

## La chimie de l'état solide à l'université Montpellier II et à l'École Nationale Supérieure de Chimie

Michel Ribes\* professeur

**M**ieux connaître les matériaux complexes est non seulement un enjeu d'avenir mais également une des préoccupations essentielles du LPMS. Parmi eux, les matériaux supraconducteurs, les matériaux d'électrodes, les nanomatériaux présentent des propriétés qui mettent en jeu des mécanismes complexes en relation avec leur comportement électronique ou leur arrangement atomique.

Une équipe du LPMS, à l'origine d'un groupement de recherche européen du CNRS (GdRE «Chalcogénure»), développe une méthode d'étude originale couplant approches expérimentales (XAS, XPS, RMN, Mössbauer) et théorique (liaisons fortes, Hückel) avec l'objectif de comprendre puis de traduire les propriétés électroniques ou les propriétés structurales en termes de liaison chimique. Cette démarche permet alors la maîtrise de nouvelles synthèses débouchant sur les matériaux performants (thiospinelles) susceptibles d'être utilisés dans les batteries rechargeables.

Cette méthodologie conçue et développée dans un réseau pluridisciplinaire fait l'objet d'une école thématique du CNRS «Mieux connaître les matériaux complexes».

Les matériaux piézo-électriques, dont les applications remarquables sont très connues, font également l'objet d'études très soutenues. Parmi ces matériaux, le quartz est et restera le plus employé. Toutefois, ses caractéris-

tiques physiques ne lui permettent pas d'être utilisé dans certains domaines très en pointe des radiocommunications et des capteurs : filtres à large bande passante, résonateurs à très haute fréquence, stabilité à température très élevée.

Pour répondre à la première fonction, la cristallogénèse et la caractérisation de matériaux piézo-électriques à haut coefficient de couplage sont développés : c'est le cas de la berlinite  $\text{AlPO}_4$  et du phosphate de gallium  $\text{GaPO}_4$  dont les caractéristiques sont largement supérieures à celles du quartz. L'intérêt de  $\text{GaPO}_4$  est renforcé par sa stabilité à très haute température, ce qui permet de l'utiliser en tant que capteur dans des conditions extrêmes. La recherche des très hautes fréquences, fonction inverse de l'épaisseur du dispositif, a conduit à développer une méthode atraumatique d'amincissement par dissolution contrôlée de ces matériaux, y compris du quartz, fondée sur la réversibilité des processus de croissance/dissolution. Toutefois, les orientations actuelles des télécommunications prévoient l'utilisation de fréquences supérieures à  $10^9$  Hz (épaisseur  $< 1 \mu\text{m}$ , impossible à atteindre par voie chimique). Une équipe du laboratoire développe donc la réalisation directe de couches minces d'épaisseur contrôlée de matériaux piézo-électriques par pulvérisation ultrasonore (pyrosol).

L'étude des milieux mal organisés, et en particulier des verres, constitue aussi un axe d'importance au LPMS. Les premières tentatives de synthèses de verres de chalcogénures ont commencé il y a environ 15 ans, dans le but d'étayer la théorie des électrolytes faibles qui venait d'être proposée.

Depuis le thème «verre» n'a cessé de s'amplifier. En effet l'utilisation des milieux verres conducteurs se révèle très fructueuse, en particulier dans des

dispositifs miniaturisés : microgénérateurs, microcapteurs chimiques... L'utilisation du verre comme matrice active permet à ce dernier de servir de support matériel à des matériaux difficiles à mettre en forme (nanocristallites, matériaux frittant difficilement), et d'améliorer les performances des solides à utiliser.

L'intérêt général porté aux verres a conduit le LPMS à se préoccuper de la synthèse et de l'élaboration de matériaux massifs ainsi que de couches minces amorphes ( $\text{AlPO}_4$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ) ou de film de verres ( $\text{V}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ ). Dans tous les cas, un soin particulier est apporté à la recherche d'une meilleure connaissance de ces matériaux. Elle concerne l'ordre local et à moyenne distance à l'aide de spectroscopies diverses (Raman, IR, RMN) ou de techniques d'absorption déjà mentionnées (EXAFS, XANES, AWAXS, SAXS) et de diffraction des neutrons. A cela s'ajoutent plusieurs techniques de relaxation, liées aux mouvements électroniques et ioniques, dans de très larges domaines de fréquences. L'étude de processus de polarisation sur des composés vitreux d'argent permet une meilleure compréhension du mouvement des espèces actives dans le phénomène de transport dans ces systèmes. Cela a conduit à proposer des modélisations de ces milieux à l'aide d'une image très simple, en considérant que ce sont des liquides d'une très grande viscosité. Le verre est alors représenté par un ensemble de billes dont le mouvement est analysé dans le cadre d'un gaz presque parfait. Le caractère explicatif de ce modèle est très satisfaisant, compte tenu de sa relative simplicité.

Les travaux développés par une autre équipe du LPMS concernent l'étude du phénomène de combustion autopropagée sous haute pression hydrostatique de

\* Laboratoire de physico-chimie des matériaux solides (LPMS), URA 407, Université Montpellier II, 2, place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier Cedex.  
Tél. : 67.14.33.43. Fax : 67.14.42.90.

gaz. Le processus de combustion ou flamme solide a été découvert en 1967 en URSS et rapidement développé, les premiers travaux aux États-Unis et au Japon, sur ce thème, apparaissant au début des années 80. Ce mode de préparation présente de multiples avantages : apport d'énergie réduit, coûts réduits, grande simplicité de mise en œuvre et grande pureté des matériaux obtenues.

Ce processus de synthèse peut s'appliquer à deux types de mélanges réactionnels : solide-solide ou solide-gaz. Ces études ont été conduites dans

le cadre de la synthèse, du matériau intermétallique NiAl et du matériau céramique AlN. NiAl, de par son très haut point de fusion, sa bonne résistance à l'oxydation à haute température, et sa densité relativement faible, est un matériau potentiellement utilisable pour les applications structurales en aéronautique. AlN, matériau réfractaire à haute température, présente une grande conductivité thermique et une très faible conductivité électrique, intéressantes pour des applications électroniques.

Ce thème de recherche, encore peu développé en France, bien que suscitant un intérêt croissant (création d'un groupe de travail «autocombustion» au sein des clubs Crin, établissement de collaborations européennes), est très novateur au laboratoire.

On aura compris que le LPMS, à travers sa volonté de préparer de nouveaux matériaux cristallisés, amorphes et vitreux, de bien les caractériser, a su préserver une unité d'action tout en s'attachant à diversifier des activités spécifiques qui en font son originalité.

## Les recherches au Laboratoire de matériaux catalytiques et catalyse en chimie

François Fajula\* *directeur*

La catalyse hétérogène est une science multidisciplinaire faisant appel à des compétences dans les domaines de la chimie du solide, de la science des surfaces, de la chimie organique, de la chimie physique, de la chimie théorique et du génie chimique. Ces compétences se trouvent réunies au sein du Laboratoire de matériaux catalytiques et catalyse en chimie organique de l'ENSCM, URA 418 associée au CNRS, qui a développé, depuis sa création en 1982, des programmes de recherche allant de la synthèse des matériaux catalytiques jusqu'à leur utilisation en pétrochimie et synthèse organique fine, en passant par la modélisation des propriétés superficielles par la chimie quantique.

### **Maîtrise de la texture des matériaux divisés**

L'élaboration rationnelle de catalyseurs actifs, sélectifs et stables, adaptés aux exigences de la réaction considérée, constitue un défi scientifique et technologique majeur. L'exemple le plus caractéristique est celui des zéolithes, aluminosilicates cristallins microporeux (diamètres de pores de 0,3 à 0,8 nm) dans lesquels chimie de surface et chimie du solide se confondent. A l'échelle microscopique, les propriétés (nature, nombre et force des sites), la fonction de la surface (acido-basique, oxydo-réductrice, organo-hydrophile) ainsi que l'architecture des pores (taille et dimensionalité) sont définis par la composition et le type structural, ceux-ci étant dictés par la chimie du milieu de synthèse. L'efficacité et la durée de vie des catalyseurs zéolithiques dépendent aussi directement de la taille et de la morphologie des cristaux (*figure 1*), paramètres qui régissent le parcours diffusionnel des réactifs et des produits ainsi que les phénomènes de transfert aux interfaces solide-gaz et solide liquide.

La maîtrise de la texture des solides microporeux est donc au centre des préoccupations du laboratoire qui consacre un effort tout particulier à la caractérisation physico-chimique de leurs milieux de synthèse et à l'établissement des lois gouvernant les cinétiques de leur cristallisation.

Cette approche a été appliquée avec succès aux zéolithes acides et basiques, ou contenant des métaux de transition dans leur charpente leur conférant ainsi des propriétés oxydo-réductrices. Depuis deux ans, un nouveau champ d'application s'est ouvert avec la découverte de silicates mésoporeux, organisés autour des micelles de tensio-actifs, possédant des distributions de tailles de pores très homogènes pouvant être ajustées entre 2 et 6 nm. Le laboratoire a mis au point des méthodes originales pour contrôler la texture et la stabilité de ces matériaux ainsi que pour fonctionnaliser leur surface par des groupements actifs spécifiques. Ces nouveaux solides conduisent à des catalyseurs adaptés à un large éventail de réactions : de la transformation de substrats encombrés sur site fonctionnel complexe à la désorption rapide de produits primaires

\* Laboratoire de matériaux catalytiques et catalyse en chimie organique, URA 418, École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 8, rue de l'École Normale, 34053 Montpellier Cedex 01.  
Tél. : 67.14.43.23. Fax : 67.14.43.49.