

Recherche

De nouveaux nanomatériaux pour la préparation de capteurs chimiques

La synthèse, par une approche organométallique, de particules de quelques nanomètres de diamètre de métaux et d'oxydes a été mise au point par Bruno Chaudret (médaille d'Argent 1997 du CNRS) et ses collègues, au Laboratoire de chimie de coordination du CNRS à Toulouse ; les propriétés de ces particules ont été étudiées en collaboration avec d'autres équipes de recherche :

- Laboratoire de chimie de coordination -LCC-, CNRS (Toulouse) ;
- Centre d'élaboration de matériaux et d'études structurales -CEMES-, CNRS (Toulouse) ;
- Laboratoire de physique de la matière condensée (LPMC) CNRS, INSA Toulouse, université Toulouse III ;
- Société Motorola Semiconducteurs SA.

En jouant sur les conditions expérimentales (température, pression, concentration) et sur la nature des stabilisants, ces chercheurs sont arrivés à contrôler à la fois la taille des particules, leur homogénéité en taille (monodispersité) et leur état d'agrégation. De nombreux exemples de nanoparticules monodisperses ont ainsi pu être obtenus par décomposition de précurseurs organométalliques et dans des conditions très douces, en particulier dans le cas de métaux nobles (platine, argent...), de métaux magnétiques (fer, cobalt, nickel), ainsi que d'alliages et d'oxydes. Étendue à la préparation de matériaux oxydes semi-conducteurs nanostructurés, cette technique a conduit à un matériau formé de particules monodisperses d'oxyde d'étain de 20 nm. Les variations de conductivité électrique de ce matériau, en présence d'un gaz réducteur, sont d'autant plus importantes que sa surface spécifique est grande. Ce matériau a été breveté par Motorola Semiconducteurs SA et son utilisation comme capteur chimique est à l'étude. Les applications potentielles de ces nanocapteurs concernent aussi bien un marché grand public (détection de fuites de gaz, de mauvaise combustion, contrôle de la qualité de l'air, par exemple) qu'industriel (automatisation de procédés, détection d'incendies, etc.).

• Bruno Chaudret. Tél. : 05.61.33.31.81. E-mail : chaudret@lcc-toulouse.fr (signalé par *CNRS Info*, n° 365).

Après les nanotubes, les nanotubules

Les nanotubules de l'université de l'État du Colorado constituent peut-être un nouveau pas en avant pour les nanotubes de carbone. Ces nanotubules peuvent en effet absorber des atomes de lithium, les rendant idéaux comme électrodes pour piles au lithium rechargeables.

Ces tubules de carbone sont obtenus à partir d'un template d'alumine nanoporeux dont les pores cylindriques ont un diamètre constant (de 200 à 20 nm). Cette membrane est recouverte d'un dépôt de carbone de 20 nm d'épaisseur sur les deux faces par dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Le template est ensuite dissous dans une solution de HF concentrée, les films assurant la cohésion des nanotubules. On obtient ainsi des membranes circulaires libres, de diamètre aussi grand que 2,5 cm et contenant des millions de nanotubules alignés.

Ces nanotubules peuvent être utilisés dans les piles à combustibles. On peut en effet les remplir de nanoparticules de métaux ou d'alliages électrocatalytiques, notamment pour oxyder du méthanol ou réduire l'O₂. De plus, des nanotubes de graphite hautement ordonnés peuvent être préparés à l'intérieur des tubules de la membrane.

• Source : Ambassade de France à Washington.

Plastiques hybrides nanocomposites aussi durs que des céramiques

Des chercheurs de l'université de Floride ont développé des matériaux nanocomposites plus durs que la majorité des autres composites grâce à leur technique unique de mélange. Dérivés de la technique sol-gel, ces composites organiques/inorganiques sont composés de tétraéthoxysilane (TEOS) à 40 % et de poly(tétraméthylène oxyde) (PTMO) à 60 %.

La mobilité des chaînes du PTMO est fortement limitée dans les gels contenant de 4 à 19 % de polysilicates en volume. Lorsque les gels à 19 % de TEOS sont placés pendant 25 heures dans une solution d'eau et d'éthylamine à 70 %, ce qui augmente la séparation des phases sans perte de transparence, la longueur des chaînes en fait augmente. Cette propriété permet ainsi d'incorporer les propriétés des céramiques dans du plastique à une échelle moléculaire. Un mélange sur une telle échelle permet d'obtenir des matériaux plus durs et plus résistants.

Ce procédé peut être utilisé pour fabriquer des pièces pour l'optique, des membranes semi-perméables et des revêtements anti-abrasion. L'université cherche à transférer cette technologie par des collaborations ou des licences.

• Source : High Tech Materials Alert, 1er mai 1998 (signalé par l'Ambassade de France à Washington).

Des nanoparticules qui absorbent la lumière

Des chercheurs de Rice University, Texas, ont développé des suspensions colloïdales qui absorbent une partie contrôlée du spectre de la lumière. Elles sont constituées de nanoparticules qui sont des billes de silice recouvertes d'une couche d'or !

L'équipe du professeur Naomi Halas contrôle la longueur d'onde de résonance des suspensions en modifiant l'épaisseur de la couche d'or. Elle fait varier le rapport entre le rayon de la bille de silice et l'épaisseur d'or de 3 à 12 et elle atteint une gamme de longueur d'onde de résonance de 300 nm. Si ce rapport est compris entre 100 et 1 000, la théorie prévoit que la suspension absorbe dans l'infrarouge lointain. Cette possibilité est intéressante puisqu'il n'existe pas de matériel optique ayant une résonance dans ce domaine du spectre de la lumière.

Pour synthétiser ces nanoparticules, des groupements amines sont greffés à la surface des billes de silice en ajoutant une solution de 3-aminopropyl triéthoxysilane. Les chercheurs ajoutent alors une suspension de particules d'or de diamètre 1-2 nm qui se lient aux groupements

amines de façon covalente. Suivant la quantité de métal précieux ajouté, on obtient des billes de silice recouverte d'or de diamètre compris entre 50 nm et 1 000 nm. Cette méthode devrait être valable pour différents métaux ou diélectriques et, en tout cas, elle fonctionne si on remplace l'or par l'argent. Les chercheurs travaillent maintenant pour obtenir une longueur d'onde de résonance de 5 micromètres.

Cette innovation a un grand potentiel d'application comme les capteurs chimiques ou biologiques, les interrupteurs optiques, les capteurs solaires et les vitres intelligentes. L'Office of Naval Research, la NSF, la NASA, et le Robert A. Welch Foundation financent cette étude.

• Source : High Tech Materials, 11/9/98 (signalé par l'Ambassade de France à Washington).

• Naomi Halas, Associate Professor, Rice University. Tél. : +1 713 737 5611. E-mail : halas@rice.edu

Comment former et déplacer des nanostructures ?

Des ingénieurs d'IBM avaient écrit le nom de leur entreprise au moyen d'atomes et cette image a fait le tour du monde. Maintenant, des chercheurs de l'University of Minnesota, Minneapolis, ont développé une nouvelle technique pour obtenir des massifs atomiques à trois dimensions. Les atomes sont déposés sur un semi-conducteur doté d'un tampon et ils se regroupent sous forme d'amas lorsque le tampon est désorbé. Zhenyu Zhang, un chercheur à l'Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, note que les autres chercheurs travaillant sur les nanostructures 3D mettent à profit les imperfections du réseau et que cette nouvelle méthode est une approche totalement différente.

Le principe est de recouvrir une surface de silice (III) par un tampon qui est une couche inerte constituée d'atomes de xénon. Des atomes d'argent sont déposés à la surface et ils forment déjà des petits massifs 3D. Lorsque la couche de xénon est désorbé, ces amas coalescent pour en former des plus gros. Les chercheurs peuvent contrôler la taille des nanostructures en ajustant l'épaisseur du tampon. Lorsque la couche de xénon est monoatomique, les massifs sont constitués de trente atomes au plus. Pour 60 couches atomiques et tout en gardant la même quantité initiale d'argent, ils peuvent contenir plusieurs centaines d'atomes. Pour 300 couches atomiques, ils sont constitués de plus de 100 000 atomes. Un des chercheurs de Minneapolis fait remarquer que les techniques actuelles comme la chemical vapor deposition ne permet pas de faire croître des structures 3D de n'importe quel matériau sur n'importe quel autre alors que cette nouvelle technique le permet. Une application possible est d'assembler différents matériaux et il est envisageable de préparer des massifs d'indium à la surface d'un composé puis de les exposer à une vapeur d'arsenic pour former des massifs d'arséniure d'indium. On pourrait aussi former des amas de fer à la surface du cuivre puis recouvrir par une autre couche de cuivre. Les matériaux ainsi obtenus seraient utilisés pour leurs propriétés magnétiques ou optiques. Zhenyu Zhang espère que ce travail stimulera une grande activité de recherche et il précise que son groupe travaille déjà sur un modèle théorique prenant en compte les forces qui mènent à la formation des nanostructures à la surface du solide.

Les chercheurs se sont aussi intéressés à la possibilité de déplacer ces amas grâce à la pointe d'un microscope STM. Ils pensaient que les massifs ne bougeraient pas du fait des fortes interactions entre le métal et le semi-conducteur. Étonnés, ils ont constaté qu'ils arrivaient à les faire bouger et qu'ils étaient capables de contrôler précisément le déplacement de ceux ayant une taille inférieure à 200 000 atomes. Au cours de son déplacement, le massif laisse une traînée d'atomes d'argent car la force d'adhésion entre l'argent et la silice est plus grande que la force de cohésion entre les atomes d'argent. Karl-Heinz Rieder de l'université libre de Berlin est un spécialiste des microscopes STM et il affirme que « ce travail met en évidence un nouvel effet en nanotechnologie ». Les chercheurs estiment qu'un déplacement de quelques centaines de nanomètres engendrent une perte de 40 000 atomes pour un massif qui comptait initialement 100 000 atomes. La traînée ainsi formée permet de dessiner des chemins de taille nanométrique à la surface de la silice et les chercheurs sont impatients de former des circuits électriques. La miniaturisation des composants électroniques est une application de choix.

Source : Chemical & Engineering News, 22 juin 1998 (signalé par l'Ambassade de France à Washington).

Enseignement

ÉbulliScience à Vaux-en-Velin : un premier site pilote

Dans la dynamique de « La main à la pâte », ÉbulliScience a inauguré, le 4 février dernier, une première salle de découverte scientifique à Vaux-en-Velin. La salle ÉbulliScience s'inscrit dans le cadre du Projet Éducatif Global, Vaux-en-Velin étant une zone pilote choisie par l'Éducation nationale.

L'association ÉbulliScience a été créée en juillet 1998 avec le soutien d'ADEMIR (Association pour le Développement dans l'Enseignement de la Micro-Informatique et des Réseaux), de la ville de Vaux-en-Velin, du ministère de la Recherche (DRRT), du ministère du Travail, de l'Emploi et de la Solidarité (DDTEFP), du Grand Lyon, du conseil régional et de la ville de Lyon dans le cadre du Réseau des villes. Cette salle pourra servir de référence aux collectivités, associations et entreprises qui voudront monter de telles installations.

La salle présente un noyau d'expériences régulièrement renouvelé. Pendant un semestre, les visiteurs pourront découvrir une exposition sur le thème « histoire, au fil du lait » réalisée en partenariat avec le CIDIL (Centre Interprofessionnel de Documentation et d'Information Laitières) : du monde du vivant et des micro-organismes à l'industrie laitière, en passant par les technologies laitières.

La salle est ouverte du lundi au vendredi de 8 h 30 à 12 h 30 et de 13 h 30 à 17 h 30, et le samedi et dimanche de 13 h 30 à 18 h 30, au 15, rue des Verchères, 69120 Vaux-en-Velin.

Courrier des lecteurs

Le président de l'Académie des sciences nous écrit

La Lettre du Magazine Hebdo, dans son numéro du 8 janvier, s'est fait l'écho de réactions défavorables du ministère de l'Environnement à la nomination de Guy Ourisson à la présidence de l'Académie des sciences. On peut s'étonner de ce genre de commentaire, et nous publions ici cet extrait, ainsi que les commentaires qu'il inspire au nouveau président dont on connaît le rôle important joué à la SFC.

La Lettre du Magazine Hebdo (8 janvier 1999)

La nomination à la présidence de l'Académie des sciences de Guy Ourisson, ancien directeur de l'Institut de Chimie de Strasbourg, a été plutôt mal accueillie dans l'entourage de Dominique Voynet, où l'on n'ignore pas que les rapports de cette Académie jouent un rôle important dans la mise au point des politiques publiques. Président de longue date du conseil scientifique de Rhône-Poulenc et de Vivendi (ex-Cie Générale des Eaux), celui-ci passe en effet pour un « croisé de la chimie » dans les milieux écologistes. Après avoir beaucoup ferraillé, voici une dizaine d'années, contre la mise en cause des phosphates dans les lessives, il a également contribué, plus récemment, à relativiser les dangers de la dioxine.

La lettre de Guy Ourisson à L'Actualité Chimique

L'extrait de presse ci-dessus me fait beaucoup d'honneur et j'accepte avec reconnaissance ma promotion comme « croisé de la chimie ». Toutefois, il illustre parfaitement la fâcheuse tendance que peuvent avoir certains milieux écologistes à se considérer comme seuls détenteurs de la vérité, totale et indivisible.

En ce qui concerne les phosphates, si les écologistes estiment avoir gagné la lutte qu'ils avaient engagée il y a une dizaine d'années, qu'ils n'oublient quand même pas le point de vue que j'avais défendu et qui reste valable : les deux tiers environ des rejets de phosphates d'alors étaient d'origine domestique et agricole, et la compensation de l'absence dramatique d'installations de déphosphatation dans les usines de traitement d'eau françaises me semblait être, à l'époque, une priorité par rapport à une mesure d'interdiction et de remplacement par des additifs (p. ex. les zéolithes) dont l'innocuité écologique à long terme n'était pas établie.

En ce qui concerne la dioxine, je concède qu'il y a de ma part, consciemment, de la provocation à répéter chaque fois que j'en ai l'occasion qu'on ne peut lui attribuer aucun décès en France (ce qui reste vrai), alors qu'il y en a chaque année plusieurs dizaines de milliers qui sont provoqués par le tabac (ce qui est également vrai).

L'entourage de Dominique Voynet a d'ailleurs oublié plusieurs autres prises de position par lesquelles je me suis aussi mis en contradiction avec les dogmes auxquels il faut se conformer, p. ex. contre les inanités de l'homéopathie « scientifique », ou à propos du Rhin ou de la mort des forêts, ou même de l'astrologie puisque les tenants des médecines ou des cosmétiques naturels ne trouvent pas gênant de partager des expositions publiques avec des diseurs de bonne aventure !

Nécrologie

Paul Rumpf (1908-1999)

Le professeur Paul Rumpf, directeur de recherche honoraire au CNRS s'est éteint le 6 janvier 1999. Il était né à Paris le 1er février 1908, fils d'Hermann Rumpf, publiciste, et de Claire Didillon. Après des études secondaires effectuées au lycée Pasteur de Neuilly, il obtient en 1930 le diplôme d'ingénieur de l'Institut de Chimie de Paris (actuelle École Nationale Supérieure de Chimie) et, à la Sorbonne, le titre de licencié ès sciences physiques. Admis dans le laboratoire de Georges Urbain, à la Sorbonne, il y prépare une thèse de doctorat ès sciences qu'il soutient en février 1935 et dont le sujet portait sur l'étude du mécanisme de la réaction colorée des aldéhydes, dite « réaction de Schiff ». C'était le dernier élève de Georges Urbain, mais sa thèse, dont le sujet était bien éloigné des terres rares chères au Maître, traitait de physicochimie organique et avait été dirigée de fait par le professeur Raymond Marquis. Boursier de la Caisse nationale des Sciences en 1939, il est promu chargé de recherche au CNRS en 1936, puis maître de recherche en 1944, et en 1946, il est nommé chef de la section de physicochimie du Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée (CERCOA), « laboratoire propre » du CNRS, officiellement créé la même année sous l'impulsion du professeur Henri Gault, ancien professeur à la Sorbonne, qui en sera le premier directeur. Nommé sous-directeur de cet institut de recherche parisien en 1951, il en sera le directeur de 1960 à 1976.

Entre-temps, à partir de 1958, il avait fait une brève incursion à la faculté des sciences de Paris comme maître de conférences, mais bien que nommé professeur sans chaire en 1960, il revint cette même année au CNRS comme directeur de recherche titulaire et directeur du CERCOA.

Il est l'auteur de très nombreuses publications et brevets, reflet des recherches qu'il a réalisées seul ou en collaboration. Ses travaux ont porté principalement sur l'étude des mécanismes de réaction, sur les relations structure-activité, sur des méthodes de synthèse, sur des recherches de pharmacochimie. Parmi les résultats les plus marquants, citons ceux sur la réaction de Schiff des aldéhydes, qui l'ont conduit à une longue étude sur les carbocations, peu connus à l'époque ; sur la basicité des amines ; sur le paramagnétisme des radicaux libres organiques ; sur la photochimie et la thermochromie des spiranes ; sur les composés chélatés ou associés par liaison hydrogène ; sur l'importance de la notion de mésomérie en chimie organique ; sur l'interprétation générale de la réaction de β -hydroxycarbonylation, donnée dans le cadre de la théorie des carbocations ; sur la basicité des amines en milieu non aqueux ; sur la recherche de molécules pharmacologiquement actives (dérivés de l'acide phénoxyacétique avec la découverte du méclofénolate (Lucidril), psychostimulant ; analogues de produits naturels...).

Avec les professeurs A. Boucherle, A. Lespagnol et P. Tronche, il fut, en 1965, l'un des créateurs des Rencontres internationales de chimie thérapeutique et de la Société de Chimie thérapeutique, en devenant le président pour l'année 1973. Il avait été Lauréat de la Société Chimique de France en 1950 (prix Le Bel avec P. Chabrier de Lassaunière). Il était chevalier de la légion d'Honneur, de l'ordre du Mérite et officier des Palmes académiques.

Lors de sa période d'administration du CERCOA, Paul Rumpf a dû parfois faire face à des situations difficiles et manœuvrer habilement pour faire accepter certaines orientations scientifiques et thèmes de recherche par le comité de direction du laboratoire et les autorités de tutelle. Disons encore qu'il laissait à ses élèves et chercheurs, dont nous fîmes, une assez grande liberté de mouvement et d'initiative dans le choix des sujets et de leur réalisation, ce qui contribuait, pour beaucoup, à leur épanouissement.

De l'important bilan scientifique de Paul Rumpf, nous retiendrons qu'il s'est montré très vite acquis aux théories électroniques de la chimie organique, aux apports de la mécanique ondulatoire, à l'expression des mécanismes de réactions. Il avait vécu comme jeune chercheur ce tournant décisif de la chimie organique qui, de science expérimentale par excellence, évoluait vers une discipline où la compréhension théorique des phénomènes s'alliait à l'expérience, et certaines fois même la précédait. Témoin, ce cours sur les théories chimiques qu'il fit à l'École Nationale de Chimie de Paris de 1947 à 1957, et qui marqua profondément une génération d'étudiants. De même, il fut un novateur dans le domaine de la synthèse des médicaments agissant sur le système nerveux central, participant à l'émergence des premiers psychostimulants non amphétaminiques.

Nous conserverons de Paul Rumpf le souvenir d'un homme discret, tolérant, cultivé, rejetant toute idée mandarinale dans sa conception de la direction de son groupe de recherche et dans celle du CERCOA. Nous lui devons cet hommage.

Claude Viel

Professeur à l'université de Tours



Remise de la légion d'Honneur à Paul Rumpf, en 1973, par Henri Curien (à droite).



Centre de Recherche Elf Antar France de Solaize



Ici se prépare

L'avenir

Bienvenue

au

CRES



Situé au Sud de la Raffinerie de Feyzin et à proximité de la station CNRS de Solaize, le CRES gère l'ensemble des programmes de Recherche du Raffinage et de la Distribution du Groupe Elf Aquitaine, au cœur d'un pôle de Haute Technologie en région lyonnaise.

Doté d'un effectif de deux cent quarante trois salariés, sa vocation est de conduire une recherche à moyen et long terme ainsi que des études d'assistance aux usines et aux commerces.

Améliorer les performances du Raffinage et en réduire les coûts, mettre au point sous démarche Qualité des combustibles performants ou des carburants et des lubrifiants toujours mieux adaptés à la demande des automobilistes, imaginer des bitumes modifiés par des polymères améliorant le confort et la sécurité des usagers de notre réseau routier, préserver l'environnement par la conception de nouveaux additifs économiseurs d'énergie, tels sont les défis que les chercheurs du CRES relèvent à Solaize.

Centre de Recherche ELF ANTAR FRANCE - Chemin du Canal - BP 22 - 69360 Solaize France - Tél. : 04 78 02 61 00 - Fax : 04 78 02 60 88