

Chimie des matériaux et énergie

Sylvie Daviero-Minaud (coord.), Maryse Bacquet, Fanny Bonnet, Franck Bouchart, Valérie Briois, Philippe Champagne, Clément Colin, Christian Courtois, Rénald David, Stéphanie Degoutin, Laurent Delevoye, Rachel Desfeux, Anthony Ferri, Claudine Follet, David Fournier, Jean-Christophe Hornez, Carole Lamonier, Christine Lancelot, Thierry Lasuye, Anne Leriche, Thierry Loiseau, Joël Lyskawa, Bernard Martel, Christian Masquelier, Olivier Mentré, Cyrille Mercier, Mathieu Morcrette, André Mortreux, Lucie Plais, Sébastien Saitzek, Adlane Sayede, Nicolas Tabary, Rose-Noëlle Vannier, Marc Visseaux, Christophe Volkringer et Patrice Woisel

Dans le cadre de la troisième révolution industrielle et de sa transition énergétique, la chimie des matériaux et énergie est l'une des thématiques phares de la recherche de la Région Hauts-de-France. Elle s'illustre par la présence de deux pôles de compétitivité nationaux (voir p. 20) : Matikem, dédié aux développements des matériaux et à la chimie verte, et Team², dédié au développement de l'économie circulaire et plus particulièrement au recyclage des matériaux et métaux stratégiques, mais aussi par le soutien de l'État et de la Région sous la forme d'un contrat de plan État-Région sur la chimie et les matériaux architecturés.

Cette thématique s'appuie sur le dynamisme de laboratoires de recherche de renommée internationale : le Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides (LRCS) à Amiens, membre du Réseau de stockage électrochimique de l'énergie (RS2E), l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS, Lille et Université d'Artois), l'Unité Matériaux et Transformations (UMET, Lille), le Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR, Lille), le Laboratoire des Matériaux Céramiques et Procédés (LMCPA, Maubeuge) et les formations associées aux universités et aux écoles d'ingénieurs de la région.

Sur les quatre pôles universitaires concernés (Université d'Amiens, Université de Lille 1, Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis et Université d'Artois) et les écoles d'ingénieurs (ENSL, Polytech'Lille, Centrale Lille), pas moins

de cent-cinquante chercheurs, enseignants-chercheurs et personnels techniques travaillent sur cette thématique. La présence de plateformes analytiques de renommée internationale telles que la plateforme de résonance magnétique nucléaire (RMN) de l'Université de Lille Sciences et Technologies (spectromètres à 18,8 et 21,15 T, voir p. 21), la plateforme d'analyse de surface (XPS, SIMS, LEIS), le plateau de diffraction des rayons X, le Centre commun de microscopie électronique de l'Institut Chevreul à Lille ou encore les plateformes technologiques comme la plateforme de prétransfert du RS2E pour le prototypage des batteries à Amiens ou la plateforme REALCAT à Lille pour le screening de matériaux catalytiques (voir p. 45), sont un environnement très favorable au développement d'une recherche de haut niveau.

Les contributions présentées ici font un tour d'horizon de quelques-uns des différents axes de recherche sur les matériaux développés en région, allant du très fondamental, avec la prospection de phases inédites, à l'appliqué, avec le développement de nouvelles batteries, en passant par l'étude des matériaux pour piles à combustible, la catalyse ou la santé, mais aussi la préservation de l'environnement par le piégeage de radionucléides pour la décontamination ou le développement de nouveaux matériaux piézoélectriques sans plomb.

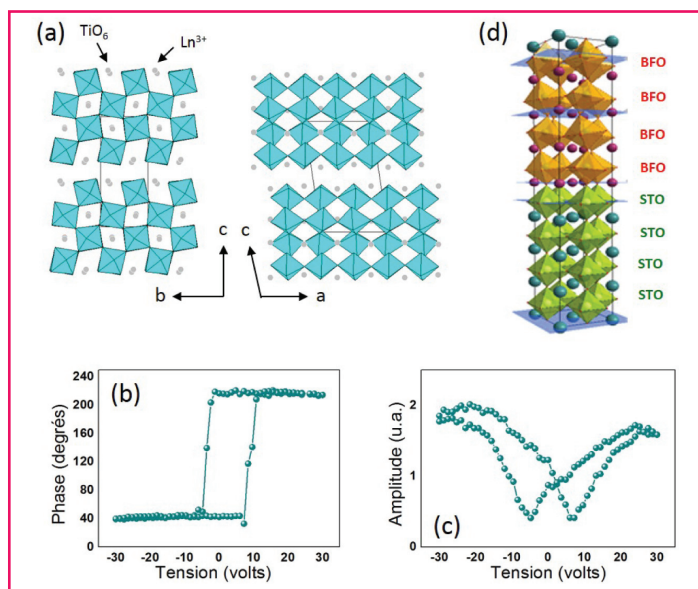
Sylvie Daviero-Minaud

Couches minces écologiquement acceptables pour l'énergie

Rachel Desfeux, Anthony Ferri, Sébastien Saitzek et Adlane Sayede

Avec le développement des nanotechnologies, la mise en forme de matériaux en couches minces est généralement requise pour leur intégration en tant que matériaux actifs au sein des dispositifs électroniques. Dans le cadre particulier de couches minces ferroélectriques et donc piézoélectriques qui permettent la conversion de l'énergie mécanique en énergie électrique (génération/récupération d'énergie), le stockage de l'information électrique ou la détection et la production de signaux électriques (capteurs, actionneurs), le remplacement des composés à base de plomb tel l'oxyde $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ qui possède d'excellentes performances électriques (polarisation rémanente élevée, coefficients piézoélectriques importants) doit être assuré dans un contexte de développement durable.

À ce titre, plusieurs membres de l'équipe « Couches Minces & Nanomatériaux »* de l'axe « Chimie du Solide » de l'UCCS s'intéressent depuis plusieurs années à la synthèse, à la caractérisation des propriétés piézoélectriques et ferroélectriques locales et à la modélisation de couches minces exemptes de plomb qui pourront à terme remplacer les couches minces existantes sur le marché. Pour cela, l'équipe travaille sur des phases d'oxydes aux compositions complexes tels les composés à structure pérovskite en feuillets et les structures pyrochlores frustrées de formule générale $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (A = lanthanide ; B = Ti, Zr), ou bien encore les composés A_2WO_6 (A = lanthanide), qu'elle stabilise sur des substrats adaptés par ablation laser pulsé [1-2]. Les techniques et outils performants de microscopie à champ proche présents



(a) Représentation de la structure pérovskite en feuillets des oxydes ferroélectriques $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln = lanthanide ; maille monoclinique ; groupe d'espace $P2_1$) en projection sur les plans (100) et (010) [1]. Cycles d'hystérésis piézoélectriques locaux rémanents mesurés en phase (b) et en amplitude (c) à la surface d'un film de $\alpha\text{-La}_2\text{WO}_6$ déposé sur un substrat de $\text{SrTiO}_3\text{:Nb}$ [2]. (d) Représentation en 3D de la maille unitaire constituant un super réseau $(\text{BiFeO}_3)_4/(\text{SrTiO}_3)_4$ [$\text{BFO}_4/\text{STO}_4$] à propriétés ferroélectriques [3].

sur le site lensois permettent une caractérisation extrêmement fine à l'échelle du nanomètre des propriétés électromécaniques des couches minces élaborées. Au travers de calculs DFT, la modélisation permet de rendre compte de relations propriétés-structure [3].

* Marie-Hélène Chambrier, Anthony Ferri, Sébastien Saitzek, Adlane Sayede, et dirigée par Rachel Desfeux.

- [1] Bayart A., Saitzek S., Chambrier M.H., Shao Z., Ferri A., Huvé M., Pouhet R., Tebano A., Roussel P., Desfeux R., Microstructural investigations and nanoscale ferroelectric properties in lead-free $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ thin films grown on SrTiO_3 substrates by pulsed laser deposition, *CrystEngComm*, **2013**, 15, p. 4341.
- [2] Carlier T., Chambrier M.H., Ferri A., Estradé S., Blach J.F., Martin G., Meziane B., Peiro F., Roussel P., Ponchel F., Rémien D., Cornet A., Desfeux R., Lead-free $\alpha\text{-La}_2\text{WO}_6$ ferroelectric thin films, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, 7, p. 24409.
- [3] Bruyer E., Sayede A., Ferri A., Desfeux R., Mangalam R.V.K., Ranjith R., Prellier W., Insight on the ferroelectric properties in a $(\text{BiFeO}_3)_2(\text{SrTiO}_3)_4$ superlattice from experiment and *ab initio* calculations, *Appl. Phys. Lett.*, **2015**, 107, p. 042904.

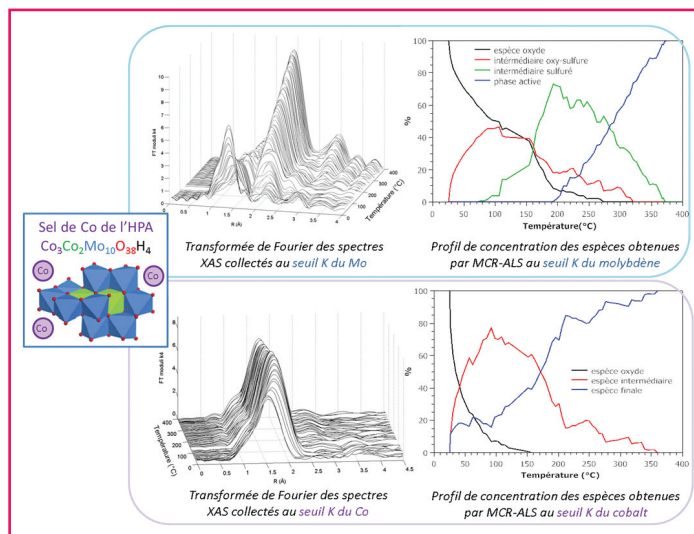
Développement de catalyseurs d'hydrotraitement

Lucie Plais, Christine Lancelot, Valérie Briois et Carole Lamonier

Un des principaux procédés de raffinage du pétrole pour la production de carburants propres est l'hydrodésulfuration (HDS), effectuée sous haute pression d'hydrogène et à haute température, qui permet d'éliminer le soufre des coupes pétrolières. Le soufre y est présent sous la forme de mercaptans, de sulfures et de composés thiophéniques et benzo-thiophéniques. Ces composés soufrés, dont la combustion conduit à la formation de SO_x , sont à l'origine de la formation de pluies acides expliquant que la teneur globale en soufre des carburants soit régie par des normes environnementales. Dans un contexte mondial de demande croissante en énergie, les raffineurs exploitent des pétroles bruts dits lourds contenant plus de soufre mais aussi plus de composés azotés ou polyaromatiques, connus pour inhiber la désulfuration, alors que les spécifications sur les teneurs en soufre – tolérantes actuellement en Europe au plus 10 ppm de soufre – tendent à devenir plus drastiques.

Notre groupe, internationalement reconnu dans le développement de catalyseurs d'hydrotraitement innovants préparés à partir d'hétéropolyanions [1-2], propose l'emploi de catalyseurs supportés à base de sulfures de molybdène, promus simultanément par du cobalt et du nickel et préparés à partir de sels mixtes nickel/cobalt d'hétéropolyanions à base de molybdène (HPA d'Anderson ou de Keggin). La proximité à l'échelle moléculaire du molybdène et des promoteurs cobalt et nickel dans le sel métallique de HPA apparaît comme un élément clé pour la formation après sulfuration des sites actifs de type CoMoS efficaces en désulfuration directe (rupture de la liaison C-S) et/ou de type NiMoS aux propriétés hydrogénantes indispensables pour effectuer l'hydrogénation des composés aromatiques ou l'hydrodézazotation.

Dans cette étude, menée en collaboration avec le synchrotron SOLEIL, un accent particulier est mis sur la caractérisation avancée par spectroscopie d'absorption X résolue dans le temps (Quick-XAS) des catalyseurs lors de leur sulfuration grâce à l'utilisation de la nouvelle ligne de lumière ROCK (« rocking optics for chemical kinetics ») [3] permettant de sonder simultanément l'ordre local autour du Co(Ni) et du Mo. Le traitement chimiométrique, basé sur la MCR-ALS



Suivi par XAS simultanément aux seuils K du molybdène et du cobalt de la sulfuration *in situ* d'un catalyseur d'hydrotraitement supporté sur alumine et préparé à partir de $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4$.

Arkema Feuchy : un dope d'adhésivité pour des routes plus solides

Designer de matériaux et de solutions innovantes, Arkema modèle la matière et accélère la performance de ses clients pour créer de nouveaux usages dans l'allègement et le design des matériaux, les produits biosourcés, les énergies nouvelles, la gestion de l'eau, les solutions pour l'électronique et la performance et l'isolation de l'habitat.

Arkema est reconnue depuis plus de cinq ans parmi les cent premières entreprises les plus innovantes au monde et opère 133 sites de production dans le monde entier, dont une bioraffinerie située à **Feuchy près d'Arras (Pas-de-Calais)**. Ce site abrite un laboratoire de développement industriel et pilote qui travaille en partenariat avec le centre de R & D situé à Lyon. En investissant 2,7 % de son chiffre d'affaires dans la R & D, Arkema s'attache à développer des partenariats long terme avec ses clients et propose des solutions sur mesure au cœur de leurs besoins, permettant alors au pilote de Feuchy de développer de nouvelles molécules et formulations qu'il va ensuite industrialiser directement sur son site de production. Une dizaine de nouveaux produits sont ainsi créés annuellement à l'usine de Feuchy. En 2016, le site de Feuchy a ainsi développé et industrialisé plusieurs nouveaux inhibiteurs de corrosion, de nouveaux inhibiteurs de dépôts optimisant le transport de brut de son gisement aux installations de traitement final, et de nouveaux enrobants

d'engrais leur évitant une prise en masse après une reprise en humidité. Tous ces produits répondent au règlement REACH qui vise à améliorer la protection de la santé humaine et de l'environnement.

Un nouveau dope d'adhésivité contenant une matière première renouvelable a récemment vu le jour et a permis d'améliorer la performance tout en réduisant l'impact environnemental. L'utilisation d'un dope d'adhésivité dans l'enrobage des granulats lors de chantiers de chaussées rallonge considérablement la durée de vie des routes et limite à la fois les interventions de maintenance et la consommation de matières non renouvelables. Ce produit innovant a d'abord été élaboré et étudié à l'échelle du laboratoire par le centre de R & D d'Arkema à Lyon.

Une adaptation de la synthèse de ce dope d'adhésivité a ensuite été faite au niveau du pilote de Feuchy. Cette étape intermédiaire sur des équipements d'une ou deux tonnes permet d'appréhender les risques industriels et chimiques avant une production à plus grande échelle. Elle donne également la liberté de pouvoir produire une quantité suffisante afin que les clients puissent eux-mêmes finaliser la validation du nouveau produit par des essais grandeur nature.

• Contact : catherine.leroy@arkema.com

(« multivariate curve resolution with alternating least square fitting »), des données XAS obtenues simultanément aux seuils K du Mo et du Co(Ni), permet d'obtenir non seulement les profils de concentrations des espèces formées durant la sulfuration des catalyseurs, mais aussi les spectres d'absorption de ces espèces permettant de les identifier.

Les résultats mettent en avant des modes de sulfuration différents d'un catalyseur préparé par voie classique et par voie hétéropolyanion. En particulier, la persistance d'une composante oxyde du molybdène comme premier intermé-

diaire de sulfuration lié à un intermédiaire de sulfuration à base de cobalt peut expliquer la formation d'un plus grand nombre de sites actifs CoMoS dans les catalyseurs préparés à partir de HPA, qui se révèlent donc plus performants.

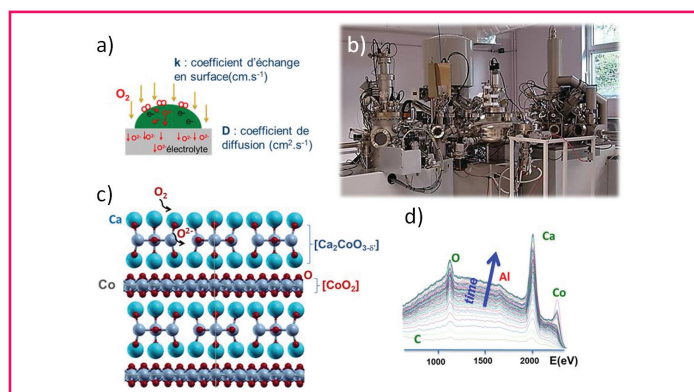
- [1] Lamonier C., Payen E., New polyoxometallates precursors for HDS catalysis, *Catalysis by transition metal sulfides*, P. Raybaud, H. Toulhouat (eds), IFPEN, Ed. Technip, **2013**.
- [2] Nikulshin P., Mozhaev A., Lancelot C., Blanchard P., Payen E., Lamonier C., Hydroprocessing catalysts on transition metal sulfides prepared from Anderson and dimeric $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -heteropolyanions, *C. R. Chimie*, **2016**, 19, p. 1276.
- [3] www.synchrotron-soleil.fr/Recherche/LignesLumiere/ROCK

De la conduction ionique aux piles à combustible à oxyde solide

Rose-Noëlle Vannier

L'axe « Chimie du solide » de l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS) a plus de trente ans d'expérience dans la recherche et la caractérisation de matériaux conducteurs par ions oxyde. Reconnu pour ses travaux sur les composés dérivés de l'oxyde de bismuth, l'axe oriente aujourd'hui ses recherches sur la compréhension des mécanismes de diffusion de l'oxygène au sein des céramiques conductrices et leur optimisation pour des applications comme électrode pour piles à combustible à oxyde solide (« solid oxide fuel cell », SOFC) (*figure a*) ou électrolyseurs à haute température.

Deux paramètres gouvernent le transport de l'oxygène dans un solide : la cinétique de transfert de l'oxygène moléculaire en ion oxyde à la surface du matériau et la diffusion des ions oxyde en leur sein. Pour comprendre les mécanismes mis en jeu, en plus des techniques de diffraction des rayons X et des neutrons et de spectroscopie d'impédance, nous profitons de la plateforme d'analyse de surface disponible à Lille (*figure b*) pour évaluer les coefficients de transfert et de diffusion de l'oxygène par échange isotopique $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ couplé à l'analyse par SIMS (« secondary ions mass spectrometry ») et à la spectroscopie LEIS (« low energy ion



a) Schématisation du compartiment cathodique d'une SOFC ; b) bâti ultra-vide de la plateforme d'analyse de surface de l'Institut Chevreuil permettant de réaliser les analyses XPS, SIMS et LEIS ; c) structure de $\text{Ca}_2\text{CoO}_{3.8}$, matériau connu pour ses propriétés thermoélectriques, constitué par l'assemblage de couches $[\text{Ca}_2\text{CoO}_{3.8}]$, lacunaires en oxygène, et $[\text{CoO}_2]$, possédant des propriétés de conduction électronique ; et d) analyse par LEIS montrant que l'extrême surface du matériau est essentiellement constituée par des atomes de calcium et d'oxygène, suggérant que le transfert de l'oxygène dans ce matériau se fait au niveau des couches $\text{Ca}_2\text{CoO}_{3.8}$ de la structure (ANR IDEAMAT (ANR-12-BS08-0012-01)).

scattering ») qui nous renseignent sur la composition de la première couche atomique du matériau [1-2] (figure d).

En outre, pour ce type d'application, les matériaux doivent également présenter de bonnes propriétés de conduction électronique afin de permettre la réduction de l'oxygène moléculaire en ions oxyde aux points triples, lieu de rencontre entre l'oxygène moléculaire, les électrons et les ions oxyde. Ainsi, la recherche de nouveaux matériaux nous amène à considérer l'assemblage de briques conductrices par ions oxyde et de briques présentant de la conduction électronique pour le design de matériaux encore plus performants (figure c).

Au sein de l'équipe MISSP (Matériaux Inorganiques Structures, Systèmes et Propriétés) de l'UCCS, dirigée par Olivier Mentré (directeur de recherche au CNRS), cette thématique est portée par Victor Duffort, chargé de recherche au CNRS, Aurélie Rolle et Caroline Pirovano, maîtres de conférences à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Lille (ENSCL), Annick Rubbens, professeur à Polytech'Lille, et Rose-Noëlle Vannier, professeur à l'ENSCL.

- [1] Thoréton V., Hu Y., Pirovano C., Capoen E., Nuns N., Mamede A.S., Dezanneau G., Yoo C.Y., Bouwmeester H.J.M., Vannier R.N., Oxygen transport kinetics of the misfit layered oxide $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, *J. Mat. Chem. A*, **2014**, 2, p. 1917.
- [2] Hu Y., Thoréton V., Pirovano C., Capoen E., Bogicevic C., Nuns N., Mamede A.S., Dezanneau G., Vannier R.N., Oxide diffusion in innovative SOFC cathode materials, *Faraday discussion*, **2014**, 176, p. 31.

Stockage et conversion de l'énergie

Clément Colin, Rénaud David, Mathieu Morcrette et Christian Masquelier

Amiens a toujours été terre de chimie : chimie inorganique des Gallo-Romains implantés sur le site de la citadelle (utilisation de creusets permettant de travailler les métaux), ou chimie organique des pasteliers du Moyen Âge qui transformaient la « waide » par hydrolyse et oxydation. Le Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides (LRCS) poursuit cette tradition et la tourne vers l'avenir avec ses travaux sur les matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie.

Fondé en 1968, le LRCS a été l'un des fers de lance de la chimie douce, et ses recherches se poursuivent aujourd'hui avec des travaux sur les synthèses hydrothermales ou par biominéralisation. De façon générale, les activités du laboratoire ont pour objectif de répondre aux attentes sociétales dans le domaine du développement durable (stockage et conversion de l'énergie). Nos travaux portent principalement sur les batteries pour véhicules électriques (ex : développement de batteries tout solide) et pour le stockage stationnaire (ex : recherche fondamentale et appliquée sur une batterie sodium-ion).

Les compétences du laboratoire dans la mise au point d'outils de caractérisation *in situ* et *operando* ont été particulièrement visibles cette année avec la commercialisation par Bruker AXS d'une cellule d'analyse par diffraction des rayons X, la cellule LeRiCheS, inventée au laboratoire. Elle permet de réduire le temps d'obtention d'un diffractogramme à quelques minutes, le tout lors de la charge/décharge électrochimique du matériau étudié. Une autre

avancée, en collaboration avec l'ILL de Grenoble et l'ICMCB de Bordeaux, a permis de suivre par diffraction de neutrons le déplacement des ions lithium pendant la charge/décharge d'une batterie. Le défi a notamment tenu en la conception d'une cellule d'analyse et d'une méthodologie compatibles avec les neutrons (dimensionnement, alliage titane/zircone transparent aux neutrons, électrolyte deutéré...). Cette étude a permis de montrer l'importance de la quantité de lithium dans la stabilité des matériaux dits « Li-rich ». Lever les verrous fondamentaux permettra d'avancer vers la commercialisation de batteries avec une autonomie supplémentaire de 20 %.

Autre succès récent : la mise au point avec nos partenaires du Réseau sur le stockage électrochimique de l'énergie du CNRS (RS2E) et du CEA d'une batterie sodium-ion via (i) la découverte de voies de production du matériau de l'électrode positive compatibles avec l'industrie (centaine de grammes au kilo), (ii) le prototypage au format 18650 (utilisé commercialement), ou encore (iii) l'étude par GC/MS de son électrolyte.

En février 2017, le LRCS a déménagé dans un nouveau bâtiment financé par la Région, le HUB de l'énergie, spécialement conçu pour la recherche fondamentale et appliquée sur les batteries (salle sèche, parc de quatre diffractomètres, plateforme microscopie, machines de prototypage de batteries...) et pour une collaboration très forte avec les partenaires académiques et industriels du RS2E.

Développements méthodologiques et applications en RMN des solides

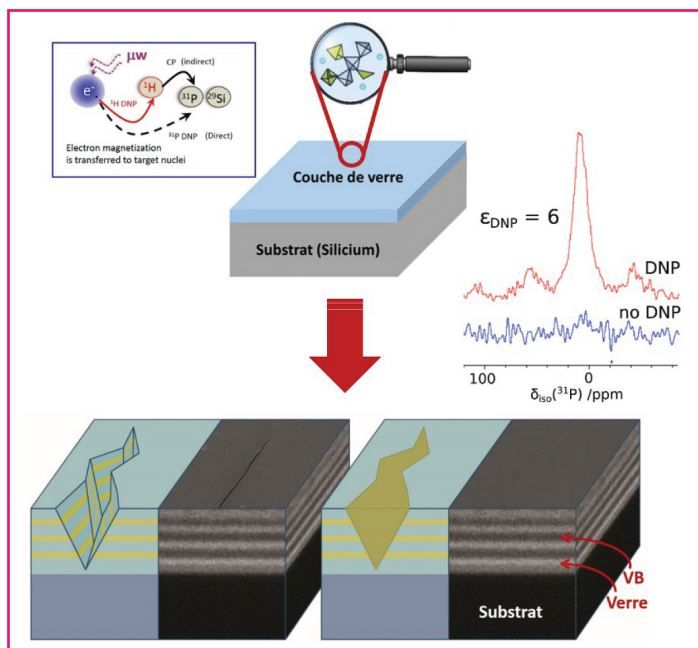
Laurent Delevoye

Les activités de recherche de l'équipe RM2I (Résonance Magnétique et Matériaux Inorganiques)* de l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS) se focalisent sur les développements méthodologiques en résonance magnétique nucléaire (RMN) des solides, leur application à l'étude structurale de matériaux inorganiques et l'utilisation de ces informations pour concevoir des verres d'oxyde innovants.

Nos travaux permettent aujourd'hui d'obtenir des spectres RMN haute résolution de noyaux fortement quadripolaires (niobium-93, oxygène-17) et de sonder leur environnement local (nature et nombre de premiers et seconds voisins, observation des liaisons chimiques). Nous avons aussi développé des expériences RMN avancées pour observer les proximités chimiques entre les noyaux quadripolaires (^{27}Al , ^{11}B ...) et ceux de spin 1/2 (^{31}P , ^{29}Si) dans les verres d'oxyde (aluminophosphate ou borophosphate). Ainsi, les

données obtenues sont déterminantes pour mieux comprendre les relations entre structure à l'échelle atomique et propriétés macroscopiques. Cette approche est appliquée pour une large gamme de noyaux et de matériaux complexes, notamment pour des applications en catalyse [1].

Depuis 2010, l'équipe RM2I a notamment développé un concept de matériaux vitreux autocicatrisants pour des applications à haute température, pour des applications de joints de scellements pour piles à combustible à oxyde solide ou comme revêtement protecteur [2]. Dans ce dernier cas, il s'agit de déposer des couches minces de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur sur un substrat, en alternant un film de verre avec un film d'agent intermétallique cicatrisant. Une question se pose alors pour ces revêtements vitreux : lors du dépôt par ablation laser pulsée (« pulsed laser deposition », PLD), qu'advient-il de leur structure et de leurs propriétés



Changement de la structure locale du verre déposé par rapport au verre massif mis en évidence par RMN-DNP du ^{31}P .

comparées à celles du verre massif ? La RMN est une méthode efficace pour apporter des informations structurales

sur ces couches vitreuses, mais elle est ici fortement limitée par la très faible quantité d'échantillon. C'est pourquoi nous développons l'utilisation de la RMN augmentée par polarisation dynamique nucléaire (« dynamic nuclear polarization », DNP), qui permet d'obtenir un signal sur des quantités infimes d'échantillon (inférieures au mg) [3]. Cette technique DNP-RMN nous a permis d'observer par RMN des films minces de verres de borophosphate et de phosphate de plomb déposés par PLD.

*L'équipe RM2I, dirigée par Laurent Delevoye (directeur de recherche au CNRS), se compose de sept chercheurs, ingénieur et enseignants-chercheurs : Jean-Paul Amoureux, professeur émérite (Univ. Lille ST), Olivier Lafon, professeur à l'Université de Lille Sciences et Technologies (Univ. Lille ST), François Méar, maître de conférences (Univ. Lille ST), Lionel Montagne, professeur (Univ. Lille ST), Frédérique Pourpoint, maître de conférences à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Lille (ENSCL), et Julien Trébosc, ingénieur de recherche CNRS.

- [1] Taoufik T., Szeto K.C., Merle N., Del Rosal I., Maron L., Trébosc J., Tricot G., Gauvin R.M., Delevoye L., Heteronuclear NMR as surface-selective technique: a unique look on the hydroxyl groups of γ -alumina, *Chem. Eur. J.*, **2014**, 20, p. 4038.
- [2] Coillot D., Méar F.O., Podor R., Montagne L., Autonomic self-repairing glassy materials, *Adv. Funct. Mater.*, **2010**, 20, p. 4371 ; Castanié S., Carlier T., Méar F.O., Saitzek S., Blach J.-F., Podor R., Montagne L., Self-healing glassy thin coating for high-temperature applications, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8, p. 4208.
- [3] Lilly Thankamony A.S., Lion C., Pourpoint F., Singh B., Perez Linde A.J., Carnevale D., Bodenhausen G., Vezin H., Lafon O., Polshettiwar V., Insights into the catalytic activity of nitridated fibrous silica (KCC-1) nanocatalysts from ^{15}N and ^{29}Si NMR enhanced by dynamic nuclear polarization, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, p. 2190.

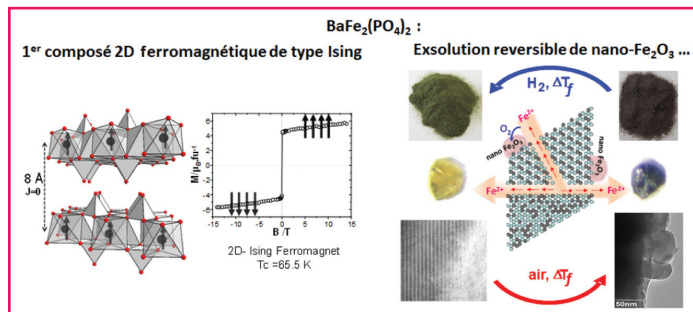
Phases innovantes : $\text{BaFe}_2(\text{PO}_4)_2$, magnétisme atypique et exsolution du fer

Olivier Mentré

Les principales activités du groupe OXID de l'axe « Chimie du solide » de l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS) se concentrent sur l'élaboration et la caractérisation de nouveaux composés inorganiques pour accéder à des arrangements structuraux inédits, qui possèdent des propriétés physiques remarquables. Cette activité fondamentale des chimistes du solide est nécessaire au renouvellement des matériaux à propriétés originales, pour les usages technologiques de demain. Pour atteindre cet objectif, nous nous employons à diversifier au maximum nos techniques de synthèse (four à induction, électrosynthèse, synthèses hydrothermales, en flux, sous atmosphère contrôlée, etc.), en y associant une stratégie d'élaboration via l'approche rationnelle de cristalochimie modulaire ou les calculs prédictifs par DFT et les caractérisations structurales et physiques.

L'un des exemples récents concerne le composé $\text{BaFe}_2(\text{PO}_4)_2$ et les phases substituées associées $\text{Ba}(\text{Fe},\text{M})_2(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$), qui adoptent une structure bidimensionnelle (2D) bâtie sur un empilement de feuillets de type « Honeycomb » d'octaèdres $(\text{Fe}^{2+}, \text{M}^{2+})\text{O}_6$.

$\text{BaFe}_2(\text{PO}_4)_2$ présente à basse température un comportement ferromagnétique de type « Ising » 2D, inédit dans les composés à oxo-anions ou plus généralement dans les oxydes [1], mais aussi une transition structurale réentrante unique, induite par l'ordre ferromagnétique à basse température [2]. Cependant, ces phases se distinguent aussi par un comportement atypique à plus haute température [3] : dès $\sim 300^\circ\text{C}$, une partie des ions Fe^{2+} est « exsolvée » de la structure solide, créant ainsi des particules nanométriques d'oxydes de fer en surface des monocristaux et une quantité importante de lacunes de fer dans le réseau. Ce phénomène rare de mobilité cationique est remarquable car caractérisé



$\text{BaFe}_2(\text{PO}_4)_2$: premier composé bidimensionnel ferromagnétique de type « ising » présentant au chauffage une exsolution du fer sous forme de nanoparticules Fe_2O_3 totalement réversible sous atmosphère réductrice.

par un ordre Fe/lacune à l'échelle de monocristaux millimétriques et réversible en milieu réducteur [4]. Ces propriétés permettent d'envisager l'usage de ces phases pour la préparation de supports de nanoparticules d'oxyde de fer régénérables, ouvrant des potentialités en photocatalyse et au niveau propriétés photo-assistées.

Le groupe OXID constitué de sept membres : Marie Colmont, Sylvie Daviero-Minaud, Marielle Huvé, Houria Kabbour, Pascal Roussel, Nathalie Tancret, dirigé par Olivier Mentré, est intégré depuis le 1^{er} janvier 2017 dans l'équipe MISSP (Matériaux Inorganiques Structures, Systèmes et Propriétés) de l'UCCS.

- [1] Kabbour H., David R., Pautrat A., Koo H.-J., Whangbo M.-H., André G., Mentré O., A genuine two-dimensional Ising ferromagnet with magnetically driven re-entrant transition, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, p. 11745.
- [2] David R., Pautrat A., Filimonov D., Kabbour H., Vezin H., Whangbo M.-H., Mentré O., Across the structural re-entrant transition in $\text{BaFe}_2(\text{PO}_4)_2$: influence of the two-dimensional ferromagnetism, *J. Amer. Chem. Soc.*, **2013**, 135, p. 13023.

[3] Blazquez Alcover I., Daviero-Minaud S., David R., Filimonov D., Huvé M., Attfield J.P., Kabbour H., Mentré O., Selective metal exsolution in $\text{BaFe}_{2-y}\text{M}_y(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$) solid solutions, *Inorg. Chem.*, **2015**, 54, p. 8733.

[4] Alcover I.B., David R., Daviero-Minaud S., Filimonov D., Huvé M., Roussel P., Kabbour H., Mentré O., Reversible exsolution of nanometric Fe_2O_3 particles in $\text{BaFe}_{2-x}(\text{PO}_4)_2$ ($0 \leq x \leq 2/3$): the logic of vacancy ordering in novel metal-depleted two-dimensional lattices, *Cryst. Growth Des.*, **2015**, 15, p. 4237.

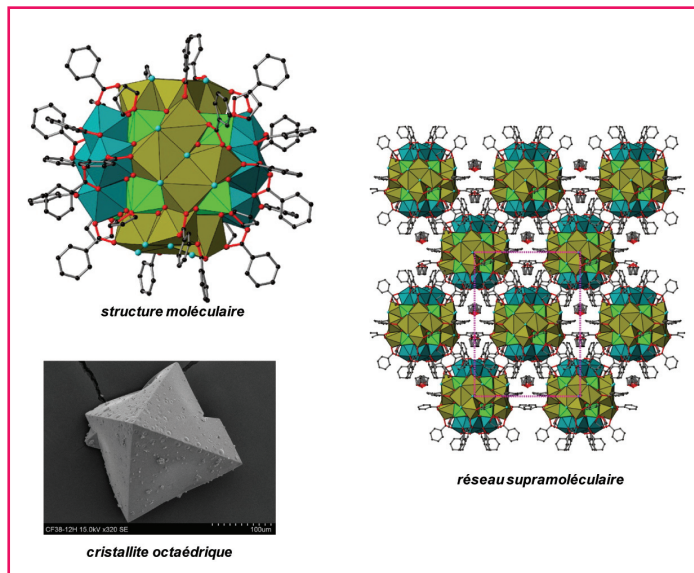
Chimie des carboxylates d'uranium tétravalent

Christophe Volkringer et Thierry Loiseau

À l'état naturel, l'uranium se trouve majoritairement sous la forme de cation uranyle $[\text{UO}_2]^{2+}$, où le métal présente le degré d'oxydation +VI. En condition anaérobie, la présence d'agents réducteurs (bactéries, fer, agents complexants, UV) peut conduire à la formation d'uranium tétravalent. Bien que l'uranium tétravalent soit très peu soluble dans l'eau, limitant ainsi son transport dans l'écosystème, ce cation précipite sous forme de nanoparticules et colloïdes d'oxyde d'uranium (UO_2), très mobiles dans l'environnement. La formation de ces espèces et leur transport dans la nature sont notamment conditionnés par l'influence de molécules complexantes naturelles.

L'équipe de « Chimie du Solide et Matériaux du Nucléaire » de l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS) s'intéresse à la synthèse de complexes de coordination d'actinides légers (thorium, uranium). Cette étude a pour objectif de cristalliser des organisations moléculaires insérant l'uranium tétravalent à l'aide de ligands carboxylate. L'élaboration de cristaux facilite notamment la détermination structurale en accédant à l'organisation moléculaire des espèces formées. Le choix de ligands carboxylate est motivé par leurs similitudes avec des molécules naturelles complexantes, telles que les acides humiques, ou des polluants (ex : phthalate). Cette stratégie permet d'identifier l'organisation structurale des complexes d'uranium pouvant être présents à l'état naturel, de mieux comprendre le comportement de ce métal lors de contamination accidentelle et de proposer des méthodes de dépollution efficaces.

Cette approche a conduit à la production de nombreux assemblages moléculaires à base d'uranium(IV) [1], dont un poly-oxo cluster géant insérant 38 atomes d'uranium [2].



Cristal et organisation moléculaire du poly-oxo cluster géant U_{38} .

Cet assemblage est particulièrement intéressant puisqu'il présente des dimensions (environ 10 nm) et une chimie proches de celles des nanoparticules d'uranium existant dans les sols contaminés par des déchets nucléaires.

- [1] Loiseau T., Mihalcea I., Henry N., Volkringer C., The crystal chemistry of uranium carboxylates, *Coord. Chem. Rev.*, **2014**, 266, p. 69.
- [2] Falaise C., Volkringer C., Vigier J.F., Beaurain A., Roussel P., Rabu P., Loiseau T., Isolation of the large {actinide}₃₈ poly-oxo cluster with uranium, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, p. 15678.

Les biomatériaux

Cyrille Mercier, Claudine Follet, Franck Bouchart et Jean-Christophe Hornez

Le vieillissement de la population, les progrès réalisés dans la conception et la réalisation des dispositifs médicaux implantables génèrent une demande croissante de biomatériaux. Dans ce contexte, nos recherches, menées au sein de l'axe santé du Laboratoire des Matériaux Céramiques et Procédés Associés (LMCPA), se focalisent entre autres sur la mise au point de substituts osseux synthétiques à base de bioverres comprenant Si, Ca, Na et O, dopés ou non par du phosphore.

Récemment, afin de renforcer les propriétés mécaniques de nos bioverres, nous avons introduit de l'azote dans des verres contenant initialement Si, Ca, Na et O, et Si, Ca, Na, O et F. Nous avons montré que l'ajout de l'azote augmentait les valeurs du module d'Young et de la dureté. L'étude de la cytocompatibilité a montré que ces verres n'étaient pas toxiques [1].

Parallèlement, nous avons développé la synthèse par voie sol-gel des bioverres contenant *in fine* du SiO_2 , du CaO , du Na_2O et du P_2O_5 [2]. Des tests d'immersion dans du

liquide physiologique simulé (SBF) et l'étude de la cytocompatibilité ont montré que les verres obtenus étaient bioactifs et non toxiques.

Afin d'assurer la reconstruction osseuse, un composite bioverre-biocéramique a été élaboré. Le sol est déposé, par trempage, sur des substrats macroporeux d'hydroxyapatite (HA). L'ensemble est ensuite traité à la température de stabilisation du verre. Des tests d'immersion dans le SBF ont montré que l'apatite ne se formait pas de manière uniforme sur le macroporeux, en particulier au niveau des interconnexions [3]. D'autres essais sont envisagés.

Une forte activité porte également sur l'élaboration de biocéramiques utilisées comme substituts osseux. Cela va de la chimie avec la synthèse des poudres phosphocalciques par précipitation aqueuse (os synthétique) à la mise en forme de pièces macroporeuses par des méthodes originales comme l'imprégnation de squelettes organiques, la congélation orientée ou l'impression 3D. L'os synthétique peut également être fonctionnalisé au niveau minéral (Sr, Si,

Befesa Valera Gravelines : un meilleur recyclage des poussières d'aciérie

Le groupe Befesa offre à ses clients un large éventail de services centrés autour du management des résidus industriels, comprenant non seulement des prestations industrielles de traitement, mais également les services logistique et administratif associés.

Situé à **Gravelines (Nord)**, le site de Befesa Valera est spécialisé dans la revalorisation des résidus d'aciérie inox. Son activité permet de récupérer des matières premières nobles – telles que le fer, le chrome, le nickel et le molybdène – et de leur rendre leur valeur économique, et ce faisant, d'éviter leur élimination en les réintégrant dans le processus de production de ses clients.

Depuis quelques années, l'entreprise a engagé une démarche d'amélioration continue permettant d'impliquer l'ensemble des acteurs de l'entreprise dans l'optimisation de la performance opérationnelle. En parallèle, elle a engagé une politique d'innovation visant à développer les procédés de recyclage pour de nouveaux résidus riches en manganèse, vanadium, chrome... et la fabrication de nouveaux ferro-alliages au travers du programme de R & D « Valera 2020 ».

Les enjeux sont à moyen terme de :

- développer de nouvelles filières de valorisation à partir d'une technologie de four à arc submergé destinées à produire de nouveaux ferro-alliages à partir d'oxydes métalliques ;

- éviter une mise en décharge et revaloriser ces résidus dans la fabrication des aciers spéciaux.

Pour chaque nouveau projet de développement, des études et essais préliminaires sont menés en partenariat avec des universités et écoles spécialisées ou encore des

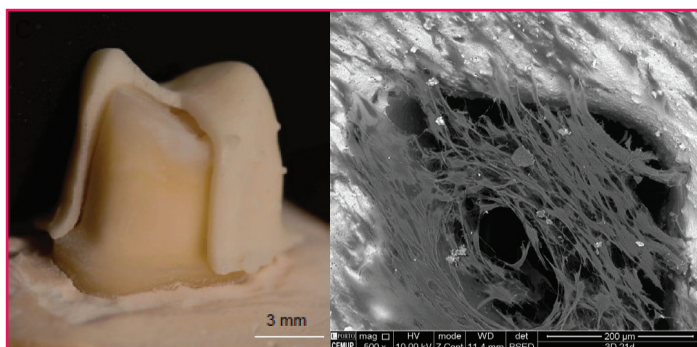


À gauche : l'ouverture du four ; à droite : le produit fini, des blocs de ferro-alliage. © GUILBERT Michel.

laboratoires de recherche, tels que l'École Nationale Supérieure de Chimie de Lille ou le département de Métallurgie de l'Université de Leoben en Autriche, avant tout lancement de campagne industrielle. Démarrées en 2016, ces campagnes d'essais industriels se poursuivront sur 2017 et 2018, en parallèle de discussions sur les ajustements des spécifications clients et de leurs répercussions commerciales.

« Valera 2020 » représente un réel enjeu en matière de recyclage et de développement d'une industrie écoresponsable. Il contribue au renforcement d'une filière régionale de revalorisation des résidus industriels et s'inscrit en plein dans les priorités européennes de développement d'une économie circulaire. Le programme a reçu à ce titre le label de Team², pôle de compétitivité national dans le domaine du recyclage.

• Contact : befesa.valera@befesa.com



À gauche : impression 3D d'une prothèse dentaire en céramique ; à droite : invasion cellulaire de l'os synthétique.

Ag, Cu... pour lutter contre l'ostéoporose, permettre d'accrocher toute la chimie organique à la surface de la céramique et d'apporter des propriétés antibactériennes), organique (par chargement de la structure poreuse de la céramique en

antibiotiques, anticancéreux ou facteurs de croissance) et biologique (par utilisation de phages lytiques permettant de lutter contre les maladies nosocomiales qui sont un réel problème de santé publique, là où les antibiotiques montrent leurs limites). Pour s'orienter vers la réalisation d'un dispositif médical fonctionnel, les matériaux sont caractérisés au niveau physico-chimique (Anthony Thuault) et biologique (Edwige Meurice).

Les auteurs remercient les doctorants travaillant actuellement sur ces thématiques (Marion Dehurtevent : impression 3D de prothèses dentaires, Shaan Chamary : structures poreuses, Hélène Philippot : Phagothérapie), ainsi que leurs partenaires comme l'INEB et la FMDU de Porto, l'Unité Inserm U1008 et l'UMET de Lille avec qui ils collaborent régulièrement sur ce type de travaux.

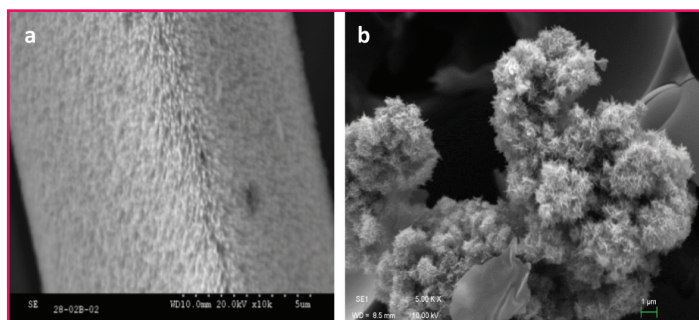
- [1] Bachar A., Mercier C., Tricoteaux A., Leriche A., Hampshire S., Bioactive oxynitride glasses: synthesis, structure and properties, *J. Eur. Ceramic Soc.*, **2016**, 36, p. 2869.
- [2] Catteaux R., Grattepanche-Lebecq I., Désanglois F., Chai F., Hornez J.C., Hampshire S., Follet-Houttemane C., Synthesis, characterization and bioactivity of bioglasses in the Na₂O-CaO-P₂O₅-SiO₂ system prepared via sol gel processing, *Chem. Engin. Res. Des.*, **2013**, 91, p. 2420.
- [3] Catteaux R., Étude de bioverres sol-gel à base de SiO₂, CaO, Na₂O, P₂O₅ et dopés à l'argent, Thèse Valenciennes, **2015**.

Élaboration de revêtements protecteurs et dépolluants

Philippe Champagne, Christian Courtois et Anne Leriche

Un de nos axes de recherche vise à protéger durablement des pièces techniques, tout en apportant d'autres propriétés à leur surface. Dans ce contexte, nous menons des travaux d'élaboration de revêtements céramiques photocatalytiques

et imperméables sur divers substrats, les résultats les plus marquants concernant les textiles en polyéthylène téréphthalate (PET) (figure a). Avec le GEMTEX (ENSAIT-Roubaix), nous sommes parvenus à couvrir les fibres de ces textiles,



a) Fibre PET couverte de nano-aiguilles de ZnO ; b) photocatalyseur TiO₂ en « oursins » dans du polysilazane poreux.

par germination/croissance en solution, de nano-aiguilles de ZnO selon une direction privilégiée [1]. Recouvertes par « dip coating » d'un film d'alkylsilanes approprié, nous avons

obtenu des polyesters simultanément hydrophobes (angles de contact avec l'eau : $158^\circ \pm 2$), antibactériens (ex : taux de mortalité > 95 % pour *Staphylococcus aureus*) et autonettoyants (dégradation Acid Blue 9 < 2 h) [2].

Récemment, d'autres phases photocatalytiques (TiO₂) avec des morphologies originales ont ainsi pu être synthétisées. Quand les réactifs imprègnent un substrat poreux en polysilazanes, au cours du traitement hydrothermal (collaboration avec l'Institut Européen des Membranes, Montpellier), des phases anatase et/ou brookite se forment à la surface des pores (figure b). Des supports légers sous forme de mousses dépolluantes (eaux et gaz), résistants à haute température, sont aujourd'hui en développement (figure b).

- [1] Perwuelz A., Ashraf M., Campagne C., Champagne P., Leriche A., Courtois C., Development of superhydrophilic and superhydrophobic polyester fabric by growing ZnO nano rods, *J. Colloid Interface Sci.*, **2013**, 394, p. 545.
- [2] Ashraf M., Dumont F., Campagne C., Champagne P., Perwuelz A., Chihib N.E., Development of antibacterial polyester fabric by growth of ZnO nanorods, *J. Eng. Fiber. Fabr.*, **2014**, 9, p. 15.

Matériaux interactifs à base de cyclodextrine

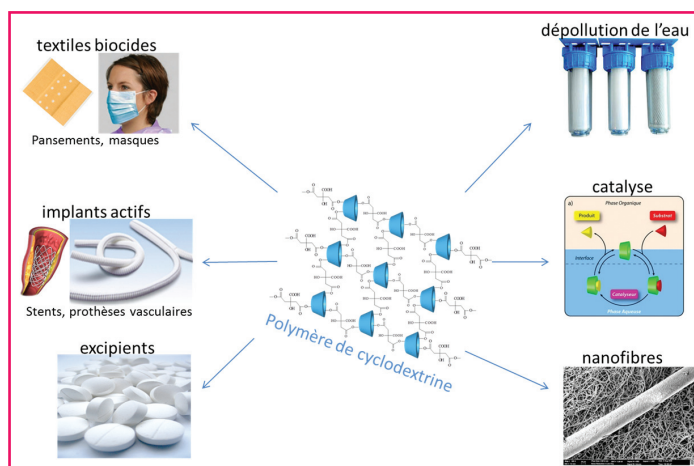
Bernard Martel, Maryse Bacquet, Nicolas Tabary et Stéphanie Degoutin

Le groupe « Systèmes Polymères Fonctionnels » du laboratoire UMET de Lille 1 travaille sur l'élaboration de matériaux interactifs applicables dans des environnements très variés. Ces matériaux sont fonctionnalisés par la cyclodextrine, une molécule cage issue de l'amidon qui forme des complexes d'inclusion avec différentes molécules d'intérêt, ou par divers biopolymères tels que le chitosan extrait de la carapace des crustacés.

Les matériaux modifiés par la cyclodextrine acquièrent des propriétés de piégeage et de libération prolongée de principes actifs pharmaceutiques. Ainsi, dans le cadre de recherches réalisées en collaboration avec l'Unité Inserm U1008 de Lille 2, différents dispositifs médicaux en matière textile, métalliques ou en céramique modifiés par la cyclodextrine présentent des propriétés « réservoir » vis-à-vis d'antibiotiques et d'antiseptiques, d'agents anesthésiques, de molécules anticancéreuses, et libèrent de façon prolongée ces principes actifs, permettant de lutter contre les infections, la douleur ou le cancer [1]. Des polymères de cyclodextrine sont utilisés comme excipients pharmaceutiques pour formes galéniques compressibles [2], permettant d'améliorer la solubilité de principes actifs hydrophobes et de contrôler la vitesse de désintégration du comprimé ainsi que la libération de l'actif dans l'organisme.

Des matériaux (textiles et résines) porteurs de cyclodextrine et de fonctions ioniques sont utilisés dans la dépollution des eaux usées et de sédiments de dragage, sous la forme de géotextiles ou de filtres [3]. Dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe UCCS-CASU de l'Université d'Artois, des polymères de cyclodextrine stabilisant des nanoparticules de métaux de transition sont utilisés comme systèmes catalytiques dans l'hydrogénation catalytique régiosélective de composés extraits de la biomasse [4].

Enfin, les recherches du groupe se sont récemment élargies à l'élaboration de textiles à base de nanofibres par « electrospinning », technologie qui permet de préparer des



Applications possibles des polymères de cyclodextrines dans les textiles bioactifs, les biomatériaux, la pharmacie, la dépollution, la catalyse et les nanofibres.

membranes présentant à la fois un volume poreux important et une taille de pores réduite, ouvrant la voie à de nouvelles applications dans les domaines de la santé, de la filtration ou de la catalyse supportée.

- [1] Martel B., Campagne C., Behari Massika N., Matériaux pour la médecine de demain : quand les textiles vous soignent, *Médecine/Sciences*, **2017**, 33, p. 73.
- [2] Garcia-Fernandez M.J., Tabary N., Chai F., Cazaux F., Blanchemain N., Flament M.P., Martel B., New multifunctional pharmaceutical excipient in tablet formulation based on citric acid-cyclodextrin polymer, *Int. J. Pharm.*, **2016**, 511, p. 513.
- [3] Degoutin S., Saffre C., Ruffin D., Bacquet M., Martel B., Metallic pollutant removal in leachates extracted from sediment by geotextiles based on crosslinked bio-sourced polymers, *J. Water Sci.*, **2015**, 28, p. 43.
- [4] Herbois R., Noël S., Léger B., Tilloy S., Menuel S., Addad A., Martel B., Ponchel A., Monflier E., Ruthenium-containing beta-cyclodextrin polymer globules as water-compatible microreactors for the catalytic hydrogenation of biomass-derived furanic compounds, *Green Chem.*, **2015**, 17, p. 2444.

Assemblages macromoléculaires (multi)stimulables

Joël Lyskawa, David Fournier et Patrice Woisel

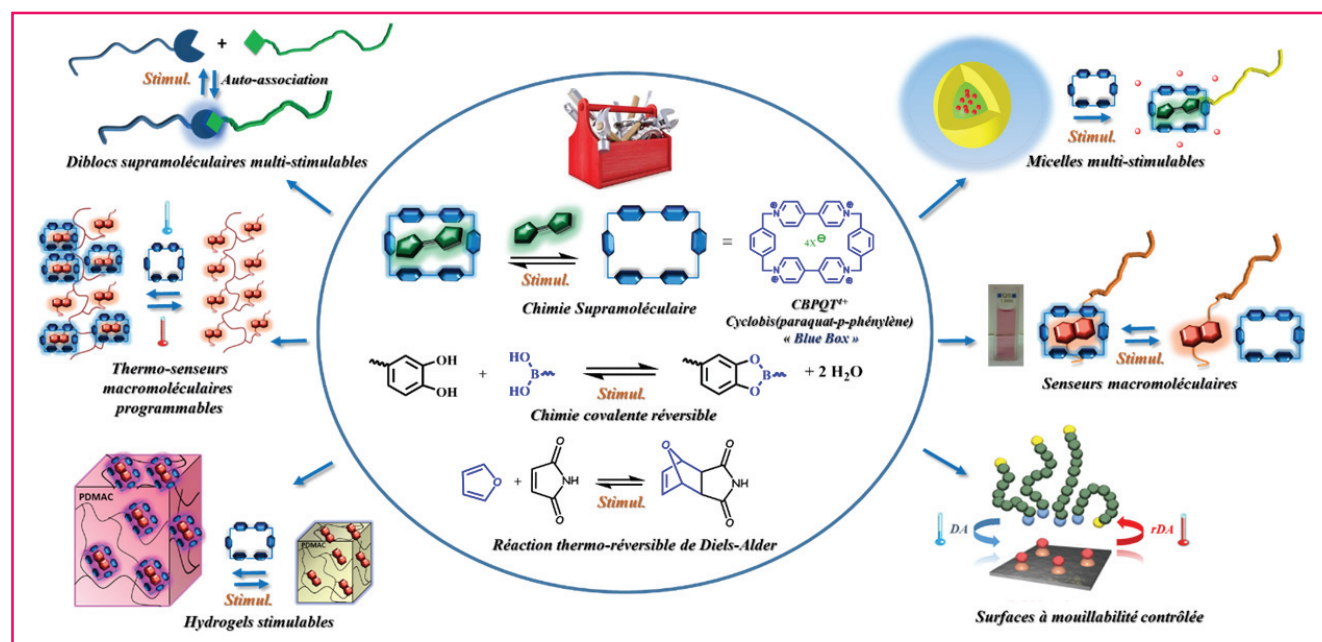
Les matériaux (multi)stimulables peuvent être définis comme des matériaux qui subissent des changements physiques ou chimiques importants en réponse à une ou plusieurs sollicitations extérieures faibles, appliquées séparément ou simultanément. Ces dernières années, cette nouvelle génération de matériaux macromoléculaires dits « intelligents » a connu de multiples développements, notamment dans le domaine des nanosciences ou de la nanomédecine. Cependant, l'efficacité de ces nouveaux matériaux est souvent conditionnée par notre capacité à les manipuler à l'échelle moléculaire de manière contrôlée et sur demande. À cet égard, la combinaison de la chimie macromoléculaire de précision et de la chimie des liaisons dites « réversibles » constitue une approche puissante pour l'élaboration d'assemblages macromoléculaires ou de matériaux synthétiques dont les propriétés physico-chimiques peuvent être modulées par l'application de divers stimuli externes.

C'est dans ce contexte que s'inscrivent les activités de recherche que nous menons au sein de l'équipe Ingénierie des Systèmes Polymères (ISP) dans le domaine des matériaux polymères (multi)stimulables. Celles-ci visent en particulier à échafauder des matériaux/assemblages macromoléculaires (multi)stimulables à partir de briques macromoléculaires parfaitement définies via des interactions de type hôte-invité à base de CBPQT⁴⁺ ou de liaisons covalentes réversibles

(esters boroniques [1], cycloadduits de Diels-Alder), puis à manipuler leur(s) propriété(s) en exploitant le caractère dynamique de ces dernières et/ou la propension de certains polymères à être stimulés.

Sur la base de cette approche, un large panel d'assemblages macromoléculaires (multi)stimulables sur demande (température, potentiel, ou la présence d'une (macro)molécule compétitrice) et de manière contrôlée a ainsi pu être mis au point. Parmi ceux-ci, on peut citer divers systèmes micellaires capables de libérer sur demande une molécule pré-encapsulée, des diblocs supramoléculaires amphiphiles se nanostructurant en phase liquide et en masse, des hydrogels aux propriétés de gonflement modulables [2], ou encore des thermosenseurs macromoléculaires programmables possédant une fonction mémoire et des surfaces à mouillabilité contrôlée [3].

- [1] Coumes F., Woisel P., Fournier D., Facile access to multistimuli-responsive self-assembled block copolymers via a catechol/boronic acid ligation, *Macromolecules*, **2016**, 49, p. 8925.
- [2] Belal K., Stoffelbach F., Lyskawa J., Fumagalli M., Hourdet D., Marcellan A., De Smet L., De la Rosa V.R., Cooke G., Hoogenboom R., Woisel P., Recognition-mediated hydrogel swelling controlled by interaction with a negative thermoresponsive LCST polymer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, p. 13974.
- [3] Laure W., Woisel P., Lyskawa J., Switching the wettability of titanium surfaces through Diels-Alder chemistry, *Chem. Mater.*, **2014**, 26, p. 3771.



Élaboration d'assemblages macromoléculaires multi-stimulables.

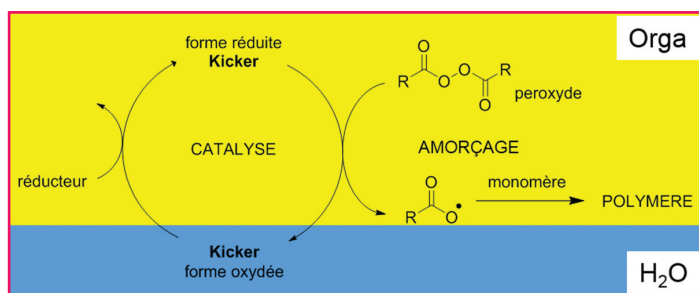
VYNOVA et Lille 1 : les kickers dans la synthèse du PVC

Thierry Lasuye, Fanny Bonnet, André Mortreux et Marc Visseaux

Afin de développer leur compétitivité, les pays européens doivent investir dans des méthodes de production en rupture, en particulier par l'intensification des procédés. C'est dans cette optique que s'est établie une collaboration entre l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS, équipe MOCAM, Méthodologie Organométallique et Catalyse Homogène) et la société VYNOVA à Mazingarbe (Pas-de-Calais), qui dispose sur son site de production d'un département R & D

équipé de réacteurs de laboratoire et de pilotes dédiés à la synthèse de PVC. Cette société (ex Société Artésienne de Vinyle), implantée en plein site minier depuis 1976, produit 250 000 tonnes de PVC par an, par un procédé en suspension aqueuse.

Ce procédé implique la mise en œuvre d'une polymérisation du chlorure de vinyle, basée sur la décomposition thermique de peroxydes en radicaux libres, ce qui nécessite un



Le concept de catalyse kicker en milieu biphasique.

apport conséquent d'énergie pour provoquer la réaction d'amorçage. Au cours d'une thèse effectuée dans le cadre d'un contrat de recherche Ademe-Région, il a été démontré que la génération de ces radicaux peut être avantageusement améliorée d'un point de vue cinétique par l'adjonction d'accélérateurs de décomposition des peroxydes, appelés « kickers ».

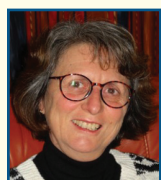
Introduits dans le milieu réactionnel en quantités catalytiques et associés à un système régénérant, les kickers permettent de contrôler la production des radicaux tout au long de la réaction, et par là même le déroulement de

la polymérisation dans son ensemble. Les travaux de recherche ont mis en évidence deux facteurs déterminants du ressort de la notion de développement durable, à savoir un gain d'énergie au cours de la phase d'amorçage (50 %) et, compte tenu de l'effet catalyseur, une diminution d'un tiers du temps réactionnel en conditions pilote.

L'extension de ce concept à d'autres monomères a été réalisée avec succès et laisse augurer une généralisation de ce procédé d'intensification par catalyse pour la synthèse d'autres polymères dans des conditions plus douces que les voies traditionnelles.

Cette nouvelle approche ouvre des perspectives non seulement en termes d'économie d'énergie et de temps, mais autorise aussi, par l'effet catalyseur, la mise en place de réactions à plus basse température, par lesquelles l'architecture moléculaire des polymères plus régulière leur confère des propriétés d'usage améliorées, ouvrant la voie à des marchés de produits à plus haute valeur ajoutée. Un atout complémentaire et non des moindres consiste à envisager, grâce au système catalyseur, l'utilisation de peroxydes plus stables et moins coûteux que ceux actuellement utilisés, avec pour conséquence des conditions de travail, stockage et transport bien plus sécurisantes pour les opérateurs.

• Contacts : thierry.lasuye@vynova-group.com ; andre.mortreux@ensc-lille.fr



S. Daviero-Minaud



R. Desfeux



A. Ferri



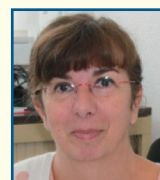
S. Saitzek



A. Sayede



L. Plais



C. Lancelot



V. Briois



C. Lamonier



R.-N. Vannier



C. Colin



R. David



M. Morcrette



C. Masquelier



L. Delevoye



O. Mentré



C. Volklinger



T. Loiseau



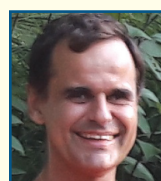
C. Mercier



C. Follet



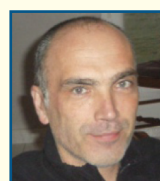
F. Bouchart



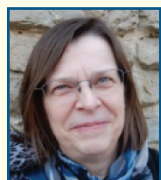
J.-C. Hornez



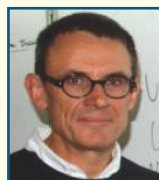
P. Champagne



C. Courtois



A. Leriche



B. Martel



M. Bacquet



N. Tabary



S. Degoutin



J. Lyskawa



D. Fournier



P. Woisel



F. Bonnet



A. Mortreux



M. Visseaux

Sylvie Daviero-Minaud est professeur à l'Université Lille 1 - Sciences et Technologies et chercheur dans l'équipe MISSP dans l'Axe Chimie du Solide de l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS)¹.

Rachel Desfeux est professeur et responsable de l'équipe « Couches Minces & Nanomatériaux », **Anthony Ferri** et **Sébastien Saitzek** sont maîtres de conférences, et **Adlane Sayede**, professeur à l'Université d'Artois, Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS)².

Lucie Plais est doctorante à l'UCCS¹ et au Synchrotron SOLEIL³, **Christine Lancelot**, maître de conférences à l'Université de Lille 1, UCCS¹, **Valérie Briois**, directrice de recherche, responsable de la ligne ROCK au Synchrotron SOLEIL³, et **Carole Lamonier**, professeur à l'Université de Lille 1, UCCS¹.

Rose-Noëlle Vannier est professeur, directrice de l'ENSCL¹.

Clément Colin est ingénieur d'étude au CNRS, **Rénald David**, ingénieur de recherche UPJV, **Mathieu Morcrette**, ingénieur de recherche au CNRS, directeur du Laboratoire de Réactivité et Chimie des solides (LRCS), et **Christian Masquelier**, professeur UPJV et directeur adjoint du LRCS⁴.

Laurent Delevoye est directeur de recherche au CNRS, responsable de l'équipe RM2I, UCCS¹.

Olivier Mentré est directeur de recherche au CNRS, responsable de l'équipe MISSP (Matériaux Innovants Structures, Systèmes et Propriétés), dans l'Axe Chimie du Solide de l'UCCS¹.

Christophe Volklinger est professeur à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Lille et membre junior à l'Institut Universitaire de France, et **Thierry Loiseau**, directeur de recherche au CNRS à l'ENSCL, UCCS¹.

Cyrille Mercier est maître de conférences, **Claudine Follet**, professeur, **Franck Bouchart**, maître de conférences, directeur du département de biotechnologies et agroalimentaire, et **Jean-Christophe Hornez**, maître de conférences, responsable thématique « Matériaux pour la santé », à l'Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, Laboratoire des Matériaux Céramiques et Procédés Associés (LMCPA)⁵.

Philippe Champagne est maître de conférences, **Christian Courtois** et **Anne Leriche**, professeurs, à l'Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, LMCPA⁵.

Bernard Martel et **Maryse Bacquet** sont professeurs, **Nicolas Tabary** et **Stéphanie Degoutin**, maîtres de conférences à l'Université Lille 1, Unité des Matériaux et Transformations (UMET)⁶.

Joël Lyskawa est maître de conférences à l'Université de Lille 1, **David Fournier**, maître de conférences à l'IUT A Lille, et **Patrice Woisel**, professeur à l'ENSCL, Unité des Matériaux et Transformations⁷.

Fanny Bonnet est chargée de recherche au CNRS, **André Mortreux** professeur émérite à l'Université Lille 1, et **Marc Visseaux**, professeur à l'Université de Lille 1 et responsable de l'équipe MOCAH, UCCS¹.

¹ Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, ENSCL, Univ. Artois, UMR 8181 - Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS), F-59000 Lille, France.

Courriels : sylvie.daviero@enscl-lille.fr ; lucie.plais@ed.univ-lille1.fr ; christine.lancelot@univ-lille1.fr ; carole.lamonier@univ-lille1.fr ; rose-noelle.vannier@enscl-lille.fr ; laurent.delevoye@enscl-lille.fr ; olivier.mentre@enscl-lille.fr ; christophe.volklinger@enscl-lille.fr ; thierry.loiseau@enscl-lille.fr ; fanny.bonnet@enscl-lille.fr ; andre.mortreux@enscl-lille.fr ; marc.visseaux@enscl-lille.fr

² Univ. Artois, CNRS, Centrale Lille, ENSCL, Univ. Lille, UMR 8181 - Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS), F-62300 Lens, France.

Courriels : rachel.desfeux@univ-artois.fr ; anthony.ferri@univ-artois.fr ; sebastien.saitzek@univ-artois.fr ; adlane.sayede@univ-artois.fr

³ Synchrotron SOLEIL, CNRS-UR1, BP 34, L'Orme des Merisiers, Saint-Aubin, BP 48, F-91192 Gif-sur-Yvette.

Courriel : valerie.briois@synchrotron-soleil.fr

⁴ LRCS, UMR CNRS 7314 et RS2E, 33 rue St Leu, F-80039 Amiens Cedex.

Courriels : clement.colin@u-picardie.fr ; renald.david@u-picardie.fr ; mathieu.morcrette@u-picardie.fr ; christian.masquelier@u-picardie.fr

⁵ LMCPA, EA2443, Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, Le Mont Houy, F-59313 Valenciennes.

www.univ-valenciennes.fr/LMCPA

Courriels : claudine.follet@univ-valenciennes.fr ; cyrille.mercier@univ-valenciennes.fr ; franck.bouchart@univ-valenciennes.fr ; jean-christophe.hornez@univ-valenciennes.fr ; philippe.champagne@univ-valenciennes.fr ; christian.courtois@univ-valenciennes.fr ; anne.leriche@univ-valenciennes.fr

⁶ UMET, UMR CNRS 8207, Bât. C6, Université Lille 1, F-59655 Villeneuve d'Ascq.

Courriels : bernard.martel@univ-lille1.fr ; maryse.bacquet@univ-lille1.fr ; nicolas.tabary@univ-lille1.fr ; stephanie.degoutin@univ-lille1.fr

⁷ Université de Lille, ENSCL, Unité des Matériaux et Transformations, UMR CNRS 8207, Équipe Ingénierie des Systèmes Polymères (ISP), F-59655 Villeneuve d'Ascq Cedex.

Courriels : joel.lyskawa@univ-lille.fr ; david.fournier@univ-lille1.fr ; patrice.woisel@enscl-lille.fr



Week-end
grand public

Congrès national
de la SCF

Symposium
Chimie et Vivant

CONGRÈS SCF 18
30 juin - 4 juillet 2018
Montpellier & Toulouse



www.scf18.fr