

CHIMIE DE COORDINATION, INTERFACES ET PROCÉDES

Président

Lahcène Ouahab

Membres de la section

Dorothee Berthomieu

Sylvie Bourgeois

Jean-François Carpentier

Jean-Pierre Couvercelle

Marco Daturi

Elisabeth Djurado

Anne Dolbecq Bastin

Gilles Favier

Anouk Galtayries

Yannick Guari

Virginie Harlé

Myrtil Kahn

Boris Lakard

Franck Le Bideau

Yanling Li

Claude Mirodatos

Jean-Marc Planeix

Rinaldo Poli

David Sémeril

Jacky Vigneron

La section 14 compte 348 chercheurs rattachés à des unités qui relèvent principalement de l'institut de chimie, 11 chercheurs dépendant d'autres organismes de recherche et 426 enseignants chercheurs. Elle se structure en trois pôles principaux qui sont la chimie moléculaire (44%), la catalyse hétérogène (27%) et la science des surfaces et interfaces (29%). Notons que les pourcentages assignés ne reflètent que des tendances, du fait de l'évidente difficulté à classer de nombreux chercheurs relevant de deux voire trois de ces disciplines. Par ailleurs, les évolutions récentes de ces disciplines tendent à les rapprocher sur de nombreux sujets et approches, ce qui rend ce découpage en trois parties parfois arbitraire et générateur de certaines redondances.

La chimie moléculaire recouvre :

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

- la synthèse de matériaux moléculaires à propriétés physiques contrôlées (magnétisme, conductivité, électroluminescence, réponses optiques...);

- la polymérisation des monomères issus de la pétrochimie ou de la biomasse ;

- la chimie bioinorganique.

Les principaux domaines d'application et défis de la catalyse hétérogène sont à ce jour:

- la conversion des ressources fossiles lourdes pour les carburants et l'énergie,

- la conversion de ressources renouvelables dérivées de la biomasse

- la conversion du dioxyde de carbone et de l'eau par photo et électrocatalyse.

- Les principaux domaines transverses sont i) 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, ii) la catalyse pour l'environnement (deNOx, deSuies et synthèse de carburants propres et renouvelables, iii) de nouveaux procédés pour la formulation et la mise en forme des catalyseurs, iv) l'étude des mécanismes et cinétiques des réactions catalytiques par leur modélisation théorique et la mise en œuvre de techniques de caractérisation résolues dans le temps et l'espace (réacteur TAP, spectroscopie operando), v) le génie catalytique pour la mise au point de nouveaux réacteurs comme les micro (nano) réacteurs structurés.

La science des surfaces et interfaces concerne enfin :

- l'électrochimie moléculaire, l'électro-chimie 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 forme des sites à des facteurs d'échelle allant du nano au macro objet.

1. CONJONCTURE ET PROSPECTIVE EN CHIMIE MOLECULAIRE

1.1 CATALYSE HOMOGENE

Introduction

L'importance de la catalyse homogène n'est plus à démontrer tant au niveau académique qu'industriel. Dans le développement d'une chimie toujours plus performante et durable, 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 aussi moins polluant.

Contrôle des interactions fortes et faibles autour du cycle 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 aussi 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 deux atomes autre que l'hydrogène) 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 des 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 en un seul pot, tandem ou en 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 d'origine naturelle (H₂, CO₂, N₂) ou de molécules issues des procédés de cracking (petits alcènes, alcanes) est importante d'un point de vue économique et environnemental. Des progrès ont été accomplis ces dernières années et l'on en sait un peu plus concernant les processus d'activation de ces molécules mais la situation n'est pas encore satisfaisante. L'exemple le plus frappant est celui fourni par le diazote qui est une ressource naturelle très abondante. On sait le convertir en ammoniac par une voie hétérogène (procédé Haber Bosch) mais il est encore inconcevable, vu l'état des connaissances actuelles, de l'utiliser dans des transformations catalytiques pour préparer des dérivés d'usages courants (amines, amides, hydrazines, hétérocycles...). Il en est de même pour d'autres molécules comme le méthane et les petits alcanes bien que des progrès récents très significatifs aient été récemment effectués dans l'étude des réactions de métathèse. 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 que l'on ne sait pas encore fonctionnaliser à volonté. Leur transformation en oléfines plus lourdes par des réactions d'oligomérisations contrôlées reste un défi important pour la préparation de synthons de base pour la chimie fine. Bien que des progrès significatifs aient été effectués ces dernières années sur les processus de polymérisation, la maîtrise des procédés de co-polymérisation n'est pas encore acquise.

Polymères biosourcés et/ou (bio)dégradables

Le développement sans précédent des matières plastiques qui ont investies notre vie quotidienne dans des domaines divers (emballage, bâtiment, transports, loisirs...) peut s'expliquer par les qualités multiples de ces matériaux (hydrophobicité, inertie biologique, faible densité, forte résistance mécanique...) et leurs faibles coûts de fabrication. Leur exploitation intensive pour des usages courants a cependant conduit à des problèmes de pollution importants compte tenu de leurs durées de vie élevées et des difficultés posées par leur recyclage : leur combustion pour produire de l'énergie nécessite de retraiter les fumées résultantes tandis que leur réutilisation entraîne des efforts de tri et de nettoyage.

Dans ce contexte, la synthèse de polymères (bio) dégradables issus de la biomasse (non alimentaire

comme le bois et les résidus forestiers ou alimentaire (comme le maïs ou le blé) apparaît comme une alternative intéressante pour minimiser les quantités de matières plastiques issues de la pétrochimie. Ceux-ci font en effet partie du cycle naturel du carbone et sont recyclables par compostage ou combustion.

Les chercheurs de la section 14 dans ce domaine interviennent au niveau de la conception, de la synthèse d'initiateurs organométalliques ou inorganiques et de leur application dans l'obtention de polymères biodégradables comme par exemple les acides poly-lactiques ou glycoliques. Les modifications de ces complexes sont faites en fonction des propriétés souhaitées (tacticité, polydispersité, masses moléculaires...) et en interaction avec les chercheurs de la section 11.

1.2 METAUX EN BIOLOGIE OU CHIMIE BIOINORGANIQUE

Introduction

Les ions métalliques, bien que peu abondants dans les systèmes biologiques, sont essentiels pour le développement de la vie animale ou végétale. Un tiers des protéines sont des métallo-protéines et de nombreuses réactions cruciales pour la vie sont catalysées par des métallo-enzymes. Par exemple, les sites actifs métalliques catalysent des réactions aussi fondamentales que la conversion du dioxygène en eau ou l'inverse, du diazote en ammoniac ou encore 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 tout en étant très toxiques à certaines concentrations. La nature résout ce paradoxe en faisant appel à d'autres métallo-protéines chargées de transporter, réguler et stocker ces ions métalliques afin de maintenir une concentration intracellulaire appropriée. Les métallo-enzymes, la conception de systèmes biomimétiques, la métallo-régulation et les relations entre métallo-protéines et maladies sont des domaines clés de la chimie bioinorganique. Celle-ci s'est développée de façon spectaculaire ces vingt dernières années notamment grâce au développement de méthodes spectroscopiques sophistiquées telles que le Mössbauer, la RPE, la RMN, la Raman, l'IR, la spectrométrie de masse mais aussi l'électrochimie et les calculs théoriques. Ainsi la compréhension des mécanismes réactionnels progresse grâce aux études structurales, spectroscopiques et cinétiques des enzymes et à l'élaboration, la caractérisation et l'étude de la réactivité de complexes modèles dans un environnement pluridisciplinaire.

Photosynthèse

L'énergie lumineuse est convertie en énergie chimique grâce à deux photosystèmes (photosystème II et photosystème I). L'oxydation de l'eau en dioxygène par le photosystème II se produit au niveau d'un complexe de quatre Mn et d'un calcium. Cette réaction est une source d'électrons pour la réduction d'un pool de quinones réoxydées par le cytochrome b6f permettant la formation d'un gradient de protons transmembranaires et la réduction d'une

protéine à cuivre, la plastocyanine, donneur d'électron du photosystème I. Les photo-systèmes II, I et le cytochrome b6f sont tous de gigantesques complexes protéiques membranaires où se produisent des réactions de transfert d'électrons et de protons. Leurs structures cristallines sont connues depuis peu. Elles ont, en particulier, dévoilé un arrangement sans précédent du complexe Mn4-Ca. Les études sur les relations structure-activité de ce centre représentent un enjeu important.

La chaîne respiratoire mitochondriale implique elle aussi un ensemble de complexes protéiques permettant le transfert des électrons provenant d'équivalents réducteurs NADH ou FADH2 jusqu'au site de réduction de O2. Une première structure cristallographique de la cytochrome c-oxydase a révélé, au site actif, un système bimétallique hème/cuivre, mais ce n'est que récemment qu'il a été montré qu'un radical tyrosinyl voisin du site à cuivre participait à la réduction à quatre électrons de l'oxygène. 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 du dioxygène tels que O2.-. Réduire par voie catalytique chimique le dioxygène à quatre électrons et non en eau oxygénée 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 et l'ensemble de ces découvertes a mis en évidence des clusters fer/soufre ou fer/nickel 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 ont permis de caractériser des intermédiaires réactifs proposés par les chimistes des années auparavant. Les retombées concernent tant la santé (compréhension des accidents médicamenteux) que la catalyse d'oxydation avec l'élaboration de systèmes bio-inspirés.

Pour des raisons économiques évidentes, les méthanes mono-oxygénases (mmo) sont des systèmes importants. Si beaucoup de choses sont connues pour la mmo à fer, ce n'est que très récemment 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 β -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 associés 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-hémiques constitue un défi majeur pour :

- comprendre les mécanismes réactionnels aujourd'hui inconnus;
- élaborer des catalyseurs biomimétiques performants.

Les enzymes de protection cellulaire

Le dérèglement fonctionnel d'enzymes SOD est à l'origine de maladies rare graves telle que la maladie de Lou Gehrig. Ces enzymes, catalysant la dismutation de l'anion superoxyde (par exemple 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 médicaments contre le vieillissement cellulaire.

Les enzymes hydrolytiques

Elles interviennent à tous les niveaux de fonctionnement des systèmes biologiques que ce soit pour l'hydrolyse d'une liaison peptidique ou l'hydrolyse d'un pont phosphodiester. Dans les deux cas, le défi chimique est important. Développer un système chimique efficace pour hydrolyser dans des conditions douces et contrôlées une fonction amide ou phosphodiester aurait des applications considérables. Enfin, les problèmes liés à l'homéostasie, au stockage et à l'interaction avec des protéines sont des points majeurs. A titre d'exemple, la maladie d'Alzheimer et celle du prion, sont toutes deux liées à l'interaction entre protéines et ions Cu et/ou Zn. Dans 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...) appliquées aux protéines elles-mêmes ou aux systèmes modèles et la synthèse et l'étude de petits composés modèles pour :

- caractériser des espèces réactives;
- en déterminer les propriétés en terme de réactivité ;
- évaluer les effets de confinement au site actif et les effets de seconde sphère de coordination qui semblent jouer un rôle clé.

Les CORM

Au début des années 2000, un nouveau champ d'application médicale (CORM pour CO releasing molecules) est apparu. Il a pour ambition de concevoir des molécules susceptibles de délivrer du monoxyde de carbone en très faibles quantités et de façon spécifique dans l'organisme. En effet, en dépit de son caractère hautement toxique bien connu, le monoxyde de carbone s'est révélé être le produit de la dégradation de l'hème, en quantités infinitésimales (1-6 mmol kg⁻¹ jour⁻¹) chez les mammifères. Suite à cette découverte il y a une cinquantaine d'années, il a

été montré plus récemment qu'il pouvait, en plus d'être un puissant vasodilatateur, avoir entre autre des effets anti-inflammatoires, anti-apoptotiques et anti-prolifératifs. La recherche de complexes carbonyles susceptibles de relarguer du monoxyde de carbone de façon contrôlée devient donc un défi pour les années à venir.

Les sondes multimodales

L'association d'un marqueur émetteur d'un signal et d'un bioligand peut conduire à une espèce susceptible de se lier de façon spécifique à une cible d'intérêt biologique. Si c'est le cas, la molécule ainsi engendrée pourra être utilisée dans le domaine de l'imagerie médicale. Plusieurs techniques non invasives sont ainsi apparues comme la tomographie (scanner), l'imagerie par résonance magnétique (IRM), la scintigraphie monophotonique (SPETC), la tomographie par émission de positons ou encore l'imagerie par fluorescence. Cependant, aucune de ces techniques n'est parfaite et ne peut conduire à un diagnostic complet. Par exemple, l'IRM et la tomographie produisent des images à résolution spatiale élevées mais sont limitées par leur faible sensibilité tandis que les techniques d'imagerie nucléaire (TEP/SPECT) sont très sensibles mais conduisent à une faible résolution spatiale. Une approche multimodale, correspondant au co-enregistrement par plusieurs types d'imageries complémentaires a donc été mise au point pour combiner les avantages de chaque technique.

L'utilisation simultanée de deux agents de contraste complémentaires peut être une première solution. Elle est cependant limitée par l'effet additif des toxicités des deux espèces utilisées ainsi que par leurs différences pharmacocinétiques.

La seconde solution, plus ambitieuse, consiste à associer plusieurs marqueurs correspondants à des techniques différentes sur un même vecteur.

Cette thématique concerne plus particulièrement les chercheurs de la section 14 spécialistes de la chimie de coordination du Gd(III) (IRM), du ⁶⁴Cu ou du ⁶⁸Ga (TEP), du ^{99m}Tc ou du ¹¹¹In (SPECT) ou encore de la chimie des lanthanides (III) (imagerie optique par fluorescence).

1.3 MATERIAUX MOLECULAIRES

Introduction

Les matériaux moléculaires sont obtenus à partir de molécules (complexes de coordinations, clusters polymétalliques, ligands électroactifs, 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.

Matériaux (multi)fonctionnels : Magnétisme, conductivité, bistabilité

La compétence principale de la section 14 dans ce domaine se situe indéniablement en synthèse des briques initiales permettant l'élaboration de systèmes (multi)fonctionnels

plus complexes. Dans ce contexte, le savoir-faire en synthèse en France a permis de posséder une importante base de données dans laquelle il est maintenant possible de puiser des molécules aux propriétés intéressantes allant des composés hybrides possédant des propriétés chromogènes (photo- ou électrochrome) aux molécules aimants. Les études fondamentales lient synthèse, caractérisation par des grands instruments (synchrotron), étude des topologies des surfaces de films obtenus par des microscopes à champs proches (AFM, STM) et compréhension des paramètres de commutation ou de coopérativité entre molécules (magnétisme, conduction) par l'utilisation du calcul et de la modélisation (DFT). Ces nombreuses recherches fondamentales assurent à la France une très bonne position au niveau européen.

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.

Par exemple, 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.

D'autres 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 grâce à des collaborations entre chimistes et physiciens.

les interactions fortes avec les autres sections du comité national (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.

Matériaux moléculaires pour l'optique

La photonique moléculaire, qui a pour objet la conception et l'élaboration de molécules et matériaux à finalités optiques, connaît actuellement un grand essor. Les développements dans ce domaine passent par une recherche en amont qui impliquent à la fois des chimistes et des physiciens. Les propriétés visées recouvrent une classe très large de phénomènes optiques ou optoélectroniques tels que les effets non linéaires pour des applications dans les télécommunications, et la luminescence à un ou deux photons pour les diodes électroluminescentes ou

l'imagerie. Dans ce contexte, la chimie de coordination et la chimie organométallique jouent un rôle de plus en plus important, et l'utilisation de complexes de métaux comme précurseurs de matériaux moléculaires pour l'optique s'est accrue considérablement ces dernières années. On peut citer par exemple :

- le développement de nouveaux chromophores phosphorescents à base de complexes de métaux de la troisième ligne (Platine, Iridium...), et leurs utilisations soit comme dopants très efficaces dans des diodes électroluminescentes (OLED), soit comme sondes moléculaires luminescentes pour la détection d'ions (cations, anions), de molécules organiques ou de biomolécules.

- l'élaboration de nouvelles classes d'objets moléculaires et supramoléculaires à base de métaux de transition et de lanthanides comme chromophores pour l'optique non linéaire (quadratique ou cubique) avec des applications potentielles dans la limitation optique et l'imagerie multiphotonique.

- l'utilisation de complexes de coordination comme photosensibilisateurs dans des cellules photovoltaïques à colorant, et la conception d'architectures supramoléculaires pour le transfert d'électron et d'énergie photo-induits en vue de la photosynthèse artificielle,

- le développement de systèmes multifonctionnels, c'est-à-dire la mise en œuvre sur le même substrat moléculaire ou supramoléculaire d'au moins deux propriétés physiques (optique, magnétique...). Ce domaine est en plein essor actuellement, et la chimie de coordination est appelée à jouer un rôle prépondérant en raison de la richesse de propriétés redox, optiques et magnétiques des complexes de métaux.

Electronique moléculaire et systèmes multifonctionnels

La miniaturisation continue des composants électroniques conduira inéluctablement à des composants à l'échelle moléculaire (loi de Moore). En plus de cet avantage, les systèmes moléculaires grâce à leur flexibilité de synthèse peuvent présenter deux voire plusieurs fonctionnalités (multifonctionnels) pouvant permettre ainsi de réaliser des systèmes hautement condensés dans des espaces très petits. L'électronique moléculaire jouera donc très probablement un rôle clé dans l'avenir. Dès à présent, son apparition comme un domaine scientifique nouveau, constitue un fait majeur des dernières années. Les premières retombées sociétales sont mêmes déjà perceptibles. Ainsi, par exemple, l'électroluminescence organique débouche sur les premiers afficheurs mono, bi-chromes, voire polychromes.

L'électronique moléculaire qui est encore dans son enfance, se développe rapidement à l'interface de la physique, de la chimie et des sciences des matériaux. En chimie, les recherches se sont principalement orientées selon deux axes indépendants :

- à partir de molécules organiques hautement conjuguées pour obtenir des conductivités élevées. Les chaînes alcanes sont importantes pour la compréhension des

transports de charge et effet tunnel. En outre, l'ADN vu comme un fil moléculaire naturel suscite un grand nombre d'études.

- parallèlement, des matériaux polymères inorganiques à base de $\text{Li}_2\text{Mo}_6\text{Se}_6$ ou de Mo_6S_9 -xix, par exemple, ont suscité un intérêt important. En outre, des matériaux à base de graphite et de nanotube de carbone sont également l'objet de travaux nombreux.

La chimie de coordination et la chimie organométallique constituent des outils puissants pour la construction de circuits moléculaires qui requièrent l'assemblage de multiples composants moléculaires fonctionnels dont certains doivent être paramagnétiques pour permettre la conduction électronique par effet Kondo. En effet, les clusters polycarbonés associés à des fragments métalliques constituent des objets moléculaires aux propriétés originales et prometteuses qui résultent des interactions entre les orbitales d des fragments métalliques transmises à travers des systèmes carbonés π -insaturés. Des méthodes de synthèse par auto-assemblage sont en cours de développement pour simplifier la préparation de ces molécules complexes.

Parallèlement aux efforts de synthèse et d'analyse des propriétés physico-chimiques, des efforts importants sont orientés vers l'étude des interactions molécules-surface et molécule-molécule sur une surface conductrice ou isolante. Ces recherches se situent à l'interface des domaines de compétences de nombreuses unités de la section 14 et sont l'objet de collaborations internationales.

Au delà de l'électronique moléculaire, l'aspect fonctionnel à l'origine de l'intérêt pour ces nouveaux composés, concerne des domaines d'application de plus en plus variés comme l'optique non linéaire, la détection et le stockage de gaz, les composites conducteurs, etc...

Matériaux poreux

Lorsque les briques sont liées entre elles par l'intermédiaire de ligands pontants ou de liaisons hydrogènes, les assemblages en trois dimensions 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 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 de l'hydrogène), à des microréacteurs chimiques.

2. CONJONCTURE ET PROSPECTIVE EN CATALYSE ET PROCÉDES CATALYTIQUES

2.1 LA CATALYSE DANS LA SOCIÉTÉ

L'impact économique de la catalyse peut s'évaluer directement en termes quantitatifs et de marché. Différents rapports commerciaux actuels évaluent le marché mondial des catalyseurs à 9.1 milliard d'€ en 2007 pour tendre vers une demande de 12.2 milliard d'€ en 2012, avec une croissance annuelle de 6.0%, la part européenne étant d'environ 23% (soit 2.8 milliard d'€). Or, l'impact de la catalyse sur l'activité économique de l'EU est évalué à plus de 100 milliard d'€, ce qui montre que la valeur générée par les utilisateurs de catalyseurs est très largement supérieure à celle créée par les fabricants de catalyseurs (rapport de 30).

Bien que la chimie européenne soit en constante décroissance depuis plusieurs décennies, la catalyse contribue à maintenir son leadership mondial, 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 de spécialité, les procédés et technologies catalytiques sont impliqués dans la quasi totalité des secteurs industriels: énergie, dépollution, 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 pour la mise en œuvre de procédés chimiques à faible impact sur l'environnement (procédés hautement sélectifs, économie d'atomes et d'énergie, chimie verte, utilisation de matières premières renouvelables, etc.). Citons à titre d'exemple la catalyse de dépollution (gaz d'échappements automobiles, effluents gazeux et liquides d'usines, pluies acides, brouillards photochimiques, gaz à effet de serre, destruction de la couche d'ozone, qualité de l'air en milieu confiné, etc.) et la catalyse pour l'énergie (essences reformulées, biocarburants de nouvelle génération, production d'hydrogène pour piles à combustible, systèmes photocatalytiques). Enfin, la catalyse, fortement concernée par l'intensification des procédés ambitieux également de rendre les grands procédés de la chimie contemporaine moins toxiques (nouvelles voies de synthèse), plus compacts et plus surs.

2.2. LA CATALYSE EN FRANCE. FORCES, FAIBLESSES ET ÉVOLUTIONS

La catalyse, en tant que discipline scientifique, se trouve dans la situation paradoxale d'induire un extraordinaire impact au plan économique et environnemental dans les nombreux domaines évoqués tout en subissant une forte dispersion de ses forces dans plusieurs champs thématiques. Il en découle nécessairement une visibilité perfectible. Cette analyse n'est pas propre à la France,

mais est partagée par l'ensemble des sociétés de catalyse mondiales.

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. La Division Catalyse de la Société Chimique de France (SCF, <http://www.societechimiquedefrance.fr/fr/catalyse.html>) 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 4/5e rang mondial, après les USA, la Chine et le Japon et à un niveau voisin de celui de l'Allemagne. D'autres indicateurs favorables sont la participation de représentants français à la plupart des instances internationales, souvent créés à leur initiative (EFCATS, EUROPACAT), et à l'origine de larges programmes intégrés et réseaux d'excellence européens dans le cadre des 6e et 7e PCRD (par exemple ACENET, IDECAT, COMBICAT, TOPCOMBI, BIOCOUP, EUROBIOREF, etc.).

Il s'agit donc d'une discipline forte, multidisciplinaire et dynamique, interagissant fortement avec le milieu socio-économique. Cette position favorable a longtemps été, et demeure encore dans certains secteurs, estompée par un découpage historique en catalyse hétérogène, homogène, enzymatique et génie catalytique, peu favorable à la présentation d'un bilan visible et, surtout, peu représentative d'une évolution rapide et souvent fusionnelle des domaines d'intervention. Ainsi les laboratoires et équipes de catalyse français couvrent des champs disciplinaires très divers incluant, par exemple, la modélisation et le calcul ab initio, les études de génie des réacteurs, la chimie moléculaire, les études de surface, la synthèse des matériaux, le développement des spectroscopies operando, les études combinatoires, etc. Par ailleurs, l'émergence d'approches interdisciplinaires comme la synthèse de nouveaux matériaux multifonctionnels de type hybrides structurés, micro-mésoporeux, conçus pour l'intégration de plusieurs fonctions catalytiques et séparatives tend à rendre obsolètes les frontières rigides des anciennes disciplines de la «catalyse».

Cette dispersion des compétences a affecté pendant longtemps la visibilité des enseignements de catalyse. Aujourd'hui, généralement enseignée au niveau LMD (à Lyon, Rennes, Poitiers, Lille, Paris, Montpellier, Toulouse, Strasbourg, Caen), dans les mastères 1 & 2 des écoles doctorales et dans les Écoles d'Ingénieurs, la catalyse apparaît plus clairement comme discipline à part entière.

Outre les enseignements nationaux en catalyse et procédés catalytiques, des programmes européens de formation et d'éducation en catalyse au niveau D ont aussi été mis en place dans le cadre de réseaux européens comme ACENET.

Les actions d'intégration entreprises au cours des dernières

années à de nombreux niveaux (sociétés savantes, instances, réseaux, programmes, initiatives individuelles, vulgarisation adaptée comme réalisée par la SCF-Division Catalyse) renforcées par l'émergence de disciplines fusionnelles, ont permis une évolution sensible du paysage de la catalyse française, qui désormais présente une image plus globale de sa discipline. La tenue régulière de larges congrès internationaux en France comme le 13e Congrès International de Catalyse à Paris en juillet 2004, puis plus récemment les Congrès internationaux sur la catalyse d'oxydation à Lille en 2009 (WCOO) ou sur la valorisation du gaz naturel à Lyon en 2010 (NGCS9) mobilisent une très large part de la catalyse française. Pluridisciplinaires, ces congrès donnent une image forte de la communauté et contribuent à cimenter sa cohésion.

Dans ce rapport, qui reprend la structure du précédent rapport de conjoncture de la section 14, 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 plusieurs axes récurrents seront identifiés : énergie, gestion des ressources (économie, ressources alternatives et renouvelables, nouveaux vecteurs et intensification des procédés) et éco-conception de nouveaux procédés (économie d'atome, sélectivité, dépollution, traitement des effluents, sécurité, toxicité, analyse des cycle de vie, etc). Le développement rapide des nanosciences, l'approche multifonctionnelle avec l'intégration des procédés (de type «one pot») et les ouvertures vers un catalyse «douce» bioinspirée, ainsi que les urgences liées à la diminution des ressources pétrolières, contribuent fortement à ouvrir de nouveaux champs d'intervention à ce jour et pour les prochaines décennies.

2.3 PERSPECTIVES THEMATIQUES ENVISAGEABLES POUR LA DECENNIE A VENIR

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 fossiles existantes, de préparer l'avènement de nouvelles ressources renouvelables et de diminuer les rejets, en particulier les émissions des gaz à effets de serre (dioxyde de carbone, méthane, protoxyde d'azote, chlorofluorocarbures etc).

Des ressources fossiles aux agro-ressources: de nouveaux défis pour les vieilles chimies de synthèse

Le défi énergétique et environnemental impose de mettre en oeuvre de nouvelles stratégies, basées sur l'utilisation optimale des ressources traditionnelles et l'introduction de nouvelles ressources abondantes et renouvelables:

- La conversion des fractions lourdes du pétrole et des schistes bitumineux, les hydrotraitements profonds économes en hydrogène sont à poursuivre avec la contrainte permanente et évolutive des régulations sur les

traces de polluants (résidus soufrés, nitrés, aromatiques, suies en quantité et en taille);

- La valorisation du gaz naturel, en particulier du gaz de champ, doit s'orienter vers le développement de procédés de conversion sur site isolé ou off-shore, qui implique la miniaturisation des unités de reformage (voir intensification et miniaturisation des procédés). A la valorisation du gaz naturel, il est à prévoir l'exploitation de nouvelles ressources gazières comme le bio-gaz de fermentation, déjà testée au niveau de nombreux pilotes en France et en Europe (appels ANR spécifiques en cours). En réaction inverse, la méthanation de résidus de gaz de synthèse (CO-H₂) en vue d'une réutilisation comme combustible domestique remet au goût du jour cette vieille chimie mais avec des impératifs nouveaux comme la gestion des impuretés (soufrées, organiques et inorganiques) et la variabilité des compositions. La voie principale de valorisation du gaz naturel ou de fermentation reste la fabrication de **carburants de synthèse** exempts de soufre et d'aromatiques via le méthanol, les oléfines et leur oligomérisation, ou via le procédé Fischer-Tropsch combiné au reformage des cires en coupes naphtha ou diesel. A nouveau, les spécificités des nouvelles ressources de gaz de synthèse à traiter renouvellent l'intérêt et les défis scientifiques pour cette chimie de synthèse. De plus, l'intégration et la compaction des procédés imposent la découverte de catalyseurs multifonctionnels adaptés à la sévérité du cahier des charges pour l'ingénierie des réacteurs.

- Le développement des **agro-carburants et biocombustibles** à partir de la biomasse devient un enjeu sociétal et médiatique de première importance. Les développements rapides liés aux carburants dits de première génération (éthanol, bio-diesel ou FAME) ont ouvert de larges débats contradictoires sur les risques d'utiliser la biomasse dite alimentaire à des fins de carburants. D'où l'engouement pour la recherche de combustibles dits de deuxième ou nième génération, issus de la bio-masse non alimentaire, comme le bois, les résidus forestiers ou les algues, voire des microorganismes spécifiquement sélectionnés. Les voies majeures comme la gazéification thermo-catalytique (en gaz de synthèse ou méthane de synthèse) et la pyrolyse en bio-huiles traitables comme des distillats du pétrole (par hydrotraitement HDT, hydrodeoxygénation HDO, craquage catalytique FCC etc.) ouvrent aussi de nouvelles perspectives. Il s'agit de mettre au point des catalyseurs capables de supporter les conditions très sévères de ces procédés avec des mélanges de compositions très variables et souvent fortement toxiques pour les phases actives des catalyseurs métalliques ou acido-basiques conventionnels tels que les zéolithes.

Il est aussi à souligner que les carburants issus de ces ressources (très riches en composés oxygénés) vont engendrer de nouveaux défis pour la catalyse de post-traitement, avec la nécessité d'éliminer des fortes concentrations d'aldéhydes, cétones, alcools, ... nuisibles pour la santé, sans engendrer de surconsommation d'énergie ou d'émission de produits toxiques.

L'hydrogène comme vecteur d'énergie : quel rôle de la catalyse?

La catalyse se trouve directement impliquée dans la perspective de l'hydrogène comme vecteur d'énergie pour sa production, sa purification et sa conversion électrochimique dans les piles à combustibles à conduction protonique (PEMFC).

L'hydrogène est produit principalement dans les grandes unités industrielles de **vaporeformage** de gaz naturel (85%) ou d'hydrocarbures plus lourds (15%). Comme évoqué précédemment, la recherche doit s'attacher à la transition vers des ressources renouvelables de type biomasse ligno-cellulosique. Par ailleurs, la production d'hydrogène à partir d'hydrocarbures déjà bien distribué (ex: diesel, kérosène) nécessite encore des progrès pour des catalyseurs de reformage peu coûteux, résistants aux poisons soufrés, aux dépôts de coke et compatibles avec des réacteurs structurés, miniaturisés et sûrs.

En ce qui concerne **les piles à combustible (PAC)**, les piles stationnaires, de puissance sont annoncées comme proches de la commercialisation depuis maintenant une bonne décennie. Par contre pour les applications embarquées (véhicules automobiles), le développement de piles miniaturisées se heurte à i) la stagnation des performances des empilements de la pile (les polymères des piles à basse température restent peu résistants aux cyclages et à la température) et ii) à la quantité prohibitive de métaux nobles requis pour les électrodes. Pour cette dernière, le développement de nouveaux catalyseurs de cathode et d'anode dans les PAC, exempt de métaux nobles, reste un vrai défi pour la décennie à venir. En ce qui concerne la purification de l'hydrogène en amont de la pile (élimination du CO, toxique pour les électrodes), peu de recherches restent requises, après la mise au point de catalyseurs très performants (par exemple à base d'or sur cérine dopée).

Le développement de bio-piles offrant des rendements électriques comparables à ceux des PEMFC, et celui de piles à oxydes mixtes stables fonctionnant à haute température (SOFC) restent des défis à résoudre sous l'angle de la catalyse et électro-catalyse pour la décennie à venir.

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 reste une voie prometteuse, mais les grands défis et les verrous technologiques déjà identifiés depuis plusieurs années restent d'actualité.

De la même manière, la dissociation de l'eau par photocatalyse en lumière visible pour la production d'hydrogène renouvelable reste un défi pour extrapoler la faisabilité déjà démontrée à l'échelle laboratoire (avec une cellule électrophotocatalytique avec une anode au TiO₂ et une cathode au Pt irradiée sous UV) vers une production industrielle sous lumière visible. Cet objectif implique la découverte de matériaux présentant des potentiels de bande adaptés à la décomposition de l'eau, une énergie de «band gap» inférieure à 3 eV et qui soient stables sous

conditions photocatalytiques.

D'autres réactions photocatalytiques, typiquement orientées vers la valorisation des agro-ressources et l'activation du gaz carbonique, présentent aussi un fort intérêt, mais leur développement à l'échelle industrielle est loin d'être acquis.

La production d'H₂ par dissociation d'eau sur des oxydes réductibles est une voie alternative intéressante, l'enjeu restant est de définir des matériaux capables de se réduire dans des conditions douces.

De même, d'autres formes d'activation non thermique des milieux réactionnels comme les plasmas froids ou l'assistance voltaïque ont été largement explorées mais devront évoluer vers des rendements compétitifs pour concurrencer les procédés plus conventionnels.

Dépollution automobile : la sévérité des normes comme moteur de la recherche

Même si de grands espoirs sont basés sur les véhicules électriques pour l'avenir, les moteurs thermiques resteront majoritaires pour la décennie à venir et dépolluer leurs lignes d'échappement reste un défi scientifique et technologique. La réponse aux normes Euro 6 (2014) et Euro 7 (2019), régulant les émissions de rejets, devra se faire de façon économe en carburant, en émission de CO₂ et en coût (teneur en métaux précieux limitée).

En ce qui concerne le moteur thermique, les préoccupations vont vers la recherche d'une combustion plus propre, une amélioration des rendements pour réduire la consommation de carburant. Des architectures moteur innovantes (type combustion homogène), sont prometteuses pour certains points de fonctionnement du moteur mais engendrent de nouveaux défis liés aux types et concentrations des rejets. Une optimisation de la combustion passe également 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 (ou de gaz de synthèse) favorisant l'auto-inflammation des hydrocarbures est également une stratégie actuellement examinée. Une boucle de recirculation des gaz d'échappement vers le moteur (EGR), qui reforme partiellement les hydrocarbures imbrûlés ou post-injectés, est en cours de développement industriel.

D'autres technologies telles que la combustion catalytique semblent mal adaptées à la traction automobile du fait de la faible durée de vie du catalyseur de la chambre de combustion.

En ce qui concerne le pot catalytique, les enjeux pour les moteurs essence résident essentiellement dans l'identification de formulations catalytiques plus actives permettant d'abaisser la température de conversion des polluants (light-off) et réduire la teneur en métaux précieux (et donc le coût du catalyseur). Les défis pour

les véhicules diesel sont plus ambitieux puisqu'aucune technologie efficace et robuste permettant de réduire les oxydes d'azotes n'a réellement fait ses preuves. Par ailleurs, l'intégration sur le véhicule des différentes fonctions catalytiques : catalyseur d'oxydation du CO et des hydrocarbures volatils, filtre à particules pour éliminer les suies et catalyseurs de NO_x, reste problématique en terme d'efficacité, de gestion de la thermique, de surconsommation carburant (et donc émission de CO₂) et de coût (teneur en métaux précieux notamment). La découverte de formulation catalytique plus efficace et plus économe en carburant reste à faire. Des attentes sont également exprimées vis-à-vis de matériaux multifonctionnels permettant de réduire le nombre de monolithes catalytiques sur la ligne d'échappement.

La complexité croissante de la chaîne de traction thermique et des systèmes de post-traitement, en particulier, offre des possibilités stimulantes aux réflexions autour de l'ingénierie des systèmes et du génie des procédés.

A terme des procédés économiques de recyclage des catalyseurs de dépollution automobile, riches en métaux précieux, devront être développés.

Diminution des rejets

A nouveau sous la pression des normes environnementales, de nombreux procédés catalytiques sont désormais employés pour le traitement et l'épuration d'effluents contaminés, gazeux et liquides, tant au niveau industriel que domestique. De plus, la forte médiatisation, fondée ou non, de l'impact du CO₂, un des plus abondants effluents à effet de serre, sur l'évolution climatique a fortement dynamisé la recherche en matière de dépollution, en associant étroitement la catalyse aux procédés plus physiques de séparation, séquestration et stockage. Ainsi de nombreux et nouveaux défis restent à relever pour les années à venir, autour du CO₂:

- développer une chimie basée sur la conversion-valorisation du CO₂ et intégrant les bilans énergétiques; CO₂ est en effet, potentiellement, une source remarquable de molécules en C1 (CO, méthanol) d'usage courant et permet l'homologation de substances organiques (conversions en acides, etc.); Toute la chimie de synthèse de carbonates (DMC, DEC, etc...) directe à partir du CO₂ reste à optimiser pour remplacer les procédés hautement toxiques actuels (utilisant le phosgène par exemple) ;

- en appui de cette nouvelle catalyse du CO₂, la recherche pour garantir des sources de CO₂ fiables et abondantes devient une priorité. A cette fin, le développement de nouveaux matériaux comme les zéolithes à très larges pores ou des hybrides micro-mésoporeux (type MOF) utilisables dans des procédés industriels de type pression swing adsorption (PSA) permettront de séparer efficacement le CO₂ du gaz naturel par exemple. De même, la capture du CO₂ à la source de production (réactions de combustion) est aujourd'hui un objectif fortement soutenu par la plupart des programmes incitatifs (FP7, ANR, ADEME, etc...) ;

- développer des procédés de combustion facilitant la récupération économique du CO₂ comme les procédés d'oxycombustion ou les procédés CLC (Chemical Looping

Combustion) fondés en partie sur la découverte de matériaux performants ;

Concernant le traitement des effluents gazeux ou liquides, d'autres défis persistent comme :

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

- recycler les catalyseurs usagés (objectif commun avec la chimie) ;

- augmenter les performances des catalyseurs existants pour diminuer les rejets gazeux : nouveaux catalyseurs de FCC ou d'HDT, traitement des fumées, abattement des COV, combustion à basse température (<200 °C en général ou < 250-300 °C pour le méthane), etc... ;

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

- améliorer la performance (cinétique et spectres d'action) des procédés de dépollution par photocatalyse

Chimie de base

En chimie de base, l'évolution technologique est souvent freinée par l'intégration dans les 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 directe des alcanes (C₂ à C₈), ressource bon marché, pour remplacer les procédés utilisant des oléfines. Malgré des recherches intenses, les défis restent posés et des sources alternatives d'oxydants sélectifs comme le N₂O, associées à des réacteurs innovants, comme les réacteurs à membranes denses conductrices d'anions O₂⁻ sont des orientations qui restent à approfondir.

L'amélioration de la sélectivité tant en oxydation qu'en hydrogénation/déshydrogénation (par exemple éthane → éthylène, benzène → cyclohexène ou acétylène → éthylène) reste d'actualité, malgré certains progrès récents. De même la chimie de l'azote reste à optimiser, depuis la consommation d'énergie induite par la synthèse de l'ammoniac jusqu'aux nombreuses et difficiles réactions d'insertion de l'atome d'azote.

L'intérêt d'utiliser la bio-masse en alternative aux coupes pétrolières devra également être approfondie au-delà des matières premières comme le bio éthanol.

Nouveaux synthons issus de la bio-masse

Le développement économique de filières basées sur l'exploitation en chimie de spécialité des ressources renouvelables est un champ nouveau et riche, et requiert une catalyse originale et innovante, liée aux techniques d'extraction et de séparation. Ainsi l'extraction de coupes phénoliques à partir d'huile de pyrolyse de la bio-masse pourrait se combiner à l'extraordinaire diversité des chimies liées à la valorisation de ressources abondantes comme la ligno-cellulose. De cette façon, la synthèse de

molécules bio-actives à partir de la catalyse du Pd avec des technologies innovantes de couplage croisé pourrait garantir des taux de pollution des produits finis conformes aux normes en vigueur. De nombreuses molécules aromatiques d'intérêt pourraient être accessibles par délignification contrôlée.

Dans le domaine connexe des **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 nouvelle d'oléfines.

Signalons enfin le développement de nouveaux matériaux hybrides pour les allègements de structure, à base de fibres végétales (lin, chanvre, ...), appliqués à l'industrie automobile ou aéronautique.

Chimie fine et pharmacie

Dans ce domaine, le constat dressé lors du précédent rapport de conjoncture reste d'actualité. 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. La valeur ajoutée de ce secteur et les retombées sociétales en font aussi un domaine très attractif pour les chercheurs. 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. Les procédés «one pot», qui intègrent plusieurs étapes à ce jour dissociées, apparaissent également comme des cibles importantes pour l'intensification des procédés.

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.

Un domaine apparenté est celui de l'encapsulation et de la diffusion contrôlée de médicaments, basé sur des

concepts analogues de la catalyse hétérogène (adsorption sur sites) et sur des matériaux poreux communs.

2.4 DEFIS TECHNOLOGIQUES ET METHODOLOGIQUES

Une série de défis technologiques et méthodologiques structurent également la prospective de recherche selon des axes transverses aux axes évoqués précédemment.

Catalyse prédictive ou la recherche de «relations quantitatives entre la structure et l'activité» (QSAR) robustes et vérifiées

Graal permanent de la recherche en catalyse, la perspective de pouvoir prédire les performances de catalyseurs ou de procédés catalytiques impose des démarches préalables comme i) la possibilité d'observer un catalyseur de façon aussi précise et documentée que possible; c'est *l'analyse operando* et ii) la possibilité de *modéliser une surface active* sans simplification excessive, comme le permet la *chimie théorique* avec des techniques avancées de DFT ou simulation MC. Cette double démarche, associée à des *corrélations statistiques issues de l'expérimentation à haut débit*, pourrait ouvrir la voie à des QSAR validés et réellement prédictifs.

Observation de la catalyse operando. Les principales techniques d'analyse spectroscopiques de surface ou de cœur comme l'IR (transmission ou réflexion diffuse), l'UV-visible, le Raman, la RPE, la DRX, les neutrons, l'EXAFS, les microscopies électroniques sont désormais couramment mises en œuvre dans des conditions de plus en plus réalistes (température, pression, présence des gaz de réaction qui tend à résorber «le fossé de la pression», etc.). Un tel développement méthodologique accroît fortement la connaissance des catalyseurs à l'échelle moléculaire, donc des mécanismes réactionnels, ce qui ouvre directement à la modélisation de ces processus. Les défis à venir sont d'augmenter *la sensibilité moléculaire et la résolution spatiale et temporelle*. Ainsi pourrait être obtenue une image dynamique d'un processus catalytique avec des informations à la fois inorganiques (état de la structure superficielle d'une surface en cours de fonctionnement) et organiques (état de la structure moléculaire des espèces en cours de réaction catalytique). Une résolution spatiale de l'ordre du nanomètre semble possible pour la décennie à venir. L'étape suivante serait de visualiser les changements électroniques au sein de ces systèmes organiques/inorganiques pour expliquer (donc prédire) l'orientation d'une réaction à partir des complexes activés. Des possibilités d'analyse rapide à la résolution de la nanoseconde ont été récemment démontrées, permettant ainsi la mise en évidence d'espèces intermédiaires. Une nouvelle orientation de l'observation operando vers la catalyse triphasique serait un progrès considérable en direction de la chimie fine. D'un point de vue méthodologique, l'association intelligente de plusieurs spectroscopies complémentaires semble incontournable, ce qui pourrait remettre au goût du jour la mutualisation et la concentration des moyens dans des unités spécialisées.

Modélisation des surfaces actives. Le développement des approches moléculaires de la catalyse évoquées précédemment trouve évidemment un relais idéal dans le calcul théorique, lui-même fondé sur des caractérisations physiques avancées. L'accélération des calculs de type ab initio et DFT, et l'intégration d'approches complémentaires comme les méthodes moléculaires quantiques et chimiques, les simulations de l'état solide et les méthodes de dynamiques moléculaires doivent permettre de poursuivre cette transition de systèmes modèles sur-simplifiés (ex: adsorption d'un atome d'hydrogène sur un cluster de quelques atomes métalliques) vers des systèmes plus réalistes (diversification des structures et des atomes, simulation des défauts, nano domaines, relaxations de surface sur plusieurs couches, etc.), représentatifs d'une catalyse réelle. Ainsi, cette modélisation précise des surfaces actives permettrait de prédire la sensibilité ou l'insensibilité d'une réaction donnée à la structure du catalyseur, ainsi que les phénomènes de désactivation. A noter qu'un effort considérable doit être entrepris pour rendre les échelles de temps et d'espace de la modélisation théorique (de l'ordre de la picoseconde et de l'Å) compatibles avec celles d'un événement catalytique moyen (milli seconde et échelle nanométrique, voir micrométrique). La combinaison de diverses méthodes pourrait répondre à ce défi.

Expérimentation à haut débit et analyses statistiques.

L'efficacité de l'expérimentation à haut débit est désormais prouvée mais l'exploitation des données reste un défi. En développant de nouvelles méthodologies pour décrire un système catalytique complexe grâce aux plans d'expérience, la caractérisation accélérée combinée au calcul a priori de données texturales et structurales, l'approche haut débit crée de nouveaux champs de «descripteurs» soit spécifiques des matériaux, soit liés aux étapes clé de la cinétique de la réaction. Ces champs de descripteurs peuvent ensuite faire l'objet d'analyses statistiques (analyse des composants principaux, arbres de corrélations, algorithmes génétiques, etc.) en vue de les relier mathématiquement aux performances catalytiques (par exemple par le biais de réseaux artificiels de neurones). Ces démarches de type QSAR sont directement complémentaires des approches operando et théoriques évoquées précédemment.

La synthèse réussie de ces différentes approches de la catalyse prédictive pourrait résoudre nombre des défis scientifiques identifiés dans cette analyse de prospective.

Génie du catalyseur et du procédé catalytique

Le couplage entre la catalyse et le génie des procédés reste une voie majeure de progrès en terme de performances et de crédibilité de la recherche en catalyse. En effet, la conception d'un système catalytique pour une application donnée qui intègre un concept de réacteur adapté permet, après validation des performances et comparaison avec des réacteurs conventionnels, d'engager une étude de dimensionnement et d'extrapolation à l'échelle pilote. A la clé, une perspective crédible de commercialisation.

Une démarche connexe à ce couplage concerne la **structuration des catalyseurs**, c'est-à-dire leur

préparation dans une forme adaptée au type de réacteur envisagé. Pour des réactions rapides, une faible perte de charge (résistance au débit gazeux) sera privilégiée par une mise en forme sur réacteur monolithe de type nid d'abeille. Si une gestion stricte de la chaleur de réaction est requise pour éviter par exemple les échauffements locaux susceptibles de dégrader le catalyseur, des supports conducteurs de chaleur comme des mousses métalliques ou de SiC seront utilisées, combinés à un contrôle strict de la morphologie des grains (phase active plus support) de catalyseurs. Le développement rapide de nouveaux matériaux issus, par exemple, de la recherche en métallurgie ou supports pour l'électronique facilite la créativité dans ce domaine de la structuration des catalyseurs. Deux exemples de réacteurs structurés illustrent cette ouverture:

- **Les réacteurs à 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 membrane/catalyse est de nature, si l'extrapolation industrielle est maîtrisée, à permettre des avancées spectaculaires. Les verrous sont justement centrés sur ce dimensionnement, donc relèvent à ce jour essentiellement du génie des matériaux (par exemple, passage d'une membrane plane à un système multitubulaire dont la surface s'approche d'un réacteur multitubulaire à lit fixe industriel).

- **Les microréacteurs ou réacteurs micro-structurés** ont fait l'objet ces dernières années de développements académiques intenses, mais à nouveau le blocage réside dans le dimensionnement (et aussi en France dans la quasi absence d'une industrie PME susceptible de développer cette technologie). Ces réacteurs à temps court et à micro-fluidique contrôlée ouvrent de nombreuses perspectives dans le domaine d'une gestion plus rationnelle de l'énergie, par exemple en permettant le couplage de réactions exo et endo thermiques. Leur temps court de réponse et faible inertie massique et thermique facilitent également la mise en oeuvre de procédés non stationnaires avec des gains de sélectivité et de rendement importants. Ainsi, le développement de micro-réacteurs à fonctionnement alterné ou de réacteurs à lit circulant reste d'actualité pour des productions délocalisées, un meilleur contrôle du volume d'intermédiaires toxiques, des réactions isothermes et non adiabatiques. Eléments incontournables de l'intensification des procédés, l'assemblage de ces réacteurs micro-structurés pourrait préfigurer les usines du futur.

Le dépôt des catalyseurs dans ces espaces confinés mérite également des efforts de mise au point comme par exemple le contrôle des méthodes CVD ou assimilées (maîtrise des compositions et épaisseurs de phases déposées sur les substrats microstructurés) ou l'activation «physique» par des méthodes de plasma, micro-onde, ultrason.

De nouveaux média réactionnels peuvent être également mentionnés dans ce domaine du génie des procédés. Les milieux ioniques, la catalyse en conditions supercritiques, la catalyse par transfert de phase, la distillation catalytique

sont autant d'exemples où l'utilisation de conditions non conventionnelles permet de développer une nouvelle chimie ou de limiter l'utilisation de solvants polluants.

2.5 CHAMPS THEMATIQUES TRANSVERSES

Comme évoqué précédemment, quelques champs thématiques pluri- et trans-disciplinaires semblent focaliser l'attention de la communauté de la catalyse (sans exclusive) comme le traduisent les différents appels à propositions en cours, tant européens qu'hexagonaux. On peut citer celui des nanosciences et nanomatériaux et celui de l'utilisation des ressources renouvelables dans une stratégie de développement durable.

L'utilisation et la mise en oeuvre de nanomatériaux sont à la base de la catalyse hétérogène puisque par définition, les catalyseurs sont des nanomatériaux! 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 fossé 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, les nanotubes de carbone ou d'autres matériaux inorganiques comme le SiC ou des fibres d'alumine, la nouvelle famille extraordinairement variée des matériaux hybrides de type MOF 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.

Le défi principal consiste à **maîtriser la synthèse de ces nanomatériaux à l'échelle moléculaire**. En effet, la réactivité (activité et sélectivité) du site actif dépend directement de:

- sa nature chimique qui contrôle la dissociation et la création des liaisons chimiques (à l'échelle de l'Å),

- son environnement local (caractéristiques hydrophobes ou hydrophiles),

- son accessibilité (échelle nano à micrométrique) qui détermine l'impact des phénomènes diffusionnels souvent

combinés à ceux de la catalyse intrinsèque.

Les progrès spectaculaires et très diversifiés obtenus récemment dans l'agencement d'édifices supramoléculaires, précurseurs de catalyseurs hétérogènes ultra dispersés ou la maîtrise de nouvelles matrices tridimensionnelles de type zéolithes conduisant à la création de sites isolés et parfaitement décrits doivent être poursuivis pour rapprocher encore plus les diverses disciplines spécialistes des nanomatériaux. Par exemple, la réalisation d'objets moléculaires totalement inédits comme des nanoparticules liées entre elles par des ligands organiques ou hybrides ouvre des perspectives au moins comparables à celles des MOFs comme catalyseurs en chimie douce.

L'utilisation de la biomasse comme ressource renouvelable a déjà été évoqué de façon récurrente tout au long de cette analyse de prospective. Les principaux objectifs et contraintes restent de cibler les applications possibles selon la disponibilité de ces ressources, la variabilité de leur composition et le coût énergétique de leur valorisation. Cette dernière combinera nécessairement de nombreuses étapes d'extraction/séparation, de synthèse (dépolymérisation, déoxygénation, hydro-déshydrogénation, isomérisation, etc). Ces ressources incluant les matières grasses, la cellulose et les lignines, leur valorisation est largement ouverte depuis l'énergie (carburants de nouvelles générations) jusqu'à la chimie de spécialité et la pharmacologie. Il semble urgent de considérer aussi que la valorisation de la biomasse crée également une pollution non négligeable (de part l'abondance des déchets non traités) et donc que la voie «bio» en catalyse doit également se préoccuper du traitement de ses rejets.

Impact environnemental et sociétal de tout nouveau procédé : une préoccupation incontournable!

Notons enfin que le développement des analyses de cycle de vie (ACV) devient impératif pour tout nouveau catalyseur ou procédé catalytique proposé et que cette approche encore très confidentielle au niveau académique, mais de plus en plus utilisée dans l'industrie, devra être prise en compte à l'avenir dans tout projet novateur.

3 CONJONCTURE ET PROSPECTIVE EN SCIENCE DES SURFACES ET INTERFACES

3.1 INTRODUCTION

La science des surfaces et des interfaces représente une des trois thématiques majeures de la section 14 en même temps qu'un domaine par essence pluridisciplinaire : fondée à la fois sur les bases de la physique et de la chimie, elle est impliquée dans des domaines de recherche tels que la catalyse hétérogène, la microélectronique, la corrosion, les capteurs, l'adhésion, la biocompatibilité... Ainsi, la science des surfaces et interfaces possède un champ d'applications très étendu incluant notamment, pour des matériaux à haute valeur

ajoutée, les domaines de l'énergie, de l'environnement, de la santé, des nanosciences, des sciences du vivant ou de l'analyse chimique. Il faut noter également l'importance que revêt la notion de surface dans des systèmes réels où les quelques nanomètres les plus externes du matériau ont souvent une composition voire une structure différente du volume du fait de l'interaction avec le milieu ambiant. Même ultra-mince (nanométrique), une couche oxydée réelle de surface peut jouer un rôle majeur dans l'interaction des matériaux métalliques avec l'environnement : c'est le cas de la passivation des aciers inoxydables. Dans tous ces secteurs, la science des surfaces joue deux voire trois rôles : apport de connaissances fondamentales, développement d'outils d'élaboration et méthode de caractérisation fine.

Le développement spectaculaire des études de surfaces est possible grâce au développement de nouveaux outils permettant l'étude in situ de surfaces allant jusqu'à l'échelle nanométrique (accès à des informations moléculaire ou atomique). Parmi les techniques les plus utilisées et en plein essor, on peut citer :

- les spectrométries vibrationnelles spécifiques aux interfaces : spectroscopie infrarouge en réflexion rasante (IRRAS et PM-IRRAS), la microscopie infrarouge ou l'infrarouge au rayonnement synchrotron ainsi que la spectroscopie de génération de fréquence somme (SFG),
- les techniques d'absorption de photons X (XAS)
- les techniques de photoémission couvrant l'XPS conventionnel, in situ, la photoémission résonante ou encore la microscopie de photoélectrons (X-PEEM), permettant d'accéder à une information chimique de surface, quantitative,
- les techniques de champ proches comme la microscopie à effet tunnel (STM) ou la microscopie à force atomique (AFM) qui permettent maintenant d'obtenir des informations structurales sur tous les types de matériaux (conducteurs ou non), dans des environnements variés (vide, gaz ou liquide) à l'échelle d'investigation nanométrique,
- les microscopies électroniques environnementales à balayage (SEM) ou à transmission (TEM), permettant d'obtenir des informations morphologiques et structurales,
- les spectrométries ioniques de surface telles que la spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) ou d'ions rétrodiffusés (ISS ou LEIS), en mode dynamique ou en mode statique, à temps de vol (ToF-SIMS). La France connaît un regain dans l'équipement de ces techniques de pointe de caractérisation des surfaces (10 appareils complets achetés entre 2005 et 2010), en particulier dans les laboratoires rattachés à la section 14. Par l'intermédiaire de ces outils, on accède à une information chimique d'extrême surface, ainsi qu'à des possibilités d'imagerie intéressantes.

Il faut particulièrement souligner, en parallèle des approches classiques de laboratoire, l'apport fourni, d'une part par des techniques utilisant des grands instruments (notamment le synchrotron), et d'autre part, par la simulation ou modélisation numérique qui profite de

l'augmentation de puissance des outils de calcul afin de pouvoir étudier, à l'échelle moléculaire, le comportement de systèmes de plus en plus complexes. Parmi ces outils, ceux développés par la chimie théorique sont fondés sur la résolution la plus exacte possible de l'équation de Schrödinger du système étudié. Ils permettent en particulier de décrire des structures, toutes leurs propriétés électroniques et spectroscopiques (RMN, IR, RAMAN, RPE etc ...), d'évaluer des phénomènes de transfert de charge ou de modéliser la réactivité chimique. Les techniques correspondantes sont, pour la plupart d'entre elles, *ab initio*. Ces approches permettent désormais de calculer d'ores et déjà des systèmes comprenant quelques dizaines d'atomes que ces systèmes soient des systèmes moléculaires ou périodiques. En revanche, la caractérisation de systèmes contenant plusieurs centaines voire des milliers d'atomes, requiert l'utilisation des approches dites « classiques » reposant sur une description empirique des interactions inter-atomiques (champs de force) et/ou des approches de mécanique statistique qui permettront de d'accéder à des grandeurs thermodynamiques par exemple. L'utilisation de méthodes « mésoscopiques » (méthodes « gros grain » ou de dynamique Brownienne) vont permettre de décrire des objets encore plus gros et à des échelles de temps encore plus grandes pour simuler par exemple la formation de silice mésoporeuse.

La simulation numérique est ainsi devenue un instrument important aussi pour les études de surface, et qu'il faut voir comme complémentaire des approches expérimentales puisqu'elle permet d'accéder à des données et à des conditions environnementales mal couvertes par les expériences, grâce par exemple, à la thermodynamique quantique. Elle permet également l'étude des étapes élémentaires des réactions de surface liées à la catalyse et a ainsi permis une évaluation réaliste des barrières cinétiques qui interviennent ainsi que la proposition de mécanismes réalistes complets, tandis que l'expérience n'est sensible qu'aux étapes déterminantes.

▪ 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 d'une part par l'apport conceptuel, et, d'autre part, par les outils de caractérisation qu'elles ont générés.

Dans le domaine de la chimie des surfaces, les interactions de molécules avec des surfaces métalliques ou de semi-conducteurs représentent toujours une grande part des études. Les surfaces d'oxydes sont l'objet d'un nombre croissant de travaux en relation avec leur intérêt technologique potentiel. De plus, une évolution très nette a vu le jour très récemment vers des études de fonctionnalisation de surface et celles d'interfaces entre des biomolécules et des matériaux inorganiques. Enfin l'élaboration *in situ* de nanostructures représente un domaine en plein développement, qui utilise à la fois la chimie de surface pour des croissances type « bottom-up » fondées sur la réactivité interfaciale, et des techniques de nanostructuration plus « physiques » comme par exemple les techniques de champ proche. 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.

▪ D'un point de vue stratégique, il est important de prendre conscience de 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.

3.2 SURFACES-INTERFACES : LA COMPREHENSION ET LA MAITRISE DU SITE ACTIF

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 sont 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 section 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.

Par ailleurs, la modélisation des phénomènes de surface continue de gagner en précision grâce à l'amélioration des méthodes de calcul utilisées pour les simulations numériques et grâce à la puissance accrue des moyens de calculs. Il est désormais possible d'étudier l'adsorption de molécules sur des surfaces métalliques ou oxydées, de considérer le solide réel, d'étudier la réactivité de molécules et de surfaces. Les études d'adsorption sont généralement réalisées par des méthodes classiques (dynamique moléculaire) tandis que les études de réactivité utilisent la chimie quantique au moyen de calculs périodiques ou non. Ainsi, la plupart des laboratoires s'intéressant aux phénomènes de surfaces et d'interfaces, associent maintenant un groupe/un chercheur qui aborde ces phénomènes par le calcul.

L'application des techniques de la lithographie (de la microélectronique) 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.

3.3 LES NOUVEAUX PROCÉDES 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 aux procédés physiques, nanostructuration ou texturation de surface, traitements par laser des surfaces métalliques, pulvérisation plasma réactive ou non, aux traitements chimiques de la surface, greffage de fonctions moléculaires, procédés sol-gel, dépôts à partir de composés organométalliques. Bien des propriétés peuvent être recherchées : optiques, d'anticorrosion, bactéricides, d'autonettoyage, de mouillage,... La compréhension fine des mécanismes physicochimiques en jeu aux surfaces et interfaces est un préliminaire nécessaire à l'obtention de propriétés

données, les procédés de caractérisation et d'analyse des surfaces étant des outils indispensables.

La fonctionnalisation des surfaces est un verrou majeur dans la conception des nouveaux matériaux et 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 : mise au point de procédés sans rejets de solvants chlorés ; lutte contre l'usure et la dissémination des espèces, fonctionnalisations utiles pour la santé (objets thérapeutiques, verres, 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 durabilité 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.).

L'électrodépôt est un domaine d'avenir car il permet, grâce aux progrès réalisés dans la maîtrise de la qualité des dépôts, l'obtention de couches bi ou monodimensionnelles. Ces études, qui vont du très fondamental au dispositif, tirent profit des moyens d'analyse in situ et tout particulièrement des microscopies à champs proches.

De plus l'utilisation des liquides ioniques comme électrolytes pour élaborer des dépôts métalliques a conduit à une qualité des dépôts comparables à celle de dépôts effectués en sels 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.

3.4 ELECTROCHIMIE : LES ENJEUX DE LA MAITRISE DU TRANSFERT D'ELECTRON

Introduction

Les réactions électrochimiques sont les phénomènes qui ont lieu à l'interface de deux systèmes conducteurs (électronique et ionique) lors du transfert de charge composé d'un ou plusieurs électrons. Ces transferts de charges s'accompagnent de modifications des états d'oxydation des matériaux (oxydation ou réduction) et donc de leur nature physico-chimique (dépôt métallique, évolution de gaz, formation d'espèces radicalaires, réactions chimiques couplées...).

Aussi, l'électrochimie a pour objectif la maîtrise de l'ensemble des processus induits par un transfert de charge, avec pour finalité l'étude de mécanismes réactionnels, la modification de surfaces et de matériaux, la production d'énergie, l'utilisation des techniques électrochimiques en chimie analytique. La diversité de ces applications se manifeste à la fois par de nombreux partenariats industriels et par des études à caractère très fondamental faisant de

l'électrochimie une discipline.

Cette diversité fait également de l'électrochimie une discipline présente en chimie organique, en chimie organométallique, en chimie inorganique, en chimie du solide, en chimie analytique, en biochimie, en chimie du vivant mais aussi dans des disciplines traitant de physique, de géologie, d'environnement ou de génie des procédés.

Au sein du comité national, l'évaluation et la prospective en électrochimie sont réparties essentiellement entre les sections 13 et 14. La section 13 s'intéresse principalement à la partie de l'électrochimie traitant de la réactivité et des mécanismes réactionnels électrochimiques, de l'électrosynthèse organique, de l'électronalyse et de la bioélectrochimie. Au contraire, la section 14 regroupe, en grande partie, les chercheurs qui s'intéressent :

- à la dimension interfaciale de l'électrochimie ;
- aux capteurs et biocapteurs électrochimiques ;
- aux phénomènes d'électrodépôt et d'électrocristallisation ;
- aux mécanismes de corrosion/protection ;
- à l'électrochimie des solides.

En outre, pour toutes ces applications, se développent et se perfectionnent de plus en plus les méthodes permettant de coupler des mesures électrochimiques avec des techniques de caractérisation in situ ou ex situ, avec en particulier des travaux réalisés sur grands instruments.

Electrochimie interfaciale

L'électrochimie interfaciale s'intéresse à la description du transfert de charges intervenant entre une électrode et un électrolyte. Son but est d'établir les corrélations existant entre la structure microscopique formée par des atomes de surface et des adsorbats et la vitesse d'une réaction électrochimique mesurable à l'échelle macroscopique. Pour ce faire, les électrochimistes disposent de nombreux outils leur permettant de contrôler et mesurer de façon précise les phénomènes se déroulant pendant chaque étape du processus : transport des espèces réactives et des produits au sein de l'électrolyte, adsorption des espèces réactives sur l'électrode, réactions chimiques et électrochimiques à l'interface ou en solution.

L'état structural du matériau d'électrode est généralement caractérisé ex situ grâce à des techniques développées par les chimistes ou physiciens des surfaces et utilisées avec succès pour l'étude des interactions solide-gaz (catalyse hétérogène) : diffraction d'électrons (LEED, RHEED), diffraction ou absorption des rayons X (DRX, XAS) et spectroscopie de photoélectrons X (XPS) ou spectroscopie Auger (AES). Ces dernières ont abouti à une description quantitative du rôle de la chimie et de la structure des surfaces sur les processus électrochimiques, de son évolution après adsorption d'atomes ou de molécules de solvant, et de son éventuelle reconstruction/oxydation après exposition au milieu électrolytique. Ces avancées ont amélioré notre compréhension des mécanismes réactionnels et ont servi efficacement la recherche fondamentale mais aussi la recherche appliquée (piles à combustible, capteurs, contrôle qualité). Toutefois, les informations délivrées, si puissantes soient-elles, n'assurent en rien que la structure

de l'interface électrode | électrolyte est la même en milieu ultra-haut vide qu'en milieu électrolytique. C'est pourquoi, durant ces dernières années, un grand nombre d'équipes ont travaillé pour coupler in situ des techniques physiques non destructives et l'électrochimie. L'ellipsométrie, par exemple, utilise le changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane, ce qui permet l'étude de structures complexes comme des matériaux multicouches, présentant une grande rugosité de surface ou une inhomogénéité spatiale. Les rayons X (absorption, diffraction, diffusion) émis par un rayonnement Synchrotron nous fournissent des informations sur l'état de surface des matériaux en milieu électrolytique dont la qualité est désormais comparable à celles obtenues sous environnement ultra-haut vide (UHV). Ces techniques ont affiné notre compréhension des processus électrochimiques en permettant de rendre compte de l'influence du degré d'oxydation des éléments présents dans le matériau d'électrode, de sa structure cristallographique ou du rôle des adsorbats sur la vitesse des réactions électrochimiques. Les spectroscopies infrarouge-Raman et ultraviolet ont permis de nombreuses avancées à la fois dans la caractérisation des interfaces utilisant des systèmes redox biologiques mais aussi dans l'accès aux mécanismes réactionnels et à la sélectivité de réactions électrochimiques. Enfin, des techniques dites « à balayage de sonde » ont été développées (SECM) ou adaptées (STM, AFM) pour l'analyse physico-chimique locale des interfaces électrochimiques de type conducteur/solution, et plus généralement solide/solution. Dans ce sens, le microscope électrochimique à balayage (SECM) mesure le courant produit par une réaction électrochimique se produisant sur une ultramicroélectrode ou sur la surface à analyser, ce qui permet d'imager la réactivité redox locale de cette dernière. Le même type de démarche est possible à l'échelle nanométrique sur la pointe d'un microscope à effet tunnel (STM). Ce dernier demeure toutefois largement utilisé pour réaliser des images "topographiques" d'une surface conductrice ordonnée (monocristaux) en présence d'un électrolyte (molécules de solvant), d'adsorbats d'intérêt pour une réaction donnée ou pour suivre le dépôt de métaux, d'un film de polymère ou d'objets biologiques tout en contrôlant le potentiel de l'électrode. En absence d'électrolyte liquide, des images STM à courant constant et à faible tension permettent aussi de cartographier les modulations spatiales de la densité d'états locale de la surface à une énergie donnée en vue de corréler structure et vitesse de réaction. La microscopie à force atomique (AFM) permet une caractérisation non seulement électrochimique mais de surcroît mécanique, électrique ainsi qu'une mesure des forces de surface in situ, à l'échelle locale, sur des matériaux d'électrodes métalliques ou semi-conducteurs. Plus récemment, le caractère aléatoire de certains événements électrochimiques a aussi généré des travaux de plus en plus précis sur l'exploitation de l'analyse temporelle ou spectrale du bruit électrochimique, particulièrement adaptés à des études de dégagements gazeux, de phénomènes de corrosion ou de diagnostic en temps réel. Sur les semi-conducteurs les travaux sur surfaces modèles ou parfaitement caractérisées ont progressé sensiblement. Le silicium peut aujourd'hui être considéré en milieu électrolytique comme un support modèle pour des études très diverses. Les matériaux composés type III-V, II-VI, (I-III)-VI présentent

des spécificités de comportement liées à la nature des constituants anioniques et cationiques, qui sont à présent bien répertoriées, voire maîtrisées. Leurs surfaces font l'objet, elles aussi, de multiples activités de recherche. Ces études électrochimiques sur semi-conducteurs donnent lieu à des travaux très divers, à caractère appliqué dans le domaine de la microélectronique, et vont en s'amplifiant. Comme pour les métaux, cette discipline a engendré 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, le caractère semi-conducteur du support s'y prêtant tout particulièrement.

L'électrochimie interfaciale est donc une science dynamique en pleine expansion sous l'effet de plusieurs paramètres :

- la maîtrise de l'élaboration et de la caractérisation physico-chimique de ses objets d'étude ;
- la maturité de ses concepts ;
- l'analyse locale et *in situ* des phénomènes grâce à la manipulation des techniques de sondes, dont certaines sont propres à l'électrochimie ;
- le développement de la nano-électrochimie qui cherche à élaborer localement des clusters de taille nanométrique et à comprendre la nature des phénomènes électrochimiques qui s'y déroulent ;
- la recherche de sources d'énergie propres et respectueuses de l'environnement telles que les piles à combustible.

A ce jour, deux nouveaux champs d'investigation extrêmement dynamiques s'ouvrent : l'étude des interfaces électrode | systèmes biologiques et la nano-électrochimie. Le transfert de charge entre électrode et objets biologiques (cellules, tissus, enzymes) reste extrêmement difficile à observer expérimentalement car un grand nombre de points durs demeurent (stratégies d'immobilisation des objets sur électrode, taille, coût d'isolement et de purification des objets biologiques, stabilité et activité). Les techniques électrochimiques couplées permettent toutefois de mesurer localement les concentrations d'espèces électroactives produites par ces objets lorsqu'ils sont soumis à des stimuli physiques ou chimiques et cette thématique devrait donc générer de grandes avancées scientifiques dans les années à venir. En (électro)catalyse, la relation structure-activité catalytique est essentielle et devient primordiale lorsque la taille des catalyseurs diminue. Néanmoins, l'étude de particules de taille nanométrique est à ce jour limitée expérimentalement (caractérisation *in situ* de clusters comportant un nombre d'atomes restreint) et théoriquement (état structural des clusters, énergies de liaison des adsorbats et des molécules de solvant). Un effort conjugué des expérimentateurs et des théoriciens devrait permettre de comprendre puis de prédire comment la taille de nano-objets influence les processus électrochimiques, notamment dans le domaine de la catalyse et de l'énergie. A plus long terme, il devient important de prendre en compte l'aspect environnemental dans le choix des matériaux d'électrode et des électrolytes futurs, notamment en envisageant leur recyclage ultérieur.

Capteurs et biocapteurs électrochimiques

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. Il s'agit d'un secteur typiquement interdisciplinaire où l'électrochimie interfaciale, les fonctionnalisations de surface, la chimie organométallique se combinent à la physique (optique, microfabrication) ou à la biologie et au biomédical. Les capteurs électrochimiques opèrent dans les milieux liquides et gazeux de manière continue. Ils peuvent être classés selon leur mode de transduction : potentiométrique, ampérométrique ou impédancemétrique pour la détection électrochimique proprement dite, gravimétrique dans le cas de la microbalance à quartz. Leur succès vient de la simplicité du mode de fonctionnement avec des limites de détection et des temps de réponse remarquables. La détection d'espèces ioniques ou biologiques est possible et fait appel à des mécanismes d'interaction spécifiques où la reconnaissance moléculaire peut être d'origine chélatante ou catalytique (hybridations antigène-anticorps, ADN). 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. Il est enfin à noter que l'électrochimie permet l'intégration de couches actives électrodéposées sur des micro et nanoélectrodes élaborées grâce aux progrès de la microfabrication, notamment sur silicium, au sein de grandes centrales de technologies. Les atouts de ces capteurs chimiques, combinant électrochimie et microtechnologies, sont la possibilité de production de masse de capteurs chimiques à faible coût, leur simplicité d'utilisation, leurs faibles dimensions et leur caractère générique.

Corrosion / Protection

L'électrochimie des surfaces et la corrosion constituent une thématique forte du domaine de l'électrochimie. 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.

Les mesures électrochimiques réalisées sur des surfaces métalliques monocristallines permettent de déterminer la relation entre la structure de la surface à l'échelle atomique, et son comportement électrochimique : phénomènes de polarisation (nano-condensateurs, potentiel de charge nulle), adsorption d'hydroxyles...

Le phénomène de polarisation électrochimique qui se produit à une interface chargée métal | solution constitue l'étape initiale de tous les processus électrochimiques :

orientation dipolaire du solvant, adsorption spécifique des ions, réactions faradiques, migration et diffusion des ions. La modélisation de la couche double électrochimique résultant de ce phénomène de polarisation nécessite d'étudier, dans une première étape, le système le plus simple où l'interface est idéalement polarisée c'est-à-dire qu'elle n'est le siège d'aucune réaction faradique et qu'elle se comporte comme un simple condensateur électrochimique. Dans le cas des métaux solides, l'interface la plus simple à étudier est celle formée par une face monocristalline d'un métal noble, tel que l'or par exemple, au contact d'une solution aqueuse d'un électrolyte indifférent.

L'une des originalités des recherches effectuées sur le thème de la corrosion et de la passivation des métaux et alliages réside dans l'approche des phénomènes de corrosion des films passifs à l'échelle atomique ou moléculaire, et la réalisation de la jonction entre la compréhension des mécanismes à cette échelle et les manifestations macroscopiques de la corrosion.

Les recherches fondamentales ont pour objectif d'appréhender, à une échelle très localisée, les facteurs structuraux qui régissent la croissance et les propriétés de protection contre la corrosion des films passifs ainsi que leur dégradation. La caractérisation par microscopie STM in situ, sous contrôle du potentiel électrochimique, de la croissance et de la structure de films passifs formés sur métaux purs, ou l'étude structurale des premiers stades de rupture de passivité en milieu chloruré sont des exemples de telles recherches.

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 durabilité des matériaux métallique et donc de la protection contre la 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 scénari 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 d'électrochimistes, de physico-chimistes et de biologistes et font émerger ce secteur comme une discipline à part entière. Les biofilms sont ubiquitaires : ils colonisent les sols, les rivières, les végétaux et les organismes vivants supérieurs. Dans de nombreux cas, ils ont des effets positifs et même vitaux : biofilms physiologiques impliqués dans la colonisation du tractus intestinal ou de la surface des racines et des feuilles de plantes, agents géochimiques agissant dans la formation ou l'altération des minéraux... En contrepartie, ils sont de plus en plus souvent identifiés comme la source de lourds problèmes industriels et sociétaux : dégradation des installations portuaires, formation de biosalissures sur les coques de navires, accélération de phénomènes de corrosion, contamination

des équipements des industries agroalimentaires et des réseaux de distribution d'eau potable... Les biofilms formés sur les parois des réseaux d'eau chaude et de conditionnement d'air sont le lieu privilégié d'accumulation d'espèces pathogènes (Legionella, amibes...) qui peuvent ensuite contaminer l'environnement. En milieu hospitalier, la colonisation de la surface des implants, des cathéters ou des salles d'intervention est à l'origine d'environ 60% des infections nosocomiales.

Déchiffrer la complexité des biofilms pour répondre aux interrogations de plus en plus pressantes de la société et des acteurs industriels, offrir des solutions aux questions d'hygiène publique, diminuer le coût des biodégradations, sont des défis et exigent de développer une «microbiologie des surfaces» en croisant les compétences de très nombreux domaines complémentaires : biologie et microbiologie, chimie des solutions et physico-chimie des surfaces, géologie et hydrologie, sciences des matériaux, hydrodynamique et ingénierie... Pour relever ce défi, la structure du PNIR « Biofilms » (Pôle National à Implantation Régionale) a eu jusqu'en 2009 pour effet de fédérer au plan national des équipes de recherche multidisciplinaire du CNRS impliquées dans la thématique, de mutualiser les savoirs et les moyens, et de capitaliser les acquis sur le long terme. Une telle initiative, fructueuse pour la recherche, doit être soutenue par le CNRS et renouvelée. L'impact industriel de ces recherches est très fort, en amont, les travaux sur la compréhension des interactions entre une protéine et un métal susceptible de s'activer, par exemple, sous l'effet des enzymes tels que les hydrogénases offrent un cadre conceptuel particulièrement fécond.

Electrochimie des solides

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 d'une part et par les systèmes embarqués. Suite à la prise de conscience des problèmes liés au réchauffement de la planète, la pile à combustible est apparue comme une alternative crédible aux énergies fossiles. Les liens avec la communauté des matériaux s'avèrent 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. En effet, les chimistes du solide doivent travailler en collaboration étroite avec les électrochimistes afin de mieux comprendre les mécanismes électriques et électrochimiques en lien direct avec la synthèse et la mise en forme des matériaux, le contrôle de leur microstructure et leur structure cristallographique.

Les recherches dans le domaine du stockage s'imposent comme indispensables en particulier dans le domaine des sources intermittentes d'électricité ou de l'énergie embarquée pour les transports. Se posent les problèmes généraux des choix technico-économiques, du dimensionnement, de l'optimisation des emplacements et du cyclage. Sont attendus en particulier des développements sur les supercapacités ainsi que sur l'augmentation de la densité massique / volumique des capacités.

Pour le stockage électrochimique, les enjeux consistent :

- à optimiser les matériaux existants, voire à trouver de nouveaux matériaux (anodes, cathodes, électrolytes, connecteurs...), autorisant des densités et des flux énergétiques accrus,
- à améliorer la cyclabilité en diminuant les phénomènes irréversibles d'exfoliation lors du processus d'insertion/désinsertion du lithium dans les électrodes à base de carbone ou d'oxydes,
- à développer des modèles d'état de charge incluant le vieillissement du système ; aujourd'hui l'imprécision des modèles disponibles conduit à de graves erreurs de conception (coût et durée de vie) des systèmes utilisant ce mode de stockage,
- à développer une métrologie avancée adaptée et des stratégies d'équilibrage et de gestion de l'énergie

Les intérêts principaux de la pile à combustible à oxydes solides (SOFC) résident dans l'obtention d'une puissance élevée et d'un rendement proche de 60 % en génération d'électricité. De plus, leur application en co-génération, c'est-à-dire en production simultanée de fluide chaud et d'électricité, représente un enjeu industriel important.

Actuellement, de nombreuses recherches sont axées sur l'abaissement de la température de fonctionnement des SOFCs depuis 1000°C jusqu'à 700°C pour en autoriser l'industrialisation (IT-SOFC). Un des intérêts primordiaux d'un abaissement de la température réside dans l'utilisation de matériaux d'interconnexion, de scellement et de raccords céramique-métal à base d'acier, de verre ou de polymère, qui présentent des coûts moindres par rapport à ceux employés actuellement. De plus, cette température plus faible permet d'accroître la durée de vie et de diminuer la réactivité des différents composants de la pile. Diminuer la température de fonctionnement de la pile aux alentours de 700°C pour en augmenter la durée de vie pose alors le problème de la chute ohmique à travers l'électrolyte et de l'augmentation des surtensions aux électrodes.

Afin de minimiser la chute ohmique à travers l'électrolyte, deux axes de recherche sont actuellement développés. Le premier vise à mettre au point de nouveaux électrolytes de conductivité ionique accrue (conducteurs anioniques ou protoniques) et le second a pour objectif de diminuer l'épaisseur de l'électrolyte sous forme de film mince pour limiter sa résistance ohmique.

La zircone cubique appelée zircone yttrée stabilisée (YSZ) est l'électrolyte le plus communément utilisé dans les SOFC. Ce matériau est le seul pour lequel une bonne stabilité chimique et électrochimique, une bonne conductivité à haute température et un nombre de transport ionique supérieur à 99% ont été confirmés. A plus basse température, la conductivité de YSZ devient plus faible que les électrolytes à base de cériine dopée ou les molybdates de lanthane dopés (LAMOXY) ou les gallates de lanthane dopés au strontium et magnésium (LSGM), ces derniers étant des matériaux moins stables chimiquement que YSZ dans une atmosphère réductrice. Ces dernières années, l'évolution de la conductivité ionique de la zircone yttrée a été étudiée en fonction de nombreux paramètres tels que la nature, la taille et la concentration du ou des dopants, la nature et le taux d'impuretés, la structure locale, la microstructure (taille

des grains, joints de grains, porosité, dislocations), les procédés de synthèse. Pour augmenter la conductivité de l'ion O²⁻ dans les matériaux de membrane, enjeu essentiel des gains en rendement thermodynamique global, des espoirs ont été récemment fondés sur une nouvelle approche par le choix de dimensions nanométriques en volume, comme par exemple les nanopoudres de zircone. En fait, il existe actuellement de nombreuses controverses dans la littérature concernant cette augmentation de la conductivité des zircones caractérisées par des tailles de grains nanométriques comparativement aux microniques. Récemment, il est apparu que la diminution de la taille des grains vers des dimensions submicroniques induit des comportements électriques inédits dus aux effets d'interfaces. De plus, la déstabilisation de la forme quadratique de la zircone dopée à grains nanométriques a été fortement évitée sous vapeur d'eau après 1000h. Aujourd'hui, il est donc très important d'étudier l'impact de cette nanostructure sur les propriétés électriques de ces matériaux céramiques que ce soit sous forme de bulk ou de couches minces.

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 O²⁻ mais à des températures plus basses (400-600°C) permettant de concevoir des piles tout solide, les PCFC (Proton Ceramic Fuel Cell). Citons les silicates de structure de type apatite, la famille des pérovskites dérivés de Ba₂In₂O₅. La membrane protonique doit être stable mécaniquement, chimiquement et thermiquement et sa durée de vie doit être suffisante, c'est à dire compatible avec l'application visée (e.g. 5000 h pour le transport).

La diminution des surtensions aux électrodes et particulièrement à la cathode passe par l'étude de nouveaux matériaux à conduction mixte, électronique et ionique (MIEC). Le but est de diminuer la surtension cathodique de l'électrode en facilitant l'accès des gaz et en maximisant le nombre de sites réactionnels. Après avoir développé récemment de nouveaux matériaux performants tels que les ferro-cobaltites ou les nickelates de lanthane par exemple, une maîtrise de la mise en forme des éléments en couches minces ou épaisses, denses ou poreuses s'avère maintenant nécessaire. Des études d'optimisation de la microstructure des électrodes sont menées visant à la réalisation de gradients de porosité et de composition. La microstructure, le coefficient d'expansion thermique, les conductivités électronique et ionique puis la réactivité et les surtensions à l'interface entre l'électrolyte et la cathode restent des paramètres fondamentaux à étudier. L'étape suivante sera d'incorporer ces matériaux dans des stacks et de tester leur 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.

3.5 CONCLUSION

La science des surfaces et des interfaces est une discipline en 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 et des capteurs, au problème majeur de la maîtrise de la qualité de l'eau et plus généralement à la problématique du développement durable et de la préservation de l'environnement. Sur tous ces points la science des surfaces et des interfaces apporte des contributions importantes aux avancées scientifiques et propose des solutions alternatives crédibles. Si l'on prend par exemple 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 oeuvre d'électrodes complexes.

L'essentiel des progrès réalisés vient des percées, dans les domaines des techniques de caractérisation de surfaces in situ et en particulier des microscopies à champ proche, et de la maîtrise de l'élaboration de multicouches ultra-minces ou de nanoobjets supportés sur des surfaces. Sur tous ces points les physico-chimistes de la réactivité aux interfaces ont apporté des réponses et 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.