

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.

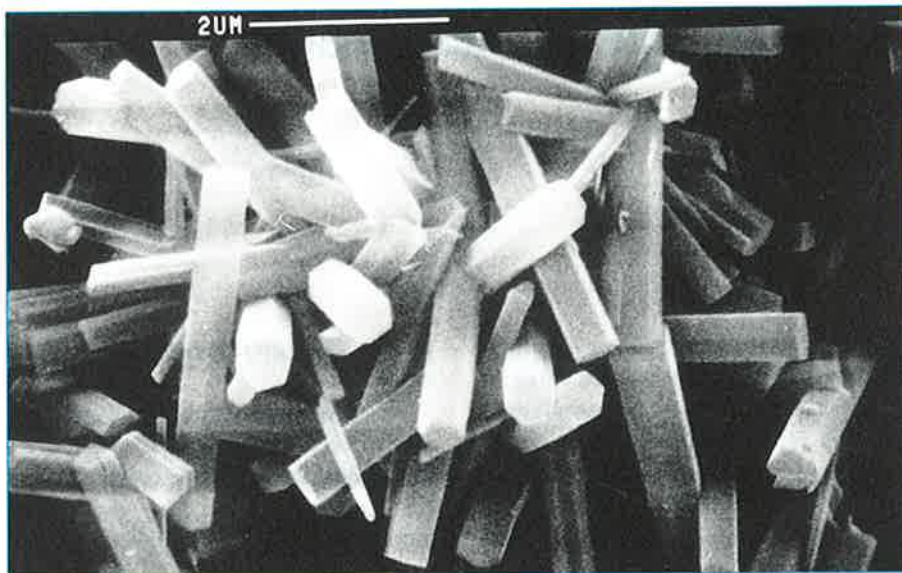


Figure 1 - Cristaux de mazzite. Cristaux de zéolithe mazzite, de symétrie hexagonale, observés au microscope électronique à balayage. La croissance sous faible sursaturation a permis le développement de faces à bas indice de Miller.

métastables dans la conversion des coupes oléfiniques légères.

La connaissance et le contrôle des propriétés superficielles des matériaux divisés revêtent aussi une importance déterminante dans le domaine de la catalyse métallique. Dans ce cas, la surface du solide ne constitue plus la phase active elle-même, mais elle joue un rôle de support sur lequel sont dispersées des nanoparticules de métaux de transition ou d'alliages dont les tailles varient généralement de 1 à 10 nm. L'interaction entre ces particules et le support permet de maintenir la phase active métallique dans un très grand état de division, même dans des condi-

tions très sévères de réaction comme celles rencontrées dans des catalyseurs de postcombustion automobile.

Caractérisation et modélisation des phases actives

Si de nombreuses méthodes spectroscopiques permettent l'étude du volume et de la structure des matériaux, la caractérisation des sites catalytiques et des interfaces s'avère plus délicate. Des méthodologies et des sondes spécifiques ont dû être constamment développées afin d'adapter les outils existants aux problèmes particuliers de la catalyse. Des études de réactivité *in*

situ, sous atmosphère contrôlée, sont désormais réalisables par spectroscopies infrarouge et RMN solide, par gravimétrie et microcalorimétrie. Le souci d'identification des sites actifs et de la description de leur mode d'action en présence de substrats se retrouvent aussi dans le choix des modèles traités par la chimie quantique. Les problèmes abordés concernent la description des propriétés acides (figure 2) et d'adsorption des zéolithes et des agrégats métalliques, domaines dans lesquels la validation expérimentale des calculs est possible au sein même du laboratoire.

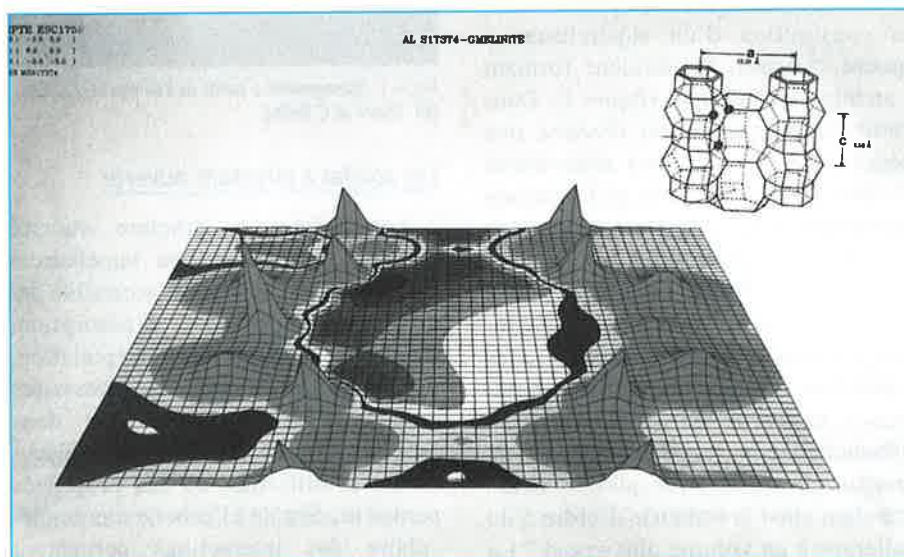


Figure 2 - Modélisation de l'acidité. Potentiels électrostatiques moléculaires utilisés comme indice d'acidité. Modèle d'offrétite contenant trois sites acides.