avons pu montrer sur quelques exemples, et par des méthodes *in situ* que, non seulement l'identification des SBU en solution était possible [26], mais que leur nucléarité (nombre d'atomes constituant la brique) augmentait avec la température [27]. La voie est donc ouverte à d'autres études physico-chimiques identiques pour établir des tables de

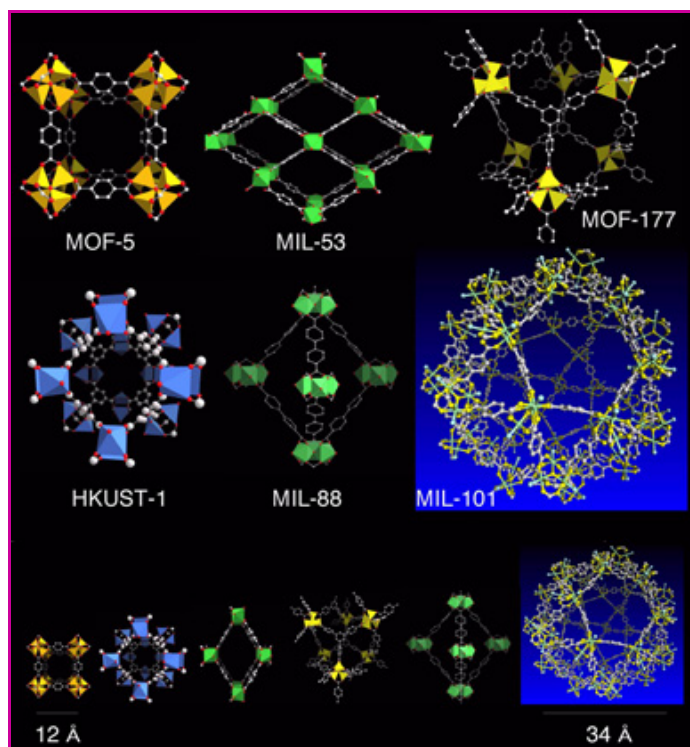


Figure 7 - Les MOF « stars ».

Dans la partie basse de la figure, les cages correspondantes sont représentées à la même échelle.

corrélation entre existence d'une brique inorganique et conditions chimiques solvothermales associées. Ces tables accéléreront l'accès à une construction rationnelle des solides hybrides, qu'ils soient d'ailleurs poreux ou non.

Le fait que la taille des SBU augmente avec la température de réaction a une conséquence immédiate : celle de pouvoir faire varier à l'envi la dimensionnalité du sous-réseau inorganique de l'hybride. Si l'on se souvient que ce dernier sera responsable de l'apparition de propriétés physiques telles que magnétisme, conductivité, propriétés optiques, d'autant plus importantes que la dimensionnalité inorganique sera plus élevée, ce point est majeur pour les possibilités d'applications. C'est ainsi qu'à côté des polymères de coordination (hybrides à clusters inorganiques, les plus répandus dans la famille des MOF), nous avons pu créer des hybrides de dimensionnalités inorganiques 1D, 2D et 3D (figure 8).

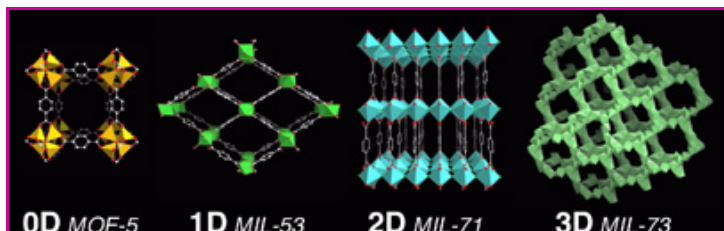


Figure 8 - Exemples de MOF avec différentes dimensionnalités du sous-réseau inorganique.

Dans une démarche de création rationnelle, le contrôle de la brique inorganique est décidément essentiel. N'oublions pas que sa connaissance est nécessaire pour pouvoir prédire les arrangements tridimensionnels dans les hybrides. C'est parce que nous maîtrisons la chimie des clusters trimériques d'octaèdres [23] que nous avons pu

prédire et isoler deux solides remarquables (MIL-100 et -101). Ils constituent non seulement les premiers solides mésoporeux cristallisés avec deux types de mésopores ($34 \text{ \AA} > \phi > 25 \text{ \AA}$), mais représentent les plus gros solides non protéiniques découverts à ce jour, avec des volumes de maille de 380 000 et 706 000 \AA^3 et une surface spécifique avoisinant les 6 000 m^2/g [28]. A titre de comparaison, la plus grosse zéolithe a un diamètre accessible de 12,7 \AA et une surface de 1 000 m^2/g . Seule la combinaison de la chimie maîtrisée et l'utilisation de notre programme de simulation structurale a permis d'accéder à leur structure car, en l'absence de monocristaux, les performances de la diffraction de poudres ne sont pas suffisantes pour accéder à de tels volumes (volume maximum exploitable : 288 000 \AA^3). La brique est cette fois un supertétraèdre, déjà représenté figure 6. Ces briques s'associent par sommets pour donner deux types de cages limitées par 20 et 28 de ces supertétraèdres (figure 9). A partir de certaines dimensions, il est difficile de se faire une idée de la taille des cages. Simplement, pour fixer les idées, il suffit de dire que la grande cage du MIL-101 pourrait accueillir 64 fullerènes C_{60} !

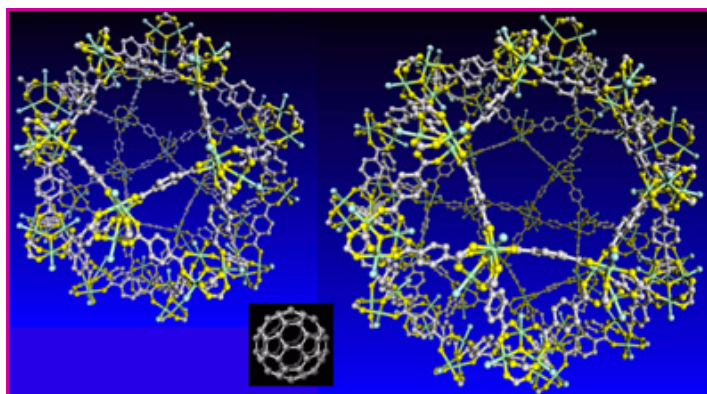


Figure 9 - Les deux cages à 20 et 28 supertétraèdres du MIL-101. Le fullerène C_{60} est représenté à la même échelle.

Néanmoins, il ne faut pas pécher par excès d'optimisme et penser que tout sera prévisible à court terme. La chimie nous réserve toujours des surprises pour peu que le solide soit convenablement caractérisé. Cela a été le cas avec deux familles de solides du laboratoire, MIL-53 [29-30] et MIL-88 [31], qui sont toutes deux des séries de carboxylates de métaux trivalents ($M = \text{Al}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}$). Sous l'effet d'un stimulus, elles présentent des phénomènes de respiration très importants impliquant des déplacements atomiques entre 5 et 10 \AA sans rupture apparente de liaisons ni perte du caractère cristallin des solides correspondants (figure 10). La respiration est habituellement associée à la vie (le volume d'un poumon varie en moyenne de 38 % entre l'inspiration et l'expiration), mais dans le cas de MIL-88, nous avons observé des variations sans précédent dépassant 300 %. Des applications prometteuses de ce phénomène inattendu commencent d'ailleurs à poindre. L'analyse structurale en temps réel de la transformation nous a d'abord permis de prouver qu'elle n'est possible que si la topologie de la structure ne possède pas de cycles impairs de SBU. C'est ensuite le rôle de rotule que joue l'axe O-O de la fonction carboxylate reliant les SBU inorganiques aux chaînes carbonées du ligand organique qui autorise une telle flexibilité [32].

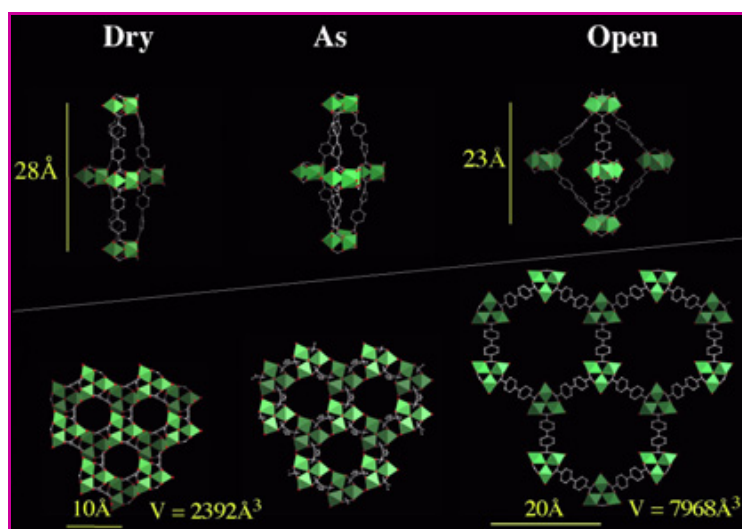


Figure 10 - La respiration du MIL-88D.

Les qualificatifs dry, as et open se réfèrent aux formes déshydratée, brute de synthèse et complètement solvatée. La partie haute de la figure concerne l'évolution de la dimension de la cage bipyramidale triangulaire suivant la forme considérée. La partie basse représente l'évolution de la structure en projection sur le plan équatorial de la bipyramide. Les échelles sont respectées.

Alors, et les miracles ?

Le plus souvent, il s'agit bien en effet de miracles car, dans certains cas, les résultats ont tellement dépassé les espérances que nous avons peine à y croire. Mais, pour parodier Pasteur, les miracles n'arrivent qu'à ceux qui y étaient préparés... Je cite souvent Marcellin Berthelot : « *Le chimiste est le seul scientifique qui crée l'objet de ses études.* » C'est toujours aussi vrai, mais j'ajouterais que, dans notre ère de pluridisciplinarité, il a désormais le devoir d'informer les autres communautés (physico-chimie, physique, biologie, industrie...) de l'existence de ces objets et de l'intérêt potentiel qu'il leur trouve pour que ces communautés s'y intéressent à leur tour, avec leurs savoirs et leurs cultures propres, et apportent de nouvelles idées. C'est ainsi que la valorisation de ces objets sera optimale. Désormais, le chimiste n'est plus uniquement créateur ; il est tout à la fois, créateur, homme de culture, communicateur, propagandiste et coordinateur d'une connaissance globale qui vise au progrès dans sa dimension scientifique, sociale et économique, et pas uniquement à l'alimentation des banques de données...

Comme je l'indiquais dans l'introduction, la triple caractéristique unique des solides poreux en fait des matériaux multifonctionnels, intéressant l'application dans de nombreux domaines, en particulier ceux qui touchent aux préoccupations sociétales actuelles telles que l'énergie, la santé et le développement durable. En effet, le réchauffement de la planète, la fin prévisible des énergies fossiles, la pollution atmosphérique et les problèmes de santé afférents font des énergies renouvelables un impératif planétaire. Une économie basée sur les énergies propres doit par exemple éliminer le CO₂ et les autres gaz polluants au travers d'une séquestration chimique, physique ou biologique du CO₂ ; elle doit considérer l'hydrogène comme une source d'énergie alternative et exploiter les énergies renouvelables qui nécessitent des batteries pour suppléer leur caractère intermittent et fournir une énergie constante à la demande. Dans ces domaines, les hybrides commencent

à fournir des solutions crédibles. Pour ce faire, la stratégie de succès doit s'appliquer préférentiellement à telle ou telle caractéristique des solides poreux en fonction du but à atteindre.

Ainsi, les problèmes énergétiques, de pollution et de santé doivent surtout (mais pas exclusivement) être traités en utilisant les pores et la surface interne pour leurs capacités d'adsorption, de stockage et de surface spécifique. Les problèmes de matériaux permettront plutôt de jouer sur le squelette.

Applications dues à la surface spécifique et aux pores

Les MOF et le stockage de l'hydrogène

Aux États-Unis, le Department of Energy a lancé une grande campagne de financement afin d'obtenir de nouveaux matériaux susceptibles de stocker l'hydrogène en proportions notables pour une utilisation ultérieure dans les piles à combustible pour les véhicules embarqués. Dans le cahier des charges [33], une teneur massique minimum de 6,5 % d'hydrogène était en particulier requise à température ambiante. Cette condition de température est devenue obsolète depuis puisque des percées technologiques importantes ont fourni le moyen de stocker et d'utiliser l'hydrogène à 77 K, la température de l'azote liquide. Plusieurs types de solides étaient susceptibles de répondre à de telles exigences : les hydrures métalliques, qui incorporent des quantités importantes d'hydrogène mais nécessitent un chauffage important pour le restituer, les charbons actifs, les zéolites inorganiques, mais seuls quelques MOF ont approché le seuil des 6,5 % en poids à 77 K. Notons toutefois que cette limite paraît excessive aux industriels concernés. Ils estiment en effet maintenant à 3 % le seuil d'utilisation pour les applications embarquées, et seul un charbon actif satisfaisait à cette contrainte. Cinq MOF répondent actuellement à ce nouveau critère à 77 K : MIL-100(Cr) (3,3 % sous 15 bars), HKUST-1* (3,5 % sous 50 bars), MIL-53(Al*) (3,8 % sous 15 bars), MOF-5* (4,7 % sous 50 bars), et très récemment MIL-101(Cr) (6,1 % sous 60 bars) ; les plus anciens, marqués d'un astérisque, font déjà l'objet d'une production industrielle.

Il est important de noter que ces valeurs sont éminemment fonction de la qualité de l'activation (extraction la plus complète possible de l'espèce insérée dans le matériau de départ) et les résultats peuvent varier de manière considérable suivant cette qualité (figure 11a). Pour être valide, la mesure doit pouvoir être vérifiée indépendamment par plusieurs équipes avant d'être considérée comme crédible. Cela évite le plus souvent les effets d'annonce, comme il en arrive fréquemment lorsqu'il s'agit de records. Ainsi, une mesure récente faisant état de 7 % en poids n'a pu être reproduite.

S'agissant de l'adsorption de gaz, les MOF sont doués d'une propriété exceptionnelle. Si l'on compare les courbes de stockage de l'hydrogène par exemple (mais c'est encore plus vrai pour le CO₂) à la courbe de compression de l'hydrogène seul dans des containers vides (77 K, 40 bars), le fait d'introduire le MOF dans le container augmente considérablement sa capacité de stockage [34] (figure 11b), montrant ainsi que les solides poreux hybrides sont désormais les meilleurs matériaux pour le stockage de gaz stratégiques comme l'hydrogène.

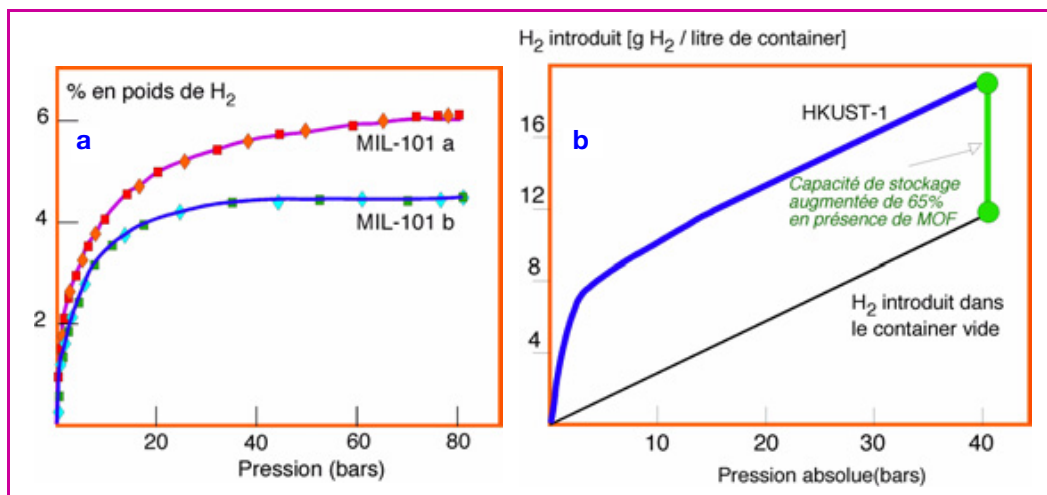


Figure 11 - (a) Amélioration du stockage dans les containers à hydrogène avec l'introduction d'un MOF ; (b) Effet de la qualité de l'activation sur les performances d'un matériau en adsorption d'hydrogène.

Les MOF, le captage du CO₂ et la séparation de gaz

La séquestration du CO₂ devient un problème majeur tant en termes d'environnement que de purification des gaz stratégiques, en particulier l'hydrogène. L'élimination du CO₂ passait jusqu'à présent par un traitement avec des amines, mais les systèmes poreux classiques (zéolithes, charbons actifs) jouaient également leur rôle, pouvant capter environ 200 cm³ de gaz par cm³ de solide à 300 K. En effet, à l'inverse de l'hydrogène, le CO₂, comme le méthane, est adsorbé à température ambiante et l'on peut penser que l'adsorption sera d'autant plus importante que les cages seront plus volumineuses.

De ce fait, les MOF ont démontré là encore leur supériorité, en particulier les solides MIL-100, MIL-101 et le MOF-177, un carboxylate de zinc. Ils adsorbent entre deux et trois fois plus que les meilleurs adsorbants usuels (figure 12). De plus, si l'on compare la quantité de CO₂ capable d'être stockée dans un container à celle emmagasinée si le container contient un des MOF les plus performants, le résultat est spectaculaire puisque l'ensemble (container + MOF) stocke neuf fois plus de CO₂ que le container seul [34]...

La matière qui respire, que nous avons déjà évoquée, amène à observer des comportements uniques en termes d'adsorption. C'est en particulier le cas de notre composé à tunnels MIL-53 (figure 13). Sa forme ouverte correspond au téréphtalate (BTC) anhydre Cr(OH)BTC mais, exposé à une atmosphère humide, l'eau entre dans les tunnels, crée le monohydrate et provoque une contraction suivant la petite diagonale de la section losange du tunnel [30]. Alors que le méthane présente une courbe d'adsorption classique, celle du CO₂ présente un palier vers 4 bars avant une nouvelle augmentation aux pressions plus élevées [35]. Par des études structurales *in situ* sous pression, nous avons pu montrer que, partant de la forme ouverte, l'adsorption initiale de CO₂ et son interaction avec la part inorganique de la charpente provoque la contraction des tunnels comme dans l'hydrate [36]. L'augmentation de pression provoque ensuite la réouverture progressive de la structure. Cet exemple est révélateur de deux points essentiels, confirmés ultérieurement sur d'autres cas : (i) durant l'adsorption, les gaz interagissent prioritairement avec la partie inorganique de la structure avant d'interagir avec le ligand aux plus fortes pressions ;

(ii) l'interaction espèce insérée/charpente est beaucoup plus forte avec les espèces polaires (H₂O, CO₂) qu'avec les espèces non polaires (H₂, CH₄) et permet d'envisager leur utilisation en séparation de gaz. Pour confirmer ce point, nous avons répété l'adsorption de CO₂ et CH₄, cette fois sur l'hydrate de MIL-53. Les résultats sont très révélateurs (figure 13) : la présence initiale d'eau dans les tunnels bloque quasi totalement l'adsorption du CH₄ jusqu'à 20 bars [37]. Celle de CO₂ ne devient

notable qu'au-dessus de 10 bars, pression pour laquelle l'adsorption était dix fois plus forte avec le MIL-53 anhydre.

Même si les études d'adsorption sur les MOF n'en sont encore qu'à leur début, leurs performances exceptionnelles ouvrent de larges perspectives en termes de sélectivité et de séparation, tant par la spécificité des interactions gaz/

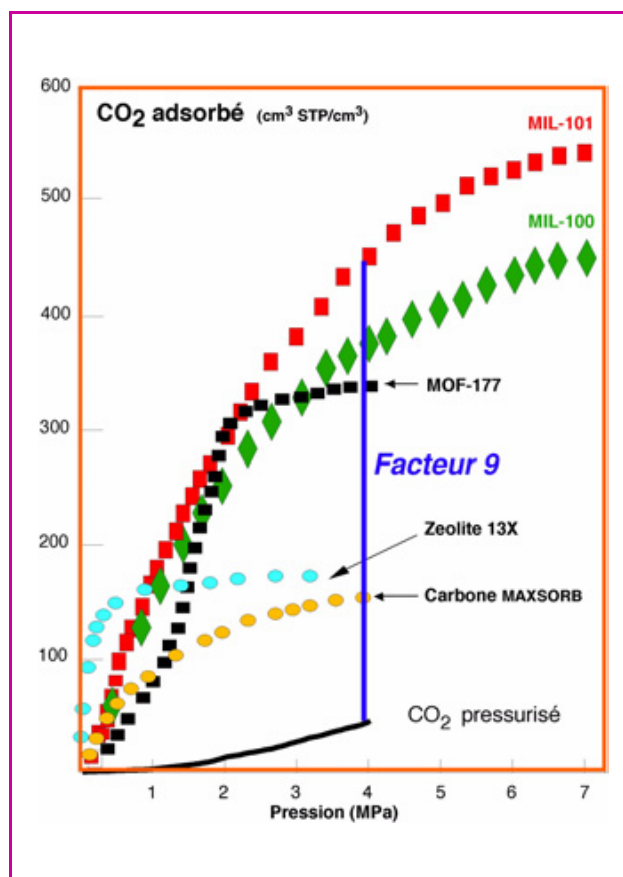


Figure 12 - Comparaison des performances de quelques MOF avec celles d'une des meilleures zéolithes, d'un charbon actif et du gaz pressurisé seul dans le cas du stockage du CO₂ : leurs performances dépassent de très loin celles des matériaux classiquement utilisés jusqu'à maintenant.

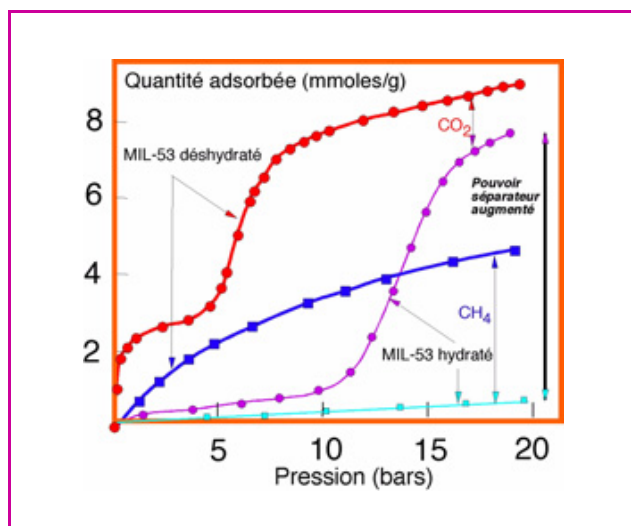


Figure 13 - Effet du caractère hydraté ou non du MIL-53 sur la capacité et la sélectivité de l'adsorption de CO_2 et CH_4 : l'utilisation du MIL-53 hydraté exacerbe la séparation entre CO_2 et CH_4 .

charpente que par les températures auxquelles elles interviennent. En particulier, la purification de l'hydrogène s'en trouve facilitée, par exemple avec le MIL-101. Celui-ci adsorbe en effet l'hydrogène uniquement aux basses températures et pas à 300 K, alors que le CO_2 est fortement adsorbé à cette température. Ce domaine est actuellement porteur.

Une dernière remarque relative à l'adsorption : compte tenu des progrès technologiques continus dans les techniques de diffraction (synchrotron, diffraction de neutrons...), les études structurales récentes permettent la localisation des molécules de gaz durant l'adsorption. Outre son intérêt intrinsèque, cette information amène à remettre en cause certaines définitions communément admises il y a peu, en particulier la notion de surface spécifique. Elle était associée à l'idée de la formation d'une monocouche continue d'atomes ou de molécules sur la surface interne des pores et, à partir de la prise de poids mesurée, les calculs permettaient de remonter à la surface spécifique apparente du solide poreux qui, avec les procédures de calcul classiques, peut atteindre des valeurs proches du record actuel de $5\,900\text{ m}^2/\text{g}$, détenu par notre MIL-101. Malgré tout, de telles valeurs me semblent extravagantes, même si elles sont juteuses pour les amateurs de sensationnel. Peut-on en effet imaginer qu'un gramme de produit puisse couvrir l'équivalent de six terrains de football ? Je ne le pense pas, d'autant que nous savons maintenant que dans les hybrides à grande taille de pores, l'adsorption se fait sur des sites préférentiels de la structure et relève donc d'un processus *discontinu* au lieu de l'hypothèse de la monocouche continue tapissant la surface interne. Si l'on peut admettre que le concept reste valide pour les petits pores ($\approx 10\text{ \AA}$), il aboutit à des valeurs irréalistes avec les grands pores. Cela pose la question

d'une nouvelle définition de la notion de surface spécifique sur laquelle les théoriciens devraient se pencher. En particulier, la surface interne étant constituée d'assemblées non compactes d'atomes, il serait intéressant de calculer quelle est la dimension *fractale* du pore et voir si une relation existe entre cette dimension et la quantité de gaz adsorbé.

Les MOF et la catalyse

Là, il n'y a pas (encore) de miracle car c'est encore un domaine quasiment vierge, alors que la catalyse est toujours l'une des plus belles réussites des solides poreux inorganiques. Nul doute néanmoins que les spécialistes vont bientôt s'intéresser aux solides hybrides maintenant que nous avons montré que la stabilité thermique de ces phases, sur laquelle ils émettaient de nombreuses doutes, est respectable (jusqu'à $500\text{ }^\circ\text{C}$), sans être toutefois comparable à celle des solides poreux inorganiques.

Les MOF et le médicament

Avoir créé des grands pores nécessite en aval de se demander quelles espèces peuvent y être accueillies. Cela s'était posé avec les solides inorganiques mésoporeux, mais leur caractère amorphe ou, à tout le moins, très mal cristallisé, limitait la portée des informations structurales susceptibles d'être retenues. Tel n'est pas le cas avec les MOF qui conservent une cristallinité parfaite.

En particulier, leurs performances dans l'adsorption et la restitution de médicaments sont tout à fait exceptionnelles quand on utilise le médicament modèle qu'est l'ibuprofène (figure 14) [38]. Si l'adsorption par le MIL-100 (exprimée en gramme d'ibuprofène par gramme de solide hôte) égale celle du MCM-41 ($0,35\text{ g/g}$) malgré des volumes de pores inférieurs, celle du MIL-101 quadruple les performances précédentes ($1,4\text{ g/g}$). Bien évidemment, si l'élément métallique trivalent du MIL-101 est le chrome, toute exploitation serait exclue du fait de sa toxicité, mais cette structure existe également avec d'autres éléments trivalents dont la non-toxicité est désormais prouvée.

En plus des quantités adsorbées, le temps de restitution *en milieu physiologique* est également important. Il y va du confort du malade. Pour une même quantité de médicament qu'il absorbe, mieux vaut que l'effet se fasse sentir pendant une semaine sans nouvelle ingestion plutôt que pendant 24 h. Là encore, le MIL-101 se révèle unique par rapport à ses deux concurrents, qui ont malgré tout en commun une

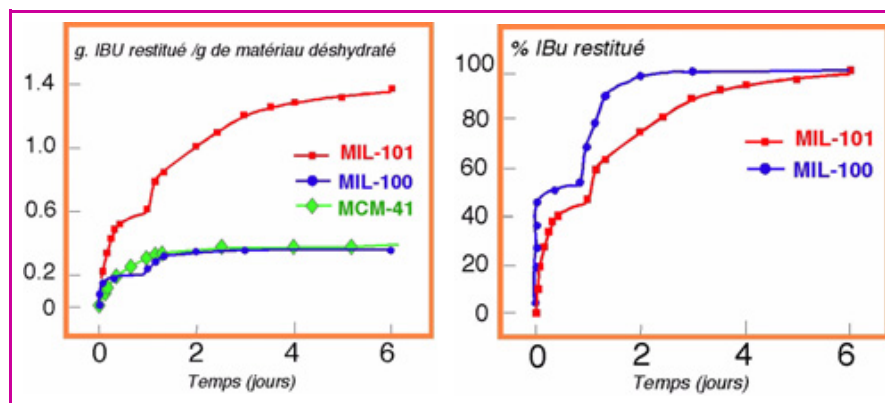


Figure 14 - (a) Quantités comparées d'ibuprofène restitué en milieu physiologique à une température de $37\text{ }^\circ\text{C}$ par les mésoporeux hybrides MIL-100 et MIL-101 avec le MCM-41, mésoporeux ($\sigma \approx 50\text{ \AA}$) à charpente purement inorganique ; (b) Rapidité de la restitution d'ibuprofène par MIL-100 et MIL-101 dans les mêmes conditions.

restitution quantitative du médicament. Alors que le MCM-41 restitue l'ibuprofène en 24 h, le MIL-100 le fait en trois jours, mais le MIL-101 met six jours pour restituer l'intégralité du médicament qu'il avait adsorbé à forte dose. Certains MOF à grands pores, de par leurs caractéristiques, créent un nouveau champ de recherche qui intéresse le secteur de la santé, et que l'on pourrait qualifier de « nanogalénique ».

La *figure 14* montre que la restitution s'effectue en deux étapes dans les MIL-100 et 101 : une première, rapide, correspond au départ des molécules d'ibuprofène non liées à la paroi ; ce n'est qu'après leur disparition dans l'organisme que la seconde étape intervient. Nous avons montré par RMN du solide que l'interaction médicament/squelette fait intervenir les carboxylates de l'ibuprofène qui interagissent assez fortement avec la SBU inorganique du MOF [38]. Ce résultat est extrêmement important quand on sait que beaucoup de médicaments possèdent des fonctions carboxylates, et que le constat pour l'ibuprofène peut s'appliquer de la même manière à d'autres molécules thérapeutiques. La seule limitation actuelle est d'imaginer des constructions moléculaires qui accroissent le diamètre des *fenêtres* des cages. C'est en effet, bien plus que le volume des cages, le paramètre important. C'est la taille de la fenêtre qui servira de tamis pour l'introduction de la molécule dans la cage. Il s'agit là d'une sélectivité de taille, identique à celle que l'on retrouvait dans les zéolithes mais avec des tailles beaucoup plus importantes, donc des possibilités accrues. C'est cette sélectivité de dimension qui explique la différence de performances entre le MIL-100 et le MIL-101 qui possèdent, rappelons-le, deux types de cages bordées par des fenêtres pentagonales pour la petite, pentagonales et hexagonales pour la grande. Dans le MIL-100, seules les fenêtres hexagonales peuvent laisser passer l'ibuprofène ; les petites cages sont donc vides. Dans le MIL-101, toutes les fenêtres, pentagonales comme hexagonales, ont des dimensions supérieures à celle de l'ibuprofène. Toutes les cages sont donc remplies (56 molécules d'ibuprofène dans les petites cages et 92 dans les grandes) ; la quantité d'ibuprofène observée est donc beaucoup plus importante.

Ces particularités des MOF font qu'elles créent une troisième voie pour l'administration de médicaments à côté de la voie organique qui utilise soit des dendrimères biocompatibles soit des polymères, et de la voie inorganique où la structure hôte est constituée de squelettes purement inorganiques (zéolithes, mésophases). Dans le premier cas, de nombreux médicaments peuvent être introduits, mais la restitution contrôlée est difficile à réaliser en l'absence d'une porosité bien définie. Dans la deuxième voie, la restitution devient possible par greffage de molécules organiques sur les parois, mais ce greffage diminue considérablement la capacité d'adsorption. La voie hybride supprime donc ces inconvénients puisque la combinaison d'une porosité régulière et importante jointe à la présence de groupes organiques cumule les avantages d'une capacité d'adsorption forte et d'une restitution contrôlée.

Les MOF et les nanosciences

Sans vouloir le dire, les solides poreux sont des nanomatériaux intrinsèques puisque leurs pores sont de dimension nanométrique. Ce n'est cependant pas suffisant pour clamer que la communauté des solides poreux se réclame des nanosciences. Les hybrides sont fabriqués sous forme de matériaux massifs ; seuls les pores avoisinent le

nanomètre. En utilisant les MOF, il fallait donc fabriquer des nanomatériaux.

Nous avons pour cela démontré un nouveau rôle pour les solides poreux hybrides [39]. Nous avons jusque-là utilisé les pores comme des nanoréservoirs pour le stockage des gaz. Pour obtenir des nanoparticules, il faut transformer le pore en nanoréacteur, c'est-à-dire utiliser l'espace vide pour qu'il devienne le siège d'une réaction chimique aboutissant, en une étape sans traitement physico-chimique lourd, à la formation des nanomatériaux désirés. En cas de succès, non seulement le pore a joué son rôle de nanoréacteur, mais, une fois la réaction terminée, les particules formées sont monodisperses car contraintes par le volume fixe de la cavité à adopter *la même taille*, dans la gamme 1-3 nm. Le pore constitue donc un espace confiné et joue en plus le rôle de nanomoule. Notre groupe a récemment relevé le défi en fabriquant *in situ* des nanoparticules du semi-conducteur ZnS à l'intérieur des cages du MIL-101 par une imprégnation de ce solide avec une solution d'ions Zn^{2+} suivie d'un lavage conséquent pour éliminer les ions Zn^{2+} à la surface des grains en conservant ceux qui sont engagés [39]. Un traitement ultérieur par H_2S à 300 K complète l'opération. Les nanoparticules occupent actuellement la moitié du volume de chaque cavité. Ce qui pourrait être considéré comme soit une demi-réussite, soit un demi-échec, est en définitive une chance car le volume vide restant pourra être occupé par d'autres semi-conducteurs, et l'on sait combien on peut faire varier les propriétés semi-conductrices avec les mélanges, tout au moins à l'état massif.

Cette nouvelle orientation pour les MOF ouvre à plusieurs égards de nouvelles perspectives : (i) la stricte monodispersité est encore rare dans le nanomonde et l'on peut se poser valablement la question de savoir quelle est la physique liée à cette monodispersité. Des études sont actuellement en cours avec l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux (IPCMS) de Strasbourg sur ce point ; (ii) la stratégie développée pour les semi-conducteurs doit s'appliquer à d'autres grandes familles de matériaux inorganiques (magnétiques, conducteurs, luminescents, pour l'optique non linéaire...), voire métalliques si l'on fait suivre la synthèse *in situ* par une réduction des espèces inorganiques. Là encore, des essais sont en cours ; (iii) en termes de propriétés optiques, les MOF sont des matrices idéales pour créer des quantum dots* ; elles allient en effet les deux qualités requises pour cet aspect : porosité régulière et possibilité d'accueillir des très petites particules ; (iv) cette particularité des MOF ajoute enfin une autre dimension à leurs propriétés habituelles : celle des propriétés physiques habituellement réservées aux phases denses, avec la particularité dans l'approche ci-dessus de s'intéresser aux nanoobjets.

L'autre moyen n'a été que très peu développé jusqu'ici car l'immense majorité des membres de la communauté des solides poreux, compte tenu de son origine, n'a pas de culture matériaux. Il consiste à utiliser le squelette pour introduire les propriétés physiques, mais cette fois dans le solide massif.

Applications possibles faisant intervenir le squelette inorganique

Avoir une telle ambition nécessite de la part du chimiste une stratégie affirmée en fonction des objectifs qu'il souhaite atteindre dans le domaine des applications tournées vers la physique, et un choix initial des systèmes qu'il compte étudier. Il est trivial de dire que s'il recherche des matériaux

magnétiques et/ou luminescents, la partie inorganique sera celle des éléments *d* et *f*. S'il espère des propriétés de conduction, il s'orientera vers les éléments $3d$, avec la possibilité de valence mixte pour la conduction électronique, parfois couplés avec des éléments d'insertion légers s'il souhaite de la conduction ionique. Là encore, les MOF ont un énorme avantage par rapport aux autres systèmes poreux. Comme je l'ai déjà signalé au début de cet article, ils existent avec pratiquement tous les cations de la classification périodique, offrant ainsi un large éventail de systèmes à étudier, et là aussi les défis ont été relevés.

Les MOF et le magnétisme

L'introduction de cations de transition $3d$ dans la charpente conduit effectivement à des solides poreux magnétiques, la plupart du temps antiferromagnétiques, quelquefois ferro- ou ferrimagnétiques (Co^{2+} , Ni^{2+}) [40]. Même si la validité du concept est maintenant prouvée, il faut avouer que les performances des solides hybrides magnétiques sont banales. Cela tient à des raisons structurales évidentes, liées soit à la faible dimensionnalité du sous-réseau inorganique, soit à la connexion des polyèdres par arêtes, situation peu favorable à des interactions fortes à longue distance. Les températures d'ordre magnétique les plus élevées avoisinent seulement 100 K.

Les MOF de terres rares et la luminescence

Leur existence est récente [41]. Ils sont rarement poreux [42]. Là encore, la maîtrise de la chimie permet de moduler la dimensionnalité du sous-réseau de lanthanides, et les structures connues présentent des polyèdres isolés, des clusters (en particulier des dimères, favorables à la luminescence), des chaînes voire des plans de terre rare. Comparés aux ions classiques, connus pour présenter le plus souvent des coefficients d'absorption faibles, l'association de ces ions avec des ligands organiques dans les hybrides présente une potentialité en termes de transfert d'énergie entre le ligand et la terre rare, mieux connue sous le nom d'« effet d'antenne », susceptible de conduire à des dispositifs efficaces pour la lumière ultraviolette. C'est ce que nous venons de démontrer pour la première fois dans les MOF [43], avec le MIL-78, de formule $\text{M}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{COO})_3]$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{Eu}, \text{Gd}$). Le sous-réseau de terre rare ou d'yttrium y est constitué de chaînes. Le composé à l'yttrium dopé au Gd^{3+} présente une émission importante de l'état triplet du ligand à température ambiante. D'autre part, le spectre d'excitation de Eu^{3+} démontre un transfert d'énergie ligand/terre rare très conséquent. Enfin, dans le composé à l'euporium pur, l'étude de l'excitation sélective et de la dépendance en température du profil de décroissance du niveau $^5\text{D}_0$ démontre une migration de l'énergie le long des chaînes, avec une énergie d'activation semblable à celle de l'énergie de séparation entre l'état triplet et le niveau $^5\text{D}_0$ (Eu^{3+}). Ce premier résultat sur l'effet d'antenne ouvre donc la voie à de nouvelles possibilités d'applications pour les hybrides de terre rare et oriente déjà la synthèse vers de nouveaux composés avec des ligands différents.

Les MOF et les batteries

C'est dans ce domaine, qui touche à l'énergie, que les défis étaient les plus importants. Il n'existait en effet aucun solide poreux conducteur. De plus, curieusement, parmi tous les MOF à base d'éléments $3d$ synthétisés, aucun ne présentait de valence mixte, caractéristique favorable pour

une conduction électronique. Notre idée a donc été de provoquer la formation de cette valence mixte par l'insertion électrochimique de lithium pour provoquer une réduction – au moins partielle – de l'élément $3d$, et associer éventuellement conductivités électronique et ionique. Notre choix s'est porté sur le solide MIL-53 à base de fer(III) ($\text{Fe}(\text{OH})(\text{BTC})$) [44] qui possède des chaînes d'octaèdres de fer liés par sommets, et présente le phénomène de respiration. L'insertion du lithium est effective (figure 15) et conduit à une série de compositions $\text{Li}_x\text{Fe}^{2+}_x\text{Fe}^{3+}_{1-x}(\text{OH})\text{BTC}$ ($x \leq 0,6$). Utilisé comme électrode, ce matériau révèle un comportement redox réversible avec un potentiel de 3 V par référence au couple Li^+/Li^0 et une excellente capacité de rétention.

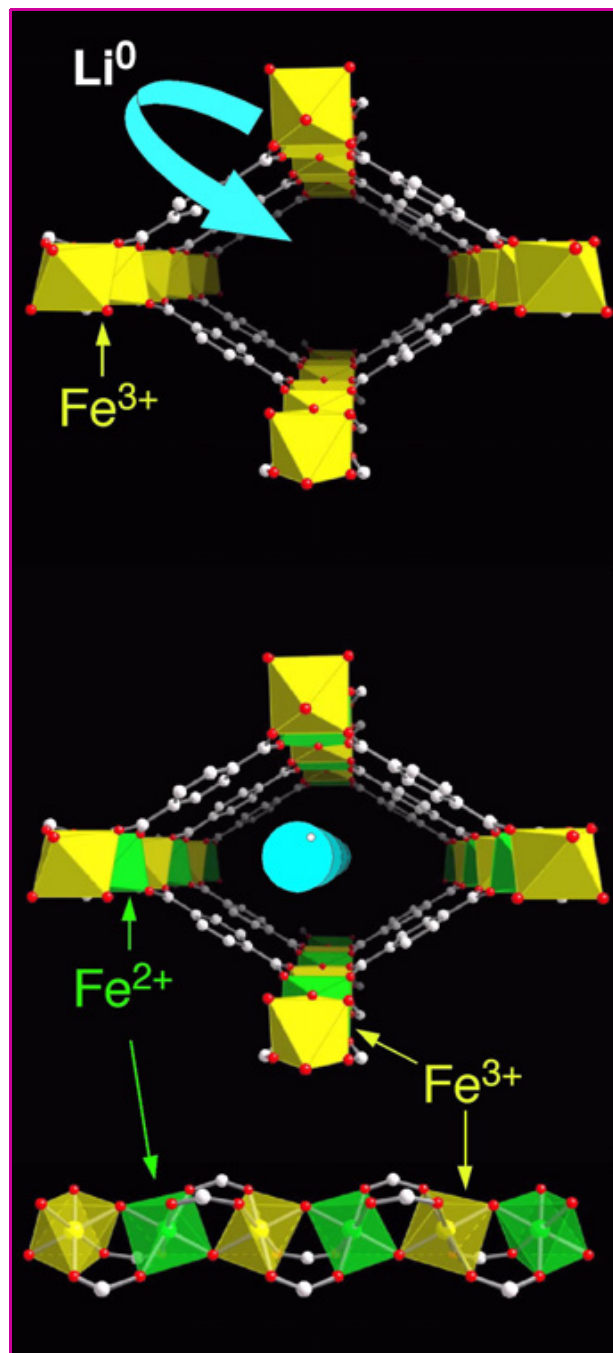


Figure 15 - Genèse du solide microporeux hybride à valence mixte MIL-53(Fe) par insertion électrochimique de lithium. La partie basse de la figure montre l'alternance $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ dans les chaînes de $\text{Li}_x\text{Fe}^{2+}_x\text{Fe}^{3+}_{1-x}(\text{OH})\text{BTC}$ pour $x = 0,5$.

De plus, la respiration du matériau conduit à une particularité supplémentaire unique pour les matériaux d'électrode, quels qu'ils soient. Non seulement le MIL-53 peut accueillir les ions Li^+ , mais aussi l'électrolyte polymère, ce qui facilite grandement le transport ionique. Cette étude très récente est en cours d'approfondissement avec la recherche de la localisation des espèces Li^+ et électrolytes dans les tunnels.

Cette particularité de conduction est actuellement unique dans les systèmes poreux qui étaient jusqu'à présent plus connus pour leur caractère isolant. Cette percée ouvre des perspectives considérables en termes d'applications, tant dans la filière énergétique que dans l'utilisation de ces produits conducteurs comme nanoréacteurs capables de générer des nanoparticules métalliques susceptibles de former des alliages avec le lithium pour améliorer les batteries, tout en jouant sur la respiration qui autorise une sélectivité certaine pour le choix des électrolytes polymères.

Conclusion

Cette revue a voulu montrer que les nouveaux solides poreux hybrides vont devenir dans les prochaines années des matériaux stratégiques pour les domaines de l'énergie, du développement durable et de la santé *via* le médicament. Comparés à l'existant, et à cause du caractère modulable des ligands organiques couplés aux briques inorganiques, ils offrent une infinité de possibilités de synthèse et des domaines d'applications élargis. Soit ils exaltent dans des proportions considérables les propriétés habituelles des solides poreux, soit ils amènent des propriétés inconnues jusque là pour ce type de composés (luminescence, conduction...), conjuguées aux propriétés classiques. De ce fait, ils représentent une nouvelle classe de matériaux multifonctionnels, aux applications importantes, déjà opérationnelles ou sur le point de l'être.

Cet article est dédié à la mémoire de Jean Pannetier.

Note et références

- * Quantum dots : cristaux semi-conducteurs de dimensions nanométriques qui présentent des propriétés de fluorescence ajustables par le contrôle de leur diamètre.
- [1] Davis M.E., Maxwell I.E., *Current Opinions in Solid State & Materials Science*, **1996**, 1, p. 35.
- [2] Cronstedt A.F., *Kongl. Wetenskaps Acad. Handl. Stockh.*, **1756**, 17, p. 120.
- [3] Naumann C.F., *Elemente der Mineralogie (12^e éd.)*, W. Engelmann, Leipzig, **1885**, p. 705.
- [4] Thompson H.S., *J. Royal Agric. Soc. Engl.*, **1850**, 11, p. 68.

- [5] Friedel G., *Bull. Soc. Fr. Minéral.*, **1896**, 19, p. 94.
- [6] Sainte-Claire Deville H., *C.R. Acad. Sci.*, **1862**, 54, p. 524.
- [7] Taylor N.A., *Z. Kristallogr.*, **1930**, 74, p. 1 ; Pauling L., *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **1930**, 16, p. 453 ; Pauling L., *Z. Kristallogr.*, **1930**, 74, p. 213.
- [8] Barrer R.M., Denny P.J., *J. Chem. Soc.*, **1961**, p. 971.
- [9] Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Varturi J.C., Beck J.S., *Nature*, **1992**, 359, p. 710 ; *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, p. 10834.
- [10] Haouas M. *et al.*, *Colloids & Surfaces A*, **1999**, 158, p. 299.
- [11] Hoskins B.F., Robson R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, p. 5962.
- [12] Stucky G. *et al.*, *Science*, **1993**, 279, p. 548.
- [13] Terasaki O. *et al.*, *Nature*, **2000**, 408, p. 449.
- [14] Wilson S.T. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, p. 1146.
- [15] Parise J., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1985**, p. 606.
- [16] Férey G. *et al.*, *Zeolites*, **1996**, 17, p. 250 ; *Inorg. Chem. Acta*, **1999**, 291, p. 317.
- [17] Guillou N. *et al.*, *C.R. Acad. Sci. Série IIc*, **1999**, 2, p. 387.
- [18] Baerlocher C. *et al.*, <http://www.iza-structure.org/databases>.
- [19] Meier W.M., *Molecular Sieves*, Society of Chemical Industry Ed., **1968**.
- [20] Mellot-Draznieks C. *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, p. 2270.
- [21] O'Keeffe M., Yaghi O.M. *et al.*, *J. Solid State Chem.*, **2000**, 152, p. 3 ; *Nature*, **2003**, 423, p. 705.
- [22] Férey G., *J. Solid State Chem.*, **2000**, 152, p. 37.
- [23] Serre C. *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, p. 6285.
- [24] Mellot-Draznieks C. *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, p. 6290.
- [25] Férey G., Cheetham A.K., *Science*, **1999**, 283, p. 1125.
- [26] Walton R. *et al.*, *Chem. Comm.*, **2006**, p. 1518.
- [27] Forster P. *et al.*, *Chem. Comm.*, **2004**, p. 368.
- [28] Férey G. *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, p. 6296.
- [29] Barthelet K., Riou D., Férey G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, p. 281.
- [30] Serre C. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, p. 13519.
- [31] Mellot-Draznieks C. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, p. 16279.
- [32] Serre C. *et al.*, *Science*, soumis.
- [33] *Hydrogen, Fuel Cells & Infrastructure Technologies Program: Multi-year research, Development and Demonstration Plan*, U.S. Department of Energy, February **2005**, Chap. 3.
- <http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcell/mypp>
- [34] Müller U. *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, p. 626.
- [35] Bourelly S. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, p. 13519.
- [36] Serre C. *et al.*, *Science*, soumis.
- [37] LLewellyn P. *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, sous presse.
- [38] Horcajada P. *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, p. 5974.
- [39] Férey G. *et al.*, *Science*, **2005**, 309, p. 2040.
- [40] Guillou N. *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, p. 5314.
- [41] Serpaggi F., Férey G., *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, p. 2737.
- [42] Devic T. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, p. 12788.
- [43] Pellé F. *et al.*, *J. Luminescence*, **2006**, 122-123, p. 392.
- [44] Férey G., Tarascon J.-M. *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, soumis.



Gérard Férey

(est professeur à l'Université de Versailles* et membre de l'Institut de France.

* Institut universitaire de France et Institut Lavoisier (UMR 8180), Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines, 45 avenue des États-Unis, 78035 Versailles Cedex.
Courriel : ferey@chimie.uvsq.fr