

## Céramiques moléculaires fonctionnelles : exemple de complexes à conversion de spin

Les céramiques dites « techniques », issues de la recherche en science des matériaux, sont d'une importance majeure dans de nombreuses technologies, depuis l'isolation des haut-fourneaux jusqu'à des dispositifs électroniques de haute performance. Elles sont omniprésentes dans notre quotidien, tout objet électronique contenant par exemple un nombre conséquent de condensateurs céramiques multicouches (ou MLCC, pour *multilayer ceramic capacitor*, figure 1).

Par opposition aux verres qui sont des solides amorphes (sans ordre à longue distance), une céramique est un objet polycristallin constitué d'une assemblée de grains, généralement non métalliques. Cette constitution *plurielle* offre la possibilité de mettre en forme les matériaux tout en conservant, voire optimisant leurs propriétés. Ce sont les liaisons entre les grains, leur cohésion, qui permettent de consolider la forme créée par le potier dans le cas de céramiques artisanales, ou celle obtenue à l'aide d'un moule pour les céramiques techniques. Traditionnellement, l'obtention de céramiques cohésives, généralement basées sur des systèmes purement inorganiques, recourt à un traitement thermique à haute température (1 000 °C et plus) qui permet la formation de liaison chimique entre les particules. L'énergie de ces liaisons est du même ordre de grandeur que les liaisons ionocovalentes généralement présentes au cœur des grains cristallins. Nommé « frittage », ce traitement permet la consolidation de l'objet en céramique, mais aussi sa densification. En effet, pour un meilleur accès aux propriétés du matériau élaboré sous forme de céramique, il est généralement souhaitable que l'objet en céramique soit le plus dense possible. Autrement dit, que l'arrangement des grains qui constituent la céramique limite les espaces vacants entre eux, c'est-à-dire la porosité. Le frittage est un domaine de recherche dynamique, auquel la communauté académique française contribue largement, mais aussi une technologie industrielle d'importance.

Mais alors, *quid* des céramiques moléculaires ?

Parmi les nombreuses classes de matériaux (organiques, inorganiques, métalliques, polymères, composites...), les matériaux moléculaires ont la particularité d'être stabilisés – en partie ou totalement – par des « liaisons faibles », dénommées interactions intermoléculaires. L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu pour ces interactions, de quelques dizaines de kJ/mole au maximum, contre plusieurs centaines de kJ/mole pour une liaison chimique, explique ce caractère « faible ». En conséquence, les matériaux moléculaires présentent une stabilité thermique réduite, et fondent ou se décomposent en deçà de 500 °C, voire 300 °C. Cette fragilité constitue un écueil qui a empêché, jusqu'à récemment, la préparation de céramiques basées sur des matériaux moléculaires incompatibles avec les approches traditionnelles du frittage qui requièrent des températures élevées (environ 1 000 °C).

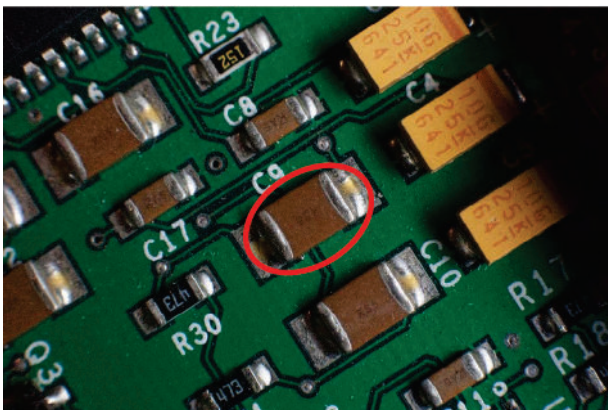


Figure 1 - Condensateurs céramiques multicouches (MLCC) sur un circuit imprimé (c) Wikimedia.

### Frittage/Cool-SPS

Le Cool-SPS offre une complémentarité optimale avec les différentes stratégies représentées, et permet de travailler sans solvant, indispensable dans le cas du frittage hydrothermal et du « cold sintering process ». L'utilisation de moules en carbure de tungstène (WC) étend la gamme de pression applicable, favorisant une densification efficace à basse température (sels, matériaux moléculaires, principes actifs...). L'apport de la chimie, par l'usage de précurseurs spécifiques, permet d'étendre l'application du Cool-SPS à des oxydes fonctionnels, voire réfractaires. De nombreuses observations expérimentales montrent également un rôle spécifique de la puissance électrique dans le Cool-SPS, qui reste à élucider.

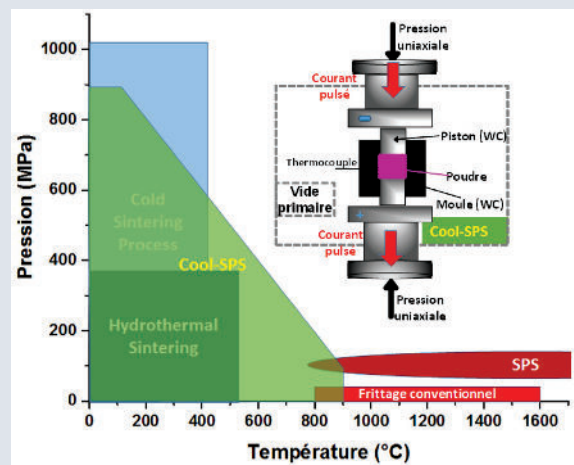


Diagramme des conditions expérimentales associées à différentes modalités de frittage montrant la séparation entre le frittage basse température ( $T < 600$  °C) et le frittage reposant sur des mécanismes thermiquement activés (diffusion à l'état solide, etc.,  $T > 800$  °C).

Heureusement, depuis plus d'une décennie, de nouvelles approches du frittage ont émergé, permettant d'obtenir des céramiques à « basse température »<sup>(1)</sup>. Le Cool-SPS (pour *spark plasma sintering*, voir encadré) constitue l'une de ces approches développées au sein de l'ICMCB (Institut de chimie de la matière condensée de Bordeaux). Cette technique permet, par la combinaison de la pression, de la puissance électrique voire de la réactivité chimique, le frittage de matériaux « thermodynamiquement fragiles » [1] aux propriétés d'intérêt [2]. C'est par sérendipité que la première céramique moléculaire a été élaborée par Cool-SPS, suite à une synthèse qui n'a pas suivi le chemin désiré [3]. La céramique ainsi obtenue est formée d'un complexe neutre qui ne cristallise que grâce à des interactions intermoléculaires. Ainsi, à l'intérieur des grains de cette céramique, mais aussi entre ses grains, seules des forces intermoléculaires contribuent à la stabilité de cet objet solide. Nous sommes donc en présence d'une *céramique moléculaire*<sup>(2)</sup> dans le sens où, comme pour une céramique classique, les forces de cohésion inter-grains sont du même ordre de grandeur que celles qui assurent la cohésion du cristal. Cette première céramique moléculaire ne possède pas de propriétés remarquables (hormis une profonde couleur indigo), mais a ouvert la voie vers une nouvelle possibilité de mise en forme des matériaux moléculaires fonctionnels.

Au sein de l'ICMCB, le groupe « Molécules et matériaux commutables »<sup>(3)</sup> consacre l'essentiel de ses activités aux complexes à conversion de spin (CCS). Les CCS ont la capacité de commuter entre deux états électroniques affectant un ion métallique constitutif du matériau moléculaire. Ces systèmes présentent un large potentiel d'applications grâce à leur sensibilité à de nombreux stimuli externes tels que la lumière, le champ magnétique, la température, la pression... et aux modifications majeures des propriétés structurales, magnétiques, optiques... qui accompagnent

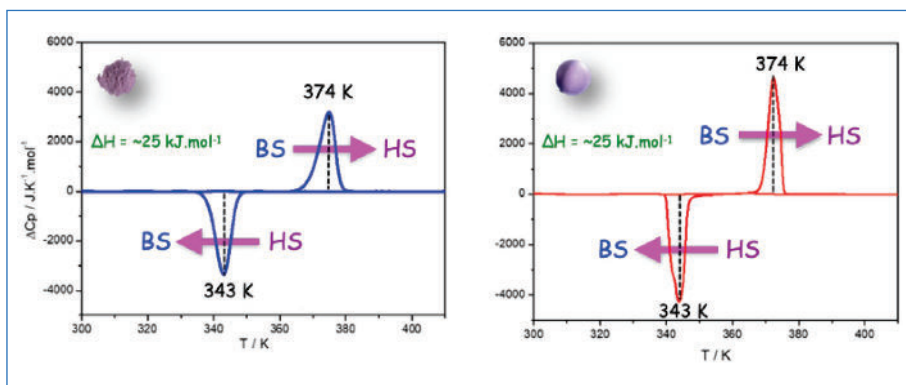


Figure 2 - Mesure de calorimétrie différentielle sur la poudre (gauche) et sur la céramique (droite) d'un matériau à conversion de spin, qui révèle une transition de spin plus abrupte pour la céramique, mise en évidence par des pics plus fins.

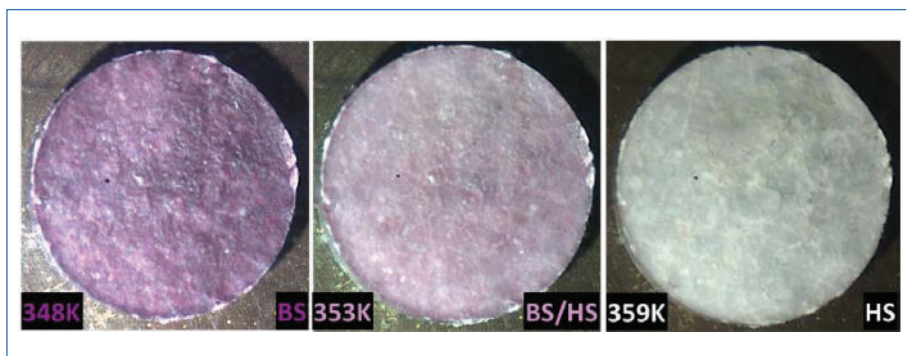


Figure 3 - Changement de couleur caractéristique de la conversion de spin sur une céramique moléculaire, élaborée par Elen Duverger-Nedellec, lors d'une augmentation de température.

le phénomène. La grande diversité des comportements rencontrés lors de l'application d'une perturbation externe (température, pression, etc.), conversions graduelles, abruptes, voire avec hystérésis, en font des matériaux de choix pour concevoir des capteurs, des commutateurs, des afficheurs ou encore des mémoires moléculaires. Plus récemment, à l'instar des transitions gaz/liquide utilisées dans les climatiseurs, les fortes variations d'entropie associées au phénomène de conversion de spin ont conduit à envisager l'utilisation de tels systèmes pour réaliser des dispositifs de réfrigération solide plus durables. Pour cette dernière application, il est nécessaire de disposer de matériaux massifs, c'est-à-dire de monocristaux ou de céramiques de taille (sub)centimétrique [4]. Or, la croissance cristalline étant un exercice difficile pour les matériaux moléculaires, il est rarement possible d'obtenir des cristaux millimétriques et encore moins centimétriques.

D'autre part, il n'existait pas – jusqu'aux résultats obtenus par Cool-SPS – de moyen d'élaborer les matériaux moléculaires sous forme de céramiques denses et cohésives offrant, de surcroît, la possibilité de façonner des objets aux formes optimisées. Les travaux de thèse de Liza El Khoury [5] ont permis de lever ce premier verrou en montrant que des céramiques basées sur des matériaux moléculaires à conversion de spin pouvaient être élaborées par Cool-SPS tout en préservant l'intégralité de leurs propriétés structurales et physiques, et en particulier le phénomène de conversion de spin (figure 2).

Ainsi, des céramiques du complexe  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  (figure 3) conservent les propriétés de conversion de spin de ce matériau, qui se manifestent par une bistabilité des propriétés structurales, magnétiques et optiques entre 70 et 100 °C. Des analyses plus avancées suggèrent même que les propriétés de conversion de spin sont améliorées lors du frittage par Cool-SPS [6] probablement grâce à une conductivité thermique accrue, ce qui constitue un avantage supplémentaire dans le cadre de dispositifs de réfrigération à l'état solide.

## Conversion de spin

La conversion de spin est un phénomène de commutation entre deux états électroniques (bas spin BS et haut spin HS) concernant essentiellement des complexes de métaux de transition de configuration  $3d^4$  à  $3d^7$ . Ce phénomène intervient à l'échelle moléculaire sous l'action d'une contrainte extérieure (température, pression, lumière...) lorsque le champ de ligand est de l'ordre de grandeur de l'énergie d'appariement des électrons [7]. À noter que le phénomène de conversion de spin n'intéresse pas uniquement la communauté des matériaux moléculaires magnétiques, puisque le phénomène est impliqué dans la coopérativité de la fixation de  $\text{O}_2$  à l'hémoglobine [8], mais aussi à la vitesse de propagation des ondes sismiques dans le manteau inférieur de la Terre [9].

Les complexes moléculaires étant basés sur des ligands organiques, le réservoir de composés envisageables devient quasiment *infini*. Par ailleurs, aussi bien l'élaboration que le retraitement de ces objets ne nécessitent pas de grande quantité d'énergie et le développement de méthodes de synthèse évitant l'utilisation de solvant permettent une approche plus durable de la conception de matériaux. Ainsi, si les céramiques peuvent être un témoignage multi-millénaire, un composant crucial de nos objets électroniques, etc., les céramiques moléculaires offrent de nouvelles perspectives et l'opportunité de développer de nouvelles technologies, en mobilisant des matériaux plus versatiles et des procédés plus respectueux de l'environnement et de nos ressources.

(1) Il n'existe pas de référentiel précis pour « haute » et « basse » températures dans le domaine du frittage. On peut néanmoins proposer une température de l'ordre de 600 °C pour distinguer ces domaines, en arguant qu'en-deçà de cette température, les processus thermiquement activés, telle la diffusion à l'état solide, sont peu susceptibles de contribuer au frittage, voire d'être actifs.

(2) Définition proposée dans la référence bibliographique [3] : une céramique moléculaire est un solide polycristallin dense et cohésif au sein duquel les forces intermoléculaires contribuent, partiellement ou totalement, à la liaison à l'échelle atomique (structure cristalline) et microstructurale (joints de grains).

(3) [www.icmb-bordeaux.cnrs.fr/groupe/groupe6](http://www.icmb-bordeaux.cnrs.fr/groupe/groupe6) (consulté le 25/09/24).

[1] T. Hérisson de Beauvoir *et al.*, Cool-SPS: an opportunity for low temperature sintering of thermodynamically fragile materials, *J. Mater. Chem. C*, **2018**, 6, p. 2229-33.

[2] T. Hérisson de Beauvoir *et al.*, Densification of MnSO<sub>4</sub> ceramics by Cool-SPS: evidences for a complex sintering mechanism and magnetoelectric coupling, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2018**, 38(11), p. 3867-74.

[3] T. Hérisson de Beauvoir *et al.*, Cool-Spark plasma sintering: an opportunity for the development of molecular ceramics, *Sol. State Sc.*, **2020**, 102, 106171.

[4] A. Žerovnik *et al.*, Elastocaloric cooling: state-of-the-art and future challenges in designing regenerative elastocaloric devices, *J. Mech. Eng.*, **2019**, 65(11,12), p. 615-630.

[5] L. El Khoury, Développement de nouvelles céramiques moléculaires fonctionnelles à conversion de spin (SCO) par Cool-SPS thèse de doctorat, (M. Marchivie, M. Josse, dirs)

[6] L. El-Khoury *et al.*, Spin crossover molecular ceramics by Cool-SPS: consequences on switching features beyond the sole microstructural effect, *Materials Advances*, **2024**, 5(4), p. 1502-12.

[7] M.A. Halcrow, *Spin-crossover materials: properties and applications*, Wiley, **2023**.

[8] K.P. Kepp, Heme: From quantum spin crossover to oxygen manager of life, *Coord. Chem. Rev.*, **2017**, p. 363-374.

[9] G.E. Shephard *et al.*, Seismological expression of the iron spin crossover in ferropericlase in the Earth's lower mantle, *Nat. Commun.*, **2021**, 12(1), p. 1-11.

Cette fiche a été préparée par **Michaël JOSSE**, maître de conférences, et **Mathieu MARCHIVIE**, maître de conférences, Institut de chimie de la matière condensée de Bordeaux.

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