

Les recherches au Laboratoire des agrégats moléculaires et matériaux inorganiques

Jacques Rozière* *directeur*

La science des matériaux est indissociable des notions d'élaboration, de techniques et d'applications. Le Laboratoire des agrégats moléculaires et matériaux inorganiques se situe au point de convergence de compétences allant de la chimie du solide et de coordination, de la physico-chimie des interfaces, à la synthèse et à la caractérisation de matériaux sous diverses formes : agrégats et alliages métalliques, matériaux nanoporeux, conducteurs et échangeurs ioniques, en passant par le développement de nouvelles techniques et méthodes d'étude de l'adsorption sur le solide divisé. Au-delà des techniques de caractérisation développées localement, ou au sein de l'université, le laboratoire a su mettre en place les compétences nécessaires à l'utilisation des très grands instruments européens comme le Lure, Daresbury, l'ESRF pour le rayonnement synchrotron, l'ILL, et l'Isis pour la diffusion et la diffraction de neutrons.

Le large éventail d'activités permet de couvrir un domaine allant du plus fondamental aux applications dans le secteur industriel.

Des clusters aux agrégats métalliques

Les agrégats constituent des intermédiaires entre l'atome isolé et la

* Laboratoire des agrégats moléculaires et matériaux inorganiques, URA 79, Université Montpellier II, 2, place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier Cedex.
Tél. : 67.14.33.41. Fax : 67.14.33.04.

matière condensée. Si l'on convient qu'il existe une relation entre agrégats et surfaces métalliques, on comprendra l'intérêt scientifique et technologique d'étudier la structure et la réactivité des clusters ainsi que de rechercher les principes et les concepts qui régissent la liaison chimique dans ces espèces. Les matériaux à architecture à clusters sont impliqués dans des domaines d'applications technologiques majeurs comme les matériaux supraconducteurs ou les aimants permanents. Ces dernières années, les résultats spectaculaires concernant la chimie des nouvelles formes du carbone : fullères C_{60} , C_{70} etc., et de leurs dérivés, ont soulevé la question de l'existence d'analogues minéraux parmi les autres éléments du groupe principal.

Les résultats obtenus dans notre laboratoire au cours de ces dernières années montrent que l'on peut réellement établir un parallèle structural entre les trois formes du carbone : diamant, graphite, fullerène, et certaines phases intermétalliques. La plupart de ces fulléranes métalliques se forment par icosogénèse (nucléation autour d'un cluster icosaédrique) avec pour résultat la constitution d'un supercluster à quatre couches, la dernière formant l'architecture fullerane (figure 1). Dans cette configuration, on observe une ségrégation par couches successives d'éléments électropositifs et d'éléments électro-négatifs, ce qui n'est pas sans rappeler l'organisation dans les systèmes micellaires ou les émulsions tensio-actives. Une des questions intéressantes est la suivante : dans quelles conditions thermodynamiques et cinétiques cette croissance icosogénique débouche-t-elle vers la formation de cristaux classiques ou de quasi-cristaux, étendant ainsi la symétrie d'ordre 5 du fullerane à un volume plus grand ? La symétrie, ainsi que les propriétés électriques de ces matériaux en font des

phases "approximantes" des quasi-cristaux.

Alors que la chimie d'intercalation des fullères reste pour l'instant limitée à quelques éléments (métaux alcalins, terres rares), ces équivalents inorganiques formés par les éléments IIIB sont suffisamment volumineux pour y insérer des espèces moléculaires complexes : clusters inorganiques, molécules organométalliques, etc., ce qui laisse entrevoir de nouvelles perspectives en chimie du solide.

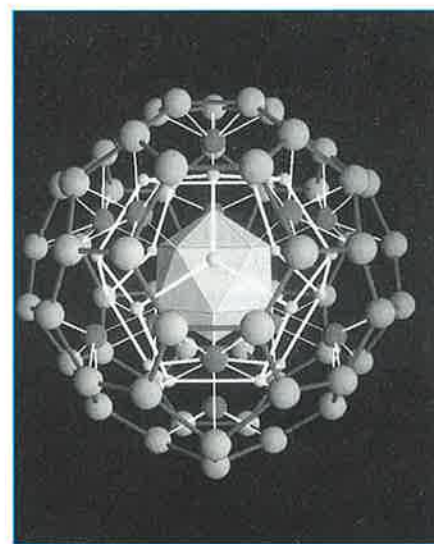


Figure 1 - Icosogénèse à partir de l'alliage $Li_{13}Cu_6Ga_{21}$ (M. Tillard et C. Belin).

Les solides à structure ouverte

Les solides à structure ouverte (micro-, mésoporeux ou lamellaires) dont la surface interne est accessible par diverses réactions d'adsorption, d'échange ionique ou intercalation, présentent les propriétés nécessaires pour assembler et organiser dans l'espace les molécules ou objets moléculaires. L'utilisation de ces propriétés permet le contrôle à l'échelle supramoléculaire des interactions permettant l'élaboration de microstructures à une ou deux dimensions (endoépitaxie). Le

champ ouvert dans la préparation des matériaux est particulièrement large et comprend la synthèse de divers systèmes nanocomposites minéraux ou hybrides organiques inorganiques présentant de nouvelles propriétés texturales et chimiques (porosité pour la catalyse et l'adsorption) ou physiques (conduction ionique ou électronique, effet de taille quantique etc.).

Les matériaux à structure ouverte sont aussi des milieux privilégiés pour les transferts ioniques. Un effort important est consacré, au laboratoire, au développement des recherches sur de nouveaux composés présentant une forte conduction protonique.

La motivation repose ici sur la possibilité d'utiliser ces matériaux dans des domaines aussi divers que l'échange ionique, le stockage et la production d'énergie. Les matériaux élaborés dans le cadre de ce programme de recherche représentent une alternative aux membranes perfluorées et visent un

domaine d'utilisation dans les températures moyennes (100 à 300 °C).

Les interfaces et le solide divisé

La caractérisation, l'étude des propriétés texturales et adsorptives est un thème transversal du laboratoire qui concerne directement les recherches développées sur les agrégats et les solides à structure ouverte. Les propriétés physico-chimiques d'un matériau sont, dans beaucoup de cas, déterminées au stade initial de son élaboration. La sélection des précurseurs appropriés, l'optimisation des conditions d'élaboration et, finalement, le contrôle de la texture passent par la connaissance des processus et la caractérisation des étapes intermédiaires. Différentes méthodes portant sur les caractérisations structurales (ordres à courtes et moyennes distances), morphologiques (taille de particules, taille et distribution des pores), la caractérisation des espèces chimiques et de leur distribu-

tion aux interfaces, sont mises en œuvre au sein du laboratoire. Parallèlement à la caractérisation structurale à l'échelle microscopique, la caractérisation de la texture poreuse des solides divisés ou de l'état de surface est fondamentale pour la mise en œuvre de nouveaux procédés. L'utilisation de solides divisés, en particulier de solides microporeux, pour la catalyse ou l'adsorption dépend fortement de leurs caractéristiques texturales et superficielles.

Les compétences développées au sein du laboratoire dans le domaine spécifique des interfaces solide-liquide ou solide-gaz débordent largement du cadre de l'élaboration et de la caractérisation des matériaux et sont à l'origine de collaborations industrielles, en particulier dans le domaine de l'impact écologique des stockages souterrains d'hydrocarbures. Cette collaboration a entraîné la réalisation d'outils analytiques originaux permettant une nouvelle approche fondamentale de l'état de surface des solides.

Sur la nécessité de développer la recherche fondamentale en sciences des membranes

Louis Cot* professeur

Les techniques à membranes figurent en bonne place parmi les techniques de séparation mises en œuvre industriellement. Avec un taux de croissance annuel de l'ordre de 10 % pour les membranes organiques, de 30 % pour les membranes inorganiques, le marché a été de 1 200 millions de dollars en 1988. La valeur plus éle-

vée de la filière inorganique s'explique par des perspectives de développement importants dans la séparation des gaz en conditions extrêmes, dans les réacteurs catalytiques et dans les applications liées à la protection de l'environnement.

Cette nouvelle technologie non encore arrivée à maturité, mais déjà utilisée au niveau industriel, fait apparaître deux conséquences nouvelles :

– nécessité du développement d'une recherche fondamentale dans l'élaboration de nouvelles membranes, l'amélioration de membranes existantes, les procédés et l'explication du processus ;

– une nouvelle opportunité pour les industriels européens dans l'élaboration de nouvelles membranes et l'amélioration de membranes existantes : si certains domaines sont déjà «l'exclusivité» du Japon ou des États-Unis, il y a encore des «spécialités» qui doivent être exploitées. Un effort de recherche dans ces domaines semble indispensable pour accroître la compétitivité européenne.

Cependant, la clé du succès est le haut niveau de performance du système à membrane employé pour chaque application particulière, et celui-ci ne peut être obtenu que par des actions de recherches pluridisciplinaires : la mise en œuvre de procédés membranaires pour la résolution d'une question donnée fait appel à des connaissances en chimie

* Laboratoire des matériaux et procédés membranaires (LMPM), UMR 9987, ENSCM, UMII, Laboratoire européen associé (CNRS-SICC) "SIMAP", École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 8, rue de l'École Normale, 34053 Montpellier Cedex 1.
Tél. : 67.14.43.44. Fax : 67.14.43.47.