

Des matériaux poreux au comportement extraordinaire

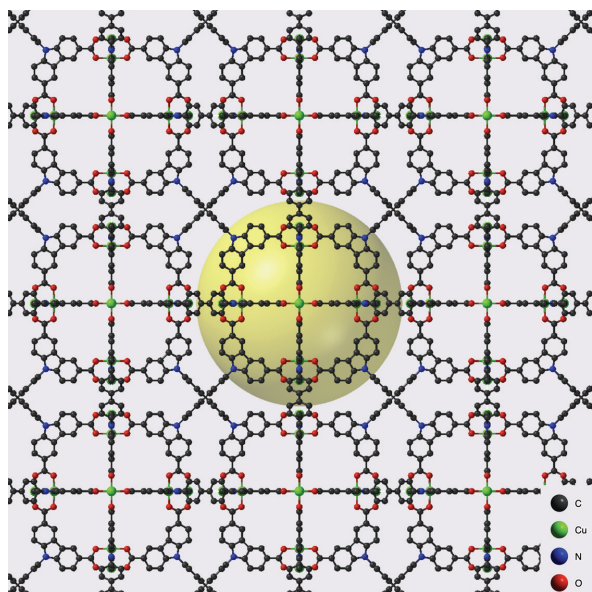


Figure 1 - Architecture du matériau DUT-49, mettant en évidence en jaune un pore de 2,4 nm de diamètre.

Les matériaux poreux sont très présents dans notre vie quotidienne : litière pour chat, lessive sans phosphate, charbon actif, et même le bois et les sols. Lorsque la taille des cavités présentes en leur sein (les pores) est de l'ordre du nanomètre, cela leur confère une surface interne extrêmement grande. Cette grande surface spécifique (surface accessible par masse de matériau) permet aux matériaux nanoporeux d'interagir avec un grand nombre de molécules dites *adsorbées*, qui peuvent s'immobiliser sur cette surface par des interactions fortes et être ainsi piégées. Elle en fait également de très bons catalyseurs hétérogènes, comme par exemple les zéolithes utilisées dans le craquage du pétrole et le raffinage des huiles lourdes. De plus, d'un point de vue fondamental, ces matériaux soulèvent des questions très intéressantes : le fluide ainsi *confiné* dans un espace de dimensions moléculaires voit ses propriétés structurales, dynamiques et thermodynamiques modifiées par rapport au fluide massif, qui s'étend sur des dimensions macroscopiques [1-2].

Les deux dernières décennies ont vu la multiplication du nombre de nouveaux matériaux nanoporeux, basés sur des charpentes moléculaires ou supramoléculaires. Au premier plan de ceux-ci, les « metal-organic frameworks » (MOF) sont des solides nanoporeux cristallins formés par une charpente hybride organique-inorganique [3] (ex : le matériau DUT-49, à base de cuivre et de 9,9'-([1,1'-biphényl]-4,4'-diyl)bis(9H-carbazole-3,6-dicarboxylate, figure 1). Mais d'autres familles de matériaux à charpente, tels les « covalent organic frameworks » (COF), les « supramolecular organic frameworks » (SOF), etc. ont également été identifiées et développées. Par comparaison avec des solides inorganiques denses ou des matériaux poreux tels que les zéolithes, cette nouvelle génération de solides est basée sur des interactions relativement faibles (chimie de coordination, empilement π - π , liaisons hydrogène, etc.), ce qui leur confère une grande flexibilité structurale intrinsèque. Ceci est couplé à la grande complexité moléculaire des briques (notamment organiques) qui les composent, qui leur confère une grande versatilité dans leurs compositions chimiques possibles et un grand nombre de degrés de liberté

internes. Cette haute dimensionnalité et l'existence de modes collectifs de mouvement de très faible énergie font que l'entropie est au cœur des comportements très inhabituels qu'ils présentent : flexibilité à très grande échelle, émergence de désordre et présence d'un grand nombre de défauts [4]. Le nom de « soft porous crystals » a été proposé pour désigner cette classe très particulière de matériaux.

Des comportements inattendus

Parmi les MOF, on observe des matériaux avec une large gamme de comportements en réponse à des stimuli extérieurs, qu'ils soient physiques ou chimiques : variation de température, contrainte mécanique, adsorption de molécules, excitation lumineuse, etc. La flexibilité, qui existe à un certain degré dans toute architecture moléculaire, est ici portée à une échelle inconnue, avec des cristaux poreux qui peuvent subir par exemple des variations de volume jusqu'à 320 %, comme dans le cas des matériaux MIL-88 découverts par l'équipe de Gérard Férey en 2006. Mais au-delà de cette très grande flexibilité, nous avons pu mettre en évidence ces dernières années au sein de la famille des MOF des comportements inconnus dans les matériaux « traditionnels ». Il s'agit donc d'une catégorie de métamatériaux, c'est-à-dire de matériaux composites artificiels, présentant des propriétés – le plus souvent électromagnétiques – que l'on ne retrouve pas dans la nature. À l'instar des pliages en origami, dont le comportement n'est pas celui de la feuille de papier d'origine mais provient de la topologie du pliage, certains MOF tirent de l'organisation spatiale de leurs composants une réponse mécanique ou thermique inattendue.

Une première série d'exemples concerne des métamatériaux mécaniques, tels que les MOF présentant une compressibilité linéaire négative : lorsque l'on compresse le MOF de manière isotrope, son cristal s'agrandit dans certaines directions au lieu de se contracter. Cette propriété, assez inhabituelle et très recherchée, est présente dans un grand nombre de MOF avec des structures de type « casier à bouteille » ou « nid d'abeille ». Un deuxième comportement, très rare au sein des matériaux denses mais plus courant au sein de MOF, est la présence d'un coefficient de Poisson négatif. Un tel matériau est dit *auxétique*, et soumis à l'effet d'un étirement selon un axe, il s'allonge également selon les axes perpendiculaires (voir figure 2), contrairement à un cristal « normal », qui lui rétrécirait.

Un deuxième exemple est celui des matériaux qui couplent l'adsorption de molécules avec des changements de volume importants – et notamment avec une diminution de volume. C'est le cas par exemple du matériau à charpente inorganique ZrW_2O_8 (tungstate de zirconium), une sorte d'éponge inverse, dont nous avons montré qu'il se contracte et perd 10 % de volume en présence d'eau (3 % d'eau adsorbée en masse, soit une molécule H_2O par unité ZrW_2O_8 , reliées

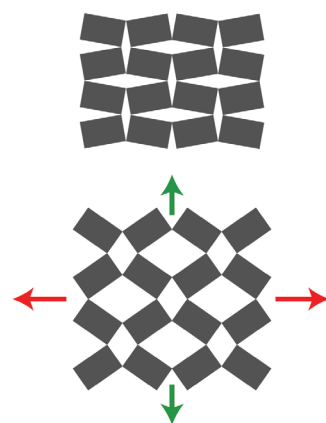


Figure 2 - Exemple d'architecture auxétique, qui sous l'effet d'un étirement uniaxial (flèches rouges) s'étend dans la direction perpendiculaire (flèches vertes).

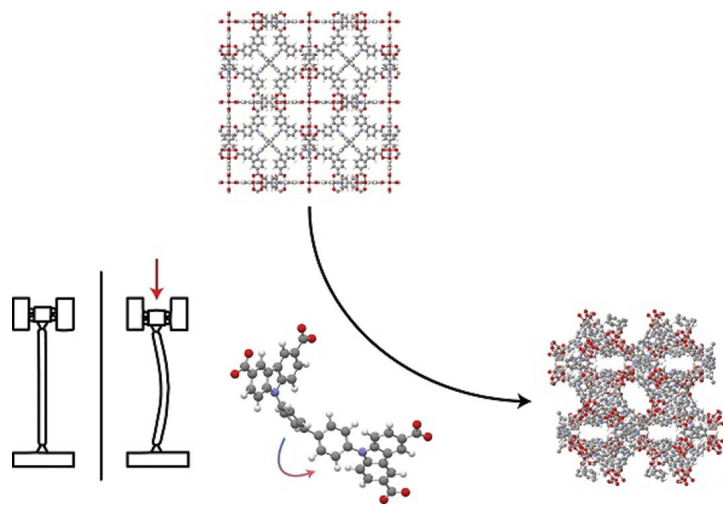


Figure 3 - Comportement du matériau DUT-49 au cours de l'adsorption : l'adsorption de molécules gazeuses (non représentées) induit une pression sur la charpente (représentée en haut). Cette pression est répercutée sur les ligands organiques, qui finissent par plier (au centre) au-delà d'une certaine contrainte, comme le ferait une barre d'acier (à gauche). Cette transition collective conduit alors à une nouvelle structure de la charpente (représentée à droite), de volume plus faible. Reproduit avec autorisation, © 2016 Elsevier [7].

par une liaison hydrogène extrêmement forte [5]. Ce comportement, dit d'*hydratation négative*, est contraire au comportement « macroscopique » attendu : la plupart des matériaux voient leur structure se dilater lorsque des molécules d'eau y sont incorporées. Ce matériau est déjà largement utilisé pour ses caractéristiques de dilatation thermique négative, c'est-à-dire qu'il rétrécit lorsqu'il est chauffé – et ce sur une large gamme de températures, de 0,3 à 1 050 K. Cette propriété permet, en le combinant à des matériaux « normaux » à dilatation thermique positive, de former des céramiques à dilatation thermique nulle insensibles aux chocs thermiques : de tels matériaux sont utilisés pour résister aux températures spatiales sans se déformer, pour l'instrumentation de précision ou pour des composites dentaires qui ne font pas mal aux dents. De la même manière, ces nouvelles propriétés de ZrW_2O_8 pourraient permettre de l'utiliser pour contrer le gonflement d'autres matériaux, au sein de matériaux composites dont le comportement hydrothermique serait alors parfaitement contrôlé.

L'adsorption négative

Mais le comportement peut-être le plus inattendu présenté par un MOF est l'*adsorption négative*. Il a été mis en évidence en 2016 dans le matériau DUT-49 (figure 1), capable d'adsorber l'équivalent du tiers de son poids en méthane grâce à une surface interne de 5 000 m² par gramme de matériau. Mais dans le DUT-49, un comportement inhabituel a été observé (à l'origine de manière tout à fait fortuite, lors d'une caractérisation d'adsorption de routine) : alors que le matériau se remplit de gaz jusqu'à une certaine pression, il va se contracter brutalement et voir son volume diminuer de moitié si la pression continue d'augmenter. Lors de cette transition, les molécules préalablement adsorbées sont alors expulsées du matériau : c'est le phénomène d'adsorption négative, avec un relargage de molécules ($\Delta N < 0$) lors d'une augmentation de pression ($\Delta P > 0$), observé ici pour la première fois [6]. Le matériau expulse 25 % du méthane adsorbé, pour une augmentation de pression de 16 %. Cette découverte très récente pourrait être utilisée à terme pour fabriquer des capteurs de haute sensibilité en pression, ou des nano-interrupteurs reposant sur

une réponse non linéaire au-delà d'un seuil déterminé de pression... à condition d'abord de mieux comprendre ce phénomène.

Nous avons pu mettre en évidence par des simulations moléculaires le mécanisme microscopique à l'origine de cette « pression critique » à laquelle la transition se produit. Les ligands organiques de la charpente du matériau se comportent exactement comme une barre d'acier qui plierait sous le poids d'une charge : tout d'abord, elle résiste à la pression, mais au-delà d'une pression critique, les molécules se replient sur elles-mêmes, un phénomène connu en mécanique macroscopique sous le nom de *flambage* (voir figure 3) [7]. C'est cette contraction brutale, retardée par la résistance au pliage de la charpente, qui entraîne ainsi l'expulsion du gaz. La pression mécanique exercée sur le matériau est créée par les interactions intermoléculaires entre le matériau et les molécules présentes au sein de ses pores.

Perspectives

Le comportement de ces matériaux « mous », ou « soft porous crystals », est donc caractérisé par une réponse de large amplitude (et parfois de signe inhabituel) à des stimuli physiques ou chimiques. Cette réponse implique une modification de la structure du matériau, qui à son tour crée une évolution importante de ses propriétés physico-chimiques. Les « soft porous crystals » sont donc des matériaux multifonctionnels (parfois appelés « matériaux intelligents »... mais y a-t-il des matériaux stupides ?), et des applications sont ainsi proposées sur cette base. En particulier, ils pourraient agir comme nanocapteurs (manifestant une réponse physique à un changement chimique), nanoactuateurs (ou muscles artificiels, le matériau répondant par une action mécanique à un stimulus physique ou chimique extérieur, comme le font les fibres musculaires), pour l'encapsulation de principes actifs (avec des matériaux qui relarguent la molécule encapsulée lorsqu'ils sont chauffés au sein de l'organisme), ou pour la séparation de fluides (par exemple pour la capture et le stockage du CO_2). Dans ce dernier domaine, par exemple, la flexibilité de leur structure leur donne un avantage pour des procédés cycliques basés sur l'adsorption/désorption, en cumulant une grande sélectivité lors de l'adsorption, et un relargage facilité sous stimulation externe. De telles applications sont aujourd'hui encore à l'état de prototypes, avec une douzaine de startups fondées au cours des dernières années à travers le monde, par exemple pour stocker du gaz naturel pour les applications automobiles, extraire de l'eau potable de l'air des déserts arides, ralentir le mûrissement des fruits durant leur transport par relargage contrôlé d'un régulateur synthétique de croissance des plantes, capturer les gaz toxiques produits dans l'industrie électronique. Aussi, le nombre croissant de matériaux nanoporeux flexibles et la richesse des phénomènes encore à découvrir ouvrent la voie à des applications encore insoupçonnées.

[1] Férey G., Les nouveaux solides poreux ou les miracles des trous, *L'Act. Chim.*, **2007**, 304, p. 1.

[2] RESPORE, Réseau d'excellence en solides poreux, www.respore.fr

[3] Coudert F.-X., Le règne des matériaux poreux sur mesure, *La Recherche*, **2018**, 532, p. 60.

[4] Bennett T.D., Cheetham A.K., Fuchs A.H., Coudert F.-X., Interplay between defects, disorder and flexibility in metal-organic frameworks, *Nat. Chem.*, **2017**, 9, p. 11.

[5] Baise M., Maffettone P.M., Trouselet F., Funnell N.P., Coudert F.-X., Goodwin A.L., Negative hydration expansion in ZrW_2O_8 : microscopic mechanism, spaghetti dynamics, and negative thermal expansion, *Phys. Rev. Lett.*, **2018**, 120, p. 265501.

[6] Krause S., Bon V., Senkovska I., Stoeck U., Wallacher D., Többs D.M., Zander S., Pillai R.S., Maurin G., Coudert F.-X., Kaskel S., A pressure-amplifying framework material with negative gas adsorption transitions, *Nature*, **2016**, 532, p. 348.

[7] Evans J.D., Bocquet L., Coudert F.-X., Origins of negative gas adsorption, *Chem*, **2016**, 1, p. 873.

Cette fiche a été réalisée par **François-Xavier COUDERT**, chargé de recherche au CNRS (Institut de Recherche de Chimie Paris, PSL Université/Chimie ParisTech/CNRS, fx.coudert@chimieparistech.psl.eu).

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre Foulon (jpoulon@wanadoo.fr). Elles sont regroupées et en téléchargement libre sur www.lactualitechimique.org/spip.php?rubrique11.