

18

ÉLÉMENTS DE TRANSITION, INTERFACES ET CATALYSE

Arnaud ETCHEBERRY

Président

Didier Astruc

Jacques Barbier

Denise Barbier-Baudry

Gilles Bertrand

Michèle Besson

Anne Bleuzen

Élisabeth Bordes-Richard

Azzedine Bousseksou

Claude Chopard-Casadevall

Thierry des Courieres

Pierre Dixneuf

Guy Folcher

Jean-François Guillemoles

Bernadette Jouguet

Hélène Lauron-Pernot

Patrick Ozil

Michel Pfeffer

Claire-Marie Pradier

Jean-Yves Saillard

Joëlle Sainton

Les pôles de la section 18 sont la chimie de coordination, la catalyse, les surfaces et l'électrochimie interfaciale. L'implication en milieu industriel fait l'objet d'évolutions sensibles, elle est forte pour les domaines se rapportant à la catalyse, aux surfaces et/ou interfaces. Pour la plupart, les thématiques de la section 18 s'inscrivent résolument dans un contexte interdisciplinaire. Ses laboratoires ont des interactions importantes dans au moins quatre départements scientifiques du CNRS et avec pratiquement tous les grands organismes de recherche publique ou privée. Par sa pratique d'un contact étroit avec le monde industriel et par sa propension à l'interdisciplinarité la section 18 affirme que le maintien, voire le renforcement, de ses spécificités thématiques constituera un enjeu majeur dans la période à venir. Ce sont souvent les domaines les plus originaux et d'avant-garde sur le plan fondamental qui apparaissent comme porteurs d'applications nouvelles.

Dans une première partie, avant de présenter nos spécificités thématiques, nous définirons les axes naturels de recherche fondamentale présents en 18, puis nous les situerons par rapport aux enjeux de société dans lesquels ils jouent et auront à jouer un rôle : environnement, maîtrise de l'énergie, communication et santé. Nous présentons schématiquement les thématiques développées avec une indication sur « l'état de l'art », puis nous axerons cette

introduction sur les mots-clés qui relèvent des besoins de société en établissant le lien, réel ou incitatif, entre chaque notion de société et la réalité des actions scientifiques.

1 – SITUATIONS THÉMATIQUES

Les recherches développées dans le monde dans les domaines de la section 18 sont :

– les synthèses et études des propriétés physiques, biologiques ou catalytiques des complexes inorganiques et organométalliques ;

– l'optimisation de la synthèse industrielle des grands intermédiaires (acrylate de méthyle, cyclohexanol, styrène, ammoniac, oxydation ménagée des alcanes, reformulation des carburants) et de produits de la chimie « fine » ;

– la polymérisation des oléfines qui a vécu une révolution avec l'avènement des catalyseurs de polymérisation dérivés des zirconocènes ou du palladium ;

– la catalyse hétérogène pour la synthèse ou la dépollution ;

– la chimie bio-inorganique incluant la catalyse enzymatique ;

– les matériaux moléculaires à propriétés physiques contrôlées (magnétisme, électro-luminescence, conductivité, réponses optiques, etc.) ;

– les nouveaux matériaux pour la catalyse, les membranes, l'énergie, etc. (solides micro-, macro-, méso-poreux, zéolithes, interaction avec la physique, verres auto-nettoyants, ciments, céramiques, semiconducteurs, matériaux pour capteurs et piles).

– le génie catalytique pour la mise en forme de catalyseurs et la conception de nouveaux réacteurs (par exemple la mise au point de membranes zéolithiques et le développement de réacteurs triphasiques à lit circulant) ;

– l'électrochimie moléculaire, l'électrochimie interfaciale, sur métaux et sur semi-conducteurs avec examen des événements à l'échelle atomique (impliquant : adsorption, photoélectrochimie, phénomènes de croissance et de dépôt, corrosion, mise en forme de nouvelles batteries, processus électrocatalytiques, capteurs) ;

– la science des surfaces axée sur la compréhension de la réactivité et sur la mise en formes des sites à des facteurs d'échelle allant du nano au macro objet ;

– la mise en œuvre de techniques de caractérisation capables de travailler en temps réel sur des mécanismes en évolution en s'appuyant en particulier sur les grands instruments.

Ces champs thématiques impliquent fortement les chercheurs de la section 18 dans des défis de société vitaux pour le vingt et unième siècle. Cette tendance ressort très clairement de l'analyse des activités des laboratoires tout particulièrement lorsque l'on regarde le niveau important des implications dans des programmes ou dans des activités contractuelles qui sont pilotés par les préoccupations de la société civile quant à son obligation à résoudre des questions cruciales pour l'avenir. Ces interrogations légitimes et de plus en plus pressantes, qui sont souvent les nôtres en tant que citoyens, ont conduit toutes les instances dirigeantes, quel que soit leur niveau d'intervention, à « assigner » des missions au monde scientifique, selon des priorités, identifiables dans des mots clés et par des objectifs globaux. Cette tendance n'est certes pas nouvelle, mais on assiste à sa montée en puissance avec un recours, de plus en plus marqué, à un pilotage objectif par objectif du monde scientifique. Cette évolution importante génère une réflexion profonde dans les laboratoires, elle appelle quelques remarques dans le cadre d'un rapport de conjoncture.

L'articulation sur objectif nécessite de fortes interactions entre les communautés scientifiques « traditionnelles ». Cette incitation, à une pratique interdisciplinaire est intéressante, indispensable, mais nous devons souligner qu'elle est déjà bien ancrée dans le quotidien de nos laboratoires.

Dans les domaines de compétence représentés en section 18, Il est souvent naturel de dire que recherche fondamentale et recherche appliquée sont très fortement imbriquées formant un tout parfois inséparable. La distinction entre les deux, nous est artificielle, néanmoins un pilotage uniquement sur objectifs prioritaires à court, voire long terme, ne nous paraît pas adapté car déséquilibré. Une part importante des efforts de recherche doit être aussi consacrée aux interrogations fondamentales. Ce sont elles qui génèrent et généreront, *in fine* les sauts technologiques. C'est dans cet esprit que nous avons analysé la situation de nos thématiques dans le cadre des axes prioritaires fixés aux chercheurs et aux laboratoires. Les secteurs de l'environnement et de l'énergie, de la communication et de la santé sont ceux dans lesquels les axes de recherche de la section 18 sont parfaitement intégrés et nous allons décliner sous ces mots clés ce que sont les activités de recherche dans les unités expertisées par la section.

1.1 ENVIRONNEMENT ET MAÎTRISE DE L'ÉNERGIE

Chimie verte (1)

Il est essentiel de repenser les procédés chimiques industriels en termes de respect de l'environnement. L'idée directrice est de remplacer des processus polluants et coûteux, par d'autres, économes d'énergie, non toxiques, très sélectifs pour ne pas produire des produits secondaires ou des déchets, donc avec économie d'atomes. Parmi les principales cibles pour y parvenir figurent les solvants : les processus sans solvant, dans l'eau, les liquides ioniques sans tension de vapeur ou le dioxyde de carbone super critique sont des systèmes particulièrement intéressants. De plus, on préfère les réactions catalytiques, avec des catalyseurs recyclables qui diminuent le nombre d'étapes des synthèses, à celles, stoechiométriques, qui consomment des réactifs.

La maîtrise de ces réactions nécessite la mise au point de méthodes analytiques en temps réel. Des recherches de chimie combinatoire testent à haut débit, la réactivité et l'activité des catalyseurs, de façon à découvrir rapidement les catalyseurs dont l'activité et les propriétés sont optimisées.

Traitement des déchets et effluents

Le traitement des effluents gazeux et liquides par action catalytique de l'oxygène ou l'eau oxygénée ou par photocatalyse/électrolyse demeure une priorité. Le traitement des gaz d'échappement des voitures doit encore être amélioré par catalyse hétérogène ; la réduction des oxydes d'azote dits « NOx » pour les diesels reste toujours un défi de même que l'oxydation catalytique des suies. La dégradation des matières plastiques, en particulier des pneumatiques par dépolymérisation, la récupération des métaux des catalyseurs, la minimisation de l'utilisation des chlorofluorocarbures étant donnés leur effet nocif sur la couche d'ozone sont de grande actualité.

Sécurité

La sécurité des processus passe, par la minimisation de la toxicité et du danger des produits utilisés. Elle implique un énorme effort pour la mise au point de capteurs appropriés à tous les types de risques, pour la détection des gaz, des liquides ou des solides.

Recyclage

On recherche des processus faisant intervenir l'économie de déchets et minimisant la formation de produits annexes. On recycle les catalyseurs pour que leurs traces ne contaminent pas les produits et pour qu'ils puissent resservir. De nouveaux types de catalyseurs biphasiques avec une phase fluorée (2) et les catalyseurs supportés sur polymères

organiques (polystyrène) ou inorganique (silice (3), alumine), et en particulier dendritiques permettent à la fois une efficacité plus sélective et un recyclage optimal.

Production et économie d'énergie

Des filières photovoltaïques sur couches minces, à rendement > à 10 % sont en plein développement, dont une à base d'électro-dépôt sur verre. Une recherche de nouveaux matériaux adaptés à la conversion, proposant de nouvelles architectures de cellule et d'interface voit le jour associant des approches inorganiques et organiques (4). Les cellules dites de troisième génération en découleront. Des recherches sur les conversions d'énergie solaire catalysées par les photo-catalyseurs et les catalyseurs rédox se développent. Les piles à combustible hautes et basses températures font l'objet d'un net regain d'intérêt. Les économies d'énergie sont obtenues dans de nombreux processus par l'amélioration des catalyseurs qui permettent d'abaisser les températures de réaction, par le développement de matériaux à hautes performances, par des travaux sur l'intégration directe dans la construction avec des évolutions sensibles sur les verres et les isolants.

Nucléaire

Les recherches actuelles se focalisent sur l'encapsulation et la séparation des déchets nucléaires. Les chimistes inorganiciens et molécularistes mettent au point des ligands polydentates azotés et oxygénés capables d'encapsuler l'uranium afin de former des complexes de coordination stables et séparables en vue de leur élimination. Un autre volet important concerne l'étude de phénomènes de corrosion.

Climat

La réflexion sur les relations entre la mise au point des procédés industriels, la gestion de l'énergie et leur incidence sur le climat est essentielle, au cœur de l'écologie. Il est impératif d'impliquer des composants dont le rejet en quantités conséquentes ne perturbe pas la climatologie (effet de serre). Le principal problème concerne actuellement les rejets de CO₂ formé lors de tous les processus de combustion. Dans ce contexte, la production catalytique de l'hydrogène constitue un élément clé. Il est aussi important de minimiser la formation de CO₂ dans les procédés catalytiques industriels ou bien de prévoir son recyclage.

1.2 COMMUNICATION

Nanotechnologie : l'avènement du moléculaire

L'émergence de la science fondamentale qu'est l'électronique moléculaire peut déjà être considérée comme un fait acquis. Par exemple l'électroluminescence organique débouche sur les premiers afficheurs mono, bi-chromes voire « pleines couleurs qui attestent de l'intérêt des recherches actuelles en pleine effervescence dans le domaine. Les enjeux du futur sont encore plus ambitieux, en effet, en science et technologie des semi-conducteurs, la miniaturisation des composants électroniques suit une pente conduisant inéluctablement à des composants à l'échelle moléculaire. L'électronique moléculaire avance à grands pas pour répondre à cette attente. Ainsi, le « bit » à base de semiconducteur sera remplacé par un dispositif moléculaire. On disposera de diodes, de transistors et de conducteurs moléculaires avec des facteurs d'échelle nanométrique à tous les niveaux d'un dispositif. Ces réalisations sont envisageables grâce à l'interaction entre la chimie de synthèse et les progrès de la maîtrise technologique des interfaces solide- édifices moléculaires. C'est dans ce créneau que se positionnent diverses unités de la section 18. La

signalisation et la commutation rentreront aussi dans le domaine moléculaire grâce aux phénomènes magnétiques de transition de spin dus à l'hystérésis qui les accompagne. En effet, les molécules impliquées gardent la mémoire de leur histoire grâce à la synergie entre les propriétés moléculaires intrinsèques et les effets du réseau. Le signal de commutation peut être transmis au niveau moléculaire par exemple par la lumière, l'électricité, la variation de température ou de pression. Les propriétés physiques modulables par ce signal sont non seulement l'aimantation, mais encore la réflectivité optique ou les propriétés diélectriques. Les propriétés des nano-objets sont ainsi commandées à distance et l'observation et le comportement topographique de ces nano-objets peut être réalisé sur des molécules uniques. On remarque, dans ce domaine l'importance des techniques d'accompagnement : l'explosion des techniques de microscopie à champ proche (à effet tunnel : STM ; à force atomique : AFM), le rayonnement synchrotron avec la spectroscopie d'absorption de rayons X permettant l'observation de l'organisation locale, les détecteurs bidimensionnels pour la diffraction des rayons X (imaging plate ou CDD) permettant une analyse plus fine et plus rapide, l'avènement des techniques de spectrométrie de masse à temps de vol très puissantes pour les hautes masses molaires (MALDI TOF), etc. et la montée en puissance des outils théoriques de modélisation et de calculs détaillés (DFT). Parmi les grands défis pour les nanotechnologies figurent les applications futuristes pour la détection, le diagnostic et le traitement des maladies (5). Cette science en pleine émergence, qui connaît déjà des succès retentissants nécessite dès à présent une réflexion sur la mise en œuvre d'une coordination des moyens et des compétences.

Le rôle de la chimie dans les composants en cours de développement

La situation actuelle en matière de composants électroniques, ainsi que les évolutions récentes en matière de capteurs génèrent des approches multiples pour arriver à la maîtrise des interfaces, dans lesquelles l'ap-

proche chimique jouent un rôle de plus en plus important. Dans ce vaste domaine qui touche tout autant le silicium que les filières à base de matériaux composés type III-V ou II-VI, la maîtrise de la chimie, est déterminante pour de nombreux procédés technologiques.

L'intégration grandissante, déjà évoquée, induit une recherche sans précédent dans le domaine de matériaux à grande constante diélectrique, comme alternative à SiO_2 . Là encore l'approche chimique la plus judicieuse, compatible avec une production n'est pas établie. Un autre domaine où la chimie joue un rôle prépondérant concerne le passage au cuivre pour la connectique dans la filière silicium. Enfin la recherche sur les capteurs génère des travaux importants sur la réalisation d'interfaces spécifiques métal/ ou semiconducteur/couches organiques qui nécessite de combiner des activités de synthèse et la maîtrise des surfaces.

1.3 SANTÉ

Vieillessement

L'oxygène, source de vie, est aussi à la base des processus de vieillissement et des maladies liées au vieillissement, en raison de la biochimie pathologique des radicaux oxygénés. En effet, ceux-ci sont formés à partir du radical-anion superoxyde résultant de la réduction monoélectronique de l'oxygène. La compréhension par les bio-inorganiciens du rôle des enzymes superoxyde dismutase, du ralentissement de leur activité et la mise au point de médicaments palliatifs en collaboration avec les biologistes et médecins, sont les éléments « clé » d'une recherche interdisciplinaire sur ces problèmes essentiels de santé. D'autres substrats essentiels, tel que NO dont le rôle de neurotransmetteur est maintenant bien établi, sont des ligands de choix pour les métallo-enzymes dont l'étude et la compréhension des interactions, objet de la chimie bio-inorganique, fait avancer notre connaissance de la biologie et de ses dysfonctionnements (6).

Compréhension des processus biologiques

Au-delà des processus pathologiques, il est essentiel de continuer à chercher à comprendre les processus biologiques simples tels que la photo-synthèse, la fixation de l'azote par la nitrogénase, les mécanismes d'oxydation des composés exogènes tels que les alcanes par les métalloenzymes du fer et les phénomènes de coupure spécifique de l'ADN des tumeurs par les médicaments tels que la bléomycine (activité anti-palludique). Ces recherches bio-inorganiques en amont sont ensuite d'une grande utilité pour la recherche médicale sur les maladies et le métabolisme des médicaments (7).

Hygiène et cosmétologie

La mise au point de principes actifs en cosmétologie implique la prise en compte d'abord de la compréhension des processus biologiques, en particulier au niveau de la peau, et des problèmes pathologiques tels que les cancers. Dans cet esprit, le mimétisme de l'action des protéases et de leur inhibition est abordé en amont, puis intégré dans la mise au point des produits cosmétologiques sophistiqués.

La technologie moderne relative à l'hygiène implique la synthèse et la mise au point de nombreux matériaux biocompatibles y compris de nombreux polymères. L'effervescence actuelle autour des nouveaux catalyseurs de polymérisation dérivés du zirconocène constitue la partie amont de ce contexte comme de celui de bien d'autres domaines dans lesquels les polymères sont des composants.

Les dendrimères (8), dont on connaît déjà la grande capacité d'élimination des prions, sont des matériaux moléculaires d'avant garde qui doivent permettre la reconnaissance spécifique et le transport de principes actifs ou de médicaments vers des cibles biologiques. Des recherches sur leur capacité à mimer les enzymes, c'est-à-dire effectuer à la fois la reconnaissance et la catalyse de transformation de substrats, sont aussi utiles en amont.

Détection

On connaît l'importance de l'imagerie médicale (RMN) dans la détection des cancers. Ce type de technologie est évolutif et utilise de multiples composants dont l'électronique sera appelée à être miniaturisée et de nouveaux matériaux polymères incorporés. Par exemple, de nouveaux agents de contraste, c'est-à-dire des réactifs capables d'augmenter les temps de relaxation des protons, sont mis au point, tels que ceux comportant l'ion Gadolinium (Gd^{III} , spin 7/2) dans des dendrimères. D'autre part, des marqueurs radioactifs (par exemple des complexes du technécium, modélisés par ceux du rhénium) permettent de localiser les zones malades s'ils sont fixés sur des substrats reconnus par les récepteurs spécifiques de ces zones.

Les problèmes de détection, dont la solution réside dans la mise au point de nanocapteurs (voir communication), concernent aussi la sécurité liée à la santé, c'est-à-dire par exemple la détection des gaz toxiques tels que CO ou même les détecteurs de teneurs en gaz nocifs ou problématiques suivant leur concentration dans l'atmosphère (NO , CO_2).

Sensoriel

La synthèse et l'assemblage de matériaux bio-compatibles présentant des propriétés optiques, électroniques, acoustiques, olfactives, tactiles et/ou plastiques spécifiques revêtent, en particulier ici, une grande importance, de même que, pour certains d'entre eux, leur miniaturisation. L'aspect sensoriel est relié également aux aspects communication et environnement.

2 – LES CHAMPS THÉMATIQUES

2.1 CONJONCTURE ET PROSPECTIVE EN CATALYSE

Dans un monde en évolution où la notion de « réactifs → produits » a été remplacée par « réactifs → produits + sous- produits », la catalyse, qui seule permet la maîtrise de la sélectivité, se trouve au cœur des évolutions technologiques.

Mais de même qu'en sciences du vivant il est difficile de passer d'une molécule d'intérêt thérapeutique à un médicament, passer d'une phase catalytique prometteuse à un catalyseur puis à un procédé catalytique nécessite une approche pluridisciplinaire et la prise en compte de nombreuses contraintes sur les coûts et les rejets.

D'ailleurs l'objectif de société n'est pas de développer un procédé catalytique mais de résoudre un problème concret (environnement, énergie, santé, etc.) dont on constate que la solution requiert de plus en plus souvent de faire appel aux compétences de catalyse.

Un rapport prospectif sur la catalyse nécessite de rappeler en préambule certaines considérations générales.

Par définition un catalyseur accélère et oriente une réaction thermodynamiquement favorable. Il permet une économie d'atomes et dans le contexte actuel de développement durable impliquant une minimisation des rejets, il y a donc systématiquement intérêt à remplacer, lorsque c'est possible, une réaction non catalytique par une réaction catalytique.

En conséquence il n'est pas surprenant de constater que l'industrie utilise massivement la catalyse en raffinage, pétrochimie, chimie de base, chimie fine et chimie de spécialité. Aujourd'hui 80 % des produits mis sur le marché ont connu au moins une étape catalytique lors de leur élaboration et la catalyse industrielle est un secteur en forte croissance.

Pour un catalyseur classique tel qu'un catalyseur de deshydrogénation à base de platine, il y a 10^6 à 10^7 molécules transformées par atome de platine. Dans ces conditions, et il s'agit d'une règle générale, la valeur ajoutée est plus du côté de l'utilisateur que du fabricant.

Cette notion d'utilisateur se comprend au sens large, non seulement l'amélioration économique induite par les progrès technologiques mais aussi et de plus en plus les réponses aux demandes sociétales : réduction de la pollution dans les villes, utilisation de matières premières renouvelables, etc.

Lorsque la demande sociétale est forte et qu'il y a mobilisation des moyens de recherche et de développement comme par exemple pour la réduction du soufre des carburants, les progrès réalisés sont spectaculaires. Il existe des marges considérables d'amélioration et nous sommes toujours très loin de l'efficacité de la nature (enzymatique).

La catalyse ne se limite pas à la section 18 (future 14) du Comité National : les polymères, l'enzymatique, le génie catalytique, en sont des composantes essentielles. Synthèse et caractérisation débordent aussi largement les contours d'une section du Comité national. Nous ne les évoquerons que brièvement car notre travail sera complété par les rapports des autres sections mais une vision globale de la catalyse nécessite de les considérer.

La vision stratégique de la catalyse est bien prise en compte par la plupart des grands pays. À titre d'illustration, citons deux rapports récents remarquablement documentés.

La catalyse étant interdisciplinaire par nature, il existe de nombreuses manières de l'aborder. Certains partent du catalyseur, d'autres de la réaction. Le congrès mondial de catalyse, ICC 2004 Paris a choisi l'approche suivante :

1. préparation et caractérisation de catalyseurs ;
2. mécanismes réactionnels ;
3. génie catalytique : approche multi-échelles ;

4. carburants et énergie ;
5. chimie et polymères ;
6. environnement et dépollution.

Pour notre part nous adoptons une présentation basée sur les grands défis et nous évoquerons en conclusion les aspects transverses. Les deux idées « force » sont énergie (économie, sources alternatives, nouveaux vecteurs et procédés) et environnement/dépollution (économie d'atomes, traitement des effluents gazeux et liquides) et nous allons les décliner en trois domaines : énergie, chimie de base, chimie fine et pharmaceutique.

Énergie

Dans un monde où la croissance de demande énergétique est forte et où les ressources en matières premières fossiles sont limitées il convient d'optimiser les ressources et la consommation et de diminuer les rejets en particulier les émissions des gaz à effets de serre.

Optimisation de la ressource

– valorisation du gaz naturel en particulier du gaz de champ. Développement de procédés de conversion sur site isolé. Fabrication de carburants de synthèse via le méthanol ou via Fischer-Tropsch ;

– développement des biocarburants et biocombustibles.

Optimisation de la consommation

L'automobile est passée d'un réacteur thermique à un réacteur thermique (le moteur) couplé à un réacteur catalytique (le pot catalytique). Il reste à optimiser l'ensemble afin de minimiser la consommation et les rejets. Cela passe par les formules catalytiques plus actives (abaissement de la température de light-off) et plus thiorésistantes.

En combustion, l'essentiel reste thermique alors qu'en catalytique l'abaissement de température permet d'augmenter le rendement et de diminuer la production d'oxydes d'azote. Le verrou technologique est la stabilité thermique et la thiorésistance.

L'hydrogène comme vecteur d'énergie.

Les piles à combustible fixes, de puissance, sont proches de la commercialisation. Pour les véhicules automobiles, l'étape de réformage du méthanol est au point mais il reste à optimiser la purification du gaz de synthèse. Le vrai défi porte sur l'utilisation d'hydrocarbures afin de bénéficier du réseau de distribution existant. La photocatalyse économique de l'eau reste à inventer.

Diminution des rejets

– développer une chimie basée sur la conversion du CO₂ et intégrant les bilans énergétiques ;

– remplacer les catalyseurs liquides tels que H₂SO₄ et HF par des catalyseurs solides (objectif commun avec la chimie) ;

– recycler les catalyseurs usés (objectif commun avec la chimie) ;

– diminuer les rejets gazeux : nouveaux catalyseurs de FCC, traitement des fumées, COV.

Chimie de base

En chimie de base, l'évolution technologique est souvent freinée par l'intégration des usines existantes et par des marges de coût relativement faibles. Les défis sont à la taille des enjeux avec en particulier le remplacement du vapocraquage, procédé thermique coûteux en énergie, par un procédé catalytique alternatif et l'oxydation sélective des alcanes légers (éthane, propane), ressource bon marché, pour remplacer les procédés sur oléfines.

Un autre grand défi est l'amélioration de la sélectivité tant en oxydation qu'en hydrogénation par exemple :

éthane → éthylène, benzène → cyclohexène ou acétylène → éthylène. Si des progrès récents sont apparus en hydrogénation (benzène → cyclohexène, procédé japonais), il reste beaucoup à faire en oxydation. De même le cycle de l'azote représente un défi, depuis la consommation d'énergie induite par la synthèse de l'ammoniac, la difficulté d'insertion de l'atome d'azote et jusqu'au sulfate d'ammonium en sous-produit.

- *Triglycérides (cellulose, sucres et amidon)* : quelques succès existent mais pour l'essentiel il reste à découvrir les catalyseurs permettant un développement économique de filières basées sur ces matières premières renouvelables.

- *Polymères* : De nouveaux catalyseurs sont nécessaires pour améliorer les propriétés des polymères (en particulier contrôle accru de la tacticité), développer des copolymères à propriétés spécifiques et développer une filière de recyclage. Pour l'instant seul le PET a pu déboucher sur une filière simple de recyclage mais l'ensemble des polymères usagés représente une source potentielle d'oléfines.

Enfin toute la chimie inorganique utilisant des solides est l'un des secteurs où la catalyse reste à développer. Une opportunité existe sans doute là où les exigences de pureté sont les plus élevées, ce qui est le cas du silicium.

Chimie fine et pharmacie

Ce secteur, qui fait le lien avec les sciences du vivant, recouvre les catalyses hétérogène, homogène et enzymatique et la variété des tonnages et des acteurs sont considérable. En général, les réactions se font en phase liquide à des températures assez basses en raison de la faible stabilité thermique des molécules concernées. Un défi majeur en chimie fine est le remplacement des réacteurs batch multi-usages par des réacteurs en continu dédiés. Les freins sont nombreux mais le potentiel offert par le passage en continu, ne serait-ce que pour la réduction des rejets est considérable.

Citons quelques objectifs majeurs :

- le contrôle de la sélectivité en oxydation, pour diverses fonctions chimiques spécifiques, et par des catalyseurs chiraux, en particulier en catalyse hétérogène ;
- la synthèse multi-étapes intégrée soit par des catalyseurs multi-fonctionnels soit par la synthèse en continu sur des catalyseurs en série ;
- la production d'acides aminés et de vitamines (biotechnologies) ;
- le traitement des eaux : réduction des nitrates, conversion des sels d'ammonium, hydrodéchloration, élimination des traces de médicament ;
- une meilleure maîtrise de l'effet des solvants.

Technologies transverses

Analyse in situ (*operando*)

Il y a aujourd'hui convergence entre l'approche moléculaire développée en catalyse homogène, la chimie théorique et les méthodes d'analyse de surface des catalyseurs hétérogènes, qui, jusqu'à récemment se faisaient sous vide poussé. Apparaît la nouvelle terminologie *operando* pour signifier qu'il s'agit de véritable *in situ*. IR, UV-visible, Raman, RPE, RX, neutrons, EXAFS, microscopie ; toutes les techniques d'analyse se rapprochent des conditions réelles (température, présence des gaz de réaction, voire phase liquide). Un tel développement méthodologique est de nature à modifier considérablement notre connaissance des catalyseurs à l'échelle moléculaire et des mécanismes réactionnels ce qui doit se traduire par une amélioration rapide de nos connaissances

Le couplage entre la catalyse et le génie chimique avec en particulier

Les membranes : que ce soit par enrichissement d'un gaz par diffusion ou par génération d'espèces actives au travers de membranes

denses, l'utilisation de membranes permet de contourner les limitations thermodynamiques et de modifier le rendement en intermédiaires réactionnels. Le couplage avec la catalyse est de nature, si l'extrapolation industrielle est maîtrisée, à permettre des avancées spectaculaires

Les microréacteurs : production délocalisée, contrôle du volume d'intermédiaires toxiques, systèmes embarqués pour l'automobile, réactions isothermes et non adiabatiques, extrapolation simplifiée, usine du futur ; les avantages des microréacteurs sont multiples. Mais il reste énormément de travail depuis le dépôt des phases actives jusqu'à la fabrication industrielle en passant par la microfluidique.

Les nouveaux média réactionnels

Milieus ioniques, catalyse en conditions supercritiques, catalyse par transfert de phase, distillation catalytique, les exemples sont nombreux où l'utilisation de conditions non conventionnelles permet de développer une nouvelle chimie ou de limiter l'utilisation de solvants polluants.

L'expérimentation à haut débit

Venant de la pharmacie cette approche combinatoire reste à développer en catalyse. Un verrou est le traitement des données ; un autre, particulièrement en catalyse hétérogène, est lié à l'évaluation catalytique (miniaturisation des pilotes, stratégie de test).

La chimie théorique

Les progrès de la chimie théorique permettent aujourd'hui une simulation réaliste du site catalytique ; il reste à modéliser la réaction.

2.2 CONJONCTURE ET PROSPECTIVE AUTOUR DE LA CHIMIE DE COORDINATION

Catalyse homogène – Chimie verte

Les pressions dues aux nouvelles normes environnementales ont conduit les chimistes à évaluer l'impact écologique des réactions chimiques en chiffrant l'économie d'atomes et l'économie d'énergie dans le bilan global des réactions. Le terme chimie verte qualifie cet aspect de la chimie qui prend en compte en amont les problèmes pour éviter les nuisances lors de la production d'un nombre croissant de molécules nouvelles et de matériaux indispensables à la vie moderne. Dans cette évaluation entre en ligne de compte la nature des réactifs non toxiques, la sélectivité de la réaction et la recherche de l'économie de matière ou de la valorisation des sous-produits qui peuvent être recyclés. En chimie de coordination et catalyse homogène, les complexes de métaux de transition sont devenus des outils incontournables en synthèse organique pour la création de réactions nouvelles et sélectives en conditions douces. Le rapprochement entre les chimistes spécialistes de catalyse homogène et ceux de chimie organique qui s'était manifesté pendant les deux dernières décennies s'est donc fortement accentué. Les concepts de base de la chimie organométallique et de coordination ont maintenant été intégrés par les chimistes organiciens dans la panoplie de leurs outils de synthèse au point que maintenant les grandes synthèses multi-étapes font le plus souvent appel pour une part croissante à des complexes de métaux de transition transformés en catalyseurs. L'utilisation de catalyseurs homogènes à base de métaux de transition ou de métaux à couche f ouverte permet en effet de diminuer le nombre d'étapes de chimie organique classique et d'améliorer la sélectivité des réactions. Les dernières années ont vu l'émergence de nouveaux catalyseurs actifs en phase homogène dont les performances dépassent largement celles des catalyseurs « classiques ». On peut citer ici le catalyseur

de « Grubbs » particulièrement efficace pour la métathèse des oléfines et qui est déjà couramment utilisé par les chimistes organiciens pour former des liaisons C-C dans des composés carbo- ou hétérocycliques et qui a largement modifié les approches de synthèse organique. Le développement de nouveaux catalyseurs chiraux a ouvert la voie à la préparation générale de composés optiquement purs avec des énantiosélectivités remarquables. L'attribution du prix Nobel de Chimie en 2001 à Sharpless-Noyori-Knowles a salué cet aspect de la chimie de synthèse. L'utilisation de complexes du palladium pour la synthèse organique a évolué de manière très positive depuis que des catalyseurs avec des activités très importantes sont apparus sur le marché au point que le prix du catalyseur devient négligeable dans le calcul du prix de revient d'un produit. De ce fait, l'utilisation de catalyseurs homogènes métalliques devient tout à fait envisageable dans l'industrie de la chimie fine. La mise au point de nouveaux systèmes catalytiques par la chimie combinatoire s'est fortement développée avec des résultats probants. L'importance pour l'industrie de ces recherches est évident puisqu'il permet un gain de temps très important pour la découverte de catalyseurs et surtout pour l'optimisation de leur activité par les méthodes à haut débit. Même si le coût du catalyseur n'est plus un obstacle, il faut cependant le récupérer, ou mieux le fixer, par greffage sur un support solide. On rejoint ici la technologie des catalyseurs hétérogènes avec une interface intéressante entre ces deux aspects de la catalyse au sein de la future section 14. Une solution élégante pour le recyclage des catalyseurs est l'utilisation de métallo-dendrimères, molécules géantes fonctionnalisées à la surface ou à l'intérieur de la structure par des complexes métalliques dont l'activité catalytique est connue. La nano-filtration de ces molécules, après l'acte catalytique restitue le catalyseur. L'emploi de catalyseurs dans des systèmes biphasiques liquide-liquide y compris dans les liquides ioniques et non volatils ou dans l'eau, où le catalyseur est soluble dans une des phases et le produit dans l'autre constitue également une solution possible pour le recyclage du catalyseur.

Chimie bio-inorganique

La distribution des éléments chimiques dans le monde du vivant est très différente de celle de la croûte terrestre ou de la concentration des éléments dans les océans. Ce constat indique qu'une formidable sélection des éléments chimiques est effectuée par les espèces du monde vivant. Cette sélection est basée sur le principe de l'utilisation économique des ressources, la nature choisit l'élément chimique le moins coûteux, en terme d'énergie nécessaire à son assimilation par l'organisme, pour une fonction biologique donnée. À côté des éléments majoritaires, (99 % du total pour l'hydrogène, l'oxygène, le carbone et l'azote, 0,9 % du total pour le sodium, le potassium, le calcium, le magnésium, le phosphore, le soufre et le chlore) d'autres éléments essentiels ont été identifiés, des métaux notamment : manganèse, fer, cobalt, nickel, cuivre, zinc, molybdène, vanadium, chrome, étain. Ces ions métalliques, bien que peu abondants dans les systèmes biologiques, sont essentiels pour le développement de la vie végétale ou animale. La « chimie bioinorganique » doit permettre de comprendre l'action de ces ions dans la structuration fonctionnelle des protéines et au sein des sites actifs des métalloenzymes. À titre d'exemple, rappelons qu'ils (zinc, cuivre, fer, etc.) interviennent dans l'agrégation des protéines, ou leurs mauvais repliements, deux phénomènes qui sont au cœur de l'évolution dramatique des maladies neurodégénératives (en particulier, la maladie d'Alzheimer). La chimie bioinorganique est un domaine relativement peu étudié, les chimistes inorganiciens capables d'affronter la complexité de la biologie moléculaire ou cellulaire étant beaucoup moins nombreux que les chimistes biologistes organiciens qui eux évitent l'étude des ions métalliques et tout particulièrement des ions de métaux de transition et des phénomènes rédox liés aux électrons de ces éléments. Néanmoins, ces dernières années ont vu un développement considérable de nos connaissances sur les métalloprotéines au niveau moléculaire, grâce aux progrès réalisés dans trois domaines : la biologie moléculaire et les méthodes d'accès à un grand nombre de protéines, la biologie

structurale et les méthodes spectroscopiques qui la sous-tendent, et la mise au point de complexes chimiques modélisant le site actif des métalloprotéines de plus en plus élaborées. L'étude sur les systèmes biologiques se développe alors en parallèle avec l'étude de systèmes modèles (molécules de faible poids moléculaire). Une spécificité de la section 18 est de développer un ensemble de spectroscopies (RPE en différents modes, Mössbauer, absorption X), les mesures d'aimantation qui ciblent plus spécifiquement le métal. On connaît maintenant la structure 3D d'un grand nombre de métallo-enzymes qui jouent des rôles majeurs, au moins chez les mammifères. Ces toutes dernières années, des avancées importantes ont été faites dans le domaine des protéines responsables du transport des métaux de transition dans les organismes vivants et de leur insertion dans les protéines. Les possibilités offertes par la génomique et la protéomique vont considérablement amplifier ce développement dans les années à venir, et offrir, aux chimistes, des données précises sur la biodiversité des environnements et la réactivité des métaux de transition chez les êtres vivants. Il sera possible d'accéder aussi à des protéines présentant des mutations dans le proche environnement du métal. Les efforts de synthèse se développeront également vers les espèces réactives pour en déterminer la « signature spectroscopique ». Cette démarche ouvre la voie à l'analyse des interactions de faible énergie mises en jeu pour la stabilisation de ces espèces et l'orientation de leur réactivité et plus largement vers le mécanisme d'action de ces métalloprotéines.

Il y a en résumé une opportunité remarquable pour les chimistes bioinorganiciens d'avancer dans trois directions majeures :

- la mise en évidence de nouveaux types de coordination et de réactivité des sites métalliques, avec en particulier l'accès à une meilleure connaissance des modulations possibles de la réactivité du métal par variation fine de son environnement ;

- l'accès à de nouveaux catalyseurs sélectifs, soit biologiques (biocatalyseurs),

soit chimiques (catalyseurs bioinspirés) avec notamment l'analyse détaillée de cycles catalytiques de métalloenzymes à hème (cytochromes P-450, peroxydases, catalase, ou non-hémiques (méthane mono-oxygénase, superoxyde dismutase, du rôle de l'hème dans le mécanisme d'action d'antipaludiques).

La connaissance des différents rôles des métaux en biologie, avec tout ce que cela implique en particulier dans le domaine de la santé : rôle des métaux dans les dommages de l'ADN par oxydation (mécanisme d'action d'anticancéreux comme la bléomycine), mécanisme d'action de dérivés anticancéreux du platine.

L'ensemble de ces domaines concerne à des degrés divers, les chimistes bio-inorganiciens présents dans les futures sections 14 et 16 du Comité national.

Matériaux moléculaires

De nombreux nouveaux matériaux mono-ou pluri-fonctionnels sont proposés pour l'électronique tels que les nano-composants, les conducteurs moléculaires, les mémoires moléculaires utilisant le phénomène de transition de spin ou encore les nano-particules moléculaires utilisées comme capteurs et présentant aussi des possibilités de stockage de l'information. Grâce à des procédés de synthèse en chimie moléculaire bien maîtrisés il est maintenant possible d'obtenir des matériaux moléculaires magnétiques à propriétés inédites mais prévisibles sous forme de monocristaux, de couches minces ou de poudre amorphe. C'est ainsi que de nombreux matériaux moléculaires magnétiques à haute température de Curie ont été obtenus par des laboratoires de l'actuelle section 18. Des matériaux magnétiques et/ou à haut spin, allant jusqu'à 27/2, peuvent à présent être proposés pour les nano-technologies et pour l'ingénierie moléculaire. Les méthodes physiques les plus performantes telles que les mesures magnétiques à très basse température (quelques Kelvin), à forts champs magnétiques ou en utilisant la spectrométrie du muon, neutron, les différentes spectroscopies d'absorption, sous rayonnements

synchrotron ont été utilisées pour les caractériser et étudier ensuite les mécanismes mis en jeu. Là encore, sont visés des matériaux pour le stockage de l'information sous forme magnétique à l'échelle moléculaire ou d'agrégats moléculaires. Les molécules à structure dendrimérique constituent une voie d'accès originale à de nouveaux types de matériaux moléculaires. Ces matériaux fonctionnalisés en surface par des molécules magnétiques ou à conversion de spin leur donne un fort potentiel en ingénierie moléculaire. Il est aujourd'hui possible de faire communiquer les molécules entre elles, de leur faire stocker voire modifier l'information, premiers pas vers un « calculateur moléculaire » dont la réalisation n'apparaît plus aussi chimérique. L'électronique d'aujourd'hui est en pleine ébullition :

La molécule sera en mesure de remplacer le « bit » réalisé jusqu'à présent à base de semi-conducteurs et l'électronique moléculaire commence à voir le jour. Dans ce domaine, les molécules synthétisées dans les laboratoires de chimie de coordination peuvent avoir par exemple la fonction diode ou transistor. Leur utilisation dans l'amplificateur moléculaire à gain 5 en est un exemple spectaculaire. La technique d'auto-assemblage à son tour a permis la synthèse chimique et la réalisation de fils moléculaires sur des nano-jonctions conduisant à une électronique « tout moléculaire ».

La commutation à l'état solide par la lumière, la température, la pression ou encore le champ magnétique des propriétés physiques de matériaux moléculaires telles que l'aimantation, la réflectivité optique, les propriétés diélectriques ou encore les propriétés spectroscopiques d'un grand nombre de molécules dites « labiles » ainsi que le développement récent des techniques d'imagerie en champ proche ou la mise en œuvre de nano-moteurs moléculaires photo-commandables a mis en relief, par son caractère spectaculaire, les modifications structurales induites par la photo-, thermo-, piézo-, magnéto-commutation de matériaux hybrides organiques/inorganiques. Ainsi, l'étude par les diverses approches des laboratoires de la section 18 du comité national : synthèse, mesures physiques, physique du solide et théorie quantique du problème de

l'interaction entre le groupement moléculaire commutable, inorganique ou organique permet d'élaborer des nano-objets « intelligents ». En effet, ces modifications structurales constituent un phénomène central de tous les processus de commutation, que ce soit à l'échelle nanométrique ou à l'échelle mésoscopique.

Obtenus à partir de synthèses de molécules inorganiques, organiques et organométalliques, les matériaux moléculaires développés par des laboratoires de la section 18 du comité national sont à l'origine d'ouvertures importantes vers les autres disciplines. Ainsi ces matériaux sont utilisés dans les activités des sections 05, 06, 08, 17, 19.

2.3 PROSPECTIVE ET CONJONCTURE AUTOUR DE LA NOTION D'INTERFACE

Surfaces-Interfaces : la compréhension du site actif

L'axe « Surfaces-Interfaces », s'insère dans plusieurs champs d'application, il représente une voie incontournable de progrès dans les disciplines connexes : électrochimie, catalyse hétérogène, corrosion, tribologie, adhésion, etc. Les évolutions récentes dans cette discipline sont liées à des facteurs scientifiques, techniques et sociétaux. On peut citer cinq exemples d'études qui ont été marquées par des avancées notables ces dernières années et qui ont suscité des groupements d'intérêt scientifiques (GdR, Fédérations de Recherche, contrats européens) :

La fabrication de nano-objets dont la fonctionnalité dépend du support et dont il faut contrôler le greffage. Les progrès en nanochimie permettent de considérer les changements d'échelle, le rapport volume/surface qui modifient les propriétés. C'est vrai en (électro)catalyse, en électronique ou dans le domaine des capteurs. Il faut savoir si l'objet immobilisé conserve ses propriétés, et contrôler le rôle les défauts de surface.

La création d'hétérostructures, la fonctionnalisation de surfaces non métalliques, en particulier le silicium, est devenu un thème « clef » de la section, pour des applications aux capteurs, aux piles à combustible, au photovoltaïque. Les relations chimie/propriétés électriques sont essentielles à comprendre.

La fonctionnalisation de surfaces métalliques, de mieux en mieux contrôlée d'un point de vue structural et chimique sera encore fortement développée pour la protection de matériaux (anti-corrosion, anti-biofilms) et aussi pour l'élaboration de surfaces catalytiques (catalyseurs énantiosélectifs), biocompatibles et/ou bioactives. Ce domaine bénéficie des avancées des connaissances des physico-chimistes quant aux mécanismes d'adsorption mais aussi des techniques opérant en milieu réactif, gazeux ou liquide. On voit aussi ici une interaction nécessaire avec les bio-inorganiciens pour mettre au point des protocoles de mesures d'activité en phase immobilisée ou encore appréhender les transferts électroniques entre métallo-protéines et surfaces.

Les progrès des techniques d'analyse, leur utilisation *in situ*, l'accès aux plate-formes instrumentales, aux grands instruments est en train de révolutionner l'approche de la réactivité de surface. Il faut poursuivre les efforts dans cette direction. Les fédérations de moyens doivent faire face au coût des appareils d'analyse. Dans le domaine de la catalyse, l'approche globale fait place à une approche locale, d'une part en contrôlant la répartition en taille des objets (problématique souvent rencontrée en 18), d'autre part en analysant la surface active dans des conditions de fonctionnement. La notion de site moléculaire prend ici tout son sens. On peut citer, dans le domaine de l'électrochimie interfaciale, les études maintenant réalisées à une échelle locale qui combinent à la fois les simulations et les analyses résolues en temps à l'échelle nanométrique. C'est une preuve de la complémentarité entre ces deux disciplines de la section.

La modélisation et les méthodes et moyens de calculs permettant aujourd'hui de considérer le solide réel ont permis d'explicitier

les modes d'adsorption de molécules sur des surfaces métalliques ou oxydées ; la plupart des laboratoires s'intéressant aux phénomènes de surfaces et d'interfaces, associent maintenant un groupe/un chercheur qui abordera ces phénomènes par le calcul.

L'application des techniques de la lithographie (de la micro-électronique) à l'élaboration de nanostructures ordonnées et présentant un gradient de propriétés (matériaux à plusieurs composants par exemple) couplée à l'observation rapide (« à haut débit ») des phénomènes recherchés (adsorption sélective, réactivité chimique), est une voie moderne à envisager pour le développement de nouveaux capteurs, de nouveaux catalyseurs, etc. Cette voie deviendra efficace avec le développement parallèle des nanotechnologies.

Le grand défi pour cette thématique est celui du maintien à niveau des ses matériels et de ses effectifs.

Électrochimie : les enjeux de la maîtrise du transfert d'électron

L'électrochimie est une discipline présente en chimie organique, en chimie organométallique, en chimie inorganique, en chimie du solide, en biochimie, en chimie du vivant mais aussi dans des disciplines traitant de physique, de géologie, d'environnement, de collecte et de traitement d'informations. Cette présence multiple est liée à l'universalité, du transfert électronique aux interfaces et à l'intérêt des transformations induites. L'électrochimie imbrique des études à caractère très fondamental et/ou très appliqué, avec des temps de transferts entre le concept et l'application souvent courts. Cette spécificité implique de nombreux partenariats à caractère industriel ou assimilés. Dans le domaine de la maîtrise des sources d'énergie, la recherche en électrochimie est et sera un des éléments principaux de la réussite.

Au sein du comité national l'évaluation et la prospective en électrochimie sont réparties essentiellement entre les sections 17 et 18 mais

aussi en section 19. La section 18 regroupe, en grande partie, les chercheurs qui s'intéressent :

- à la dimension interfaciale de l'électrochimie des métaux et des semi-conducteurs ;
- aux phénomènes d'électrodépôt et d'électrocristallisation ;
- aux mécanismes de corrosion/protection ;
- à l'électrochimie physique avec une forte composante en méthodologie du traitement du signal ;
- à l'électrochimie des solides ;
- à l'électrochimie fondamentale des matériaux et interfaces pour piles à combustible et batteries.

Le couplage des mesures avec des techniques de caractérisation *in situ* ou *ex situ* est une démarche très répandue, avec en particulier des travaux réalisés sur grands instruments. La partie de l'électrochimie traitant de la compréhension de la réactivité chimique, des propriétés rédox de nombreux précurseurs et l'observation directe d'intermédiaires présents lors de mécanismes réactionnels est concentrée essentiellement en section 17.

L'électrochimie est une discipline en profonde évolution. Les origines en sont multiples. La première d'entre elles résulte des besoins de recherche liés : aux défis énergétiques, aux besoins grandissants des secteurs de la santé, aux évolutions du secteur de l'électronique, au problème majeur de la maîtrise de la qualité de l'eau. Sur tous ces points l'électrochimie apporte des contributions importantes aux avancées scientifiques et propose des solutions alternatives crédibles. Si l'on prend le secteur sensible de l'énergie, l'électrochimie a traduit cette demande par des avancées, tant dans les concepts que dans les réalisations industrielles, dans les domaines des piles et batteries, des piles à combustibles, dans les développements d'électrolytes spécifiques, de membranes sélectives, dans l'explosion des travaux autour de l'étude des propriétés électrochimiques d'objets nanoscopiques, pris seuls ou dans un environne-

ment, déterminante pour la mise en œuvre d'électrodes complexes.

Concernant les apports des disciplines voisines, l'essentiel vient des percées, dans les domaines : des microscopies à champ proche, des multi-couches ultra-minces, des nano-objets supportés sur des surfaces. Sur tous ces points les électrochimistes ont apporté des réponses, des démarches spécifiques qui ont enrichi immédiatement ces champs disciplinaires réalisant ainsi un bel exemple d'interdisciplinarité ; même restreinte en nombre, la communauté scientifique française est très présente dans cette évolution majeure. Un autre élément déterminant pour la discipline, a été en 1997 l'annonce de la maîtrise de la mise en service d'une connectique à base de cuivre dite Damascene qui repose entièrement sur les concepts mis au point par les spécialistes de l'électrodépôt. Ce succès majeur, scientifique puis technologique, brise un verrou réel de la très haute technologie électronique et ouvre d'énormes perspectives. L'ingénierie du dépôt électrochimique, « science centenaire » est en pleine effervescence.

Électrochimie interfaciale

La notion d'interface est essentielle en électrochimie. Elle décrit plusieurs types de situations qui vont de la surface parfaitement définie à des objets complexes impliquant des films superficiels, homogènes, inhomogènes, à structures poreuses. L'enjeu est d'établir la liaison entre les réponses électriques à dimension macroscopique, avec l'échelle atomique des phénomènes présents à l'interface. Dans ce but la science électrochimique s'est forgée de nombreux outils et concepts. Les méthodologies de mesures, la mise au point d'instrumentations sélectives ont fait l'objet d'avancées très sensibles. Les étapes élémentaires : le transfert électronique, les étapes chimiques homogènes/hétérogènes, le transport, les variations de masse, ont toutes leur outil sélectif de mesure. Ainsi les études qui ont abouti à la maîtrise des transducteurs piézoélectriques fonctionnant en milieu liquide, ont trouvé

un prolongement dans la commercialisation de microbalances à quartz, très utiles pour l'ensemble des électrochimistes. La tendance actuelle, est au couplage *in situ* par exemple : mesures électrochimiques, gravimétriques et optiques ou au couplage *ex situ* par exemple : analyse de surface et comportements électrochimiques via des procédures de transferts spécifiques. Le caractère aléatoire de certains événements a généré des travaux de plus en plus précis sur l'exploitation de l'analyse temporelle ou spectrale du bruit électrochimique, particulièrement adaptés sur les études de dégagements gazeux et sur celles associées aux phénomènes de corrosion.

Concernant les concepts, l'électrochimie interfaciale des métaux ou des semiconducteurs a connu des évolutions sensibles qui permettent une description très précise d'un point central de la discipline : les interactions électrode-électrolyte qui génèrent des phases interfaciales qu'il est essentiel de comprendre et d'intégrer dans un mécanisme global. Sur les métaux nobles les travaux sur surfaces idéales arrivent, à des niveaux de précision proches de ceux réalisés en science des surfaces. La maîtrise des techniques de préparation, d'immersion, de transfert, vers l'ultra-vide, de surfaces définies a permis des caractérisations utilisant les outils classiques de science des surfaces et ceux propres à l'électrochimie qui ont abouti à une description, quantitative, du rôle des structures de surfaces, de l'évolution des phénomènes d'adsorption, des mécanismes de reconstruction, des mécanismes d'UPD, qui sont importants pour la compréhension des mécanismes d'électrocatalyse et donc au cœur de la recherche fondamentale sur les piles à combustibles. L'électrochimie des métaux nobles s'est enrichie de l'apport de deux outils permettant une validation *in situ* des hypothèses : la microscopie à effet tunnel et les techniques de diffraction X de surface utilisables en conditions électrochimiques et dont l'accès à une manipulation assez aisée ouvre d'énormes perspectives. Notons que dans ce domaine les recoupements d'intérêts avec la communauté de la catalyse hétérogène sont importants. Sur ces surfaces modèles des techniques de

caractérisation optiques type SFG sont aussi en plein essor et viennent compléter des approches optiques plus classiques telles que celles associées aux spectroscopies par FTIR.

Sur les semiconducteurs les travaux sur surfaces idéales ou parfaitement caractérisées ont progressé sensiblement. Le silicium peut aujourd'hui être considéré en milieu électrolytique comme un support modèle pour générer des modifications multiples et des études interfaciales très diverses. Les matériaux composés type III-V, II-VI, (I-III)-VI présentent des spécificités de comportement très liées à la nature des constituants anioniques et cationiques, qui sont à présent bien répertoriées, voire maîtrisées. Leurs surfaces servent, elles aussi, à de multiples activités de recherche. Notons que ces études électrochimiques sur semiconducteurs donnent lieu à des travaux très divers, à caractère appliqué dans le domaine de l'industrie électronique, qui devraient aller en s'amplifiant. Comme pour les métaux, cette discipline a généré des concepts propres qui arrivent à maturité et a bénéficié de la mise en œuvre de techniques complémentaires de caractérisation soit *ex situ* par analyses de surface, soit *in situ*, essentiellement par techniques optiques car le caractère semiconducteur du support s'y prête tout particulièrement.

On peut considérer que la discipline est en pleine mutation sous l'effet de quatre paramètres : la maîtrise de ses surfaces modèles ; la maturité de ses concepts ; l'émergence du caractère local des phénomènes grâce à la manipulation des techniques de sondes locales, dont certaines sont propres à l'électrochimie ; la nano-électrochimie qui cherche à comprendre la nature des phénomènes à l'échelle de clusters souvent fonctionnalisés. Cet ensemble constituera une zone de forte progression, où le caractère local prendra une importance de plus en plus grande. Un autre champ d'investigation s'ouvre ; il a trait à la maîtrise de l'environnement biomimétique. Par exemple le transfert d'électron entre électrode et protéine s'avère très difficile à observer. La dernière décade a vu des progrès sensibles, grâce à un début de maîtrise de stratégies d'immobilisation sur électrodes. Des voltampéro-

grammes réversibles ont été ainsi obtenus sur des métalloprotéines. Il devrait y avoir de grandes évolutions qui coupleront des avancées électrochimiques et des percées dans le domaine de la compréhension des interactions objets biologiques/surfaces.

Électrodépôt

C'est un domaine d'avenir car il entre, grâce aux progrès réalisés dans la maîtrise de la qualité morphologique et de la pureté des dépôts, en concurrence avec des procédés plus classiques de croissance et de mise en forme de structures complexes. Les atouts majeurs sont les faibles coûts et l'accès aux grandes surfaces. Là encore les études vont du très fondamental au dispositif. Sont traités aussi bien, les paramètres de la relation substrat/ nucléation et de la progression de la croissance que ceux des voies empiriques utilisées à l'amélioration, via le recours à des additifs, aux courants pulsés, des dépôts. Les systèmes étudiés sont très divers : ils concernent par exemple la dimension fractale de certains dépôts, les relations nucléation- analyse de transitoires de courant. Ces études tirent profit des moyens d'analyse *in situ* et tout particulièrement des microscopes AFM et STM. Grâce à ces techniques, les relations entre les structures de surface et les mécanismes de dépôt de métaux, en sous potentiel représentent un champ d'investigation particulièrement intéressant dont la marge de progression est énorme et qui apporte en temps réel des informations uniques sur les premiers stades de croissance. Toujours dans le même domaine, les procédés de dépôt induits par pointe constituent un champ nouveau d'expérience « quasi illimité ». La recherche en électrodépôt a vu aussi des percées remarquables dans la mise en forme de couches présentant des architectures bi ou mono- dimensionnelles. Le contrôle, des surfaces d'électrodes, des techniques de courant pulsé, des déterminations gravimétriques, a abouti à de multiples formes de dépôts maîtrisés à l'échelle nanoscopique. On peut citer l'obtention de multicouches magnétiques, sous forme de films ou de nanofils, réalisées sur supports métalliques ou

semiconducteurs, présentant des propriétés de magnétorésistance géante. Ces travaux démontrent que l'obtention d'une qualité de dépôt proche de celle accessible par jet moléculaire n'est plus une utopie. La maîtrise du dépôt à l'échelle de la monocouche a débouché sur la mise en œuvre d'un procédé de dépôt électrolytique dit ALE qui aboutit à la réalisation de puits quantiques contrôlés à base de matériaux II-VI et III-V. Le dépôt d'alliages SC polycristallins permet la réalisation d'hétéro-jonctions de qualité, avec applications en photovoltaïque ou microélectronique.

Corrosion/Protection

La corrosion, et plus spécifiquement la corrosion localisée, est un domaine où les évolutions en cours de l'électrochimie (sondes locales, nanoélectrochimie) identifieront les mécanismes multi-échelles mis en jeu. En plus de la résolution temporelle, c'est l'évolution vers une maîtrise de la résolution spatiale qui devrait permettre à la communauté des corrosionnistes de progresser avec la communauté des électrochimistes et de resserrer leur cohésion sous une thématique structurante comme celle de la nanocorrosion. La progression dans la maîtrise de la compréhension des interfaces complexes et hétérogènes sera aussi toujours source d'études croisées. Le domaine de l'énergie nucléaire, représente un champ d'investigation où la simulation des processus électrochimiques mis en jeu au cours de scénarios de corrosion conditionnera le choix des matériaux pour stocker les déchets nucléaires.

Électrochimie tout solide

L'électrochimie des solides a encore vu son importance s'accroître du fait des enjeux présentés par les systèmes de stockage et de conversion de l'énergie. Les processus d'insertion du lithium dans les matériaux d'électrodes en carbone ou à base d'oxydes continuent de retenir l'attention, doivent améliorer la cyclabilité et diminuer les phénomènes irréversibles. Les piles à combustible à oxyde solide

(SOFC) sont l'objet d'études dans l'élaboration de nouveaux matériaux de cathode à conductivité mixte afin de diminuer la polarisation et de fonctionner à plus faible température. L'augmentation de la conductivité de l'ion O^{2-} dans les matériaux de membrane est un enjeu toujours important dont l'approche est renouvelée par les espoirs placés dans l'obtention de dimensions nanométriques en volume, comme par exemple les nanopoudres de zircon. La conductivité des membranes étant l'objectif final, celle-ci passe par la diminution de leur épaisseur, ce qui demande une amélioration de la tenue mécanique et de la durabilité. Les SOFC permettent l'utilisation de combustibles moins nobles que l'hydrogène pur, comme le méthane ou le propane, voire des mélanges issus de la biomasse. Les phénomènes d'empoisonnement, bien que moins cruciaux, restent à étudier. Enfin l'électrochimie des solides, en particulier des céramiques, est impliquée dans l'élaboration de capteurs pour les applications environnementales et agro-alimentaires.

2.4 CHAMPS THÉMATIQUES EN ÉMERGENCE ET RELATION AUX GRANDS INSTRUMENTS

Cette partie a pour objet de présenter les thèmes qui, au-delà des champs disciplinaires, font l'objet d'un effort de recherche en pleine ascension. Sur ce point ce paragraphe ne se veut pas exhaustif. Sur la place tenue par les grands instruments il nous paraît important de la considérer en tant que telle, même si elle est présente dans la bonne marche de presque tous les thèmes évoqués. Les débats autour de ces outils sont toujours difficiles et il importe d'en expliquer simplement les vrais enjeux. L'axe qui génère la plus forte activité dans nos disciplines est sans aucun doute celui de la connaissance et de la maîtrise des nano-objets. Chaque sous discipline en a une perception plus ou moins spécifique et les années à venir verront l'aboutissement et le rapprochement

de ces approches complémentaires. Un autre domaine où l'on sent une dynamique importante est celui du recours à la modélisation. Cette tendance est très nette puisque le recours à la modélisation prend plusieurs dimensions selon qu'elle est menée par des spécialistes ou de simples utilisateurs. Cet état de fait sera à suivre tout particulièrement dans le futur.

Nano science

Les apports combinés de la science de surface, de la physique des agrégats, de la physico chimie de nanoparticules devient de plus en plus nécessaire dans l'étude des matériaux granulaires avec l'intérêt très fort soulevé aujourd'hui par les nanomatériaux. Ils posent en effet des questions majeures liées à la taille des particules, à l'imbrication d'échelles structurales extraordinairement étendues. Aussi bien pour les matériaux denses nanophasés (métaux ou céramiques), les nanomatériaux poreux (systèmes moléculaires organisés), les nanocomposites, matériaux supportés ou en couches minces, nanomatériaux dispersés, la gamme des produits, de leur élaboration, et de leurs usages est étendue (*Voir* synthèse Arago 27 « Nanomatériaux » OFTA (2001)).

L'engouement pour ces thèmes vient essentiellement des propriétés nouvelles des matériaux liées à la taille des grains. La section 18 trouve toute sa place dans cette recherche qu'elle organise autour d'un contrôle original de la synthèse issu de l'apport de l'organo-métallique, d'une utilisation intensive en catalyse et en électrocatalyse. Plus généralement cette science se développe au croisement de trois communautés : celles des céramistes et métallurgistes intriguées par les échelles d'hétérogénéité et l'affinement des microstructures, les spécialistes de la matière divisée (agrégats notamment) curieux du passage de l'atome aux premières particules du solide, enfin la communauté des physicochimistes de la matière molle moléculaire. Ainsi, chimie de coordination, matériaux moléculaires, matériaux catalytiques, pour l'électrochimie ou matériaux cimentaires, convergent vers la science des surfaces, brique

incontournable ici de la structuration tridimensionnelle de l'espace sur de nombreuses échelles.

Les nanomatériaux relèvent ainsi d'une démarche qui prend son inspiration dans la physique et la chimie des interfaces et de la matière ultradivisées. Leur essor s'appuie aussi sur des outils de caractérisation à bonnes échelles : MET, diffusion du rayonnement, lignes de RX ou de neutrons, techniques tomographiques.

À mesure que la taille des grains diminue, la multitude des joints de grains et des régions intergranulaires en fraction volumique presque aussi importante que celle des grains eux-mêmes amène des propriétés particulières qui combinent les effets dimensionnels (la taille des grains devient inférieure à la taille des domaines) et les effets surfaciques (l'énergie de surface modifie la stabilité des phases).

Cette prise en compte explicite trois effets principaux :

- effet de taille et de confinement. Ces effets touchent aux propriétés électroniques de nature quantique, mais aussi à l'apparition de fluctuations des propriétés intensives que prévoit à cette échelle la thermodynamique statistique ;

- amplification des propriétés de surface ou d'interface et rôle de la courbure. La brisure de symétrie que représente cette discontinuité a un coût énergétique qui peut se retrouver dans la stabilité des formes cristallines. En outre, les effets des contraintes accompagnent la variation de courbure dans la stabilité des phases et les propriétés mécaniques ;

- intensification des couplages. Les faibles distances peuvent exacerber les interactions entre éléments différents. Une zone de charge d'espace peut exister entre un semiconducteur colloïdal et une nanoparticule métallique. La magnétorésistance géante peut résulter du couplage de deux objets magnétiques à distance suffisamment petite. Une particule déposée sur support voit ses propriétés catalytiques profondément modifiées, etc.

Les applications qui peuvent être faites de ces effets dans les matériaux cimentaires à haute performance, pour réduire la porosité ou contrôler et optimiser le mode de croissance et d'agrégation des particules nanométriques illustrent le fait que le domaine des nanomatériaux n'est pas confiné dans des applications potentielles à diffusion limitée mais intéresse les matériaux à grande diffusion.

Phénomènes d'échelles différentes étroitement imbriqués, ingénierie de surface performante couplant effets de taille, effets d'interface, effets de couplage, bien des innovations doivent venir de ce vaste champ d'interdisciplinarité qu'offre les nanosciences. Cette culture du mixte, de l'assemblage et de la structuration, du très divisé, dans les méthodes et les produits doit être favorisée. Les phénomènes de base sur lesquels reposent les nanosciences se concentrent sur une bonne approche de la synthèse et du contrôle des interfaces et de leur spécificité, d'où l'importance de ces études dans le cadre de la section 18.

La chimie Théorique et la modélisation

- Le développement considérable des performances du matériel informatique associé à l'apparition sur le marché de logiciels de calculs « clés en main » ont, ces dernières années, contribué à la généralisation de l'outil modélisation dans les laboratoires relevant de la section 18. Nombreux sont actuellement les laboratoires dans lesquels des chercheurs font de la simulation en complément de leurs autres activités. On note même dans certaines unités la volonté de développer des axes transversaux axés sur la théorie et la modélisation et s'appuyant sur des chercheurs spécialistes en la matière. Cette tendance est mondiale, comme l'atteste la lecture des journaux de nos sous-disciplines dont les travaux reportés contiennent bien souvent une partie modélisation.

- Pour ce qui concerne les champs scientifiques couverts par la section 18, la modélisation s'appuie sur des approches : quantique, dynamique, de mécanique moléculaire. Elle concerne les domaines suivants :

– chimie de coordination et chimie bio-inorganique : interprétation de structures, modélisation de mécanismes de réaction, calculs de propriétés physiques (optiques, magnétiques, transferts d'électrons, etc.) ;

– chimie des surfaces et interfaces : adsorption, réactivité des surfaces, mécanismes catalytiques, simulations d'images de microscopie électronique, structure, stabilité et propriétés de nano-objets, description de la double couche, simulation de processus électrochimiques ;

– en chimie des matériaux et nano-matériaux : calculs et interprétation de propriétés physiques et chimiques, etc.

Les méthodes quantiques de type DFT seule ou associée à de la dynamique moléculaire sont en général les plus appropriées pour traiter de tous ces problèmes.

Les grands instruments et les techniques *in situ*

Le rayonnement synchrotron constitue un outil d'analyse complémentaire des outils de laboratoire qui offre plusieurs techniques de caractérisation telles que la diffraction, la diffusion et l'absorption X, le dichroïsme magnétique dont l'utilité en chimie moléculaire a été largement démontrée, la spectroscopie et la microscopie infrarouge qui bénéficie de la brillance du faisceau synchrotron et les microscopies X qui se développent rapidement grâce aux possibilités nouvelles fournies par les synchrotrons de 3^e génération.

La spectroscopie d'absorption X fait aujourd'hui partie des outils standard de caractérisation du chimiste. Un effort important a été réalisé ces dernières années au LURE d'abord

pour développer des environnements échantillons permettant d'étudier les matériaux sous contrainte, puis plus récemment pour combiner cette spectroscopie à d'autres techniques de caractérisation, comme la spectroscopie UV-Visible et l'analyse calorimétrique différentielle à balayage. Ces efforts vont se poursuivre à SOLEIL sur la future ligne d'absorption dédiée à la spectroscopie d'absorption X) *dont la conception et la réalisation sont en partie confiées à des chimistes de la section*. Cette ligne permettra de sonder l'ordre local autour des éléments possédant un seuil d'absorption entre 4 et 40 keV (Ca, séries 3d, 4d, 4f, 5f). Les performances exceptionnelles de SOLEIL en termes de brillance, de stabilité vont ouvrir sur cette ligne de nouveaux champs d'expériences dans tous les domaines de la chimie, catalyse, chimie du solide, chimie de coordination, chimie molle, etc., en abaissant les limites de détection, en permettant des expériences résolues dans le temps à l'échelle de quelques secondes (Quick-EXAFS) et en offrant de nouveaux couplages avec d'autres techniques complémentaires, en particulier la spectroscopie Raman.

Enfin, les techniques de spectroscopie vibrationnelle (Génération de la Fréquence Somme SFG par exemple) et de dynamique vibrationnelle et réactionnelle, basées sur l'optique non linéaire, utilisées pour la première fois en Europe au LURE qui, grâce à son activité d'accueil, en a assuré la diffusion dans plusieurs laboratoires européens et nationaux, constituent un outil de caractérisation spécifique des interfaces, complémentaire de la spectroscopie Infrarouge et Raman. Elles bénéficient au LURE d'un montage ouvert sur projet, optimisé pour l'étude des interfaces enterrées en général, la catalyse, l'électro-catalyse et les interfaces d'intérêt biologique en particulier.

ANNEXE

BIBLIOGRAPHIE

1. « Green Chemistry » Rédacteurs : P. T. Anastas, T. C. Williamson, ACS Symp. Ser. 626, ACS. Washington DC, 1996.
2. I. T. Horvath, J. Rabai, Biphasic Catalysis using a Fluorous Phase, *Science*, 1994, 266, 72.
3. V. Vival, A. Théolier, J. Thivolle Cazat, J.-M. Basset, Methathesis of Alkanes Catalyzed by Silica-supported Transition-metal Hydrides, *Science* 1997, 276, 99.
4. R. Memming, *Semiconductor Electrochemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
5. J. Fritz, Translating Biomolecular Recognition into Nanomechanics, *Science*, 2000, 288, 316.
6. *Bioinorganic Chemistry*, Rédacteurs : I. Bertini, H. B. Gray, S. J. Lippard, S. J. Valentine, University Science Books, Mill Valley, CA, 1994.
7. *Biomimetic Oxidations Catalyzed by Transition Metal Complexes*, Rédacteur : B. Meunier, Ed. Imperial College Press : Londres, 2000.
8. G. R. Newkome, C. N., Moorefield, F. Vögtle, *Dendrimers and Dendrons : Concepts, Syntheses and Perspectives* ; Wiley-VCH : Weinheim, 2001.
9. Catalysis, key to sustainability. Technology roadmap. October 2001 <http://www.ez.nl> ou <http://www.technologroadmapping.com>
10. Katalyse : eine Schlüsseltechnologie für nachhaltiges Wirtschaftswachstum. Roadmap der deutschen Katalyseforschung. Februar 2003 http://www.connecat.de/media/document/m7_m1044453105749_roadmap-gesamt-final.pdf ?PHPSESSID=f364ccfa18ff5ea2daffbdcc4acdcdba

