

La géologie inspire la synthèse de nouveaux matériaux

Un grand nombre des matériaux inorganiques que nous utilisons sont fabriqués à hautes températures, au-delà de 800 °C, par les méthodes traditionnelles de la chimie du solide. Outre le fait que ces procédés de synthèse sont énergivores, ils limitent la diversité des matériaux accessibles puisqu'ils conduisent en général aux solides les plus stables. L'exemple de la chimie organique montre que des conditions de contrôle cinétique offrent une grande diversité de produits métastables, de stratégies de protection de groupes fonctionnels, etc. Ainsi, développer des méthodes de synthèse de solides et de matériaux sous contrôle cinétique peut ouvrir la voie à de nouveaux matériaux et à de nouvelles fonctionnalités. La recherche de procédés plus respectueux de l'environnement et de nouveaux matériaux sont ainsi les motivations premières de la chimie douce qui repose sur la synthèse de matériaux dans l'eau et à basse température, en tirant l'inspiration du vivant, notamment de la biominéralisation de la silice par des micro-organismes [1], à l'opposé du procédé classique de fabrication du verre à haute température.

Mais si le monde vivant est une formidable bibliothèque à disposition des chercheurs et ingénieurs qui ont développé les concepts de biomimétisme et bioinspiration pour l'élaboration de nouveaux matériaux, il n'est pas lié à tous les processus ayant lieu sur notre planète. Ainsi, beaucoup de phénomènes géologiques impliquent uniquement des processus physico-chimiques, qui peuvent aussi être mobilisés pour élaborer des matériaux dans des conditions de contrôle cinétique (figure 1). S'inspirer de la géologie peut donc ouvrir de nouvelles voies de recherche de matériaux. En particulier, la large gamme de températures en jeu dans les processus géologiques les rend parfaitement compatibles avec la synthèse de matériaux inorganiques de compositions inaccessibles dans des conditions bioinspirées. Réfléchir à des conditions géologiques pour la synthèse de matériaux est aussi une démarche fructueuse dans la recherche de procédés écoresponsables : les processus géologiques n'impliquent pas en général de solvants organiques, lesquels requièrent une attention particulière de la part de nos industries pour limiter leur impact environnemental. Ainsi, développer une chimie géoinspirée de synthèse de matériaux s'inscrit dans l'effort vers une chimie durable. Quelques exemples de processus en phase liquide sont présentés ici.

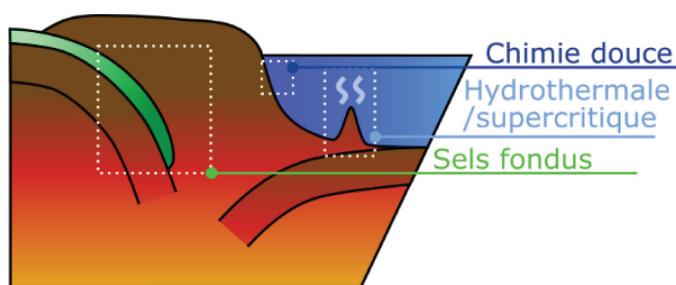


Figure 1 - Exemples de conditions géologiques en milieux liquides, sources d'inspiration pour la synthèse de matériaux : chimie douce, conditions hydrothermales et eau supercritique, sels fondus.

Réinvestir la chimie douce : précipitation de nouveaux oxydes dans l'eau

Les conditions géologiques les plus proches des conditions bioinspirées sont celles de la précipitation d'oxydes métalliques dans l'eau par chimie douce [2] (figure 1), qui suppose un contrôle précis des

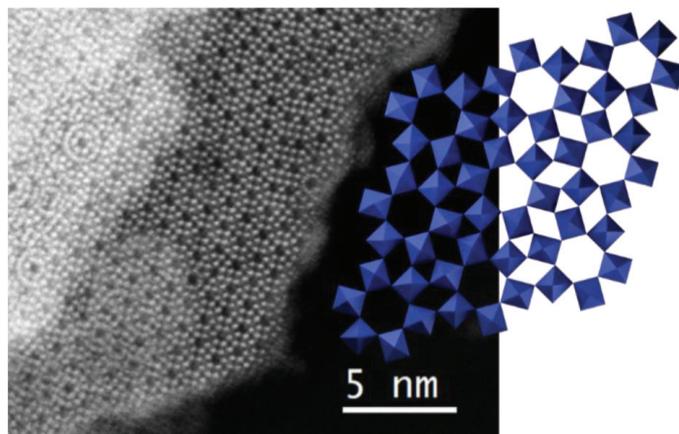


Figure 2 - Un nouveau solide précipité dans l'eau par chimie douce : nano-plaquettes électrochromes d'un trioxyde de tungstène. Le cliché de microscopie électronique en transmission (MET) montre une plaquette vue de dessus ; chaque point blanc est une colonne d'atomes de tungstène. Sur la structure correspondante, les unités bleues représentent des octaèdres WO_6 , les cavités hexagonales peuvent accueillir divers cations [3].

paramètres de température, temps, pH, redox ou encore force ionique. Les températures inférieures à 100 °C sont propices à l'isolement de solides métastables. Afin de bloquer un solide précipité dans l'eau dans un état métastable, on peut limiter sa solubilité, et donc sa réorganisation par dissolution-recristallisation. C'est ce qui a été fait en fixant le pH au point de plus faible solubilité dans le cas de la précipitation d'oxydes de tungstène [3]. Un nouvel oxyde de tungstène WO_3 avec une structure cristalline originale a été ainsi isolé sous forme de plaquettes d'une épaisseur de 5 nm (figure 2). Celle-ci présente beaucoup de tunnels capables d'échanger des cations, tandis que la forme en nano-plaquettes augmente la surface d'échange avec le milieu environnant. Cette combinaison dote le matériau de la capacité à accepter ou libérer des protons très rapidement et réversiblement par application d'un potentiel réducteur ou oxydant, respectivement. L'insertion des protons s'accompagne de la réduction d'une partie des cations W^{6+} en W^{5+} , conduisant à un oxyde mixte conducteur et de couleur bleu roi : le matériau est un électrochrome très rapide et performant.

Synthèses dans l'eau supercritique

Au-delà de la chimie douce, il existe des conditions plus dures rencontrées dans les cheminées hydrothermales des dorsales océaniques (figure 1), à la sortie desquelles la température peut atteindre 400 °C et la pression dépasser 250 bar. L'eau est alors dans un état supercritique, ses propriétés de solvant sont très différentes de celles de l'eau liquide et il devient possible de solubiliser des espèces apolaires. Ces conditions peuvent être reproduites pour la synthèse en continu de matériaux variés comme des silicates de calcium ou du talc, avec des applications industrielles à la clé [4].

Les sels fondus revisités comme milieux de synthèse pour les nanomatériaux

La genèse des pierres précieuses peut aussi être une source d'inspiration. Ainsi, les rubis que l'on trouve en Asie sont enchassés dans

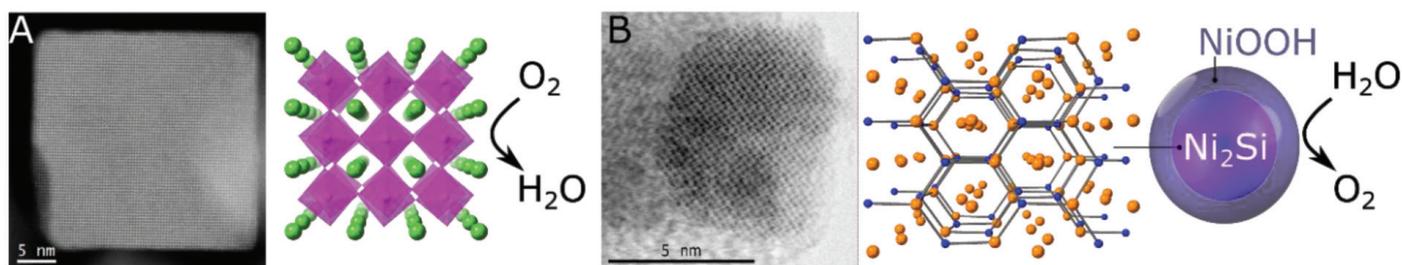


Figure 3 - Exemples de nanomatériaux obtenus en sels fondus. Clichés de microscopie électronique en transmission (MET) et structures cristallines de nanoparticules de (A) la pérovskite $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ (Sr/La et MnO_6 respectivement en vert et mauve), catalyseur de la réduction du dioxygène dans des piles à combustible basse température ; (B) Ni_2Si (Ni et Si respectivement en jaune et bleu) avec le schéma de l'architecture cœur-coquille adoptée par la particule lors de l'oxydation de l'eau pour l'électrolyse appliquée à la production de H_2 .

des roches issues de la précipitation de sels lors par exemple de l'évaporation de mers. La tectonique des plaques entraîne ces couches de sels en profondeur à environ $600\text{ }^\circ\text{C}$ où le mélange de sels fond (figure 1) [5]. Ces sels fondus sont en contact avec des marbres contenant de l'aluminium et du chrome. Les sels dissolvent ces ions, jusqu'à la précipitation du corindon Al_2O_3 dopé au chrome. La taille de ces cristaux est remarquable et illustre l'utilisation des sels fondus en laboratoire depuis des décennies comme milieux de synthèse de monocristaux de grande taille. Nous revisitons aujourd'hui le procédé pour la synthèse de nanomatériaux, métastables en comparaison de gros cristaux puisque leur surface importante déstabilise le solide. Comme milieux liquides, les sels fondus accélèrent la diffusion des réactifs par rapport aux réactions solide-solide typiquement utilisées en chimie du solide. Les réactions peuvent donc avoir lieu à plus basse température, ce qui permet de mieux contrôler leur cinétique et de les stopper pour isoler des solides métastables [6]. Les sels fondus sont très stables thermiquement et peuvent être utilisés à pression ambiante grâce à leur faible pression de vapeur saturante. Ils font ainsi le pont entre la chimie en solution usuelle en dessous de $400\text{ }^\circ\text{C}$ et la chimie à l'état solide au-dessus de $800\text{ }^\circ\text{C}$. Leurs températures d'utilisation recouvrent en partie celles de l'eau supercritique, mais les propriétés de solubilisation des deux types de milieux sont complémentaires. Grâce aux sels fondus, nous avons obtenu ces dernières années de nouveaux nanomatériaux à base de compositions multi-éléments ou de liaisons covalentes très fortes qui nécessitaient jusqu'alors des modes de synthèse au-delà de $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ [6-7] (figure 3).

Parmi les fonctionnalités remarquables et originales que nous avons pu découvrir par cette approche, citons la catalyse de conversion du CO_2 en méthane à partir de nanoparticules de borures de cobalt [6], la catalyse de la réduction du dioxygène dans les piles à combustible à basse température avec des nanocristaux de pérovskite $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ [6, 8], la catalyse d'oxydation de l'eau pour l'électrolyse appliquée à la production de H_2 à partir de nanoparticules de siliciure de nickel [7], ou encore le rôle d'éponge joué par des nanofeuillets de nitrure de bore pour absorber le pétrole à la surface de l'eau lors de marées noires [6]. Ainsi, l'intérêt d'élargir la gamme de solides accessibles en tant qu'objets nanométriques grâce aux sels fondus est de provoquer l'émergence de nouvelles propriétés.

Perspectives

L'exploration de conditions variées pour développer la « boîte à outils » des chimistes de synthèse est particulièrement pertinente à l'heure où les défis à relever pour décarboner nos industries et abaisser notre impact sur l'environnement sont immenses. Les exemples développés ci-dessus indiquent que les matériaux issus de procédés géoinspirés à faible impact écologique pourraient répondre à certaines de ces interrogations, par exemple pour la conversion d'énergie. Beaucoup de leurs propriétés sont associées à leur échelle nanométrique, qui est aujourd'hui un des fers de lance de la revisite et du développement de ces approches de synthèse géoinspirées. Remarquons néanmoins que la grande majorité de ces nanomatériaux correspond à des solides qui étaient déjà connus à l'échelle macroscopique. Les rares cas de solides totalement nouveaux et leurs propriétés uniques [3, 6] montrent qu'il est temps de faire un effort considérable vers la découverte de nouveaux matériaux et nanomatériaux. Les états solides métastables sont un terrain de jeu particulièrement riche dans ce contexte. La démarche géoinspirée que notre équipe développe est particulièrement bien adaptée à cette thématique de synthèse exploratoire.

- [1] J. Livage, Vers une chimie écologique, *Le Monde*, **1977**, 26.
- [2] J.-P. Jolivet, *De la Solution à l'Oxyde*, CNRS Éditions, **1994**.
- [3] J. Besnardiere, D. Portehault *et al.*, Structure and electrochromism of two-dimensional octahedral molecular sieve $\text{h}'\text{-WO}_3$, *Nat. Commun.*, **2019**, 10, art. 327
- [4] A. Dumas, M. Claverie, F. Martin, C. Aymonier *et al.*, Fast geomimicking using chemistry in supercritical water, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, p. 9868-71.
- [5] V. Garnier, G. Giuliani *et al.*, Marble-hosted ruby deposits from central and Southeast Asia: towards a new genetic model, *Ore Geol. Rev.* **2008**, 34, p. 169-191.
- [6] D. Portehault, S. Delacroix, G. Gouget, R. Grosjean, T.-H.-C. Chan-Chang, Beyond the compositional threshold of nanoparticle-based materials, *Acc. Chem. Res.*, **2018**, 51, p. 930-939.
- [7] R. Kumar, D. Portehault *et al.*, Phase selective synthesis of nickel silicide nanocrystals in molten salts for electrocatalysis of the oxygen evolution reaction, *Nanoscale*, **2020**, 12, p. 15209-213.
- [8] F. Gonell, C.M. Sanchez-Sanchez, V. Vivier, C. Méthivier, C. Laberty-Robert, D. Portehault, Structure-activity relationship in manganese perovskite oxide nanocrystals from molten salts for efficient oxygen reduction reaction electrocatalysis, *Chem. Mater.*, **2020**, 32, p. 4241-47.

Cette fiche a été réalisée par **David PORTEHAULT**, chargé de recherche au CNRS, Laboratoire Chimie de la Matière Condensée de Paris, Sorbonne Université/CNRS (david.portehault@sorbonne-universite.fr).

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par Jean-Pierre FOULON (jpfoulon@wanadoo.fr). Elles sont regroupées et en téléchargement libre sur www.lactualitechimique.org.