

De l'art du feu à la chimie douce !

Jacques Livage et Patrick Maestro

Résumé Depuis la préhistoire, le développement des matériaux est lié à la maîtrise du feu. L'élaboration des verres et des céramiques met en jeu des températures qui dépassent souvent les mille degrés. L'observation de la nature nous montre que le vivant a appris à élaborer les biomatériaux à température ambiante en partant de précurseurs en solution aqueuse plutôt que de minerais solides. Les deux voies empruntées par le vivant, la précipitation de sels minéraux et la polycondensation d'acide silicique, conduisent à de nouveaux procédés d'élaboration beaucoup moins coûteux en termes d'énergie, ainsi qu'à des matériaux originaux tels que les hybrides organo-minéraux. Des progrès décisifs ont ainsi été obtenus dans un domaine aussi sensible que celui des terres rares !

Mots-clés **Chimie douce, sol-gel, matériaux hybrides, luminophores, terres rares, biomatériaux, biocapteurs.**

Abstract **From shake and bake chemistry to soft chemistry!**
The development of human civilization can be described by the history of materials, from the Stone Age to the Iron Age. The ability to get new materials mainly depends on temperature. Therefore modern technologies require higher temperatures and sophisticated technologies. However, looking at living organisms shows that biomaterials are made at room temperature from solute precursors rather than solid minerals. Energy saving techniques have then been developed, based on the precipitation of inorganic salts or the polycondensation of silicic acid. Important progresses have then been obtained for the synthesis of inorganic compounds such as rare earth. These "chimie douce" processes could also lead to new advanced materials such as organic-inorganic hybrids.

Keywords **Soft chemistry, sol-gel, hybrid materials, luminophores, rare earth, biomaterials, biosensors.**

Les matériaux jouent un rôle important dans le développement de l'humanité. Notre histoire est décrite par la nature des matériaux que nous utilisons. C'est ainsi que nous sommes passés de l'âge de la pierre à celui du cuivre, du bronze, puis du fer. On pourrait dire d'ailleurs que nous sommes aujourd'hui à l'âge du silicium. La maîtrise de son élaboration a permis le développement de l'électronique et de l'informatique. Tout notre mode de vie a ainsi été changé au cours des dernières décennies.

Une analyse plus précise de l'évolution de l'humanité montre que l'histoire des matériaux dépend de notre aptitude à réaliser des températures de plus en plus élevées. Il faut près de 1 000 °C pour élaborer le fer dans les hauts fourneaux et plus de 1 500 °C pour réduire la silice en silicium !

Notre histoire est-elle liée à celle du feu, ou bien serait-il possible de développer une « chimie douce » qui s'inspire de l'exemple de la nature ? C'est la question que nous posons il y a près de quarante ans dans *Le Monde* ! [1]. C'est aussi le conseil que nous donnait Leonard de Vinci lorsqu'il écrivait « *Observe la nature, c'est là qu'est notre futur* » !

Contrairement à l'homme, le vivant dans la nature a appris à élaborer ses propres biomatériaux dans des conditions proches de l'ambiante à partir de précurseurs en solution plutôt que de minerais solides (figure 1). Quel gain ce serait pour la transition énergétique si nous savions en faire autant ! En remplaçant le feu par l'eau, les matériaux bioinspirés permettraient d'économiser d'importantes quantités d'énergie. Ils pourraient même contribuer de façon significative à la production de matériaux innovants et d'énergies nouvelles.

C'est grâce à quelques scientifiques, académiques et industriels, qui ont cru ensemble à ces méthodes de chimie

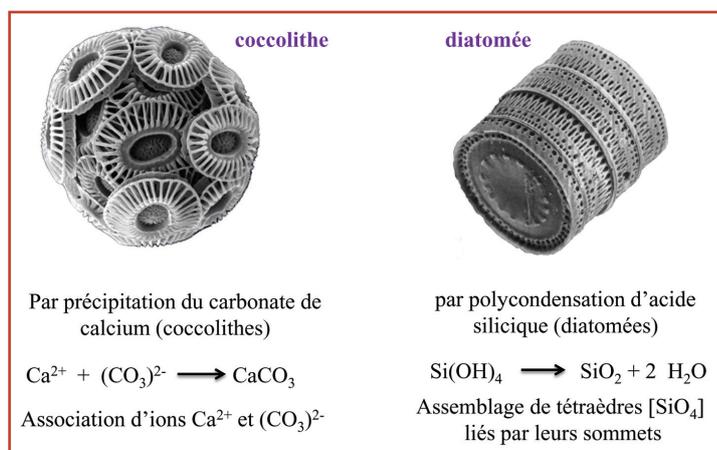


Figure 1 - Chimie douce bioinspirée : les microalgues du phytoplancton élaborent l'exosquelette qui les protège à partir de précurseurs moléculaires dissous dans l'eau.

douce et les ont développées à la fin du siècle dernier, que nous pouvons bénéficier aujourd'hui des outils de synthèse qui permettent de transformer les avancées de la chimie du solide en produits industriels performants.

De la silice biogénique aux procédés « sol-gel »

Le verre est l'un des matériaux les plus courants ; on le trouve dans des domaines les plus variés : sous forme de verre plat pour le vitrage des bâtiments, de verre creux pour la fabrication de bouteilles, de fibres pour les communications optiques, ou encore de laine de verre pour l'isolation.

L'industrie du verre est pourtant l'une des plus consommatrice d'énergie. Elle nécessite de fondre du sable de silice au voisinage de 1 500 °C pendant près de 24 heures afin de bien mélanger les différents constituants qui entrent dans sa composition (silice, carbonate de sodium, chaux...). Il faut ensuite le façonner par coulée ou soufflage de façon à lui donner une forme adaptée à l'utilisation que l'on veut en faire. Là encore, des températures de plusieurs centaines de degrés sont nécessaires pour que la pâte de verre conserve la bonne viscosité.

Cela explique sans doute pourquoi la silice, constituant essentiel de l'écorce terrestre, se retrouve si rarement dans la composition des organismes vivants. Les températures nécessaires pour la mettre en forme sont évidemment incompatibles avec la vie ! Et pourtant, la silice biogénique joue un rôle important dans le cycle de la vie en assimilant la silice dissoute dans les rivières et les océans pour la transformer par biominéralisation en un matériau utile.

L'exemple le plus frappant est sans conteste celui des diatomées qui constituent une part importante du plancton marin [2]. Ces microalgues unicellulaires se protègent en s'entourant d'une carapace de silice que l'on nomme frustule. Cette coque de verre est transparente pour permettre la photosynthèse et percée de nombreux pores de façon à assurer les échanges métaboliques avec le milieu extérieur. On retrouve les diatomées fossiles sous forme de « diatomites » ou « terres de diatomées ». Ces sédiments fortement poreux sont couramment utilisés de nos jours pour la réalisation de filtres ou de charges minérales. Imprégnés de nitroglycérine, ils donnent la dynamite inventée par Alfred Nobel. Indépendamment de ces applications industrielles, les diatomées nous montrent qu'il est possible d'élaborer un verre de silice dans des conditions beaucoup plus douces que celles que nous avons développées depuis près de 5 000 ans ! [3].

Au lieu de partir de précurseurs solides que l'on traite par le feu, les diatomées utilisent les molécules de silice dissoutes dans l'eau sous forme d'acide silicique $\text{Si}(\text{OH})_4$. Une simple réaction de condensation conduit à la formation d'un « oxygène pontant » après élimination d'une molécule d'eau entre deux groupements hydroxyles $\text{Si}-\text{OH}$. En poursuivant cette réaction par polycondensation, on obtient une silice hydratée qui le plus souvent se présente sous forme de gel.

Cette voie d'élaboration de matériaux par chimie douce dans laquelle l'eau remplace le feu a connu un essor important sous le nom de « procédés sol-gel » au cours des dernières décennies [4]. Il est intéressant de souligner que dans ce domaine, le développement industriel a largement précédé l'intérêt des scientifiques. Dès 1939, le verrier allemand Schott Glasswerke prenait les premiers brevets et les revêtements sol-gel étaient commercialisés dans les années 50, bien avant que les chercheurs universitaires ne commencent à étudier cette nouvelle méthode d'élaboration. Le premier congrès scientifique n'a eu lieu qu'en 1981 à Padoue. Il était consacré à la réalisation de dépôts de silice et ne réunissait encore qu'une vingtaine d'orateurs. Le champ d'application des procédés sol-gel dépasse aujourd'hui largement celui des verres. Il concerne maintenant les céramiques, les hybrides organo-minéraux et même les biomatériaux. De nombreux congrès ont lieu tous les ans de par le monde et de nouvelles applications industrielles apparaissent chaque jour.

Les procédés sol-gel apportent un gain incontestable en termes d'énergie. Ils présentent cependant un autre intérêt tout aussi important car ils permettent de développer de

nouvelles voies d'élaboration à partir de solutions plutôt que de poudres, ce que les Anglo-saxons appellent le « powderless processing of glasses and ceramics ». Les premiers brevets concernaient l'élaboration de revêtements par trempage (« dip-coating »).

On pouvait ainsi améliorer les propriétés d'un vitrage en le plongeant dans une solution de précurseurs moléculaires. La polymérisation s'effectue spontanément au cours du séchage, lorsque l'on retire le vitrage. Ce procédé peut s'avérer compétitif par rapport aux techniques plus sophistiquées telles que la vaporisation sous vide ou la pulvérisation cathodique. Il a été développé par certains verriers pour déposer des revêtements fonctionnels (coloration, antireflets, filtre UV...). Il permet aussi de déposer des revêtements sur tout type de surfaces : protection anticorrosion sur métal, anti-abrasion sur lentille ophtalmique.

Au croisement de la chimie douce et de la chimie du feu : les méthodes modernes de synthèse des composés de terres rares

Les composés de terres rares sont utilisés, grâce aux propriétés physiques et chimiques extraordinaires de ces éléments, dans de nombreuses applications industrielles, de l'éclairage à la catalyse automobile, du magnétisme au polissage... Mais l'optimisation du développement industriel n'a été rendue possible dans une large mesure que grâce à la possibilité de maîtriser parfaitement la taille et la forme des particules via une chimie de précipitation contrôlée, couplée à la purification des matières premières. Cette chimie a permis en outre de réduire largement les durées et les températures de calcination nécessaires à l'obtention des phases actives. La chimie douce, par précipitation à partir de sels plutôt que par polymérisation sol-gel, a pris toute son importance dans ce cadre.

Les premières applications industrielles importantes des luminophores à base de terres rares datent des années 1960 avec l'apparition de la télévision couleur, puis des années 1970 avec celle des lampes fluorescentes trichromatiques. Dans les deux cas, les propriétés d'émission des terres rares, quasi monochromatiques et modulables sur une large gamme de longueur d'onde, leur ont donné un avantage encore inégalé [5].

Les premiers luminophores furent synthétisés par des méthodes de calcination « brutales », à partir de mélanges d'oxydes, calcinés en présence de fondants, puis broyés, lavés, rebroyés, tamisés, etc. Mais l'amélioration de leurs performances et par conséquent de celles des dispositifs les utilisant ne fut rendue possible que par la mise au point des voies de synthèse par chimie douce, héritées des travaux académiques que l'article du *Monde* laissait déjà entrevoir. La collaboration entre les industriels et les universitaires fut à ce titre exemplaire. Les chimistes du solide définissaient les phases optimales, tandis que les chimistes de synthèse et les industriels développaient les procédés permettant d'élaborer les matériaux à l'échelle de centaines de tonnes.

C'est ainsi que furent mises au point dans les années 1980 les méthodes de co-précipitation/calcination (en particulier par des voies oxalates) qui permirent de préparer des précurseurs de luminophores, dont la calcination finale put s'effectuer avec moins, voire pas du tout, de fondant et à des températures beaucoup plus basses (plusieurs centaines de

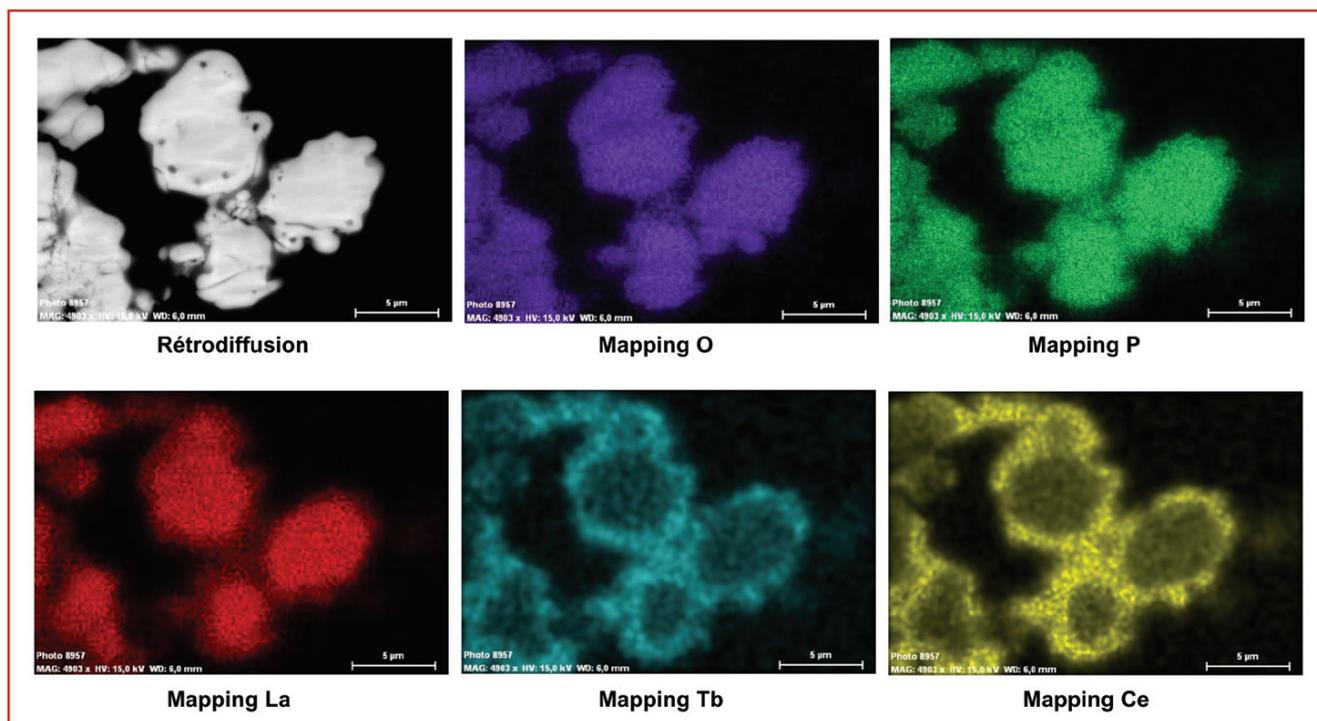


Figure 2 - Contrôle de la localisation des terres rares dans un grain de luminophore. Cérium et terbium sont concentrés à la surface du grain de luminophore.

degrés). Au-delà de l'économie importante sur la consommation énergétique du procédé, on a pu beaucoup mieux contrôler la morphologie, la taille et la distribution des particules (autour de 3 à 5 microns). De même, l'homogénéité chimique du dopage a pu être améliorée, augmentant ainsi l'intensité de la luminescence.

Appliquées à l'origine sur les oxydes mixtes yttrium-europium pour la couleur rouge, ces méthodes ont été étendues aux principaux luminophores et en particulier à l'émetteur vert $\text{La}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{PO}_4$. Ce luminophore, très efficace, est cependant particulièrement sensible à l'état d'oxydation des terres rares. Généralement trivalents, les ions cérium et le terbium peuvent s'oxyder facilement et perdre ainsi leur propriété de luminescence.

À l'origine, les synthèses mettaient en œuvre la calcination de mélanges d'oxydes ou de carbonates des terres rares, suivie d'une phosphatation (par exemple par $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$) en présence de fondants, puis d'une réduction par chauffage sous H_2 pour stabiliser totalement les terres rares sous forme trivalente. Aujourd'hui, une méthode de phosphatation en voie humide a été mise au point, qui conduit à la stabilisation directe d'un phosphate des terres rares trivalentes, précurseur de luminophore. Une simple calcination en milieu inerte permet ensuite d'obtenir la phase monazite pure recherchée.

Par la suite, et pour diminuer encore la teneur en terbium dans le luminophore (impossible dans la phase active car totalement optimisée pour l'émission maximum), des synthèses « cœur-écorce » ont été mises au point [6]. Nous avons en effet constaté que le rayonnement UV de l'excitation lumineuse ne pénétrait qu'une couche très superficielle du luminophore, sur environ une épaisseur d'un micron, alors que la taille optimale des particules était de 3 à 5 microns comme indiqué plus haut. Il était donc tentant de préparer des systèmes à cœur inerte et à écorce active. Ici encore les méthodes de chimie douce, combinées à une maîtrise de la

calcination, ont permis de réaliser l'exploit de préparer à l'échelle industrielle des particules possédant un cœur de LaPO_4 pur, et une écorce micronique de $\text{La}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y$ (figure 2), tout en conservant les propriétés d'émission du luminophore original. Ceci a permis de diminuer de 40 % la teneur en terbium dans le luminophore, tout en conservant la même efficacité d'émission.

L'oxyde de cérium CeO_2 constitue un autre exemple magnifique montrant l'impact de la maîtrise de la synthèse sur les propriétés. La première application industrielle de cet oxyde fut le polissage du verre. La compacité de la structure cérique, combinée à une réactivité chimique avec le verre, conférait à cet oxyde des propriétés de polissage du verre inégalées. Dans les années 1960, des broyages intensifs permettaient de contrôler la taille et la forme des particules de façon à obtenir un bon polissage sans rayures.

Le développement de l'application de l'oxyde de cérium en catalyse de dépollution automobile dans les années 1980 a ensuite imposé un contrôle des tailles, morphologies, réactivités... excessivement précis pour répondre aux exigences du marché. En effet, l'oxyde de cérium, en solution solide avec l'oxyde de zirconium, et plus ou moins co-dopé, est le support de choix pour les métaux précieux. Il assure, grâce à son pouvoir oxydoréducteur (tampon d'oxygène) une efficacité optimale du catalyseur dans les conditions de fonctionnement du véhicule. Son caractère réfractaire permet également une très bonne tenue en température. Il fut donc très vite nécessaire de savoir préparer des phases mixtes, avec un contrôle extrêmement précis des tailles, formes, porosité, surface spécifique, oxydoréductibilité (mobilité de l'oxygène)... pour répondre aux demandes toujours plus pointues du marché de la catalyse automobile.

Ce sont là encore les méthodes de précipitation/calcination « douces » qui ont permis de préparer des oxydes de cérium à tailles très variées mais totalement contrôlées, adaptées aux différentes applications qui existent aujourd'hui [7].

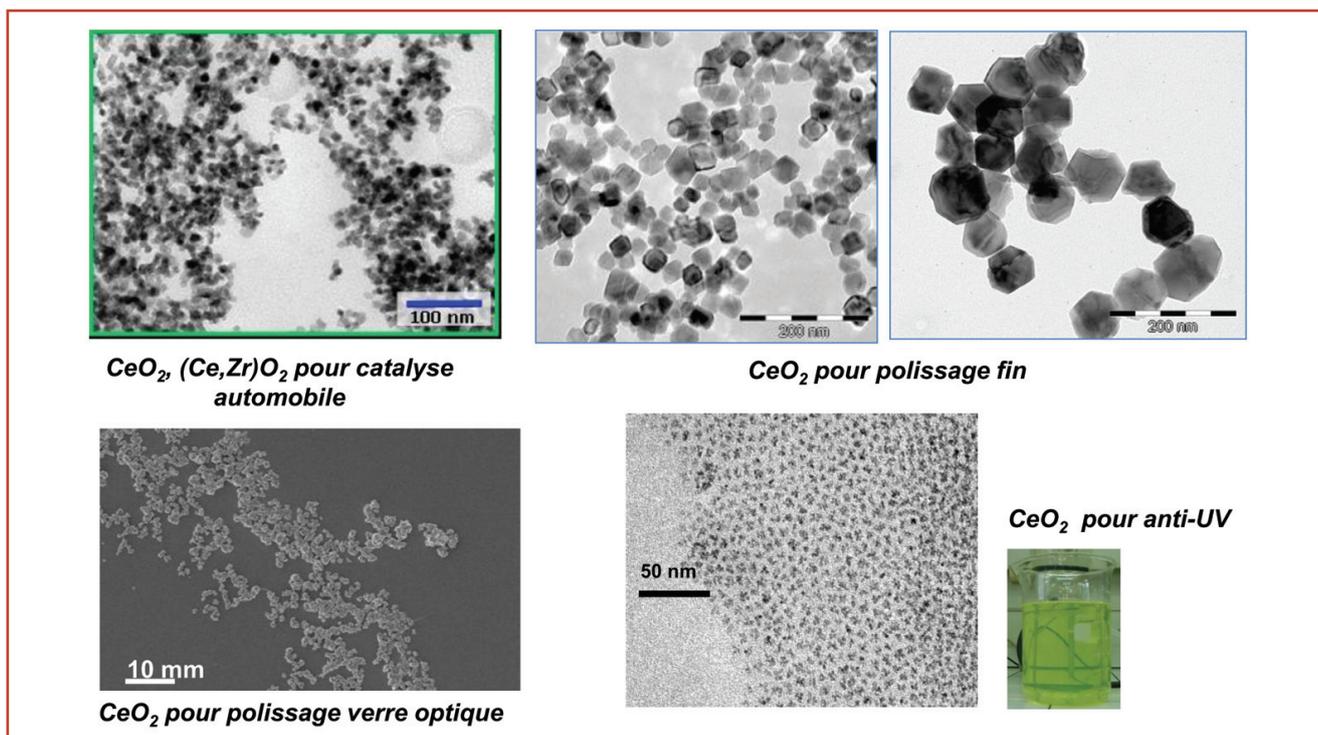


Figure 3 - $\text{CeO}_{2(-x)}$: un CeO_2 , plusieurs propriétés, différentes applications. Contrôle des tailles, porosité, surface spécifique, chimie de surface, réductibilité... des particules.

La figure 3 illustre les types de tailles et de répartitions accessibles industriellement, pour les marchés de l'automobile, du polissage et de l'anti-UV.

Les connaissances sur la synthèse développées pour la catalyse automobile furent également exploitées pour la mise au point d'agents de polissage extrêmement performants, pour l'électronique, au-delà des marchés du verre classique. Il a été ainsi possible de préparer des oxydes de cérium colloïdaux, avec des tailles de particules élémentaires de 10 à 90 nanomètres, mono-disperses, totalement cristallisées, et dont on a même pu contrôler l'orientation préférentielle des faces (figure 4). Et, comme tout est lié, ces particules peuvent trouver des applications nouvelles en catalyse (automobile ou chimique).

Il existe de nombreux autres domaines industriels dans lesquels la chimie de précipitation contrôlée a permis des développements marquants, comme celui des silices

précipitées pour le renfort du caoutchouc. La taille des particules élémentaires, ainsi que celle des agrégats et agglomérats, peut être totalement contrôlée par le procédé à l'échelle de dizaines de milliers de tonnes. Ces silices précipitées ont été des éléments déterminants pour le développement, ces dernières années, des pneus à faible résistance au roulement et à grande durabilité.

Une nouvelle famille de matériaux : les hybrides organo-minéraux

La chimie douce ne permet pas seulement d'économiser de l'énergie en développant des procédés d'élaboration basse température. Elle rend compatible la chimie des molécules organiques et celle des composés minéraux, conduisant à des hybrides organo-minéraux au sein desquels les composantes organiques et minérales sont mélangées à l'échelle moléculaire. La chimie minérale et la chimie organique sont enfin réconciliées ! On obtient ainsi toute une gamme de nouveaux matériaux, véritables nanocomposites dont la composition couvre toute la gamme allant du verre de silice au polymère organique. Là encore, ces matériaux conduisent à de nombreuses applications industrielles qui couvrent la plupart des activités humaines. On trouve maintenant sur le marché de nombreux matériaux hybrides qui remplissent des fonctions variées. La semelle des fers à repasser est rendue plus glissante en la recouvrant d'un film hybride. On peut contrôler la nanostructure des films sol-gel par estampage de façon à leur conférer un relief analogue à celui des feuilles de lotus. On réalise ainsi des surfaces superhydrophobes utilisées pour réaliser des revêtements autonettoyants tels que celui qui recouvre le dôme du théâtre national de Pékin. Des revêtements anti-abrasion sont sur le marché depuis les années 1980. Destinés à protéger des matériaux polymères, ces films protecteurs sont formés d'alcoxy-silanes fonctionnalisés associés à des composés d'aluminium, de

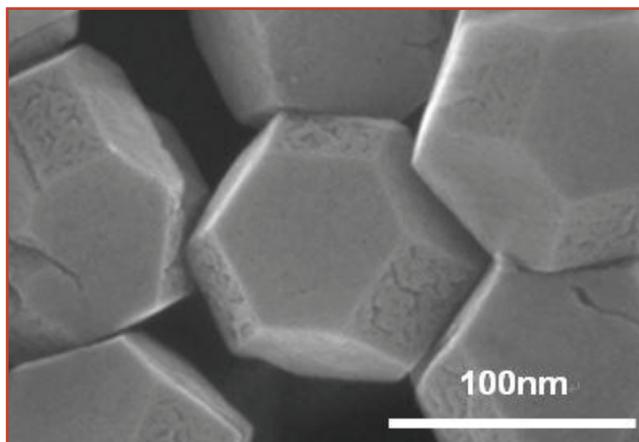


Figure 4 - Oxyde de cérium colloïdal. Plan hexagonal lisse : orientation (111), plan carré rugueux : (100).

titane ou de zirconium. Ils peuvent être déposés par simple trempage ou pulvérisation.

Les hybrides organo-minéraux trouvent maintenant des applications dans de nombreux domaines industriels : matrices hybrides pour lasers accordables, films diélectriques pour composants électroniques, résines dentaires, carrosseries automobiles, textiles, emballages, isolation, cosmétique... [8]. Ils offrent de nouvelles possibilités dans le domaine de l'énergie. Ils permettent d'élaborer des électrolytes polymères dans les batteries au lithium. On remplace ainsi un électrolyte liquide par un polymère hybride PEO-LiX constitué d'oxyde de polyéthylène renforcé par des nanoparticules d'oxyde (TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2) associées à un sel de lithium. Dans les piles à combustible, on peut améliorer les performances du polymère fluoré constituant la membrane en lui associant des nanoparticules d'oxyde (SiO_2 , TiO_2 , SnO_2) qui retiennent les molécules d'eau au sein de la membrane.

De nouvelles applications sont envisagées dans le domaine de la nanomédecine. Des nanoparticules hybrides poreuses pourraient être utilisées comme vecteur pour transporter une drogue au sein de tumeurs. Ces nanoparticules, suffisamment petites pour traverser les membranes cellulaires, peuvent être fonctionnalisées afin de reconnaître de façon spécifique les cellules cancéreuses. Cette nouvelle voie, qui porte le nom de « théranostique », permettra de réaliser simultanément le diagnostic et la thérapie de tumeurs cancéreuses.

Les hybrides organo-minéraux sont en général amorphes, mais certains d'entre eux peuvent être cristallisés. Ce sont les polymères de coordination, mieux connus sous le sigle MOF (« metal organic framework »). Ils sont formés de clusters inorganiques liés entre eux par des ponts organiques [9]. Ils présentent une porosité tout à fait remarquable et peuvent adsorber d'importantes quantités de gaz. Ils pourraient permettre, lorsqu'il sera démontré que leurs propriétés restent stables et réversibles dans le temps, de stocker des gaz à effet de serre, voire même de l'hydrogène afin d'alimenter une pile à combustible.

Vers des matériaux « vivants » !

Les conditions dans lesquelles s'effectuent les nouvelles réactions de polymérisation minérale sont suffisamment douces pour être compatibles avec des molécules biologiques telles que les enzymes. Le développement des biotechnologies nécessite souvent que la biomolécule active soit fixée sur un support solide de façon à pouvoir être récupérée après réaction et réutilisée. Pour des raisons évidentes de biocompatibilité, les supports utilisés actuellement sont essentiellement des polymères naturels ou synthétiques. Des supports minéraux tels que la silice apporteraient pourtant des propriétés intéressantes comme la résistance mécanique ou l'inertie chimique. C'est sans doute là l'une des avancées les plus originales des nouvelles méthodes d'élaboration des matériaux minéraux par chimie douce. Les progrès les plus importants ont été réalisés avec des enzymes. Ces catalyseurs biologiques extrêmement performants sont toutefois très sensibles au milieu ambiant qui peut entraîner leur dénaturation rapide.

L'exemple des lipases est particulièrement significatif. Ces enzymes qui catalysent les réactions d'hydrolyse-estérification interviennent dans de nombreux domaines : pétrochimie, synthèse organique, agroalimentaire. De nombreux esters ne sont toutefois pas miscibles à l'eau, ce qui fait que

la réaction se produit en milieu micellaire, à l'interface eau-huile. La balance hydrophile-hydrophobe du milieu joue alors un rôle essentiel pour l'activation des lipases. Leur activité est très faible lorsqu'elles sont dans un milieu hydrophile comme la silice. Par contre, elle s'accroît considérablement lorsque l'on introduit des groupements organiques hydrophobes. Ces lipases sol-gel, fixées dans des matrices de silice hybrides, sont maintenant commercialisées par Fluka. Elles présentent une activité cent fois supérieure à celle des lipases lyophilisées classiques [10].

L'exemple des microalgues nous montre qu'une cellule, enfermée dans une capsule minérale, peut rester vivante et préserver son activité métabolique, tout en étant protégée des agressions liées au milieu extérieur. Par analogie, on a pu encapsuler des micro-organismes au sein de matrices minérales et conserver leur viabilité pendant plusieurs semaines. On élabore ainsi des « matériaux vivants » pouvant être mis en forme (film, microsphère, fibre, pastille...) pour fabriquer des biocapteurs ou des bioréacteurs ! De tels dispositifs jouent un rôle de liaison entre deux milieux antagonistes : la solution biologique contenant les espèces à analyser, et l'électronique permettant de détecter et amplifier le signal [11].

Il est ainsi possible d'élaborer des biocapteurs permettant de détecter le degré de pollution de l'eau d'une rivière ou d'un étang. Pour cela, on dépose un film de silice contenant des microalgues photosynthétiques (*Chlorella vulgaris*) au bout d'une fibre optique. Il suffit alors de plonger la fibre dans l'eau à analyser ou même simplement de déposer une goutte à son extrémité et de mesurer l'intensité de fluorescence de la sonde. La photoluminescence de la chlorophylle présente dans la microalgue est sensible à la présence de polluants tels que des herbicides. Ces polluants bloquent le fonctionnement de la chaîne photosynthétique et l'intensité de photoluminescence augmente avec la pollution. L'expérience montre qu'un tel biocapteur peut détecter des doses d'atrazine aussi faibles que $0,25 \mu\text{g/L}$. Il n'est par contre pas sélectif et ne permet pas de déterminer la nature du polluant, mais pourrait servir d'alerte très souple avertissant dès qu'un certain seuil de pollution est dépassé. On peut alors remédier à la pollution en réalisant un biocapteur dans lequel un micro-organisme (champignon, bactérie...) capable de métaboliser le polluant est enfermé dans des microbilles de silice.

Il est enfin possible d'utiliser les matériaux élaborés par le vivant pour réaliser des dispositifs particulièrement performants. L'exemple des diatomées, décrit plus haut, est particulièrement illustratif d'une telle démarche. La forte porosité de leur exosquelette de silice a permis de réaliser des capteurs de gaz particulièrement sensibles en déposant un frustule au bout d'une fibre optique. Les propriétés de photoluminescence de la silice sont modifiées par l'adsorption d'un gaz tel que NO_2 que l'on peut ainsi détecter jusqu'à des teneurs de $0,1 \text{ ppm}$.

Il apparaît que dans certaines espèces de diatomées, les pores forment une structure régulière qui leur confère des propriétés de cristal photonique [12]. Il est alors possible d'utiliser les propriétés optiques remarquables de ce matériau naturel en introduisant des éléments étrangers lors de la culture des diatomées. L'addition d'un sel de germanium dans le bain de culture conduit à la formation d'un frustule dopé au germanium présentant des propriétés d'électroluminescence. Les cellules solaires à colorant élaborées par Michael Graetzel utilisent un pigment pour capter l'énergie lumineuse en excitant un électron vers les orbitales anti-liantes. Cet électron est ensuite injecté dans le circuit

électrique par transfert sur une électrode d'oxyde de titane. L'addition d'un sel de titane lors de la culture des diatomées conduit au dépôt d'un film de TiO_2 à la surface des frustules. On augmente ainsi considérablement l'interface électrode-colorant, et donc les performances du dispositif. De nombreuses publications décrivent actuellement l'utilisation de matériaux créés par le vivant pour réaliser des dispositifs plus performants dans les domaines de l'environnement, de l'énergie ou de la médecine.

À la mémoire de notre ami Régis Poisson, qui fut l'un des pionniers du rapprochement des mondes industriel et académique dans le domaine de la chimie douce [NDLR : Régis Poisson a également alimenté à de nombreuses reprises les pages de L'Actualité Chimique].

Références

- [1] Livage J., Vers une chimie écologique, *Le Monde*, 26 oct. 1977.
- [2] Hildebrand M., Diatoms, biomineralization processes and genomics, *Chem. Rev.*, **2008**, *108*, p. 4855.
- [3] Livage J., Les verres biogéniques, *L'Act. Chim.*, **2012**, *367-368*, p. 127.
- [4] Livage J., Les procédés sol-gel, *L'Act. Chim.*, oct. 1997, p. 4.
- [5] Buissette V., Le Mercier T., Les luminophores à base de terres rares, *L'Act. Chim.*, **2011**, *355*, p. 55.
- [6] Le Mercier T., Buissette V., Précurseurs de luminophores et luminophores cœur-coquille, Brevet EP 2052053 A1, **2012**.
- [7] Yuan Q., Duan H.H., Li L.L., Sun L.D., Zhang Y.W., Yan C.H., Controlled synthesis and assembly of ceria-based nanomaterials, *J. Colloid and Interface Sci.*, **2009**, *335*, p. 151.
- [8] Sanchez C., Belleville P., Popall M., Nicole L., Applications of advanced hybrid organic-inorganic nanomaterials: from laboratory to market, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, p. 696.
- [9] Férey G., Les nouveaux solides poreux ou le miracle des trous, *L'Act. Chim.*, **2007**, *304*, p. 1.
- [10] Tielmann P., Kierkels H., Zonta A., Ilie A., Reetz M.T., Increasing the activity and enantioselectivity of lipases by sol-gel immobilization: further advancements of practical interest, *Nanoscale*, **2014**, *6*, p. 6220.
- [11] Nassif N., Livage J., From diatoms to silica-based biohybrids, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, p. 849.
- [12] Cassaignon S., Maleprade R., Nassif N., Livage J., From living light to living materials, *Materials Today Proceedings*, *1S*, **2014**, p. 209.



J. Livage

Jacques Livage

est professeur honoraire au Collège de France*, membre de l'Académie des sciences.

Patrick Maestro

est directeur scientifique chez Solvay, membre de l'Académie des technologies**.



P. Maestro

* Chimie de la matière condensée, Collège de France, 11 place Marcelin Berthelot, F-75005 Paris.

Courriel : jacques.livage@upmc.fr

** Solvay, 310 rue de Ransbeek, B-1120 Bruxelles.

Courriel : patrick.maestro@solvay.com



LMGP : Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique sur MINATEC, Grenoble

<http://www.lmgp.grenoble-inp.fr/>

Nos principaux domaines d'expertise en matériaux concernent le domaine biomédical, l'énergie, la microélectronique.

Expert en synthèse de matériaux par différentes méthodes et en caractérisation structurale et fonctionnelle, le LMGP peut réaliser des études ciblées avec des équipements de pointe. Ingénieurs, techniciens et chercheurs du LMGP mettront leur savoir-faire à votre service pour trouver des réponses à vos besoins, notamment en :

- Synthèse par MOCVD et ALD,
- Films de poly-électrolytes fonctionnalisés,
- Tests de biologie moléculaire et cellulaire,
- Diffraction de rayons X,
- Microscopie électronique et à force atomique.
- Microscopie confocale de fluorescence,
- Spectroscopie IR, UV-Vis et Raman

Quel que soit le type de partenariat (contrat d'expertise, contrat de recherche, contrat de collaboration ou de laboratoire commun...), le LMGP est prêt à vous accompagner avec compétence et professionnalisme.