

La production d'hydrogène à partir de nanotubes d'argile innovants

Erwan-Nicolas PAINEAU et Mohamed-Nawfal GHAZZAL

<https://doi.org/10.63133/scf.act-chim.2026.514-515.01>

Produire de l'hydrogène vert

L'hydrogène apparaît comme un vecteur énergétique prometteur face à l'urgence climatique et à la nécessité de réduire drastiquement les émissions de gaz à effet de serre. Parmi les différentes technologies envisagées, l'électrolyse de l'eau – c'est-à-dire sa décomposition en hydrogène et en oxygène à l'aide d'un courant électrique – est considérée comme une voie particulièrement attractive. Cependant, l'efficacité de ce processus est largement entravée par la réaction d'évolution de l'oxygène (« *oxygen evolution reaction* », OER), une réaction complexe impliquant le transfert de quatre électrons ($2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{e}^- + 4 \text{H}^+ + \text{O}_2$), qui constitue le principal goulot d'étranglement cinétique [1]. Le transfert des quatre électrons fait face à la formation compétitive de peroxyde d'hydrogène, et la réaction nécessite l'utilisation d'un catalyseur non seulement actif mais aussi sélectif. Actuellement, le catalyseur de référence, dont les performances permettent son utilisation en milieu industriel, est l'iridium (Ir) [2]. Cependant, la rareté de ce métal précieux, combinée aux tensions mondiales et aux conflits géopolitiques, rend vital le développement d'alternatives crédibles basées sur des éléments chimiques abondants et peu coûteux. Dans ce contexte, des catalyseurs composés d'éléments tels que le fer, le nickel ou le cobalt, sous différentes formes (oxydes, hydroxydes, structures de type pérovskite, etc.), sont largement utilisés [3], avec des résultats plus ou moins satisfaisants. Parmi les nouveaux matériaux émergents figurent les nanotubes d'argile, qui présentent, du fait de leur composition, leur structure et leurs propriétés physiques, une promesse certaine dans le domaine de l'énergie.

Une nouvelle approche : des nanotubes inspirés de la géologie

Dans le domaine stratégique de l'énergie, les nanotubes d'argile apparaissent comme des matériaux prometteurs

adaptés aux applications énergétiques [4], en particulier les nanotubes d'imogolite. Leur structure est composée d'un feuillet de type gibbsite, $\text{Al}(\text{OH})_3$, sur lequel des tétraèdres isolés de $\text{TO}_3(\text{OH})$ (avec $\text{T} = \text{Si}$ ou Ge) se lient au sein de la cavité octaédrique. Cette configuration donne une formule générale de type $(\text{OH})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{T}(\text{OH})$.

Présents naturellement dans les sols volcaniques, ces matériaux peuvent être reproduits en laboratoire par un procédé relativement simple [5], en milieu aqueux, sans solvants agressifs et à des températures modérées ($< 150^\circ\text{C}$), ce qui constitue un avantage important du point de vue environnemental. L'intérêt des scientifiques pour ces nanostructures en catalyse hétérogène réside dans l'existence, d'après des calculs théoriques *ab initio*, de bandes de valence et de conduction à travers les parois des nanotubes, ce qui leur confère un comportement semi-conducteur et donc leur capacité à réaliser des réactions d'oxydoréduction [6]. Cependant, la présence d'un site catalytique efficace limite leur utilisation en électrocatalyse de l'eau. Afin de pallier ce problème, des chercheurs de l'Université Paris-Saclay ont mis en place, en une seule et unique étape, une substitution isomorphe de l'un des éléments composant l'imogolite (substitution de Al par Fe) afin de moduler les propriétés optoélectroniques de nanotubes d'imogolite d'alumino-germanate (Ge-INT, *figure 1a*), avec un défi de taille quant à la préservation de la structure tubulaire d'origine [7].

Distribution du fer et état d'oxydation

Les caractérisations structurales par diffusion des rayons X et par cryomicroscopie électronique à transmission révèlent la préservation de la forme tubulaire, quelle que soit la quantité de fer incorporée (*figure 1b*). Des techniques spectroscopiques avancées par rayonnement synchrotron ont confirmé que le « Fe » est effectivement incorporé dans la paroi des nanotubes, et non simplement adsorbé à leur surface. Les mesures de spectroscopie d'absorption X au seuil K du Fe

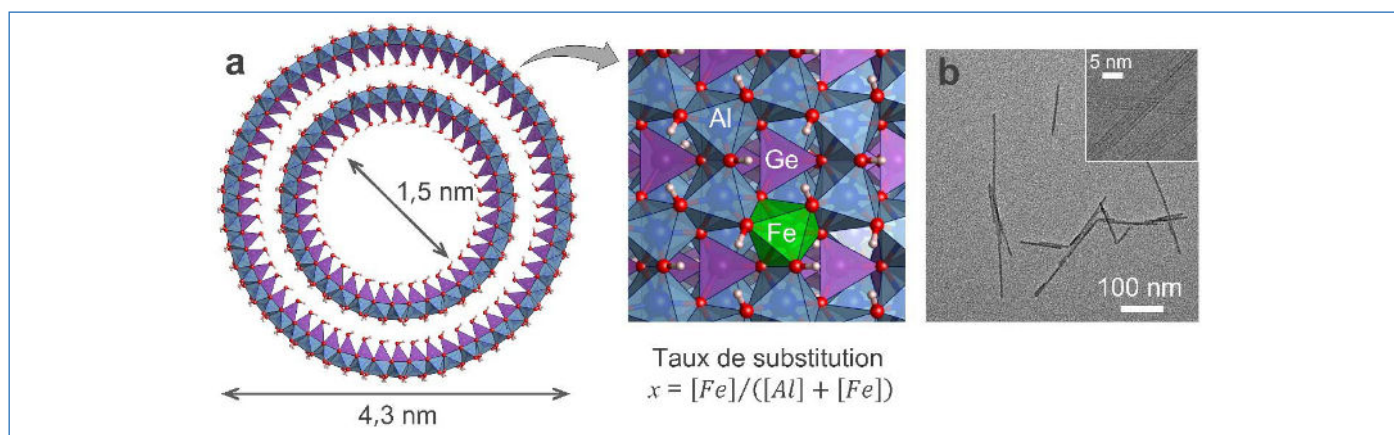


Figure 1 - (a) Schéma de la structure d'un nanotube d'imogolite à double paroi à base de germanium et de la substitution isomorphe de l'aluminium par le fer. (b) Image de microscopie électronique à transmission pour un échantillon synthétisé avec un taux de substitution $x = 0,05$. Une image obtenue par cryomicroscopie électronique à transmission est présentée en insert, illustrant la préservation de la morphologie à double paroi. Adapté avec permission de la référence [7].

confirmant que les atomes de Fe sont bien incorporés structurellement dans les sites octaédriques de l'imogolite, et non simplement adsorbés en surface pour des taux de substitution $x \leq 0,05$. Au-delà, des nanoparticules d'oxydes de fer se forment conjointement aux Ge-INT. L'utilisation de l'imagerie hyperspectrale par microscopie électronique à transmission de rayons X au seuil L_3 du Fe (« scanning transmission X-ray microscopy », STXM) a permis d'obtenir des cartographies chimiques à l'échelle nanométrique, révélant une distribution homogène du fer tout au long des nanotubes (figure 2a). De plus, l'analyse de l'état chimique du Fe révèle qu'il est majoritairement présent sous forme de Fe^{3+} (Fe trivalent), avec une faible proportion de Fe^{2+} . Cette coexistence de deux états d'oxydation est particulièrement intéressante dans les réactions électrochimiques, car elle favorise les transferts d'électrons nécessaires à la catalyse.

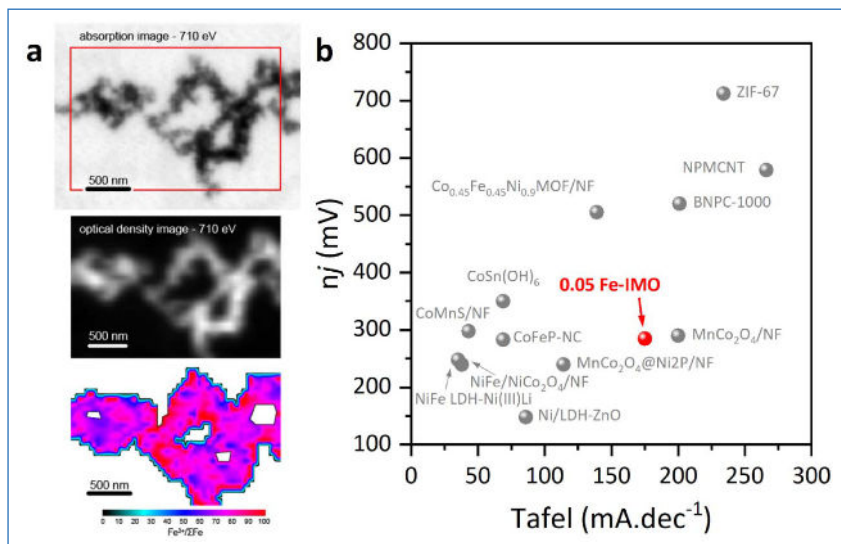


Figure 2 - (a) Images par absorption des rayons X et optiques extraites à l'intensité maximale du seuil L_3 du Fe (710 eV) et carte redox correspondante du Fe ($Fe^{3+}/\Sigma Fe$; %). (b) Comparaison des performances OER entre l'échantillon dopé au fer à $x = 0,05$ et d'autres matériaux rapportés à une valeur de surtension de $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ par unité de décade. Adapté avec permission de la référence [7].

Des performances électrocatalytiques remarquables

Les performances des nanotubes dopés au fer ont été évaluées pour la réaction d'évolution de l'oxygène en milieu alcalin. Les résultats montrent que le dopage au fer améliore drastiquement les performances par rapport aux nanotubes non dopés. La composition optimale correspond à un taux de substitution $x = 0,05$. Ce catalyseur présente la plus faible valeur de densité de courant ($10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), une forte densité de sites actifs ($3,87 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$) et une faible valeur de surtension (285 mV). Cette performance est non seulement bien meilleure que celle des nanotubes purs, mais aussi comparable, voire supérieure, à celle de certains catalyseurs commerciaux à base de métaux nobles, testés dans les mêmes conditions (figure 2b). De plus, la cinétique de la réaction est plus favorable, ce qui signifie que la vitesse de production d'oxygène augmente plus rapidement lorsque l'on applique un potentiel électrique croissant. Plusieurs facteurs expliquent cette efficacité accrue. Tout d'abord, le dopage au fer améliore la conductivité électrique du matériau, ce qui facilite le transfert des charges entre l'électrode et l'électrolyte. Ensuite, la surface électrochimiquement active est plus élevée, ce qui signifie qu'un plus grand nombre de sites catalytiques est disponible pour la réaction. Enfin, le fer joue un rôle clé sur le plan chimique. Les espèces Fe^{3+} sont particulièrement efficaces pour stabiliser les espèces réactionnelles intermédiaires impliquées dans la formation de l'oxygène. La possibilité de basculer réversiblement entre Fe^{2+} et Fe^{3+} confère au matériau une grande flexibilité électronique, essentielle pour accompagner les étapes complexes de la réaction [8].

En perspective

Au-delà des performances initiales, un catalyseur doit être durable pour être envisagé dans des applications industrielles. Les tests de chronoampérométrie sur 16 heures montrent une diminution négligeable de la densité de courant. De plus,

les courbes de polarisation après 2000 cycles de voltampérométrie cyclique (CV) ne révèlent qu'une dégradation minimale. Les analyses post-catalyse confirment que les nanotubes conservent leur morphologie et leur structure à double paroi même après des tests électrochimiques prolongés. Cela confirme la robustesse de ces matériaux en milieu alcalin, un point essentiel pour les électrolyseurs commerciaux. Cette étude démontre pour la première fois que des nanotubes d'imogolite germanatée dopés au fer peuvent agir comme catalyseurs efficaces, stables et sans métaux nobles pour la réaction d'évolution de l'oxygène. Plus largement, ce travail montre que les nanotubes d'imogolite, longtemps cantonnés à des applications de niche, pourraient devenir des acteurs clés de l'électrocatalyse et des énergies renouvelables.

- [1] C. Rong *et al.*, Breaking the activity and stability bottlenecks of electrocatalysts for oxygen evolution reactions in acids, *Adv. Mater.*, **2023**, *35*, 2211884, <https://doi.org/10.1002/adma.202211884>
- [2] M.A. Hoque *et al.*, Water oxidation electrocatalysis using ruthenium coordination oligomers adsorbed on multiwalled carbon nanotubes, *Nat. Chem.*, **2020**, *12*, p. 1060-66, <https://doi.org/10.1038/s41557-020-0548-7>
- [3] Y. Jiang *et al.*, Heterostructured bimetallic MOF-on-MOF architectures for efficient oxygen evolution reaction, *Adv. Mater.*, **2024**, *36*, 2306910, <https://doi.org/10.1002/adma.202306910>
- [4] Y. Naciri, M.N. Ghazzal, E. Paineau, Nanosized tubular clay minerals as inorganic nanoreactors for energy and environmental applications: a review to fill current knowledge gaps, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2024**, *326*, 103139, <https://doi.org/10.1016/j.cis.2024.103139>
- [5] M.-S. Amara *et al.*, Single-step formation of micron long (OH)₃Al₂OGe(OH) imogolite-like nanotubes, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, p. 11284-86, <https://doi.org/10.1039/C3CC46839A>
- [6] J.D. Elliott *et al.*, Chemically selective alternatives to photoferroelectrics for polarization-enhanced photocatalysis: the untapped potential of hybrid inorganic nanotubes, *Adv. Sci.*, **2017**, *4*, 1600153, <https://doi.org/10.1002/advs.201600153>
- [7] Y. Naciri *et al.*, GeAl_{2-2x}Fe_{2x}O₃(OH)₄ nanotubes: new electrocatalyst for oxygen evolution reaction, *Adv. Func. Mater.*, **2026**, *36*, e15690, <https://doi.org/10.1002/adfm.202515690>
- [8] S. Zou *et al.*, Fe (oxy)hydroxide oxygen evolution reaction electrocatalysis: intrinsic activity and the roles of electrical conductivity, substrate, and dissolution, *Chem. Mater.*, **2015**, *27*, p. 8011-20, <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b03404>

Cette fiche a été préparée par **Erwan-Nicolas PAINEAU**, chargé de recherche au CNRS au Laboratoire de Physique des Solides (Univ. Paris-Saclay/CNRS) (erwan-nicolas.paineau@universite-paris-saclay.fr) et **Mohamed-Nawfal GHAZZAL**, professeur à l'Institut de Chimie Physique (Univ. Paris-Saclay/CNRS).

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par Jean-Pierre FOULON (jp foulon@wanadoo.fr) et Julien LALANDE (jlalande@nordnet.fr). Elles sont en téléchargement libre sur www.lactualitechimique.org