

Chimie de la matière condensée

M. Jacques LIVAGE, membre de l'Institut
(Académie des Sciences), professeur

De l'art du feu à la chimie douce

Le cours de cette année avait pour but de décrire les principales avancées de la chimie du solide dans le domaine de la chimie douce. 15 heures de cours et de séminaires ont été présentées au Collège de France et 5 heures à l'Institut des Matériaux de Nantes.

Après avoir décrit l'évolution de la chimie du solide, depuis le potier de l'antiquité jusqu'à la synthèse des supraconducteurs céramiques, nous avons souligné les problèmes que pose la chimie du solide. Depuis la plus haute antiquité, l'élaboration des verres et des céramiques se fait à partir de matières premières solides telles que l'argile ou le sable. Ces matériaux sont constitués de plusieurs oxydes minéraux qu'il faut tout d'abord faire réagir pour obtenir le composé désiré. Les réactions entre ces produits solides nécessitent des températures élevées et des temps relativement longs en raison de la faible réactivité et de la faible mobilité des atomes dans les solides. La vitesse des réactions entre solides est limitée par les problèmes de diffusion aux interfaces. Pour faciliter ces réactions on augmente la surface de contact par broyage de façon à avoir des poudres aussi fines que possible, d'où le nom de « shake and bake » donné par les anglosaxons à la chimie du solide. Ces réactions effectuées à haute température obéissent aux lois de la thermodynamique. Elles conduisent à la phase la plus stable thermodynamiquement qui présente généralement une structure compacte qui n'est souvent pas la plus réactive.

Des méthodes, dites de chimie douce, se sont développées au cours des vingt dernières années, dans lesquelles la cinétique l'emporte souvent sur la thermodynamique. Elles conduisent à des structures beaucoup plus ouvertes et de ce fait plus réactives.

La chimie douce fait intervenir une phase liquide au sein de laquelle la diffusion des espèces est beaucoup plus facile. Deux grandes voies peuvent être

décrites selon que l'on utilise des précurseurs solides ou des précurseurs en solution. D'où la division du cours en deux grandes parties. Le premier cours a eu pour objet de décrire les méthodes de synthèse utilisées en chimie du solide et en chimie douce. Il a été complété par un séminaire sur la biominéralisation présenté par le Pr C. Perry de l'université de Nottingham (G.B.).

1. Chimie douce à précurseurs solides

1a. La chimie d'intercalation

Cette chimie fait appel aux solides de basse dimensionnalité dans lesquels les liaisons fortes ne se développent pas dans les trois dimensions de l'espace. Il s'agit essentiellement de solides bidimensionnels tels que le graphite ou l'argile constitués de feuillets séparés par des lacunes de Van der Waals. Des espèces ioniques ou moléculaires peuvent être intercalées réversiblement entre ces feuillets qui s'écartent comme les feuilles d'un livre. Ces solides présentent ainsi une « surface interne » facilement accessible qui facilite les échanges chimiques entre le réseau « hôte » et son « invité ». Ces échanges électroniques, ioniques ou moléculaires modifient les propriétés du solide et ouvrent la voie à des applications importantes : propriétés catalytiques des argiles pontées, cathodes réversibles pour batteries, hybrides organo-minéraux.

Les développements de la chimie d'intercalation en électrochimie du solide pour la réalisation des nouvelles batteries ont été présentés lors du séminaire de D. Guyomar de l'Institut des Matériaux de Nantes. Ces batteries, dites à « lithium ion » reposent sur l'insertion d'ions Li^+ au sein de deux solides différents tels que le carbone pour l'une des électrodes et un oxyde de vanadium, nickel, cobalt ou manganèse pour l'autre électrode. L'électrolyte, liquide ou polymère transporte les ions Li^+ entre ces deux électrodes. Le développement des dispositifs portables ou de la voiture électrique sont intimement liés aux progrès réalisés dans ce domaine.

1b. Les réactions d'exfoliation

Les feuillets du solide s'écartent au cours des réactions d'intercalation et la distance inter feuillet peut augmenter de façon significative lorsque des molécules encombrantes telles que les alkylamines à longue chaîne sont intercalées. On peut même accroître cette distance de façon telle que les interactions entre feuillets deviennent négligeables. Les feuillets « exfoliés » se comportent alors de manière individuelle et on obtient une suspension colloïdale formée de « macromolécules minérales chargées » qui peuvent servir de précurseur à de nouveaux matériaux. Ces feuillets élémentaires peuvent être déposés avec un autre composé de charge opposée pour former des films multicouches constitués de la superposition alternée de couches positives et négatives. Ils peuvent aussi se recondenser

autour d'une nouvelle espèce mise en solution. C'est ainsi que Toyota au Japon a pu former des composites « argile-nylon » dont les propriétés mécaniques sont tout à fait remarquables.

Des interactions faibles continuent à s'exercer entre feuillets, ou fibres minérales, exfoliés qui forment parfois des mésophases. La grande majorité des cristaux liquides sont formés de molécules organiques ou biologiques. Il existe encore très peu de systèmes purement minéraux capables de présenter un tel comportement. Les colloïdes d'oxyde de vanadium ont été plus particulièrement étudiés au cours des dernières années. C'est ce thème qui a été traité en séminaire par P. Davidson du laboratoire de physique des solides d'Orsay.

1c. Les réactions topotactiques

Il existe un cas où les réactions en phase solide ne nécessitent qu'une faible énergie d'activation et peuvent donc se faire à basse température. C'est celui des réactions topotactiques dans lesquelles il existe des relations structurales étroites entre les phases en présence. Dans ces réactions, le composé de départ est souvent une forme métastable obtenue à partir d'une solution. Il subit ensuite des transformations successives au cours d'un chauffage modéré. Les différentes formes cristallines présentent des relations structurales importantes qui font que les énergies d'activation mises en jeu sont faibles. Deux exemples ont été plus particulièrement développés : L'oxyde de tungstène hexagonal h-WO_3 , obtenu par M. Figlarz lors du chauffage hydrothermal d'une solution d'acide tungstique et l'oxyde de titane TiO_2 B synthétisé par M. Tournoux par hydrolyse de tétratitanates. Dans les deux cas, des reconstructions à partir de blocs préexistants conduisent à des phases cristallines originales de structure « ouverte ».

Différentes formes cristallines d'oxyde de titane (rutile, anatase ou brookite) peuvent être formées à partir de solutions aqueuses selon le pH de la solution et la température. C'est ce qui a été développé par J.P. Jolivet de l'UPMC au cours de son séminaire.

2. Chimie douce à précurseurs liquides

L'utilisation pour des applications très diverses de matériaux sous forme de poudres fines et ultrafines (nanomatériaux) conduit souvent à préférer la voie d'élaboration à partir de solutions. Elle met en œuvre la précipitation, la coprécipitation, la synthèse hydrothermale ou le procédé sol-gel. Ces techniques ont en commun l'utilisation de « précurseurs » moléculaires. Dans l'eau, il s'agit de complexes formés par dissolution de sels métalliques. En solvant non aqueux, les composés métallo-organiques sont le plus fréquemment utilisés. Le solide, formé par des réactions de condensation en solution des précurseurs, résulte d'un processus de polymérisation inorganique effectué à basse température depuis

l'ambiante jusqu'à quelques centaines de degrés dans le cas de la synthèse hydrothermale. Ces techniques présentent plusieurs intérêts : production de phases métastables conservant une inertie chimique sur de larges domaines de température ; contrôle de la morphologie et de la taille de particules nanométriques permettant d'abaisser la température de frittage des poudres dans la fabrication des céramiques et la préparation de dispersions stables de particules dans des solvants variés (sols ou gels) utilisés dans la production de fibres ou de couches minces... Cette chimie « humide », est très versatile et peu coûteuse en énergie.

2a. Précurseurs aqueux

La chimie en solution aqueuse met en jeu des réactions d'hydrolyse-condensation de cations minéraux dissous dans l'eau. Après avoir rappelé les processus se déroulant lors de la mise en solution d'un sel, nous avons montré comment des variations de pH pouvaient entraîner des réactions de condensation qui conduisent à la formation d'un réseau solide. Nous avons plus particulièrement analysé les relations pouvant exister entre la structure moléculaire du précurseur en solution et la structure cristallographique du solide obtenu. La cristalochimie des polyvanadates nous a servi d'exemple pour illustrer ces relations et décrire les paramètres pertinents qui interviennent. Les réactions de condensation nécessitent la présence de liaisons V-OH ce qui fait qu'un réseau d'oxyde de vanadium ne peut pas être obtenu dans des conditions de pH extrêmes (acide <2 ou basique >12). Par contre, dans le domaine intermédiaire on obtient toute une famille de polyvanadates présentant des structures en chaînes (métavanadates) ou en clusters (décavanadates). A température ambiante, on observe toujours une relation étroite entre la structure du précurseur en solution et celle de la phase solide qui précipite. Ceci n'est plus le cas lorsque l'on élève la température. Le domaine d'existence des décavanadates autour de $\text{pH} \approx 7$ est particulièrement intéressant. La présence d'ions étrangers dans la solution joue alors un rôle tout à fait fondamental. En présence de cations organiques (tétraméthyl ammonium) on obtient des solides lamellaires tandis qu'en présence d'anions inorganiques (Cl^- , I^-) on forme des clusters creux au sein desquels l'anion s'entoure d'une cage de polyvanadate elle aussi négative.

Le cours a été complété par G. Ferey de l'Université de Versailles qui a décrit la synthèse de solides microporeux par voie hydrothermale. Là encore, les espèces étrangères jouent le rôle de templates autour desquels se construit le réseau solide.

2b. Gels d'oxyde de vanadium

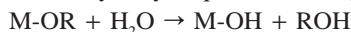
Dans certains cas, on n'observe pas la précipitation d'un solide, mais plutôt la formation d'un gel. Ce type de matériau original a fait l'objet d'un cours particulier centré sur les gels d'oxyde de vanadium. Ces matériaux peuvent être

considérés comme de véritables « nanocomposites » formés d'une phase aqueuse et d'un solide. Ils présentent les propriétés des deux phases (conductivité protonique de la phase aqueuse et propriété électroniques du solide) plus les propriétés d'interface qui, dans le cas des gels d'oxyde de vanadium conduisent à des applications originales. C'est ce qui a été développé au cours du séminaire présenté par J.C. Robert, directeur du centre de recherches Kodak qui a décrit l'utilisation des gels d'oxyde de vanadium pour la réalisation de dorsales antistatiques dans l'industrie photographique.

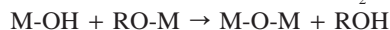
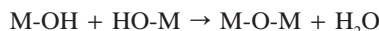
2c. Précurseurs alcoxydes

Il s'agit ici des procédés sol-gel que nous avons plus particulièrement développés au laboratoire. Les précurseurs sont des alcoxydes $M(OR)_n$ dans lesquels l'atome métallique est entouré de groupements OR où R est un groupement alkyl simple, méthyle CH_3 ou éthyle C_2H_5 . La polymérisation fait intervenir deux réactions successives :

- une réaction d'initiation, l'hydrolyse qui forme les groupements M-OH :



- des réactions de polycondensation qui conduisent à la formation de ponts « oxo » par élimination de molécules d'eau ou d'alcool :



Ces réactions de polymérisation minérale entraînent la formation d'espèces de plus en plus condensées qui conduisent à des particules de silice colloïdale qui forment des « sols » puis des « gels », d'où le nom du procédé « sol-gel ». Le séchage et la densification de ces gels conduisent à des verres ou des céramiques.

L'un des intérêts principaux de cette voie alcoxyde est de permettre la mise en forme du matériau directement à partir de la solution, sans passer par les poudres. Cette propriété a conduit à des applications importantes pour la réalisation de revêtements, de poudres monodisperses ou de fibres minérales. Elle permet aussi, et peut être surtout, la synthèse de matériaux hybrides organo-minéraux, véritables nano-composites où molécules organiques et entités minérales sont intimement mélangées à l'échelle moléculaire. Ces matériaux transparents ouvrent de nombreuses possibilités dans le domaine de l'optique en stabilisant un colorant organique au sein d'un verre de silice.

Nous avons enfin montré comment la chimie douce permettait d'associer des espèces biologiques fragiles à des matériaux durs et réfractaires. Les méthodes de bio-encapsulation au sein de matrices de silice sol-gel ont fait l'objet d'un cours particulier afin de montrer comment ces matrices minérales pouvaient éviter la dénaturation des enzymes ou la lyse des cellules et ouvrir de nouveaux débouchés dans le domaine des biotechnologies.

Le séminaire présenté par C. Sanchez, directeur de recherche au CNRS a illustré les propriétés des matériaux hybrides organo-minéraux préparés par voie sol-gel. Il s'est intéressé plus particulièrement aux possibilités de structuration qui se produisent à l'interface minéral-organique.

J. L.

RÉSUMÉ DE L'ACTIVITÉ SCIENTIFIQUE AU COURS DE L'ANNÉE 2001-2002

Équipe de Chimie de la Matière Condensée

Jacques Livage	professeur
Thibaud Coradin	chargé de recherche CNRS
Cécile Roux	maître de conférences Paris VI
Nathalie Steunou	maître de conférences Paris VI
G.T. Chandrappa	post-doc.
Nadine Nassif	doctorant
Aurélie Coupé	étudiant en DEA

Les diatomées offrent un bon exemple pour illustrer les thèmes de recherche que nous développons actuellement. Ces algues unicellulaires s'entourent d'un exosquelette de silice (frustule) poreux qui les protègent tout en permettant des échanges avec le milieu extérieur. Par analogie, les trois questions auxquelles nous essayons de répondre sont :

- Biominéralisation : quels sont les processus biochimiques mis en jeu lors de la synthèse de la silice par les micro-organismes ?
- Morphogenèse chimique : Comment contrôler chimiquement la formation des solides afin qu'ils présentent des morphologies originales ?
- Bioencapsulation : Peut-on maintenir la viabilité de cellules encapsulées dans une matrice de silice ?

1. Biominéralisation

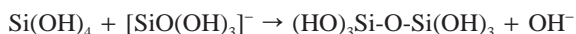
1a. Silice biogénique

Cette étude est effectuée en collaboration avec l'équipe de François Fröhlich du Muséum d'Histoire Naturelle (Paris) et Pascal Lopez (ENS, Paris). Des silices biogéniques d'origine et d'âges différents ont été étudiées par RMN à l'état solide multi-noyaux (^1H , ^{13}C , ^{29}Si) et spectroscopie infra-rouge. Ces études ont mis en évidence une importante évolution de la silice biogénique en fonction de ses conditions de formation et de conservation. D'autre part, nous avons tout récemment mis en évidence la présence, au sein des cellules jeunes, d'espèces non condensées, espèces dont l'existence avait été postulée mais jamais directement caractérisée.

1b. Silice biomimétique

Les diatomées sont capables de synthétiser un squelette de SiO_2 à partir de la silice dissoute dans l'eau de mer et dans des conditions (concentration, pH, température) qui ne permettraient pas de réaliser une telle synthèse en laboratoire.

En milieu neutre ($\text{pH} \approx 7$) correspondant aux systèmes biologiques, la condensation de la silice met en jeu les espèces moléculaires suivantes :



Des études récentes mettent en évidence l'intervention de certaines protéines qui favorisent la condensation de la silice. Nous étudions par conséquent en laboratoire l'influence d'acides aminés (lysine, serine, proline, ...) et des peptides correspondants, sur la condensation de l'acide silicique.

Nous avons choisi un système modèle constitué d'une solution diluée de silicate de sodium mise en présence d'acides aminés ou d'homopeptides. Nous avons pu montrer que deux peptides, la poly-lysine et la poly-arginine, favorisaient la condensation de la silice. Ces études, menées en fonction du pH et de la longueur de la chaîne polymère nous ont amené à proposer un modèle d'activation mettant en jeu l'adsorption des silicates sur les peptides, ces silicates servant de sites de nucléation pour la formation du gel de silice. L'interprétation de ce processus repose sur l'existence d'interactions faibles (liaison hydrogène, attraction électrostatique) entre les précurseurs de silice et certaines fonctions (NH_3^+ , $-\text{OH}...$) des acides aminés. Nous travaillons en solution très diluée (≈ 10 mM), il faut donc permettre aux précurseurs de se rencontrer de façon à réagir ensemble. C'est sans doute le rôle de la chaîne peptidique qui rapproche les précurseurs et favorise leur condensation.

Cette étude a été étendue à des nano-particules de silice qui peuvent être, en présence des mêmes peptides, assemblées en chapelets sur les chaînes de polymère avant de former un solide. Ces résultats renforcent la validité de notre modèle puisque les acides aminés identifiés, lysine et arginine, sont présents en quantité importante dans les protéines extraites des diatomées.

Afin d'augmenter la complexité de notre système, nous utilisons actuellement des protéines modèles contenant des teneurs différentes en arginine et lysine. Nous nous intéressons non seulement à leurs propriétés d'activation de la polymérisation de la silice mais aussi à leur possible dénaturation au sein des gels qui nous renseignera sur la nature des interactions protéine-silice. Dans le cadre de cette étude, nous avons récemment démontré que l'association de la silice et d'une albumine du sérum conduisait à la coagulation de cette protéine.

2. Morphogenèse chimique

Pendant longtemps, la chimie du solide a été centrée sur l'étude des relations structure-propriétés. L'établissement de telles corrélations nécessitait de travailler

sur des systèmes modèles, donc des monocristaux. La forme des objets synthétisés par les chimistes du solide était alors limitée par la symétrie cristalline. L'observation de la nature montre que les solides biologiques présentent souvent des morphologies complexes et des structures hiérarchisées sur plusieurs échelles.

Notre connaissance de la chimie sol-gel nous ouvre de nouvelles voies de synthèse par chimie douce et nous permet de contrôler chimiquement l'évolution des espèces tout au long de la chaîne qui va du précurseur moléculaire au solide.

Nous avons choisi de travailler sur les gels d'oxyde de vanadium $V_2O_5 \cdot nH_2O$, matériau que nous connaissions bien et qui, en tant que « matière molle », peut s'adapter à la réalisation de morphologies originales. Notre étude nous a conduit à synthétiser deux nouvelles formes d'oxyde de vanadium, les mousses et les nanotubes.

2a. Synthèse de polyvanadates, solides lamellaires et clusters

Au-dessus du point de charge nulle, la formation d'un solide à partir de précurseurs anioniques nécessite l'addition de cations afin d'obtenir un solide neutre. Pour analyser le rôle de ces ions, nous avons étudié un ensemble de synthèses hydrothermales en utilisant l'oxyde V_2O_5 comme source de vanadium en présence d'une base minérale (NaOH) ou organique (TMAOH = $N(CH_3)_4OH$). L'addition de la base permet de se placer dans la zone de pH (6-8) autour de laquelle la coordinence du vanadium passe de 4 à 6. On obtient ainsi un ensemble de cristaux dont nous avons déterminé la structure. La nature des espèces présentes en solution a été étudiée par RMN du ^{51}V . On constate alors les phénomènes suivants :

- Il n'y a pas de relation directe entre les espèces présentes en solution et celles qui forment le solide. La solution est formée d'un mélange d'ion décavanadates $[H_2V_{10}O_{28}]^{4-}$ et métavanadates $[V_4O_{12}]^{3-}$ tandis que les cristaux sont des solides lamellaires tels que NaV_3O_8 ou $TMA(V_4O_{10})$ constitués de feuillet de type $[V_2O_5]$ entre lesquels s'insèrent les cations.

- Lorsqu'il y a plusieurs cations, ceux-ci entrent en compétition et seul celui qui a le plus fort pouvoir polarisant, donc le plus petit rayon ionique ($r_{Na^+} < r_{TMA^+}$) se combine avec le réseau anionique de vanadate. On obtient alors le composé $Na_x V_2O_5$ tandis que les ions TMA^+ se retrouvent intégralement dans la solution surnageante.

- Le rôle des anions est tout à fait surprenant. On pourrait penser a priori qu'un anion négatif ne se combine pas avec un vanadate lui aussi négatif. En fait les anions jouent le rôle d'agent structurant lors de la formation du solide.

C'est ainsi qu'en présence d'ions Cl^- ou I^- (introduits sous forme de TMAX) on obtient des clusters de polyvanadates $[V_{15}O_{36}Cl]^{6-}$ ou $[V_{18}O_{42}I]^{13-}$ et non plus des solides lamellaires. Ces clusters sont formés d'une cage creuse de poly-

vanadates négatifs au sein de laquelle est piégé l'anion. Les cations TMA⁺ interviennent seulement comme contre-ions pour la formation d'un solide neutre.

La formation du solide peut alors se décrire de la façon suivante. On peut imaginer que le précurseur moléculaire à partir duquel se forme le polyvanadate correspond à l'anion moléculaire [VO(OH)₄(OH₂)]⁻. Les réactions de condensation entre groupement V–OH conduisent à la formation de réseau de polyvanadate. Les quatre groupements V–OH équivalents dans le plan équatorial doivent conduire à des systèmes lamellaires.

- Les cations interagissent avec l'oxygène négatif du dipôle V=O. Cette interaction est faible et la force motrice reste la condensation des V–OH. Les cations se retrouvent simplement intercalés entre les feuilletts négatifs de vanadates. Lorsqu'il y a plusieurs cations, il y a compétition et seul le plus polarisant s'insère entre les feuilletts.

- Les clusters de polyvanadates se forment dans les mêmes conditions de pH. On peut donc supposer que c'est encore le même précurseur [VO(OH)₄(OH₂)]⁻ qui intervient. La molécule d'eau située en position trans par rapport à la double liaison V=O est très labile. Des expériences de RMN donnent un temps de vie inférieur à 10⁻¹⁰ secondes. L'anion peut donc interagir avec le vanadium chargé positivement. Il joue alors de rôle d'agent structurant en obligeant le réseau de polyvanadate à se former autour de lui.

2b. Mousses et nanotubes d'oxyde de vanadium

Des nanotubes d'oxyde de vanadium ont été obtenus par Nesper par synthèse hydrothermale de polyvanadates en présence d'alkylamines à longue chaîne. Nous avons cherché à reproduire ces expériences en partant de gels d'oxyde de vanadium plutôt que d'oxyde cristallisé. Les gels sont formés par action de l'eau oxygénée sur V₂O₅. La réaction assez violente conduit à la solubilisation de complexes peroxy qui se transforment ensuite progressivement en un gel rouge foncé.

Ces gels, de structure lamellaire, sont susceptibles d'intercaler les molécules d'alkyl amines et nous avons vérifié que le traitement hydrothermal (180 °C, 7 jours) de ces gels hybrides conduisait bien à des nanotubes analogues à ceux synthétisés par Nesper. Ces nanotubes creux sont formés par l'enroulement des feuilletts d'oxyde de vanadium entre lesquels sont intercalées les molécules d'amines. La longueur de ces nanotubes est de quelques microns. Selon les conditions expérimentales, le diamètre intérieur varie de 30 à 40 nm et le diamètre extérieur de 50 à 130 nm.

Plus intéressante a été la découverte de mousses d'oxyde de vanadium qui sont obtenues simplement en inversant l'ordre d'addition des réactifs. On mélange tout d'abord l'oxyde de vanadium et les alkyl amines, puis on ajoute l'eau oxygénée. On observe alors un phénomène de moussage impressionnant, qui en

quelques minutes transforme 1 gramme d'oxyde en près de 3 litres de mousse. Cette mousse macroporeuse présente une texture alvéolaire en nid d'abeilles. Les parois sont constituées d'oxyde de vanadium cristallisé dans lequel les amines sont intercalées entre les feuillets d'oxyde. Le traitement hydrothermal de ces mousses conduit aussi à la formation de nanotubes.

3. Bioencapsulation

Cette étude porte sur la viabilité des bactéries encapsulées au sein de silice sol-gel. Elle est réalisée avec des *Escherichia coli*, en collaboration avec O. Bouvet de l'Institut Pasteur et présente un double intérêt :

- Conserver la viabilité de bactéries immobilisées au sein d'un gel de silice devrait permettre d'exploiter leurs réactions métaboliques.
- Les gels de silice peuvent servir de modèle pour étudier les limites de la vie dans des conditions extrêmes (exobiologie). Dans ce sens nous avons lancé une action CNRS « Géomicrobiologie » en coopération avec des collègues des sciences de la vie et des sciences de la terre.

Jusqu'à présent, les gels de silice étaient synthétisés par hydrolyse-condensation d'alcoxydes $\text{Si}(\text{OMe})_4$. Ces réactions libèrent des molécules d'alcool qui sont nocives pour les bactéries. En nous inspirant de l'exemple des diatomées, nous avons donc mis au point une nouvelle synthèse de silice en milieu purement aqueux en utilisant un mélange de silicate de sodium et de nanoparticules de silice.

L'étude de l'activité enzymatique (β -galactosidase) des bactéries nous a montré que non seulement leur activité était conservée après encapsulation, mais qu'elle augmentait au cours des premiers jours. Ce phénomène a été attribué à une lyse progressive des bactéries qui permet au substrat de traverser plus facilement la membrane (transport non activé). Nous avons observé que cette lyse était plus faible lorsque les bactéries étaient encapsulées dans des gels de silice que lorsqu'elles étaient simplement en suspension (sans apport nutritif). Il apparaît donc que le gel protège donc partiellement les cellules. Cet effet a été amplifié en réalisant l'encapsulation en présence d'additifs tels que la gélatine, le glycérol ou l'alcool polyvinylique. L'activité enzymatique reste alors constante pendant plus d'une semaine, suggérant que la bactérie conserve son intégrité.

Pour vérifier la viabilité des bactéries, nous avons suivi leur capacité à incorporer du glucose. Cette opération met en jeu des réactions métaboliques qui ne peuvent s'effectuer que si la bactérie reste vivante. L'incorporation du glucose a été suivie par voie optique et par dosage du ^{14}C . Nous avons obtenu des résultats particulièrement intéressants avec le glycérol. Au bout d'un mois, la viabilité des bactéries encapsulées dans un gel hybride silice-glycérol est nettement supérieure à celle de bactéries en suspension. Les additifs évitent la dégradation des cellules au cours de l'encapsulation et du vieillissement. Les bactéries

restent viables pendant plusieurs semaines. L'analyse, par RMN du ^{13}C des produits issus du métabolisme du glucose nous montre que les réactions métaboliques persistent de façon significative pendant plusieurs semaines au sein du gel de silice.

J. L.

PUBLICATIONS ET CONFÉRENCES INVITÉES 2001-2002

Publications

355. Chimie douce : from shake-and-bake processing to wet chemistry

J. Livage

New J. Chem. 25 (2001) 1

356. Le mariage du verre et du vivant

J. Livage

La Recherche, 342 (2001) 44-7

357. Sol-gel electrochromic coatings and devices

J. Livage, D. Ganguli

Solar Energy & Solar Cells, 68 (2001) 365-81

358. Electrical behavior of hidroy-apatites $\text{M}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (M = Ca, Pb, Ba)

A. Laghzizil, N. Elherch, A. Bouhaouss, G. Lorente, T. Coradin, J. Livage

Mater. Res. Bull. 36 (2001) 953-962

359. Effect of some amino acids and peptides on silicic acid polymerization

T. Coradin, J. Livage

Colloids and Surface B : Biointerfaces, 21 (2001) 329-36

360. Delving into the material world

J. Livage

Nature, 412 (2001) 18-19

361. La union del vidiro y de la vida

J. Livage

Mundo Cientifico, 225 (2001) 69-73

362. Sol-gel encapsulation of bacteria : a comparison between alkoxide and aqueous routes

A. Coiffier, T. Coradin, C. Roux, O. Bouvet, J. Livage

J. Mater. Chem. 11 (2001) 2039-2044

363. Encapsulation of biomolecules in silica gels

J. Livage, T. Coradin, C. Roux

J. of Physics : Condensed Matter, 13 (2001) R673-691

364. Chemically controlled hydrothermal syntheses of vanadium oxides

N. Stenou, L. Bouhedja, S. Castro-Garcia, J. Livage

High Pressure Research, 20 (2001) 55-62

365. Synthesis of polyoxovanadates from aqueous solutions
L. Bouhedja, N. Steunou, J. Maquet, J. Livage
J. Solid state Chem. 162 (2001) 315-21
366. Design of silica-coated microcapsules for bioencapsulation
T. Coradin, E. Mercey, L. Lisnard, J. Livage
Chem. Comm. (2001) 2496-97
367. Enzymes and cells confined in silica nanopores
J. Livage, C. Roux, T. Coradin, S. Fennouh, S. Guyon, L. Bergogné, A. Coiffier, O. Bouvet
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 651 (2001) T14.1-10
368. Mechanism of ionic conduction in oxy and hydroxyapatite structures
A. Bouhaouss, A. Laghizil, A. Bensaoud, M. Ferhat, G. Lorente, J. Livage
Int. J. of Inorganic Materials, 3 (2001) 743-47
369. Interactions of amino-acid containing peptides with sodium silicate and colloidal silica : a biomimetic approach
T. Coradin, O. Durupthy, J. Livage
Langmuir, 18 (2002) 2331-36
370. Vanadium oxide, from gels to nanotubes
G.T. Chandrappa, N. Steunou, S. Cassaignon, C. Bauvais, P.K. Biswas, J. Livage
Proc. Int. Conf. in Advanced materials, Kharagpur, India, février 2002, p. 381-85
371. Biomimetic self-activated formation of multi-scale porous silica in the presence of arginine-based surfactants
T. Coradin, C. Roux, J. Livage
J. Mater. Chem. 12 (2002) 1242-44
372. Macroporous crystalline vanadium oxide foam
G.T. Chandrappa, N. Steunou, J. Livage
Nature, 416 (2002) 702

Sous presse

- Influence of DNA, Alginate, Lysozyme and Bovine Serum Albumin on Sodium Silicate Condensation
T. Coradin, A. Coupé, J. Livage
Mat. Res. Soc. Symp. Proc.
- A novel route to collagen-silica biohybrids
T. Coradin, M.-M. Giraud-Guille, C. Helary, J. Livage and C. Sanchez
Mat. Res. Soc. Symp. Proc.
- Synthesis and characterization of alginate/silica biocomposites
T. Coradin, J. Livage
J. Sol-Gel. Sci. Technol.

- Viability of bacteria in hybrid aqueous silica gels
N. Nassif, A. Coiffier, T. Coradin, C. Roux, O. Bouvet, J. Livage
J. Sol-Gel. Sci. Technol.
- pH sensor based on a detection sol-gel layer onto optical fiber
O. Belhadj Miled, H. Ben Ouada, J. Livage
Mater. Sci. & Eng. C815 (2002).

Conférences invitées

Chimie douce

Université de Nantes (Pr. El Murr) 25.01.01

Biological applications of sol-gel

Int. Workshop on Glass and Ceramics from Gels

Padoue, Italie, septembre 2001

Bioactivity in sol-gel silica

Chemical Nanotechnology Talks

Francfort, 8.10.01

The sol-gel process

Academic Seminar on New Materials

Hyderabad, Inde, décembre 2001

Electrochromic thin films

Central Glass Research Institute

Calcutta, Inde, décembre 2001

Unusual forms of titanium oxide

Scientific Conference of Millenium Chemicals

Mulhouse, 7-8 février 2002

Living cells in silica gels

Int. Workshop on Bioinspired Approaches for Advanced Materials

Schloss Ringberg, 11-15 mars 2002

Les chimistes à l'école des diatomées

40^e conférence du GPLF, les protistes marins

La Rochelle, mai 2002

Bioencapsulation of bacteria in glasses

CIMTECH 2002

Florence, Italie, juillet 2002

Biological applications of silica gels

European Colloid and Interface Society meeting

Paris 22-27 septembre 2002

Comités scientifiques de congrès internationaux

- VIth International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials
Recife, Brésil (4-9 mars 2001)

- 8th European Conference on Solid State Chemistry
Oslo, Norvège (4-7 juillet 2001)
- 6th FIGIPS Meeting in Inorganic Chemistry
Barcelone, Espagne (15-20 juillet 2001)
- 11th Int. Workshop on Glasses, Ceramics, Hybrids and Nanocomposites
from Gels
Padoue, Italie (16-21 septembre 2001)
- Sol-Gel Optics VI
Seattle, USA (7-12 juillet 2002)
- Soft Solution Processing of Advanced Ceramics, CIMTECH
Florence, Italie (14-19 juillet 2002)