

Quand un solide poreux garde ses propriétés à l'état liquide

Connus pour leur porosité exceptionnelle, les réseaux métallo-organiques (MOF) se présentent sous forme de poudre, ce qui les rend difficiles à mettre en forme. Pour la première fois, une équipe internationale menée par des chercheurs de l'Institut de Recherche de Chimie Paris (CNRS/Chimie ParisTech), associant notamment Air Liquide, a mis en évidence la capacité surprenante d'un type de MOF à garder ses propriétés de porosité à l'état liquide puis à l'état vitreux. Publiés le 9 octobre 2017 sur le site de la Nature Materials, ces résultats ouvrent la voie à de nouvelles applications industrielles.

Les réseaux métallo-organiques (MOF) constituent une classe de matériaux particulièrement prometteurs. Leur porosité exceptionnelle permet de stocker et de séparer de grandes quantités de gaz, ou encore de servir de catalyseur de réactions chimiques. Mais leur structure cristalline implique qu'ils sont produits sous forme de poudre, difficiles à stocker et à mettre en œuvre pour des applications industrielles. Pour la première fois, une équipe de chercheurs associant le CNRS, Chimie ParisTech, l'université de Cambridge, Air Liquide et les synchrotrons ISIS (Royaume-Uni) et Argonne (États-Unis) a montré que les propriétés d'un type de MOF à base de zinc étaient de manière inattendue conservées en phase liquide (l'état n'est pas celui qui favorise la porosité). Puis, après refroidissement et solidification, le verre obtenu conservait une structure désordonnée, non-cristalline, qui conserve également les mêmes propriétés en termes de porosité. Ces résultats permettent une mise en œuvre plus aisée et efficace de ces matériaux bien plus efficaces que sous forme de poudre.

Pour les obtenir, les chercheurs ont observé à l'aide de neutrons et de rayons X la structure du MOF après fusion, une fois celui-ci en phase liquide. Ils ont corrélé ces données à des simulations moléculaires reproduisant les mêmes conditions de température que celles appliquées au MOF lors de la fusion. La combinaison des deux méthodes leur a permis de décrire l'évolution de la structure du matériau lorsqu'il passe en phase liquide et lorsqu'il se re-solidifie. Ils ont ainsi réussi à mettre en évidence un mécanisme atypique. Le MOF étudié est composé d'édifices moléculaires en forme de pyramide, où chacune consiste en un atome de zinc entouré de quatre molécules organiques cycliques, appelées imidazolates. Lors de la fusion, l'énergie amenée par l'élévation de température permet de rompre la liaison entre un imidazolate et le zinc, brisant la structure pyramidale. La place vacante est alors occupée par un atome d'eau.

¹ Chimie ParisTech et le CNRS figurent parmi les membres de Paris Sciences & Lettres.

par un autre cycle imidazolate lâché par une pyridine pour reformer la structure de base. Ce sont ces échanges moléculaires entre édifices complexes qui donnent au MOF son caractère liquide.

Dans le cas du MOF étudié, la porosité réside dans la présence d'interstices inoccupés entre les pyramidaux, qui peuvent être remplis par des gaz. Comme le MOF conserve la même structure pyramidale à l'état liquide, sa porosité est maintenue dans cet état. Outre la capacité de ce MOF à ses propriétés après fusion, l'étude décrit ici un cas de liquide poreux, dont la littérature scientifique rapporte que très peu d'exemples.

Structure cristalline du matériau ZIF à température ambiante
© F.-X. Coudert / CNRS

Structure désordonnée à haute température du matériau ZIF
© F.-X. Coudert / CNRS

Bibliographie

Liquid metal–organic frameworks Romain Gaillac, Pluton Pullumbi, Kevin A. Beyer, Karena W. Chapman, David A. Keen, Thomas D. Bennett and François-Xavier Coudert. Publié en ligne le 9 octobre 2017.
doi:10.1038/nmat4998

Contacts

Chercheur CNRS François-Xavier Coudert 01 44 27 65 99 fxcoudert@chimie-paristech.fr
Presse CNRS Priscilla Dachet 01 44 96 46 06 priscilla.dacher@cnrs-dir.fr