

# 14

---

## CHIMIE DE COORDINATION INTERFACES ET PROCÉDÉS

*Président de la section*

Gilles BERTRAND

*Membres de la section*

Dominique AGUSTIN

Élodie ANXOLABEHÈRE-MALLART

Didier ASTRUC

Aline AUROUX

Marie-Claude BERNARD

Claude DESLOUIS

Jean-Pierre DJUKIC

Jean-Luc DUBOIS

François FAJULA

Gilles FAVIER

Claude LAPINTE

Jean LE BIDEAU

Pascal LE FLOCH

Pierre LEGARE

Edmond PAYEN

Olivia REINAUD

Sylviane SABO-ÉTIENNE

Joëlle SAINTON

Frédéric THIBAUT-STARZYK

André VIoux

Les pôles de la section 14 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 14 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 14 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 14, 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 la société en établissant le lien, réel ou incitatif,

entre chaque enjeu sociétal et la réalité des actions scientifiques.

## 1 – GRANDS ENJEUX SCIENTIFIQUES ET SECTION 14

### Les thèmes

Les recherches développées dans les domaines de la section 14 sont notamment :

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

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

- 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 du zirconocènes et du nickel ;

- la catalyse hétérogène pour l'environnement (Remédiation, i.e. DeNOx, etc. et traitement à la source i.e. synthèse de carburants propres) et la synthèse des grands intermédiaires, la conversion de la biomasse et l'énergie ;

- les procédés pour la mise en forme des catalyseurs ;

- le génie catalytique pour la mise au point de nouveaux réacteurs (de type membranaire par exemple) et la conception/développement de micro (nano) réacteurs ;

- la chimie bio-inorganique incluant la catalyse enzymatique ;

- 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) ;

- l'électrochimie moléculaire, l'électrochimie interfaciale, sur métaux et sur semiconducteurs inorganiques ou organiques (polymères 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 résolues dans le temps (réacteur TAP, Spectroscopies operando) pour l'étude des mécanismes de réaction catalytiques à l'état stationnaire ou en régime transitoire ;

- les méthodes de calculs et de modélisations adaptées à la compréhension des processus catalytiques (homogène et surfaces).

Ces champs thématiques impliquent fortement les chercheurs de la section 14 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. 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 orienter les missions du monde scientifique, selon des priorités identifiables dans des mots clés et par des objectifs globaux.

### Le contexte

- 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 pilo-

tage. La création de l'ANR où les unités de la section 14 apparaissent bien représentés dans les différents programmes s'inscrit parfaitement dans cette logique. Il en est de même des programmes cadres de l'Union Européenne (6<sup>e</sup> PCRD et orientation pour le 7<sup>e</sup> PCRD). Cette évolution importante génère une réflexion profonde dans les laboratoires, elle appelle quelques remarques dans le cadre d'un rapport de conjoncture. Beaucoup d'éléments extérieurs à la Commission doivent être pris en compte et sont sans doute plus essentiels que notre contribution propre. La loi d'orientation de la recherche récemment publiée met en place des organes (notamment l'ANR) d'incitation et d'orientation de la recherche, qui de fait pour positionner leurs appels à projets expriment une vision des besoins et organisent une stratégie. Probablement le Haut Conseil pour la Recherche et la Technologie récemment installé, produira également de tels rapports.

Le Gouvernement lui-même produit également des documents ; l'épais document « Technologies clefs 2010 » publié en Septembre 2006 offre à tous une prospective très riche sur la Science et la Technologie.

Enfin, l'Europe elle-même propose un programme cadre structuré, issu du travail de la commission et proposé à la décision du Parlement Européen et du Conseil qui organise sur la période 2007-2013 l'espace Européen de la recherche en précisant thèmes, objectifs et activités.

Que reste-t-il donc à une section du Comité National à inventer pour le CNRS, alors que tous les chercheurs et ITA sont à l'affût des programmes de l'ANR, des appels d'offres du Gouvernement (RTRA, PRES, pôle de compétitivités) et du 7<sup>e</sup> programme cadre de l'Europe. Quelle conjoncture ou stratégie pourrait ignorer ces éléments fondamentaux du décor et de l'action ?

- Dans les domaines de compétence représentés en section 14, 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 et contre productif à terme. 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 14 sont parfaitement intégrés et nous allons décliner sous ces mots clés ce que sont les thèmes de recherche mise en œuvre dans les unités de la section.

## 1.1 ENVIRONNEMENT ET MAÎTRISE DE L'ÉNERGIE

### Valorisation de la biomasse

#### Chimie verte

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 évitant la formation de produits secondaires ou des déchets. Ce concept est également connu sous le nom « d'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. La chimie théorique peut également jouer un rôle important en permettant l'optimisation « *in silico* » de certaines étapes de cycles catalytiques.

## Énergie verte

Même si les réserves de pétrole sont limitées les années à venir verront un effort considérable pour valoriser les coupes très lourdes (schistes bitumineux) pour la production de carburants propres. Mais il est maintenant nécessaire de repenser la production d'additifs, carburants et solvant à partir des ressources naturelles (Biomasse) par la mise au point de synthèse directe par catalyse hétérogène.

L'intérêt majeur des technologies basées sur l'utilisation de la biomasse provient du fait que le CO<sub>2</sub> rejeté est réutilisé pour reconstituer la biomasse, et ainsi le bilan en rejets de CO<sub>2</sub> est globalement nul, ce qui contribue à juguler l'effet de serre.

## 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.

Aujourd'hui, les programmes de développement de moteurs à combustion sont soucieux de proposer des technologies intégrant à la fois de faibles consommations d'énergie, dans le but de diminuer les émissions de CO<sub>2</sub>, et de polluants atmosphériques. Dans ce contexte, les moteurs à combustion en régime pauvre ne peuvent pas répondre de façon satisfaisante à ces deux objectifs. La technologie actuelle du catalyseur trois-voies pour le post-traitement des gaz d'échappement ne pourra pas satisfaire les normes de plus en plus restrictives sur les émissions de NO<sub>x</sub>.

Aujourd'hui, Les nouveaux systèmes de post-traitement type *stockage et réduction des NOx* et *réduction catalytique sélective* émergent mais présentent de nombreux inconvénients. Le défi est conséquent pour répondre aux exigences en terme d'émission de polluants atmosphériques et nécessite de revoir l'ensemble du procédé de la reformulation des carburant au système de post-traitement.

Pour valoriser des déchets, il faut trouver des procédés catalytiques pour traiter/valoriser les plastiques réfractaires, en particulier le PVC, en développant de nouveaux procédés de gazéification, liquéfaction qui tiennent compte de problèmes technologiques inhérents à la présence d'additifs dans les plastiques traités et/ou l'émission d'effluents néfastes pour l'environnement (HCl, etc.) lors des traitements thermiques.

Le développement de nouveaux matériaux d'électrodes à large fenêtre de potentiel comme le diamant dopé au bore ou le carbone amorphe azoté offre des possibilités accrues de traitement tant du côté cathodique (réduction des nitrates) qu'anodique (dégradation oxydative d'effluents organiques).

## 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 et les catalyseurs supportés sur polymères organiques

(polystyrène) ou inorganique (silice, 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'électrodépôt 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. 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.

On doit mentionner encore la production d'hydrogène « propre » c'est-à-dire sans émission de CO<sub>2</sub> par approche biomimétique (études structurales et fonctionnelles des enzymes hydrogénases, modélisation, études électrochimiques), la photosynthèse artificielle (cytochrome oxydase) ou la catalyse de réduction de O<sub>2</sub> bioinspirée.

## 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. Cette thématique concerne également la santé ou la mise au point de ligands detoxifiants (encapsulation d'ions uranium par exemple) est un challenge important. Enfin, un autre volet important concerne l'étude de phénomènes de corrosion à la fois autour des réacteurs à fusion que des futurs réacteurs à fusion contrôlée.

## 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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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 semi-conducteur sera remplacé par un dispo-

sitif 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 14.

Les thèmes tels que les photochromes, les molécules à transition de spin ou les transitions de phases photoinduites, l'optique non linéaire, le photomagnétisme se sont heureusement développés dans cet objectif. L'émergence de l'électronique moléculaire de spin implique en aval un développement de la chimie des molécules magnétiques sur surface avec un contrôle de cette surface (ANR pNano).

La signalisation et la commutation rentrent 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 de plus à plus réalistes pour la détection, le diagnostic et le traitement des maladies. 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 électroniques**

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'approche 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  $\text{SiO}_2$ . 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 ou inorganiques qui nécessite de combiner des activités de synthèse et la maîtrise des surfaces.

## **1.3 SANTÉ**

### **Vieillesse**

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 (étude du stress oxydant). 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.

### 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 photosynthèse, 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-paludique). Ces recherches bio-inorganiques en amont sont ensuite d'une grande utilité pour la recherche médicale sur les maladies et le métabolisme des médicaments.

Des études sur l'implication des métaux (des ions Cu avec le prion) dans les maladies neurodégénératives (notamment la maladie de Alzheimer) doivent trouver davantage leur place dans les travaux des laboratoires de la section 14. On pourrait également citer dans ces potentialités les études électrochimiques des transferts d'électron en biologie, le contrôle de la concentration d'ions métalliques dans les systèmes vivants (homéostasie de Fe,

Cu, Mn, Zn). Toutes ces thématiques relevant de la Chimie bioinorganiques sont très développées dans le contexte international, elles ont leur place en section 14, à la fois par le développement de complexes bioinorganiques modèles mais aussi le développement des spectroscopies de pointe.

### 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, 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 (GdIII, 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<sub>2</sub>).

Au-delà de la RMN, il faut citer la RPE multifréquence, RPE haut champ, ENDOR, Mössbauer, spectroscopie d'absorption XAS résolu dans le temps et spectroscopie de vibrations (IR, RR) développée à SOLEIL.

## 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 AUTOUR DE LA CATALYSE ET DES PROCÉDÉS CATALYTIQUES

#### La catalyse dans la société

L'impact économique de la catalyse peut s'évaluer directement en termes quantitatifs et de marché. Le rapport du CEFIC (European Chemical Industry Council : The European chemical industry in a worldwide perspective, nov. 2002) évalue le marché des catalyseurs en Europe (UE) à 5 milliards d'Euros (5 Md €) et l'impact de la catalyse sur l'activité économique de l'UE à 100 Md €. Ces chiffres illustrent une première des particularités de la catalyse, une activité où la valeur générée par les utilisateurs des catalyseurs est très largement supérieure à celle créée par les fabricants.

La catalyse contribue à asseoir le leadership mondial de la chimie européenne car elle intervient dans plus de 95% des volumes produits et 70% des procédés de production. À côté du raffinage, de la pétrochimie et de la chimie, les procédés et technologies catalytiques sont impliqués dans la quasi totalité des secteurs industriels : énergie, pharmacie, papier, agroalimentaire, automobile, matériaux de base et avancés, nanotechnologies, etc.

De plus, la catalyse est historiquement, mais plus encore aujourd'hui, au cœur de la plupart des technologies au service d'un développement durable en permettant la mise en œuvre de procédés de production à faible impact sur l'environnement (procédés hautement sélectifs, économie d'atomes et d'énergie, chimie verte, utilisation des matières premières renouvelables, etc.) contribuant ainsi à la résolution de problèmes globaux de pollution (co-production de sels, pluies acides, brouillards photochimiques, gaz à effet de serre, destruction de la couche d'ozone, qualité de l'air en

milieu confiné, etc.) et d'énergie (piles à combustible, essences reformulées, biocarburants, production d'hydrogène, systèmes photocatalytiques).

## **La catalyse en France. Forces, faiblesses et évolutions**

- La catalyse, en tant que discipline scientifique, se trouve dans la situation paradoxale où son extraordinaire impact au plan économique et ses nombreux domaines d'application évoqués ci-dessus ainsi que la diversité de ses expertises multidisciplinaires peuvent contenir ce qui pourrait apparaître comme sa principale faiblesse : la dispersion de ses forces dans plusieurs champs thématiques qui nuit à sa visibilité. (Cette analyse n'est, bien entendu, pas propre à la France et est partagée par l'ensemble des sociétés de catalyse.)

- La place de la R&D en catalyse en termes d'investissement humain (et financier) est difficile à quantifier. Pour l'Europe on estime le nombre de chercheurs actifs en catalyse à 10 000 environ. Un chiffre voisin de 1 500 peut être avancé pour la France. Le site de la Division Catalyse de la SFC recense près de 40 équipes ou laboratoires académiques et industriels revendiquant toute ou partie de leur activité dans le domaine de la catalyse.

L'évaluation du rang de la catalyse française sur la base des publications scientifiques au cours des 10 dernières années (et de leur taux de citation) et de la contribution de ses chercheurs aux congrès internationaux situe la France au 4/5<sup>e</sup> rang mondial, après les USA, la Chine et le Japon et à un niveau voisin de celui de l'Allemagne. Un autre indicateur qui place la France parmi les pays leaders est la participation de représentants français à la plupart des instances internationales, qui ont été souvent créés à l'initiative de chercheurs de l'hexagone (EFCATS, EUROPACAT), et à l'origine de réseaux d'excellence dans le cadre du 6<sup>e</sup> PCRD (ACENET, IDECAT, COMBICAT, etc.).

Il s'agit donc d'une discipline forte, multidisciplinaire et dynamique, interagissant for-

tement avec le milieu socio-économique. Cette position favorable a longtemps été – et demeure encore dans certains secteurs – estompée par une organisation héritée d'un découpage historique en catalyse hétérogène, homogène, enzymatique et génie catalytique, peu favorable à la présentation d'un bilan visible et, surtout, peu représentative des domaines d'intervention. Ainsi les 40 laboratoires et équipes de catalyse français couvrent des champs disciplinaires très divers incluant, par exemple, la modélisation par la chimie quantique, les études de génie des réacteurs, la chimie moléculaire, les études de surface, la synthèse de nanomatériaux, le développement des spectroscopies opérando, les études combinatoires, etc.

Une autre conséquence négative de cette dispersion des compétences a été le manque de visibilité des enseignements de catalyse. Ceux-ci, généralement dispensés aux niveaux maîtrise et des anciens DEA et dans les Écoles d'Ingénieurs, se trouvaient dilués dans des parcours et options où la catalyse n'apparaît que rarement comme discipline de cœur.

- Les actions d'intégration entreprises au cours des dernières années à de nombreux niveaux (sociétés savantes, instances, réseaux, programmes, initiatives individuelles), ont permis une évolution sensible du paysage de la catalyse française qui a désormais pleinement pris conscience de la nécessité de présenter une image plus globale (lisible) de sa discipline. L'élément le plus représentatif de cette évolution est le succès remarquable du 13<sup>e</sup> Congrès International de Catalyse qui s'est tenu à Paris en juillet 2004. Confiée à la DIVCAT, l'organisation de cette manifestation a impliqué et mobilisé la totalité de la catalyse française. Le congrès a réuni plus de 1 800 participants, la plus grande affluence jamais atteinte pour un ICC. Pluridisciplinaire, il a donné une image forte de la communauté et contribué à cimenter sa cohésion.

- Pour ce qui touche à l'enseignement, la communauté de catalyse a tiré parti de la mise en place des LMD pour proposer une offre de formation plus cohérente, avec en particulier des masters et des parcours mieux identifiés

en catalyse et procédés catalytiques (Lyon, Rennes, Poitiers, Lille, Paris). Un programme européen de formation et d'éducation en catalyse au niveau D a aussi été mis en place dans le cadre du réseau ACENET.

- Dans le même temps, le fort intérêt soulevé par les nanosciences et l'ancrage de la notion de développement durable ont placé le savoir-faire des chercheurs en catalyse au centre de préoccupations transverses, ouvrant d'énormes perspectives d'applications et de développement de leurs outils et concepts.

- Dans la suite de ce rapport les principaux défis auxquels la catalyse sera confrontée dans les années à venir sont recensés et quelques aspects transverses et champs thématiques touchant à des problématiques plus générales sont évoqués. Dans toute cette analyse deux « idées force » ressortent : énergie, gestion des ressources (économie, sources alternatives, nouveaux vecteurs et intensification des procédés) et préservation de l'environnement (économie d'atomes et d'énergie, sélectivité, traitement des effluents).

- La catalyse bioinspirée pour la dégradation des aromatiques pourrait contribuer à une amélioration de la dépollution.

## 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

Le défi énergétique et environnemental ne pourra être levé qu'au travers du développement de stratégies complémentaires. Celles-ci sont basées sur l'utilisation optimale des ressources traditionnelles et l'introduction de nouvelles :

- conversion des fractions lourdes du pétrole et des schistes bitumineux, hydrotraitements profonds économes en hydrogène ;

- valorisation du gaz naturel en particulier du gaz de champ. Développement de procédés de conversion sur site isolé. Fabrication de carburants de synthèse exempts de soufre et d'aromatiques via le méthanol ou via le procédé Fischer-Tropsch ;

- développement des biocarburants et biocombustibles et valorisation des bio-ressources, transformation des biocarburants primaires, type bioéthanol, en carburants compatibles gazole ;

- valorisation des huiles de pyrolyse, hydrodesoxygénation, adaptation des unités de raffinage à ces nouveaux carburants.

### 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 miniaturisation et l'intégration des systèmes de reformage et la diminution de la teneur en métaux précieux. La photocatalyse économique de l'eau reste à inventer ainsi que la préparation de bio-piles PEMFC opérant à haute température ou SOFC à basse température.

L'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température pour la production industrielle d'hydrogène servant à l'alimentation de piles à combustibles sans rejet de gaz à effet de serre est une voie prometteuse mais avec de grands défis technologiques.

### 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 cata-

lytique). 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.

Aujourd'hui, les préoccupations vont vers la recherche d'une combustion plus propre, une amélioration des rendements pour réduire la consommation de carburant. Des technologies existent telles que la combustion catalytique mais la durée de vie du catalyseur oblige à changer le module catalytique de la chambre de combustion. Une optimisation de la combustion passe par des choix stratégiques sur la nature du carburant, celui-ci conditionnera également le système de post-traitement avant rejet des effluents gazeux à l'atmosphère. La filière gaz naturel peut à ce titre apparaître intéressante grâce à de meilleurs rendements en mélange pauvre mais nécessitera en sortie un catalyseur de combustion. L'introduction d'hydrogène favorisant l'auto-inflammation des hydrocarbures est également une stratégie actuellement examinée. Dans le cas particulier, des moteurs à combustion, une introduction significative d'hydrogène via la boucle de recirculation en reformant partiellement les hydrocarbures imbrûlés peut être envisagée

## Diminution des rejets

La catalyse, depuis son origine, a constitué la plus efficace des technologies permettant de limiter l'impact des procédés de fabrication sur l'environnement. De même, de nombreux procédés catalytiques sont désormais employés pour le traitement et l'épuration d'effluents contaminés, tant au niveau industriel que domestique. De nombreux défis restent cependant à relever. Ainsi de nouveaux procédés doivent être introduits afin de :

- développer une chimie basée sur la conversion-valorisation du  $\text{CO}_2$  et intégrant les bilans énergétiques ;  $\text{CO}_2$  est en effet, potentiellement, une source remarquable de petites molécules en C1 (CO, méthanol, etc.) d'usage courant et permet l'homologation de substances organiques (conversions en acides, etc.) ;

- remplacer les catalyseurs liquides tels que  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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, combustion à basse température ( $< 200\text{ }^\circ\text{C}$  en général ou  $< 250\text{-}300\text{ }^\circ\text{C}$  pour le méthane) ;

- réaliser le traitement de l'eau par voie catalytique ou bio catalytique.

## 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 ( $\text{C}_2$  à  $\text{C}_8$ ), 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  $\rightarrow$  éthylène, benzène  $\rightarrow$  cyclohexène ou acétylène  $\rightarrow$  éthylène

Si des progrès récents sont apparus en hydrogénation (benzène  $\rightarrow$  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.

## Nouveaux synthons

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 de type amidon, sucre, cellulose et lignine.

## 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, 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 ;

- l'organocatalyse et la catalyse organométallique utilisant des ligands simples.

## Technologies transverses

### Analyse 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.

Comme en catalyse homogène, on assiste de plus en plus en catalyse hétérogène au développement d'approches moléculaires qui reposent maintenant sur des synthèses raisonnées couplées à des études théoriques et à des caractérisations physiques avancées. Les techniques utilisées étaient jusqu'alors principalement des techniques d'analyse de surface et les caractérisations étaient réalisées dans des con-

ditions ne correspondant pas aux conditions d'utilisation (ultra-vide). Des développements technologiques récents dans le domaine des spectroscopies permettent maintenant des caractérisations des systèmes catalytiques dans les conditions de fonctionnement (en température, pression). Des couplages de techniques ont également été réalisés qui permettent maintenant d'avoir des informations complètes sur la nature exacte des phases actives et sur la nature des intermédiaires réactionnels. De tels développements méthodologiques permettront une meilleure connaissance des systèmes à l'échelle moléculaire et des mécanismes réactionnels. Cette nouvelle approche permettra en retour de proposer de nouvelles formulations catalytiques.

### **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*, réacteurs micro-structurés, réacteurs à temps court, ainsi que pour les procédés non stationnaires le développement de réacteurs à fonctionnement alterné ou de réacteurs à lit circulant : 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.

L'activation « physique » des catalyseurs par des méthodes de plasma, micro-onde, ultrason, est un domaine aujourd'hui peu exploré qu'il serait souhaitable de développer.

### **Les nouveaux média réactionnels**

Milieux 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 en particulier pour les criblages primaires et secondaires. Un verrou est le traitement des données ; un autre, particulièrement en catalyse hétérogène, est lié à l'évaluation catalytique dans des conditions réalistes d'utilisation (miniaturisation des pilotes, stratégie de test).

### **La chimie théorique**

Les progrès de la chimie théorique permettent aujourd'hui une modélisation réaliste des systèmes catalytiques (phases actives, sites catalytiques et réaction).

Un des objectifs serait maintenant d'approcher la cinétique ces réactions et de développer des méthodes systématiques de recherche des états de transitions ce qui impose de développer de nouveaux codes DFT très rapides.

### **Champs thématiques transverses**

Depuis quelques années, la communauté scientifique de la catalyse s'est trouvée fortement impliquée dans deux champs thématiques pluridisciplinaires : celui de l'utilisation des ressources renouvelables dans une stratégie de développement durable et celui des nanosciences et nanomatériaux.

**L'utilisation de la biomasse en substitution des ressources fossiles** est un

enjeu technologique majeur qui nécessitera le développement de nouveaux procédés catalytiques. Pour les besoins énergétiques, l'utilisation directe de la biomasse ou du  $\text{CH}_4$  issu de sa fermentation comme source d'énergie n'est pas sans effets néfastes sur l'environnement. Des solutions plus écologiques sont envisageables à travers l'élaboration de nouveaux procédés catalytiques pour :

1. convertir les alcools produits par la filière biomasse en composés à fort indice d'octane/de cétane pour une utilisation dans les véhicules conventionnels ;

2. dépolluer les bio-huiles de pyrolyse avant de les incorporer aux carburants ;

3. optimiser la production à partir de la biomasse d'hydrogène, nouveau vecteur d'énergie.

Par ailleurs, afin de reconstruire toutes les familles d'intermédiaires réactionnels/produits chimiques/solvants conventionnellement obtenus à partir des ressources fossiles, il est nécessaire de développer des procédés catalytiques pour :

1. améliorer la gazéification de la biomasse, purifier les produits obtenus et rétablir une balance  $\text{H}_2/\text{CO}$  adéquate pour réaliser des synthèses Fischer-Tropsch ciblées à partir du gaz de synthèse ainsi optimisé ;

2. oxyder les alcools issus de la biomasse pour les fonctionnaliser et générer ainsi des séries de « synthons » utilisables dans tous les secteurs de l'industrie comme la pharmacologie, l'alimentation, les cosmétiques et les matières plastiques (chimie verte).

**L'utilisation et la mise en œuvre de nanomatériaux** sont à la base de la catalyse hétérogène. Les nanomatériaux sont déjà très largement développés, d'abord pour l'industrie pétrolière ou pétrochimique, puis pour les applications catalytiques courantes comme les pots catalytiques des véhicules à moteur, les réacteurs d'hydrogénation ou de déshydrogénation en phase gazeuse et d'oxydation ménagée ou totale des hydrocarbures. De nouvelles stratégies de synthèse de matériaux nanostructurés et de nanoparticules métalliques ou

d'oxydes permettent désormais d'élaborer des catalyseurs en contrôlant chacune des étapes de leur design, depuis la nature et la fonction des précurseurs moléculaires jusqu'aux caractéristiques physico-chimiques des charges des réacteurs. Ces approches ont permis des avancées fondamentales décisives sur la compréhension des relations existant entre les (nano)phases actives et leurs supports et contribué à réduire le gap entre catalyses homogène et hétérogène. Des réalisations ont ainsi déjà été accomplies dans la conception de catalyseurs pour la production de polymères fonctionnels et de catalyseurs hétérogènes pour la catalyse énantiosélective.

Enfin, de nouvelles familles de nanomatériaux, tels les nanocomposites ou les nanotubes de carbone, se révèlent d'excellents supports de catalyseurs. Leurs propriétés de surface en termes de mouillabilité ou de polarité par exemple, sont largement adaptables aux exigences de la réaction, autorisant des gains de sélectivité et de sélectivité remarquables.

## 2.2 CONJONCTURE ET PROSPECTIVE AUTOUR DE LA CHIMIE MOLÉCULAIRE

### Introduction - La chimie organométallique

La chimie organométallique, c'est-à-dire l'étude des composés moléculaires à liaisons métal-carbone avec les métaux des groupes principaux, de transition et des terres rares a apporté en particulier depuis un demi-siècle (découverte de la structure sandwich du ferrocène par G. Wilkinson et E. O. Fischer en 1952 ayant conduit au prix Nobel de Chimie 1973) des concepts d'une grande richesse et des structures d'une extraordinaire variété dont les principales applications sociétales se situent dans l'élaboration de matériaux et de polymères de structure et tacticité bien contrôlées, de catalyseurs homogènes et supportés pour la synthèse de matières premières (transfor-

mation et fonctionnalisation des alcanes), de produits de la chimie fine et de médicaments (catalyse asymétrique ayant conduit au Prix Nobel 2001 partagé par Knowles, Noyori et Sharpless et catalyse de métathèse ayant conduit au Prix Nobel 2005 partagé par Y. Chauvin, R. H. Grubbs et R. R. Schrock).

Les concepts de base de cette chimie sont maintenant bien connus (structures, réactions) même si les recherches se poursuivent. Les branches les plus porteuses de la chimie organométallique concernent l'amélioration de la structure de tels catalyseurs par modifications des ligands et conditions réactionnelles s'inspirant des principes de la chimie verte, y compris leur fixation sur des surfaces ou des dendrimères pour leur récupération. Dans cette optique, les ligands carbènes singulets (en particulier *N*-hétérocycliques), excellents  $\sigma$ -donneurs et faibles  $\pi$ -accepteurs, se sont avérés d'une efficacité tout à fait extraordinaire depuis leur introduction en catalyse par W. A. Herrmann (Munich) en 1999. De plus, ils remplacent dans certains cas avantageusement les phosphines. Les composés mixtes comportant à la fois des ligands inorganiques (O, N, S) et carbonés avec un seul cycle Cp (Cp = cyclopentadiényle) ont constitué une amélioration conséquente des catalyseurs de polymérisation « post-métallo-cènes » de type MCp<sub>2</sub> (M = Ti, Zr, Ln) des oléfines.

C'est ainsi que la chimie organométallique se conjugue avec la chimie inorganique moléculaire pour les stratégies d'applications. Par exemple, les concepts essentiels sur les transferts d'électrons et leurs mécanismes découverts par Henry Taube à partir de 1952, et qui ont conduit à son Prix Nobel en 1983<sup>6</sup>, ont eu des conséquences importantes pour les matériaux organométalliques (complexes inorganiques et organométalliques à valence moyennes et mixtes et fils moléculaires) et en chimie moléculaire des métaux de transition (catalyse par transfert d'électron en chaîne appliquée à la chimie organométallique et la catalyse de polymérisation d'alcynes et par transfert d'atome en chaîne pour la polymérisation oléfinique).

Dans cet ordre d'idée, les nanoparticules métalliques, dont le cœur est constitué d'un

agrégat de métaux de transition (un seul type de métal ou deux) comprenant en particulier de quelques dizaines d'atomes peuvent être considérés comme des complexes inorganiques géants dont les propriétés catalytiques pour de très nombreuses réactions sont considérables. Cet aspect des nanosciences est donc conduit à un grand développement fondamental et appliqué. Ce sont aussi d'excellents catalyseurs redox du fait de la grande délocalisation électronique, utilisés pour les conversions d'énergie solaire en énergie chimique.

Les domaines d'activité de la section 14 couvrent les domaines suivants : Chimie de coordination, organométallique et catalyse homogène, chimie bio-inorganique et matériaux moléculaires. Un bilan de la situation et des perspectives est présenté au cours des paragraphes suivants.

### **Chimie de coordination, organométallique et catalyse homogène**

L'importance de la catalyse homogène n'est plus à démontrer tant au niveau académique qu'industriel. Il est clair que dans le développement d'une « chimie verte », l'élaboration de procédés catalytiques sélectifs et efficaces, permettant de répondre aux problèmes actuels, en terme d'environnement, de santé et d'économie, impose une bonne connaissance et maîtrise des différents paramètres intervenant au niveau du précurseur métallique et de son environnement proche. Le contrôle de la sélectivité en catalyse est au cœur de la discipline, un procédé sélectif étant non seulement moins coûteux mais également moins polluant. Dans ce contexte, plusieurs points ont retenu particulièrement notre attention.

**La mise au point de catalyseurs non toxiques, recyclables et réutilisables sans perte d'activité**, toujours suivant les principes exigeants de la chimie verte et économiques

Ces objectifs font appel à différents domaines : synthèse de ligands simples, usage de métaux peu coûteux, mise au point de supports adaptés, etc. Ce domaine est en interaction forte avec la synthèse organique et la chimie des matériaux. Cette thématique est également liée à l'optimisation de systèmes catalytiques existants. Un grand nombre de transformations catalytiques importantes en catalyse homogène sont effectuées avec des taux de rotation encore trop faibles.

On peut utiliser un catalyseur sophistiqué si la transformation organique étudiée concerne des dérivés à très haute valeur ajoutée (composés énantiopurs pour la pharmacie par exemple) ou si la transformation catalytique intervient dans une synthèse multi étape et permet d'éviter plusieurs transformations organiques. Par contre on ne pourra pas utiliser un système catalytique trop sophistiqué pour catalyser une transformation délivrant des produits d'usage courant. L'adéquation prix de revient du catalyseur/valeur des dérivés préparés est une donnée extrêmement importante qui conditionne très souvent le passage à l'application industrielle. La découverte de nouvelles transformations catalytiques est également un axe de recherche prioritaire pour tous les laboratoires concernés de la section 14 et implique une recherche très importante en chimie de coordination.

### **Le contrôle des interactions fortes et faibles autour du site catalytique**

Si l'importance des liaisons hydrogène aussi bien en synthèse organique qu'en biologie n'est plus à démontrer et si la chimie supramoléculaire offre également des exemples intéressants dans ce domaine, le rôle de ces liaisons est encore très largement sous-évalué en catalyse. D'une façon générale, le rôle des interactions secondaires, ou faibles (liaisons agostiques, ligands sigma et en particulier impliquant 2 atomes autre que l'hydrogène, etc.) reste largement sous-estimé. Un grand nombre de réactions impliquant des complexes des métaux de transition sont par exemple affectées par des effets de paires d'ions

(effet le plus spectaculaire en polymérisation), mais les données accumulées se situent plus en terme d'observation de l'effet, qu'en terme de compréhension et de contrôle de cet effet. Seule une bonne compréhension de toutes les interactions présentes dans la sphère de coordination d'un métal, que ce soit dans la première ou la seconde sphère de coordination, et leur exploitation judicieuse pour l'élaboration de nouveaux systèmes catalytiques permettront une activité et une sélectivité accrues.

La compréhension globale d'un cycle catalytique, qui passe par une étude pas à pas de chaque étape, reste donc plus que jamais indispensable. Il convient de manière générale d'amplifier les efforts existants en termes d'études mécanistiques impliquant soit une ou plusieurs étapes d'un cycle catalytique. Le développement des outils théoriques que l'on connaît depuis ces dernières années va maintenant permettre de calculer des cycles catalytiques complets : on peut en attendre à la fois un rôle prédictif et un complément indispensable aux données expérimentales.

Les collaborations étroites entre expérimentateurs et théoriciens, sont primordiales. Certains domaines nécessitent des efforts soutenus parmi lesquels on peut citer : les réactions catalysées par activation C-H, la fonctionnalisation d'alcanes, la fonctionnalisation de liaisons fortes, la catalyse organométallique de surface. Les systèmes privilégiant les réactions « one-pot », « tandem » ou « cascade » doivent être recherchés. Les recherches sur la synthèse de nouveaux ligands polyfonctionnels, de nouveaux catalyseurs et les études mécanistiques, incluant les aspects cinétiques et thermodynamiques pour comprendre les processus élémentaires de formation et rupture de liaisons, doivent rester des préoccupations majeures.

### **La valorisation des ressources naturelles**

L'activation de petites molécules naturelles ( $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ ) ou de molécules issues

des procédés de cracking (petits alcènes et alcanes) est un challenge vital d'un point de vue économique et environnemental. Des progrès ont été accomplis au cours des dix dernières années et l'on en sait désormais un peu plus concernant les processus d'activation de molécules telles  $H_2$ ,  $CO_2$  et  $N_2$  mais il est clair que la situation n'est pas encore satisfaisante. L'exemple le plus frappant est probablement fourni par l'activation du diazote qui est une ressource naturelle très abondante. On sait convertir  $N_2$  en ammoniac par une voie hétérogène (Haber Bosch) mais il est encore inconcevable vu l'état des connaissances actuelles d'utiliser  $N_2$  dans des transformations catalytiques pour préparer des dérivés d'usage courant (amines, amides, hydrazines fonctionnelles, hétérocycles azotés). Il en est de même pour d'autres petites molécules comme le méthane et les petits alcanes d'une façon générale bien que des progrès récents très significatifs aient été récemment effectués dans l'étude des réactions de métathèse par exemple avec des catalyseurs supportés sur silice (chimie organométallique de surfaces). Un examen de la littérature récente montre que l'activation de petites molécules et leur transformation par des procédés catalytiques est un domaine d'activité majeur dans d'autres pays (USA, Japon, Chine, etc.).

La fonctionnalisation des petites oléfines peut également être considérée comme faisant partie des priorités. Les procédés de cracking fournissent en effet un grand nombre de ces dérivés (éthylène par exemple) que l'on ne sait pas encore fonctionnaliser à volonté. Les transformations en oléfines plus lourdes de masse plus élevées par des procédés d'oligomérisation contrôlés reste un challenge important pour la préparation de synthons de base pour la chimie fine. Bien que des progrès significatifs aient été effectués ces dix dernières années sur les processus de polymérisation, la maîtrise des procédés de co-polymérisation (alcène, oléfines, acrylates, etc.) n'est pas encore acquise. L'amélioration des performances des processus de co-polymérisation requiert une très bonne connaissance des mécanismes catalytique mais impose également un travail important au niveau des procédés.

## Rôle dans les Nanosciences

Comme il a été mentionné dans l'introduction de ce chapitre, la chimie de coordination et la chimie organométallique jouent également un rôle considérable dans les nanosciences pour l'élaboration de nanoparticules métalliques et la compréhension de leur réactivité. Ainsi, un grand nombre de nanoparticules métalliques sont élaborées désormais par des méthodes très douces faisant intervenir des processus de réduction de précurseurs organométalliques d'usage courant. Il a été montré que l'adéquation ligand/précurseur jouait un rôle fondamental dans le contrôle de la croissance des nano-objets (anisotropie de forme, super cristaux, organisation sur substrats) et donc sur leurs propriétés quels que soient les domaines concernés (magnétisme, propriétés de conduction, optiques, catalyse). Ainsi par exemple, les nanoparticules des métaux de transition un peu plus grosses, dont le cœur colloïdal est de plus de 3 nm de diamètre, présentent une bande plasmon en UV-visible résultant du couplage entre la lumière incidente et les électrons de conduction à la surface du colloïde. Cette absorption plasmonique étant très sensible à tous les paramètres structuraux environnant, elle fait actuellement de ces nanomatériaux des capteurs opto-électroniques remarquablement utilisés en chimie, biologie et médecine. La caractérisation des nanoparticules métalliques requiert entre autres la microscopie électronique par transmission, un outil indispensable dont le Président du CNRS a récemment remarqué le retard très important quant à l'équipement de la France par rapport aux autres pays européens et aux pays asiatiques, sans compter les États-Unis. Cet outil est essentiel pour les laboratoires Français actifs en chimie organométallique, inorganique moléculaire et catalyse et, bien sûr, pour tous les groupes de recherche souhaitant se situer à l'avant-garde des nanosciences avec leurs objectifs sociétaux multiples.

## L'outil théorique

Enfin il est également important de noter que l'outil théorique est amené à jouer un rôle

de plus en plus considérable en chimie de coordination, organométallique ainsi qu'en catalyse homogène pour la prédiction de propriétés physiques et la modélisation de cycles catalytiques (*voir* § 2.4).

## 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.

Un tiers des protéines sont des métalloprotéines et de nombreuses réactions cruciales pour la vie sont catalysées par des métalloenzymes. Par exemple, les sites actifs métalliques catalysent des réactions aussi fondamentales que la conversion du dioxygène en eau, celle de l'eau en dioxygène, du diazote en ammoniac et du méthane en méthanol. Un paradoxe de la métallo-biochimie provient du fait que les ions métalliques sont essentiels à de très nombreux processus biologiques mais aussi très toxiques à certaines concentrations. La nature résout ce paradoxe en faisant appel à d'autres métalloprotéines chargées de transporter, réguler et stocker ces ions métalliques afin de maintenir une concentration intracellulaire appropriée. Les métalloenzymes, la

conception de systèmes biomimétiques, la métallo-régulation et les relations entre métalloprotéines et maladies sont des domaines clé de la chimie bioinorganique.

La chimie bio-inorganique est en développement très rapide depuis 15 ans, notamment grâce au développement de méthodes spectroscopiques sophistiquées telles le Mössbauer, la RPE, RMN, Raman, IR, masse, RX cryogénique, mais aussi électrochimie, cinétique rapide, calculs théoriques. Ainsi, la compréhension des mécanismes réactionnels progresse grâce aux études structurales, spectroscopiques et cinétiques des enzymes et grâce à l'élaboration, la caractérisation et l'étude de la réactivité de complexes modèles. Ce domaine pluridisciplinaire fait donc appel à des compétences variées et est exemplaire dans la synergie des études biochimiques, spectroscopiques et chimiques avec les systèmes modèles.

- Quelques exemples où des avancées majeures ont été réalisées ces toutes dernières années :

## Photosynthèse

L'énergie lumineuse est convertie en énergie chimique grâce à l'oxydation de l'eau en dioxygène, séparant ainsi protons et électrons qui sont transférés d'un cluster de Mn, site de réduction, par un pool de quinones, le cyt. b6f et une protéine à Cu, la plastocyanine. Les photo-systèmes II, I et le cyt b6f sont tous de gigantesques complexes protéiques membranaires dont les structures cristallines sont connues depuis seulement 4 ans. Elles ont, en particulier, dévoilé un arrangement sans précédent du cluster de Mn. Les études sur les relations structure-activité de ce centre représentent un enjeu important.

La chaîne respiratoire mitochondriale, elle aussi implique un ensemble de complexes protéiques permettant le transfert des électrons provenant d'équivalents réducteurs NADH ou FADH2 jusqu'au site de réduction de O<sub>2</sub>. Une première structure RX de la cytochrome c-oxydase a révélé, au site actif, un système bimétal-

lique heme/Cu, mais ce n'est que très récemment qu'il a été montré qu'un radical tyrosinyl voisin du site à cuivre participait à la réduction à 4 électrons de  $O_2$ . Ces études sont fondamentales pour la santé puisque l'on sait que c'est au niveau des complexes de la chaîne respiratoire que sont produits des radicaux libres dérivés des espèces partiellement réduites du dioxygène tels que  $O_2^{\cdot-}$ . Chimiquement aussi, réduire catalytiquement « proprement »  $O_2$  à quatre électrons, et non en  $H_2O_2$  comme le font les réducteurs classiques est un vrai défi.

## Hydrogénases

La première structure d'hydrogénase a été obtenue en France il y a quelques années. D'autres ont suivi. L'ensemble de ces découvertes a mis en évidence des clusters Fe/S (certains sont des clusters mixtes Fe/Ni) à nouveau uniques et insoupçonnés jusqu'alors puisque présentant des ligands CN et CO. Un nouveau domaine a ainsi été ouvert pour les chimistes de coordination devant la nécessité d'élaborer des complexes modèles pour interpréter les données biologiques. L'enjeu économique avec l'élaboration de piles à combustible est considérable.

## Mono-oxygénases

Les cytochromes P-450 constituent aujourd'hui un cas d'école démontrant que l'association de l'approche chimique avec les systèmes modèles porphyriniques et les études biochimiques ont permis de mettre à jour le cycle catalytique de ces mono-oxygénases. Des études en cryo-cristallographie (au Max Planck Institute en particulier) ont permis de caractériser des intermédiaires réactifs proposés par les chimistes des années plus tôt. Les retombées concernent tant la santé (compréhension des accidents médicamenteux) que la catalyse d'oxydation avec l'élaboration de systèmes bio-inspirés pour l'époxydation d'alcènes par exemple.

Pour des raisons économiques évidentes, les méthanes mono-oxygénases (mmo) sont des

systèmes très importants. Si beaucoup de choses sont connues pour la mmo à Fe, ce n'est que l'année dernière que le mystère a commencé à être dévoilé pour son analogue à cuivre. L'énigme reste cependant entière pour cette dernière et de nombreuses équipes dans le monde investissent tant sur les études de l'enzyme que sur l'élaboration de systèmes modèles.

Une autre avancée récente a été réalisée avec la caractérisation des mono-oxygénases à cuivre Dopamine  $\beta$ -hydroxylase et PHM. Celles-ci sont impliquées dans le système nerveux et sont des cibles potentielles pour des médicaments. L'étude de ces deux enzymes associée aux systèmes modèles constitue un des exemples les plus remarquables de synergie ayant permis la caractérisation récente d'intermédiaires réactifs. Aujourd'hui, l'étude de ces mono-oxygénases non-héminiques constitue un challenge majeur pour :

- i) comprendre les mécanismes réactionnels aujourd'hui inconnus (à la différence des P-450) et ;
- ii) l'élaboration de systèmes chimiques catalytiques performants (rares encore sont les systèmes biomimétiques doués d'une activité catalytique, aucun n'est « performant »).

## Les enzymes de protection cellulaire

Le dérèglement fonctionnel d'enzymes SOD est à l'origine de maladies rares graves telles la maladie de Lou Gehrig. Ces enzymes, catalysant la dismutation de l'anion superoxyde (par ex. au niveau de la chaîne respiratoire), présentent soit un ion Fe, Mn ou Cu selon leur localisation. Leur étude est non seulement clé pour comprendre l'origine de ces maladies mais aussi pour l'élaboration de petits complexes métalliques performants qui pourraient être pris comme médicament contre le vieillissement cellulaire.

## Les enzymes hydrolytiques

Là aussi les enjeux sont doubles : elles interviennent à tous les niveaux de fonctionne-

ment des systèmes biologiques que ce soit pour l'hydrolyse d'une liaison peptidique (par exemple, les inhibiteurs de matrix metallo protéinases sont en phase clinique pour le traitement de certains cancer) ou hydrolyse d'un pont phosphodiester (contrôle de la transcription). Dans les deux cas, le challenge chimique est important : développer un système chimique simple et efficace pour hydrolyser dans des conditions douces et contrôlées une fonction amide ou phosphodiester aura des applications considérables. Enfin les problèmes liés à l'homéostasie, au stockage et à l'interaction avec des protéines sont des points majeurs. À titre d'exemple, la maladie d'Alzheimer et celle du prion, toutes deux sont liées à l'interaction entre protéines et ions Cu et/ou Zn. De ce domaine, clairement situé à l'interface de plusieurs disciplines, plusieurs aspects relèvent plus particulièrement de la section 14. On peut citer les études spectroscopiques sophistiquées (Mössbauer, RPE, ENDOR par exemple) appliquées aux protéines elles-mêmes ou aux systèmes modèles, synthèse et études de petits composés modèles pour :

- i) caractériser des espèces réactives ;
- ii) en déterminer les propriétés en terme de réactivité, et plus récemment ;
- iii) évaluer les effets de confinement au site actif et les effets de secondes sphère de coordination qui semblent jouer un rôle clé.

- La pleine expansion du domaine de la chimie bioinorganique est reflété par le nombre croissant de manifestations internationales (un congrès international tous les deux ans, ICBIC, avec, en alternance, un congrès européen EUROBIC, une Gordon biannuelle, des meeting annuels à la RSC, un « club » CNRS, etc.), des publications dans des journaux à fort impact (régulièrement dans *Nature*, *Science*, *JACS*, *Angew. Chem.*, 2 numéros spéciaux de *Chem Rev* en 2004, etc. Une revue spécifique, *JBIC*, a été conçue en 1996 et a atteint un remarquable facteur d'impact) ainsi que des « textbooks » (4 nouveaux ces deux dernières années!) qui démontrent que cette matière est désormais enseignée dans la plupart des grandes universités. Les pays qui semblent

investir le plus aujourd'hui, sont les États-Unis, le Japon et l'Allemagne pour l'Europe. Le domaine de la chimie bio-inorganique est actuellement exploré sous ses aspects très fondamentaux mais il ouvre des perspectives d'applications majeures dans des domaines aussi variés que ceux de l'énergie et de la santé.

### **La chimie bio-organométallique**

La chimie bio-organométallique est également un domaine qui grandit rapidement. Sa spécificité, les liaisons métal-carbone, la place dans des domaines très variés : Après le célèbre exemple du co-enzyme B12, les études RX ont dévoilé des métallo-enzymes présentant un cœur organométallique comme dans les CO-deshydrogénases dont la structure RX a été publiée il y a 3 ans et l'acetyl coA synthase. Des complexes organométalliques pharmacologiquement actifs ont été récemment développés et en sont au stade clinique. Divers complexes ont été conçus en vue de leur utilisation comme sonde pour molécules biologiques, du fait de l'inertie de la liaison métal-carbone par comparaison aux liens de coordination plus labiles. Le premier symposium international biannuel s'est tenu à Paris en 2002 (ISBOMC).

### **Matériaux moléculaires**

Les matériaux moléculaires sont obtenus à partir de molécules (complexes de coordinations, clusters polyoxométalliques, TTFs et assimilés, etc.) jouant le rôle de briques élémentaires. La nature des composés et leur assemblage peuvent conduire à des matériaux aux propriétés diverses, allant vers des applications nombreuses tant dans le domaine des matériaux poreux que celui des matériaux commutables.

### **Matériaux poreux**

Lorsque ces briques sont liées entre elles par l'intermédiaire de ligands pontants ou de

liaisons hydrogènes, les assemblages 3D obtenus conduisent à des matériaux poreux. Ces espaces créés ont la capacité de stocker des molécules de petite taille. Les différentes stratégies de synthèse de matériaux poreux sont éprouvées et des résultats fondamentaux spectaculaires ont pu être obtenus. Récemment, des cristaux, provenant de l'association supramoléculaire de polyoxoanions et polyoxocations, pouvant stocker des molécules et les relarguer ont été récemment décrits et cette « respiration » est intéressante en ce qui concerne le stockage. Le domaine des matériaux moléculaires est en pleine expansion car le stockage à l'échelle moléculaire permet d'envisager une grande quantité d'applications dans des domaines porteurs, allant de la miniaturisation de systèmes embarqués, notamment en ce qui concerne les piles à combustibles (stockage d'hydrogène), à des microréacteurs chimiques, les réactions chimiques ayant lieu dans les pores des matériaux 3D.

### **Matériaux commutables**

Les différentes briques moléculaires peuvent aussi posséder différents états stables, le passage d'un état A (0) vers un état B (+1) étant obtenu par un stimulus extérieur (température, lumière, courant, pression, etc.).

La commutation de ces molécules leur confère un caractère binaire (0/+1) dont les applications dans le domaine du stockage de données, des capteurs, des affichages ou de l'électronique moléculaire sont évidentes.

Dans le domaine des capteurs, il est possible de créer des dépôts de complexes porphyriniques du lutétium sur des surfaces conductrices (ITO) et d'enregistrer des variations de potentiel lors de l'interaction de petites molécules gazeuses, même à très faible concentration, avec les complexes déposés. Ainsi des capteurs d'ozone à usage multiple ont été récemment créés.

Dans ce contexte, les synthèses de complexes de coordination aux propriétés magnétiques ou de polyoxométallates sont largement

étudiées et le savoir synthétique français a permis de posséder une importante base de données dans laquelle il est maintenant possible de puiser des molécules aux propriétés intéressantes allant des polyoxométallates hybrides possédant des propriétés chromogènes (photo-ou électrochromes) aux molécules-aimants, polyoxométallates géants ou complexes de coordination heteropolynucléaires notamment. L'aspect fondamental est largement étudié en France qui est leader européen dans le domaine en nombre de publications (3ème mondial). Les études fondamentales lient synthèse, caractérisation des molécules par des grands instruments (synchrotron), étude des topologies des surfaces de films obtenus par des microscopies à champ proche (AFM, STM) et compréhension des paramètres de commutation ou de coopérativité entre molécules par l'utilisation du calcul et de la modélisation (DFT). La mise en place de réseaux, tels les réseaux d'excellence européens (Magmagnet), sont nécessaires et vitales pour une meilleure mise en commun des différentes compétences nécessaires au domaine permettant une efficacité optimale.

À côté d'une foisonnante production fondamentale, quelques applications ont vu le jour notamment grâce à des molécules aux propriétés magnétiques dont la température de Curie est propice à des applications dans des conditions douces (conditions ambiantes). Ces applications ont été rendues possibles par des collaborations entre des chimistes et des physiciens.

Puisque la compétence principale de la section 14 du comité national dans ce domaine se situe indéniablement en synthèse des briques de départ permettant l'élaboration de systèmes fonctionnels plus complexes, les interactions fortes avec les autres sections du comité national telles 10, 11, 13 ou 15 – dont les savoir-faire concernent l'élaboration et la caractérisation de films, la mise en forme de couches minces ou l'élaboration de dispositifs – ont permis de passer de la molécule au dispositif ou au matériau fonctionnel. Ces interactions sont nécessaires et vitales pour relever les défis de la nanotechnologie. Une meilleure

synergie entre les différents spécialistes du domaine permettra de positionner la France favorablement dans la concurrence internationale et conforter sa place européenne.

## **2.3 PROSPECTIVE ET CONJONCTURE AUTOUR DE LA SCIENCE DES SURFACES ET INTERFACES**

### **Introduction**

• La sciences des surfaces et des interfaces représente un domaine pluridisciplinaire par excellence : fondée sur les bases de la physique et de la chimie, elle s'adresse à des domaines de recherche concernant principalement la catalyse hétérogène, l'électronique, l'électrochimie, l'électrocatalyse, les détecteurs. Toutes ces sciences ont des rapports directs avec les domaines de maîtrise de l'énergie et environnementale. Actuellement la science des surfaces est largement impliquée dans le développement des nanosciences. Dans tous ces secteurs, elle joue un double rôle : apport de connaissances fondamentales et moyens de caractérisation voire d'élaboration.

Le développement spectaculaire des études de surfaces a été d'abord conditionné par les progrès dans l'obtention de l'ultra haut vide dont elle reste encore largement dépendante. Deux raisons sont à l'origine de cette constatation. D'un point de vue fondamental, l'ultra haut vide a permis d'aborder l'étude des propriétés intrinsèques des surfaces. Il a permis plus généralement le contrôle de l'environnement dans lequel était définie la surface, ouvrant le champ exploratoire des interactions interfaciales. Par ailleurs, les instruments d'étude des surfaces requéraient généralement ce milieu. Ce dernier point a du même coup représenté l'une des limitations des études de surfaces connues souvent sous le nom de «*pressure gap*». Une autre limitation des études de surface a été liée à la nature des matériaux explorables («*material gap*») avec

toute la puissance des techniques : échelle d'extension macroscopique, échantillons conducteurs.

Ces barrières ont été contournées par le développement de nouvelles techniques adaptées. On peut citer :

– les techniques d'absorption en particulier de photons X et de diffraction ;

– les techniques vibrationnelles spécifiques aux interfaces (génération de fréquence somme) ;

– les techniques de champ proches. Elles représentent actuellement un ensemble adapté à différents types de matériaux (conducteurs ou non), dans des environnements variés (vide, gaz ou liquide) à l'échelle d'investigation nanoscopique.

• Deux grandes caractéristiques se dégagent de ces méthodes : nécessité de les coupler afin d'obtenir des données non ambiguës, l'apport représenté par les grands instruments (synchrotron) à côté des techniques de laboratoire.

Dans le domaine de la chimie des surfaces, si les interactions de petites molécules avec les surfaces métalliques représentent toujours une part importante des études, les surfaces de semiconducteurs (Si en particulier) sont encore largement explorées. La part prise par les surfaces d'oxyde est encore limitée malgré tout l'intérêt technologique potentiel. L'élaboration in situ de nanostructures représente un domaine en plein développement, soit à l'état isolé avec des techniques de champ proche, soit en domaines organisés bidimensionnels. On peut noter en particulier les systèmes formés d'agrégats uniformes élaborés sur oxydes bidimensionnels ordonnés.

Si les études de surface se sont d'abord développées dans le contexte de systèmes modèles, elles ont aussi permis directement ou indirectement un développement dans le contexte appliqué. Ceci s'est fait par l'apport conceptuel d'une part, par les outils de caractérisation qu'elles ont générées d'autre part.

Un autre aspect des études de surface est apparu plus récemment. C'est la place prise par

la simulation informatique. Qu'elle soit basée sur des méthodes rigoureuses de la physique et de la chimie quantique, ou qu'elle repose sur une approche semi-empirique, l'évolution spectaculaire de la puissance de calcul actuelle en fait maintenant un instrument important des études de surface, qu'il faut voir comme complémentaire des approches expérimentales. La modélisation informatique peut accéder à des données et à des conditions environnementales mal couvertes par les expériences, grâce par exemple à la thermodynamique quantique. C'est d'abord par la taille des modèles traitables, et donc par leur réalisme, que la simulation a pris cette place. C'est aussi par le développement conceptuel de méthodes souples telles que la Fonctionnelle de la Densité (DFT) et le développement d'un grand nombre de logiciels adaptés à l'échelle des laboratoires de recherche ou à l'échelle commerciale. Ces dernières années ont vu par exemple se développer l'étude des étapes élémentaires des réactions de surface liées à la catalyse. Elles ont ainsi permis une évaluation réaliste des barrières cinétiques qui interviennent et permis la proposition de mécanismes réalistes complets, tandis que l'expérience n'est sensible qu'aux étapes déterminantes.

D'un point de vue stratégique, il faut reconnaître la faiblesse relative de la chimie des surfaces en France. Après des développements prometteurs, l'insuffisance des soutiens par les organismes de recherche depuis de nombreuses années s'est traduite par un recul global prenant actuellement des dimensions dramatiques avec les départs en retraites non compensés. C'est tout un savoir faire conceptuel et instrumental qui est en danger.

### **Surfaces-Interfaces : la compréhension et la maîtrise du site actif**

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 photovol-

taïque. Les relations chimie/propriétés électriques sont essentielles à comprendre.

Des nanostructures supportées, organisées sur les surfaces, sont réalisées en utilisant et en contrôlant la réactivité de surface. Ceci permet l'obtention de nanoobjets à fonctionnalité adaptée. L'organisation de ces nanostructures sur les supports permet de les utiliser comme « templates » pour l'autoassemblage d'édifices moléculaires.

Il faut signaler le rôle particulièrement important joué par l'or nanométrique, qu'il soit sous la forme de nanoparticules, supportées ou non, ou de nanostructures : réputé inactif à l'état massif, il présente à l'échelle nanométrique des propriétés intéressantes qu'il est fondamental de maîtriser. À la fois la compréhension de ces mécanismes fondamentaux et les applications possibles dans des domaines aussi variés que la catalyse, la biologie, la thérapie, l'optique, etc. ont justifié la création du GdR Or-Nano.

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 plates-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 14), 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, le très fort développement de méthodes inspirées des microscopies à champ proche (microscope électrochimique à balayage et impédance locale) qui permettent de combiner les analyses résolues en temps (ou en fréquence) et dans l'espace avec des avancées déjà réalisées 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.

Il faut noter le recours de plus en plus fréquent aux approches de type science des surfaces ou aux techniques d'analyses de surfaces de chercheurs de disciplines connexes telles que l'électrochimie interfaciale, la corrosion ou la catalyse. Ceci est lié à l'évolution de ces disciplines vers la compréhension des phénomènes à l'échelle locale, vers l'identification du site actif. Ces domaines bénéficient ainsi des apports que la science des surfaces peut fournir sur des surfaces modèles. Il est fondamental qu'à l'avenir ces types de recherches soient

développés car c'est à cette condition que les disciplines connexes pourront continuer leur progression vers la compréhension des mécanismes élémentaires. Ceci passe à la fois par les possibilités de développement des matériels et des effectifs.

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

### **Les nouveaux procédés des traitements de surface**

Il apparaît de plus en plus que les nouveaux procédés de traitement des surfaces peuvent contribuer à des progrès remarquables. On peut penser à la pulvérisation par plasma, aux traitements chimiques de la surface, au greffage de fonctions moléculaires, à la nanostructuration du texturation de surface, aux procédés sol-gel, les traitements par laser des surfaces métalliques. Bien des propriétés peuvent être recherchées: réflectivité optique, anticorrosion, bactéricide, autonettoyage, mouillage, sensibilité à certaines espèces chimiques. La compréhension fine des mécanismes physico-chimiques en jeu aux surfaces et interfaces est un préliminaire nécessaire, les procédés de caractérisation et d'analyse des surfaces sont des outils indispensables.

La fonctionnalisation des surfaces est un verrou majeur dans la conception des nouveaux matériaux mais sa mise en œuvre ouvre des pistes de recherche très opportunes. La biomimétique est un de ces axes importants de la fonctionnalisation des surfaces. Les enjeux sociétaux sont considérables: rejets des solvants chlorés et mise au point de procédés secs; lutte contre l'usure et la dissémination des espèces, fonctionnalisations utiles pour la santé (objets thérapeutique, verres, lunettes, etc.).

Les assemblages multi-matériaux deviennent de plus en plus étudiés, car potentiellement porteurs: dans le domaine du soudage on pense au développement du soudage laser et au soudage pour friction au collage. La dura-

bilité des assemblages met en œuvre des interfaces à diverses échelles qui raccordent des structures souvent, constituées de matériaux différents qui réalisent des multi-matériaux, voire des composites (métal-polymères, etc.), des matériaux granulaires (bétons, liants, etc.).

### **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 génie des procédés, 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 particulièrement sensible ces dernières années 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 13 et 14 mais aussi en section 15 et même en section 10. La section 14 regroupe, en grande partie, les chercheurs qui s'intéressent :

- à la dimension interfaciale de l'électrochimie des métaux et des semiconducteurs et conducteurs mixtes (e.g. polymères 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 13.

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 environnement, 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 nanoobjets 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 Damascène qui repose entièrement sur les concepts mis au point par les spécialistes de l'électro-dépôt avec des spécificités qui résultent du passage à l'échelle nanométrique. 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 isolants ou à conduction mixte (oxydes, polymères conducteurs). 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 très sensibles. Les étapes élémentaires: le transfert électronique, les étapes chimiques homogènes/hétérogènes, l'adsorption, 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.

L'utilisation du microscope électrochimique à balayage se généralise en recherche fondamentale comme un outil précieux pour une analyse fine de la réactivité interfaciale locale *in-situ*.

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 com-

portements 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 avec des applications au suivi de la corrosion en milieu industriel.

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-electrolyte 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: ces avancées dans les connaissances de base apportent les outils conceptuels indispensables à la compréhension des mécanismes d'électrocatalyse et sont 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 hétérogènes 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 ou Raman.

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.

## Capteurs et biocapteurs

Le domaine des capteurs et biocapteurs connaît un véritable foisonnement et les recherches sont portées à la fois par les laboratoires des sections 13 et 14. C'est ici encore un secteur typiquement interdisciplinaire où se retrouve entre autres l'électrochimie interfaciale, les fonctionnalisations de surface, la chimie organométallique. La détection d'espèces ioniques ou biologiques fait appel à des mécanismes d'interaction spécifiques où la reconnaissance moléculaire peut être d'origine chélatante ou catalytique (hybridations anti-gène-anticorps, ADN). Leur succès vient de la simplicité du mode de fonctionnement, ampérométrie ou potentiométrie pour la détection électrochimique proprement dite, ou massique dans le cas de la microbalance à quartz avec des limites de détection et des temps de réponse remarquables.

Le développement de ces capteurs est aussi porté par l'émergence des nouveaux matériaux d'électrode que sont les électrodes de diamant dopé au bore ou les nombreux matériaux carbonés amorphes contenant différents éléments de substitution du carbone avec des taux de  $sp^2/sp^3$  modulables et qui offrent dans ce domaine des possibilités de surface fonctionnalisables parfois supérieures à l'or.

## 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 potentiels 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 monodimensionnelles. 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.

L'utilisation des liquides ioniques comme électrolytes pour élaborer des dépôts métalliques à conduit, grâce à l'absence de co dégagement d'hydrogène et à la grande fenêtre de potentiel liée à la stabilité de ces milieux, à une qualité et une propreté des dépôts comparables à ceux effectués en sel fondus sans en

avoir les inconvénients. Elle permet en outre d'effectuer des dépôts de polymères conducteurs. La grande variété des liquides ioniques déjà connus et potentiels laisse entrevoir une palette d'applications d'une très grande richesse.

## 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. Du point de vue de la protection anti corrosion, les recherches sur les revêtements qui en constituent l'une des voies les plus exploitées dans le milieu industriel, se focalisent actuellement sur des aspects environnementaux par le remplacement de revêtements efficaces mais nuisibles à l'environnement comme les chromates par des substituts non polluants.

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.

Les travaux en biocorrosion atteignent actuellement un stade de maturité par une réelle synergie entre les équipes de corrosionnistes, de métallurgistes et de biologistes et font émerger ce secteur comme une discipline à part entière notamment grâce à l'activité soutenue du PNIR « biofilm ». L'impact industriel est très fort car la corrosion localisée est la règle dans ce domaine. En amont, les travaux sur la compréhension des interactions entre une pro-

téine et un métal susceptible de s'activer sous l'effet des enzymes tels que les hydrogénases offrent un cadre conceptuel particulièrement fécond.

## Électrochimie tout solide

L'électrochimie des solides a encore vu son importance tout récemment s'accroître du fait des enjeux présentés par les systèmes de stockage et de conversion de l'énergie. Les liens avec la communauté des matériaux s'avère cruciaux et supposent une coopération étroite dans des actions interdisciplinaires, comme condition sine qua non d'optimisation notamment du point de vue des mécanismes d'activation et des processus de transport dans les générateurs industriels. Les processus d'insertion du lithium dans les matériaux d'électrodes en carbone ou à base d'oxydes continuent de retenir l'attention en faisant porter l'effort sur l'amélioration de la cyclabilité en diminuant les phénomènes irréversibles d'exfoliation.

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. Ce faisant, il est impératif d'augmenter la conductivité de l'ion  $O_2$  – dans les matériaux de membrane, enjeu essentiel des gains en rendement thermodynamique global. On fonde des espoirs sur une nouvelle approche par le choix de dimensions nanométriques en volume, comme par exemple les nanopoudres de zircon. L'attention se porte aussi dans ce domaine sur des matériaux à conduction protonique améliorée qui offriraient une conductivité ionique de l'électrolyte solide voisine des matériaux à conduction par  $O_2$  – mais à des températures plus basses. 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 TRANSVERSES OU ÉMERGENTS/ ET RELATION AUX GRANS INSTRUMENTS

### Introduction

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.

### Nanosciences

- Les apports combinés de la science de surface, de la physique des agrégats, de la phy-

sico 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 14 trouve toute sa place dans cette recherche qu'elle organise autour d'un contrôle original de la synthèse issu de l'apport de l'organométallique, 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 micro structures, 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 ultradivisée. 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 proprié-

tés 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 semi-conducteur 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 nano matériaux 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 14.

- De nouveaux champs thématiques sont en pleine émergence en relation avec la fabrication, la caractérisation et la manipulation de nano objets, et leur intégration dans des dispositifs fonctionnels. Deux domaines d'investigation peuvent être distingués, selon qu'on privilégie les propriétés physiques ou les propriétés chimiques. Le premier domaine constitue celui des matériaux dont on peut contrôler les composants à l'échelle nanométrique, qui inclut aussi bien les matériaux denses (nano phasés, nano composites), les matériaux poreux (y compris les matériaux hybrides organique-inorganique), que les matériaux divisés (agrégats, micelles, colloïdes, nano particules etc.). Le second domaine concerne la chimie (au sens des caractéristiques physicochimiques et de la réactivité) des objets nanométriques et de la matière molle confinée à l'échelle nanométrique. Les deux domaines sont bien sûr très interconnectés; du contrôle de la chimie des nano objets découlera une conception maîtrisée des nano matériaux. Mais il est important de distinguer clairement la spécificité des enjeux que constitue l'étude chimique des nano systèmes moléculaires (intermédiaires entre la molécule isolée et le continuum moléculaire ou atomique appelé phase), ainsi que la spécificité des méthodes mises en œuvre pour cette étude.

### **Chimie de la matière nano confinée**

Le concept de nano objets, dans son acception large, inclut clusters, agrégats et particules, mais aussi matière molle confinée dans des espaces nanométriques. Les nano matériaux constituent en effet autant de nano réacteurs, nano capsules et nano réservoirs dont les propriétés sont modulées par la taille (avec des effets de seuil caractéristiques de l'échelle nano) qui ouvrent des perspectives considé-

rables d'applications, par exemple dans les domaines de la catalyse, de l'analyse (capteurs), du stockage de l'énergie (stockage de l'hydrogène par exemple), de la dépollution (filtration d'effluents par exemple), de la santé (délivrance de médicament in situ dans la cellule malade, imagerie médicale, soins par hyperthermie, etc.).

Le exemples de systèmes moléculaires « hôtes », accueillant de façon plus ou moins spécifique une (ou des) molécule (ou ion) « invitée » (complexée, incluse, intercalée), abondent : nanohydrates, clathrates, calixarènes, cyclodextrines, cavitands, hémisphérands, hélicands etc., auxquels on peut ajouter les systèmes macromoléculaires (fibres de biopolymères, dendrimères, hélices etc.) et inorganiques comme les zéolites, les feuillettes d'argiles et d'hydroxyde doubles lamellaires (HDL), les nano tubes et autres nano sphères (ce qui permet de concevoir des nano réacteurs uni, bi et tri dimensionnels).

Les molécules « invitées » peuvent être capturées, puis relâchées en fonction de stimuli extérieurs comme le pH ou la nature du solvant. Les propriétés de ces molécules « invitées », sont modifiées : distribution de charge, potentiels, affinité électroniques, conformation, acidité etc., et par conséquent leur réactivité chimique (mécanismes, vitesses de réaction, sélectivité, stéréochimie, etc.) peut être complètement différente de ce qui était connu. La matière moléculaire confinée dans une cavité nanométrique, où les interactions avec les parois l'emportent sur les interactions intermoléculaires, voit changer de façon spectaculaire ses propriétés macroscopiques : les transitions de phase sont déplacées en fonction de la taille de la cavité, voire supprimées ; la résistance à la dégradation thermique est fortement renforcée (polymères dans HDL) ; la dynamique moléculaire et les phénomènes de diffusion (transport) sont complètement modifiés ; sans parler des grandeurs liées à la protolyse comme les pK. Ainsi une substance active encapsulée à l'échelle nanométrique a une cinétique de libération très différente par rapport celle encapsulée à l'échelle micrométrique (état cristallin).

## Chimie des nano objets

Les clusters métalliques, souvent produits à partir de précurseurs organométalliques ou complexes de coordination, sont des nano objets qui intéressent particulièrement les chimistes de la section 14. Constitués souvent de moins d'une vingtaine d'atomes, ils ne donnent pas lieu à des phénomènes de confinement, mais ils n'en constituent pas moins des nano réacteurs, jouant un rôle considérable en catalyse, et sont le centre d'associations et reconnaissances moléculaires à la base de diverses méthodes d'analyses et diagnostics. La compréhension des interactions entre clusters et substrats et de l'activation des réactions chimiques qui en résulte reste encore un défi. Ainsi on sait que les cluster d'or  $Au_n$  sont particulièrement actifs dans la catalyse de l'oxydation de CO pour  $n = 8, 11, 15$  et  $18$ , que les clusters  $Nb_n$  le sont dans la catalyse de la déshydrogénation du benzène seulement pour  $n = 5, 6$  et  $11$  et que les clusters  $Co_n$  réagissent avec le dihydrogène pour  $n = 3-5$  et  $10-18$ , mais sont inertes pour  $n = 6-9$ . La réactivité dépend de la taille du cluster mais aussi de sa forme, et de sa surface, la réactivité des atomes situés sur une face, une arête ou une «terrasse» étant différente. Si on prend en compte la possibilité de créer des clusters bi métalliques, et l'intérêt que représentent aussi les clusters d'oxydes et chalcogénures, le champ ouvert pour la recherche est considérable. D'autre part le développement de procédés catalytiques industriels nécessitera la mise en œuvre de systèmes macroscopiques «robustes» garantissant le comportement «individuel» des clusters: clusters immobilisés dans des matrices (par exemple zéolites ou silices mésoporeuses), sur des supports ou à l'intérieur de nano tubes, etc.

La fabrication comme l'assemblage (voire l'auto organisation) des nano objets passe par une bonne connaissance de leur propriétés physicochimiques (hydrophilicité, polarité, propriétés acido-basiques et redox, etc.), et de la réactivité de leur interface (modification de surface, utilisation d'agents de couplage etc.). Ces nano objets (clusters, nano tubes, nano fils, etc.) constituent autant de briques élémentaires pour la construction de nano

matériaux («nano» en ce sens que leurs propriétés macroscopiques vont dépendre de celles des nano objets et de leur assemblage, lui aussi contrôlé à l'échelle nanométrique).

Un tel potentiel repose sur :

- les effets de taille, où les conditions aux limites (aux interfaces) peuvent devenir déterminantes pour obtenir un comportement physicochimique du nano objet très différent de celui de la même matière prise à une échelle d'espace plus grande ;

- les propriétés spécifiques de l'interface entre le nano objet et son environnement constituent un paramètre fondamental pour déterminer la structure et l'anisotropie, donc les propriétés, de l'objet ;

- la très grande occurrence de l'interface, avec ses propriétés spécifiques, peut déterminer les propriétés macroscopiques du nano matériaux ;

- le contrôle de l'organisation nanométrique de la matière : unidimensionnelle (conduction électronique dans un seul sens dans un nano tube de carbone modifié par des porphyrines, nano diode redresseur de courant «moléculaire»), bidimensionnelle (multicouche magnétiques), sphérique (opaques et opaques inverses pour la photonique), «oignon» (fullerènes comme éléments de base de circuits logiques ou vésicules multilamellaires de tensioactif), objets nanoporeux à interface bicontinue (chromatographie), etc.

## Nano matériaux

La tendance apparue il y a une vingtaine d'années quant au va-et-vient entre la conception (synthèse) du matériau et de l'étude physique et chimique de ses propriétés n'a fait que s'accentuer. Dans les années 1980, c'est la recherche de la *propriété* qui a conduit certains physiciens et chimistes à *imaginer* de nouveaux assemblages à l'échelle nanométrique pour construire les matériaux susceptibles de remplir la fonction souhaitée. Cette démarche, bien que nouvelle à l'échelle nanométrique, prenait appui sur le formidable essor des maté-

rioux composites des années 1970. Sous l'impulsion des mécaniciens, cherchant des *propriétés* supérieures pour leurs matériaux (rapports module/poids plus grands), les exemples de matériaux hybrides à l'échelle micrométrique, dits matériaux composites, se multipliaient. Ces matériaux hybrides organique-inorganiques se développaient d'abord sur les acquis (résine époxy/fibre de verre) puis ont rapidement été l'objet de développements plus pointus (carbone/fibre d'aluminium, carbone/fibre de carbone, charges pour bétons, etc.), jusqu'à l'évidence de la nécessité de contrôler à l'échelle nanométrique l'interface matrice/charge ou les collages composites/alliages métalliques dans la recherche de performances encore meilleures. Au-delà des propriétés mécaniques, le chimiste travaille de plus en plus en symbiose avec le physicien ou le biologiste pour répondre à d'autres besoins tels que l'hydrophobie, la non inflammabilité, la coloration, la résistance à la corrosion ou à la dégradation photolytique, la biodégradation contrôlée, la bio colonisation, la conduction électronique anisotrope, etc. Ces tendances ont participé à l'intérêt grandissant pour les matériaux nano structurés, céramiques, métalliques, polymères, ou bien encore, plus proche des thématiques de la section 14, hybrides organique-inorganique, dans le but d'imbriquer de plus en plus intimement les différents constituants pour combiner leurs avantages respectifs, voire obtenir une véritable synergie. Des illustrations actuelles en sont les très importants développements dans le domaine des bio nano matériaux ou des matériaux multifonctionnels à structure hiérarchisée. Au final l'avènement du nano matériau coïncide avec l'avènement du matériau *à la carte*, fruit d'un travail de conception interdisciplinaire entre chimistes, physiciens et biologistes d'horizons différents.

## La production d'Énergie propre

La production d'énergie propre suppose :

- soit l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur d'énergie et le développement de procédés catalytiques associés à son stockage et à

sa production (transformation d'hydrures, reformage catalytique) ;

- soit l'utilisation de combustion catalytique, procédé propre de production thermique primaire, utilisant le gaz naturel, l'hydrogène, des mélanges hydrogène/gaz naturel, et aussi des énergies renouvelables comme le biogaz ou les biocarburants liquides.

## Stockage et production d'hydrogène à partir d'hydrures

Le stockage de l'hydrogène est actuellement un des problèmes clé limitant le développement de ce vecteur énergétique en vue d'une utilisation à grande échelle. Parmi les composés chimiques contenant des proportions importantes d'hydrogène, les alanates, hydrures mixtes d'un métal alcalin ou alcalino-terreux et de l'aluminium dont  $\text{NaAlH}_4$  est le composé le plus représentatif, et les borohydrures, composés de formulation identique aux alanates mais contenant du bore à la place de l'aluminium comme  $\text{NaBH}_4$ , font l'objet d'études récentes.

L'alanate de sodium est le composé le plus prometteur pour une utilisation embarquée car, bien que sa capacité massique ne soit que de 5,5 %, l'effet de catalyseurs de nature et de dispersion judicieusement choisies ont permis de ramener les temps de recharge en hydrogène de quelques heures à quelques minutes. Cependant, l'utilisation à grande échelle de telles solutions technologiques passe par la réduction des coûts des produits de stockage et donc des catalyseurs, ce qui conduit à l'utilisation de métaux ou de composés d'un prix abordable.

D'autre part pour des applications non embarquées, l'emploi du borohydrure de sodium est envisagé pour la génération d'hydrogène par un processus d'hydrolyse. Bien que conduisant à des solutions aqueuses stables, les borohydrures, sous l'action de catalyseurs, réagissent sur l'eau pour former des borates. Il est à noter que la moitié de l'hydrogène dégagé provient de l'eau et, dans des conditions parti-

culières, la totalité de l'hydrogène disponible peut être obtenue.

Ces deux développements, très différents dans leur utilisation, mettent en jeu de façon indiscutable une ouverture sur des catalyseurs métalliques ou non, à bas coût et grande efficacité.

### **Production d'hydrogène par reformage catalytique**

Le diméthoxyméthane (DMM) et le diméthyléther (DME) sont des composés chimiques à haute capacité en hydrogène dont le reformage pourrait être à la base de sources mobiles d'hydrogène servant à alimenter les piles à combustibles.

D'autre part, le méthane provenant d'énergies fossiles (gaz naturel) ou renouvelables (comme le biogaz) peut être utilisé dans des applications stationnaires comme les piles à combustibles de type oxyde solide (SOFC). De nombreux projets concernent le reformage catalytique de ces différents composés pour la production d'hydrogène.

L'intérêt est d'utiliser directement le gaz naturel ou un biogaz. Deux voies sont possibles, soit oxyder directement le méthane sur l'anode (difficile à réaliser), soit reformer le méthane en hydrogène qui est plus facile à oxyder électrochimiquement. En cherchant à abaisser la température de fonctionnement des piles SOFC, on favorise la formation de carbone. Il est donc nécessaire d'avoir des matériaux catalytiques résistant particulièrement bien à la formation de dépôts carbonés, qui conduisent pour l'application SOFC à une désactivation de la fonction catalytique.

### **Combustion catalytique : gaz naturel, mélanges H<sub>2</sub>/gaz naturel, biogaz**

Ce procédé vise à la production d'énergie primaire thermique dans les chaudières et les turbines catalytiques. Il permet d'éviter la formation d'oxydes d'azote ainsi que le rejet d'hy-

drocarbures imbrûlés et de monoxyde de carbone. Il représente une alternative non polluante au procédé de combustion par flamme couramment utilisé. Les catalyseurs mis en jeu doivent posséder une activité suffisante en oxydation du méthane ainsi qu'une excellente résistance thermique en présence d'oxygène et de vapeur d'eau. Les métaux nobles supportés et les oxydes mixtes sont les deux familles de catalyseurs habituellement utilisés.

### **La chimie Théorique et la modélisation**

La chimie théorique est appelée à jouer un rôle de plus en plus important dans le domaine de la catalyse. En effet le développement de l'outil théorique est en pleine croissance comme en atteste le nombre croissant de publications dans le domaine couplant expérience et théorie. Ces développements sont essentiellement dus à l'augmentation de la puissance des calculateurs et à la mise au point de logiciels de plus en plus performants et conviviaux. Ce dernier point permet désormais d'envisager une implantation significative de la chimie théorique dans des laboratoires expérimentaux. Dans le domaine de la catalyse, on peut désormais modéliser les différentes étapes d'un cycle catalytique et avoir ainsi accès aux données thermodynamiques qui définissent la faisabilité des différentes étapes. Ces données sont particulièrement cruciales pour la compréhension des mécanismes existants et la découverte de nouveaux mécanismes intervenant dans la sphère de coordination du métal. Il devient possible d'optimiser « *in silico* » l'adéquation ligand/catalyseur en catalyse homogène et d'éviter ainsi les aléas d'une « recherche empirique ». Le développement de modèles de solvations de plus en plus performants devrait même permettre à très court terme d'optimiser les conditions réactionnelles. La précision des calculs est désormais suffisamment importante pour modéliser finement les effets de ligands qu'ils soient stériques ou électroniques. Le développement de méthodes mixtes couplant mécanique quantique et mécanique moléculaire

est un atout considérable dans la modélisation de systèmes moléculaires présentant un grand nombre d'atomes. Ces avancées concernent à la fois le domaine de la catalyse homogène et celui de la catalyse hétérogène ou la compréhension des phénomènes de surface (coordination de molécules) et de cavitation (zéolithes) est cruciale mais également celui de la chimie bio-inorganique ou l'élaboration de modèles de sites actifs requiert une bonne compréhension des interactions fortes et faibles. Enfin, il est important de noter que l'utilisation de l'outil théorique ne se limite pas uniquement à vérifier les résultats expérimentaux et son rôle prospectif comme, par exemple, dans la recherche de nouveaux processus d'activation s'affirme de plus en plus. L'implication de l'outil théorique dans le domaine des matériaux est également crucial pour la compréhension des propriétés physiques (magnétisme, phénomènes de délocalisation dans de grandes chaînes conjuguées inorganiques, etc.) ainsi que dans le domaine des spectroscopies (IR, Raman, UV, RMN, RPE).

• Dans la section 14 le chimie théorique concerne les domaines suivants :

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

– catalyse homogène : topologie des ligands et des complexes, détermination d'étapes élémentaires, chemins réactionnels, états de transition, rôle des solvants et des interactions faibles, énantiosélectivité, 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.

En dépit des progrès indéniables des méthodes de modélisation, il est à noter que

les matériaux, nano-objets, catalyseurs, biomolécules etc. étudiés sont des systèmes idéalisés. La prise en compte des tailles réelles, défauts, conditions de solvation, température, pression etc. suppose une approche d'un nouveau type. De fait, des groupes de chercheurs ont déjà entrepris une démarche appelée multi-échelle, qui permet le traitement d'objets mésoscopiques et même au-delà, sur la base de connaissances acquises à l'échelle microscopique. Ces méthodes sont appliquées déjà au domaine des polymères, des biomolécules, de certains matériaux. Il est certain que cette méthodologie est très prometteuse, même si elle nécessite un gros travail de paramétrisation à chaque étape et, fort probablement de nouveaux développements d'outils méthodologiques. C'est un domaine neuf où la synergie des méthodes mathématiques, numériques et physiques est nécessaire, ainsi qu'un esprit certain d'innovation.

## Apport du rayonnement synchrotron

Le rayonnement synchrotron offre des outils d'analyse complémentaires des outils de laboratoire avec plusieurs techniques de caractérisation telles que la diffraction, la diffusion et l'absorption X, le dichroïsme magnétique, les spectroscopies dans les domaines UV, X mous, X durs, la spectroscopie et la microscopie infrarouge, les microscopies X. L'ensemble de ces techniques bénéficie des nouvelles possibilités fournies par les synchrotrons de 3<sup>e</sup> génération en termes de brillance, de stabilité, de résolution, etc.

Ainsi plusieurs lignes très importantes pour la communauté de la section 14 sont en cours de mise en place à SOLEIL, où les premiers photons commencent à être disponibles. Parmi celles qui seront ouvertes aux utilisateurs dès janvier 2007, outre la ligne DIFFABS (transfert de la ligne H10 du LURE) qui permettra des mesures couplées de diffraction et d'absorption dans des conditions physico-chimiques (température, pression, atmosphère réactive autour de l'échantillon) totalement identiques, il faut souligner la ligne SAMBA dédiée à la spectroscopie d'absorption X dont la conception et la

réalisation sont en partie confiées à des chimistes de la section. La spectroscopie d'absorption X est une des rares techniques qui fournisse à la fois des informations structurales sur l'ordre à courte distance (distances interatomiques, nombre de voisins) et des informations sur la structure électronique. Cette ligne permettra de sonder l'ordre local autour des éléments possédant un seuil d'absorption entre 4 et 40 keV (seuils K ou L des séries 3d, 4d, 4f, 5f). Des suivis de réactions à l'échelle de la milliseconde pourront être réalisés grâce à l'appareillage spécifique Quick-EXAFS. De plus des expériences couplées telles que la DSC ou la spectroscopie micro-Raman permettront d'obtenir des informations complémentaires à la spectroscopie d'absorption X. Enfin des expériences d'EXAFS de surface seront possibles sur cette ligne : c'est un outil précieux pour la caractérisation de la

structure de films minces ou de nanostructures même aux tous premiers instants de la croissance.

D'autres lignes qui seront opérationnelles au second semestre 2007 intéresseront des chercheurs de la section 14 telles que SWING (diffusion de rayons X aux petits angles, grands angles et en incidence rasante), SMIS et AILES (microscopie et spectroscopie IR), etc.

Il faut noter que l'apport du synchrotron SOLEIL aux thématiques de recherche de la section 14 devrait être très important ; la communauté de ses chercheurs se doit donc d'être présente dans ces phases de mise en route et de développement d'expériences spécifiques, en particulier d'appareillages permettant des études *in situ*.