

---

**Examen UE12 : Nanomatériaux (matériaux hybrides)**

**21 janvier 2013 (durée 1h)**

---

1- La synthèse de matériaux hybrides notés **M-x** est décrite sur la Figure 1. Indiquer l'acronyme utilisé pour dénommer cette famille de matériaux et donner sa signification.

2- Décrire le principe général de préparation de cette famille de matériaux en précisant le rôle du Brij 76 ( $C_{18}H_{37}(OCH_2CH_2)_{10}OH$ ). A quelle famille appartient ce tensioactif ?

3- Pourquoi faut-il utiliser des conditions acides pour préparer ces matériaux organisés ? Quel est le type d'assemblage formé (vous pouvez illustrer par une figure) ?

4- Décrire les deux autres méthodes également utilisées pour obtenir des silices organisées hybrides fonctionnalisées dans les pores. Préciser les avantages et inconvénients de ces trois familles de matériaux.

5- L'hydrolyse finale en milieu acide chlorhydrique concentré (Figure 1) permet d'éliminer le tensioactif et d'hydrolyser les esters phosphoniques en acide phosphoniques.

Pourquoi ne pas calciner le matériau pour éliminer le tensioactif ?

6- Les matériaux **M-x** ont été étudiés pour leurs propriétés de complexation de cations métalliques (ex :  $Zr^{4+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) en solution aqueuse.

Pourquoi ces matériaux sont *a priori* mieux adaptés pour cette application que des matériaux hybrides préparés à partir du TEOS ?

7- Les matériaux **M-x** sont-ils mono-, bi- ou trifonctionnels ? La(les) fonction(s) est(sont)-elle(s) passive(s) ou réactive(s) ? Expliquer.

Indiquer si la(les) fonction(s) est(sont) localisée(s) dans les murs du réseau ou dans les pores.

8- Trois matériaux différents ont été obtenus en faisant varier la proportion en PETES par rapport au BTME. Les compositions molaires utilisées pour synthétiser les matériaux **M-x** sont  $x = 0 \%$ ,  $10 \%$  et  $20 \%$ ,  $x$  désignant le pourcentage en PETES dans le mélange initial.

$$x = 100 \times \frac{[PETES]}{([PETES] + [BTME])}$$

Donner la formule brute théorique du matériau **M-x** pour  $x = 10 \%$ . Calculer la masse molaire du matériau et en déduire la concentration en acide phosphonique (en  $mmol\ g^{-1}$ ).

Quelles techniques expérimentales peuvent être utilisées pour déterminer la concentration en organique dans le matériau ?

Données utiles : masse atomique de P = 31 g mol<sup>-1</sup> et Si = 28 g mol<sup>-1</sup>.

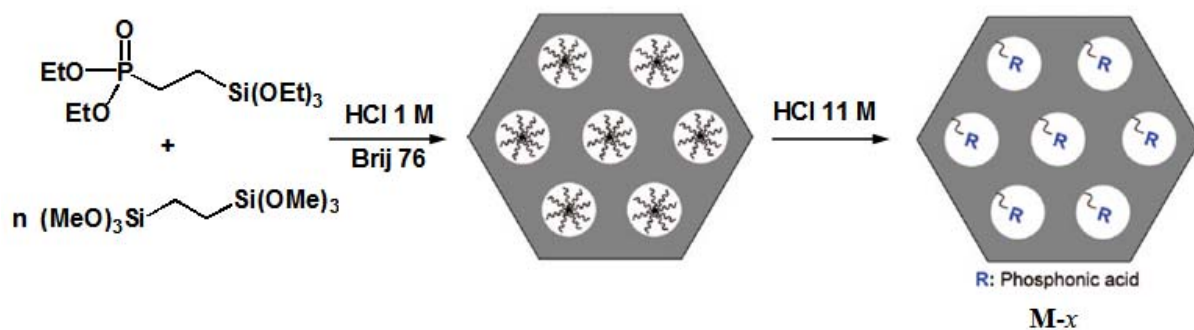
9- Les diffractogrammes aux rayons X sur poudre (Figure 2) du matériau **M-10** révèlent la présence de trois pics de diffraction respectivement à 6.2, 3.6 et 3.1 nm. Calculer la position des pics en unité "2 théta" (en degré) et préciser la nature de la phase obtenue ce matériau. Justifier.

10- D'après les diagrammes de diffraction des rayons X, que peut-on déduire de l'influence de la concentration en fonctions acide phosphonique sur la structuration du matériau ? Ce résultat est-il attendu ?

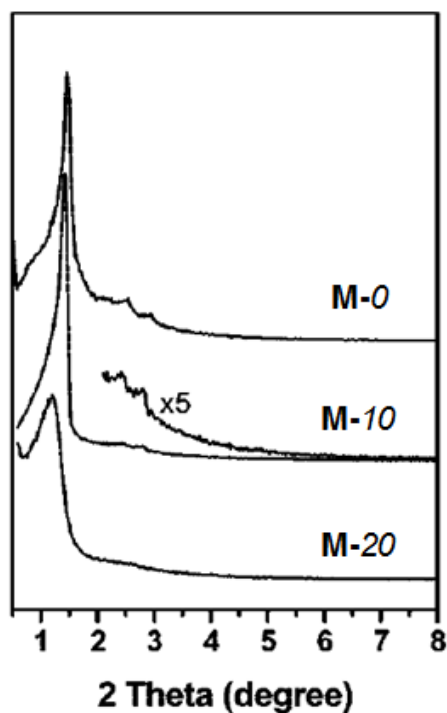
11- Les isothermes d'adsorption de N<sub>2</sub> à 77 K sont représentées sur la Figure 3. Commenter l'allure des ces isothermes : indiquer à quel type elles appartiennent et expliquer pourquoi elles sont caractéristiques de solides mésoporeux.

Quelle serait l'allure des isothermes si les solides étaient microporeux (diamètre des pores < 2 nm) ?

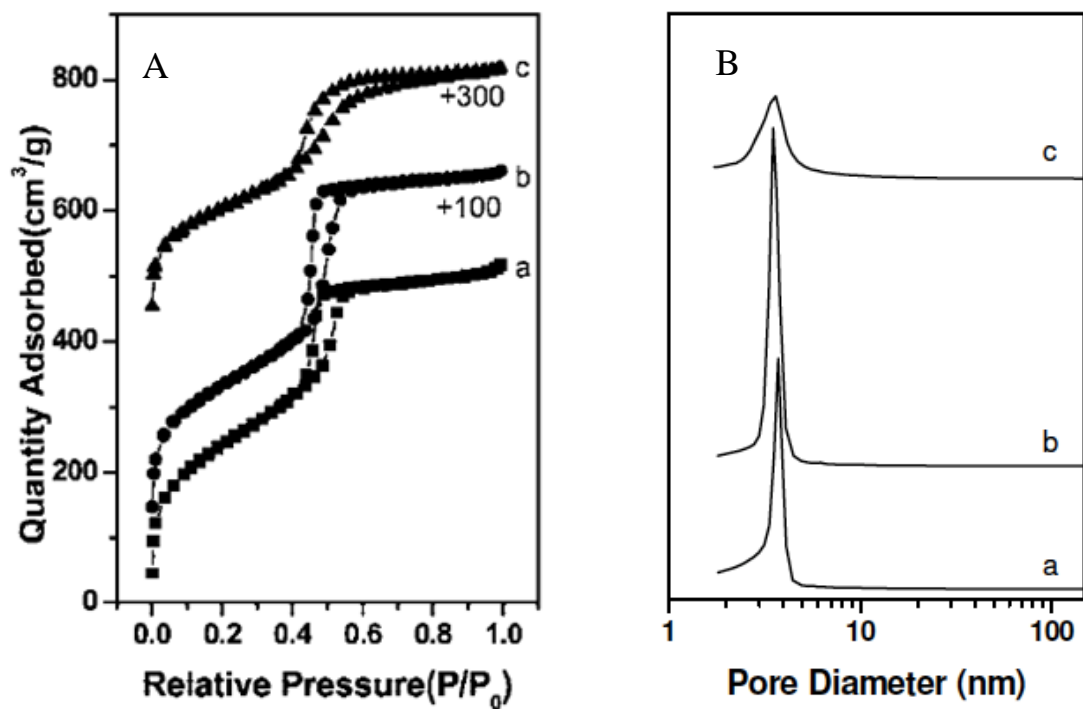
12- Préciser la méthode généralement utilisée pour déterminer les surfaces spécifiques (en m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) mentionnées dans le Tableau 1. Déduire des caractéristiques structurales et de porosité les paramètres de maille et l'épaisseur des murs de silice.



**Figure 1.** Synthèse de matériaux hybrides **M-x** par co-condensation du 1,2-bis(triméthoxysilyl)éthane (**BTME**) et du diéthoxyphosphoryléthyltriéthoxysilane (**PETES**)



**Figure 2.** Diffractogrammes aux rayons X sur poudre pour les matériaux phosphoniques **M-x** ( $x = 0, 10$  ou  $20$ ) enregistrés avec le rayonnement  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ )



**Figure 3.** Isothermes d'adsorption de N<sub>2</sub> à 77 K (A) et distribution de la taille des pores (B) pour les matériaux (a) M-0, (b) M-10 et (c) M-20

**Tableau 1.** Caractéristiques structurales et de porosité des solides poreux

sample	<i>d</i> spacing (nm)	surface area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	pore volume (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	pore diameter (nm)
M-0	6.0	875	0.80	3.8
M-10	6.2	840	0.87	3.5
M-20	7.3	718	0.65	3.6