

Quel est l'intérêt de travailler avec des matériaux de taille nanométrique ?

Thème :

Enseignement de spécialité

Thème 3 : matériaux - Domaine d'étude : nouveaux matériaux

Type de ressource :

Documents illustrant les mots-clés du programme de l'enseignement de spécialité qui conjuguent les apports de la physique et de la chimie de l'enseignement spécifique.

Notions et contenus :

Mot-clé « Nanoparticules »

Nature de l'activité :

Activité documentaire (1h30).

Résumé :

L'activité permet de découvrir les conséquences d'une réduction de taille lors du passage à l'échelle nanométrique et ses applications dans deux domaines : *la médecine et la catalyse au service de l'environnement et de la santé.*

A partir de divers documents, l'élève est amené à identifier, trier et extraire diverses informations pour les associer entre-elles afin de rédiger une synthèse organisée et argumentée permettant de comprendre les atouts offerts par les matériaux de taille nanométrique.

Plan du document :

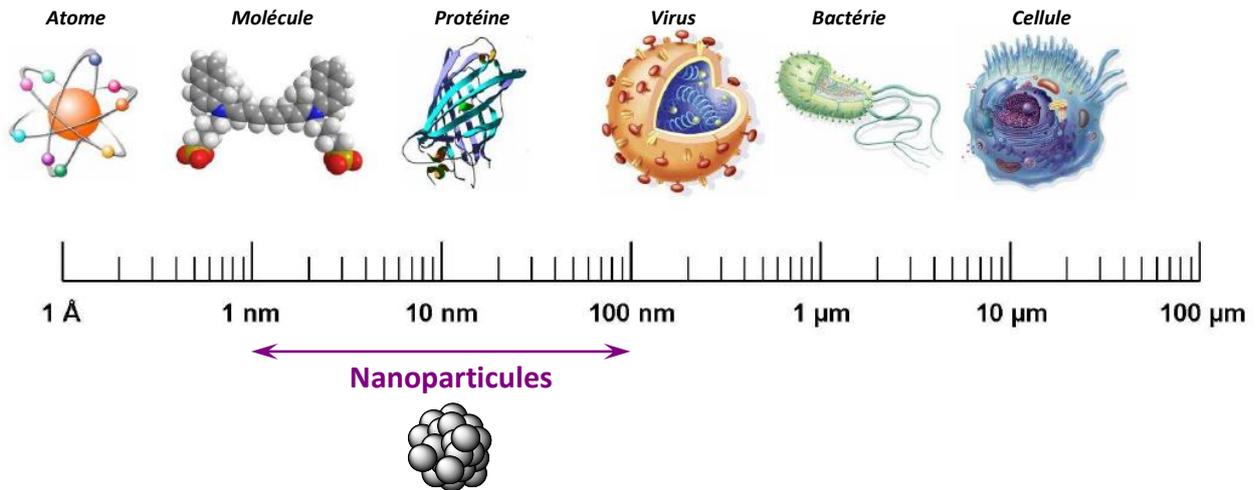
- **SUPPORT DE TRAVAIL – DOCUMENTS POUVANT ETRE DISTRIBUES AUX ELEVES**
 - **Document 1** : nanoparticules métalliques et effets de réduction de taille ;
 - **Document 2** : marquage cellulaire et imagerie médicale ;
 - **Document 3** : mécanisme simplifié des réactions sous catalyse hétérogène ;
 - **Document 4 (a)** : qu'est ce qu'un pot catalytique ?
 - **Document 4 (b)** : vers des pots d'échappement écologiques... ou comment la chimie peut-elle contribuer au respect de l'environnement ?
- **PISTES D'EXPLOITATION AVEC LES ELEVES ET INFORMATIONS DESTINEES AU PROFESSEUR**
- **COMPETENCES TRAVAILLEES PAR LES ELEVES DANS LE CADRE DE L'ACTIVITE PROPOSEE**

- Document 1 -

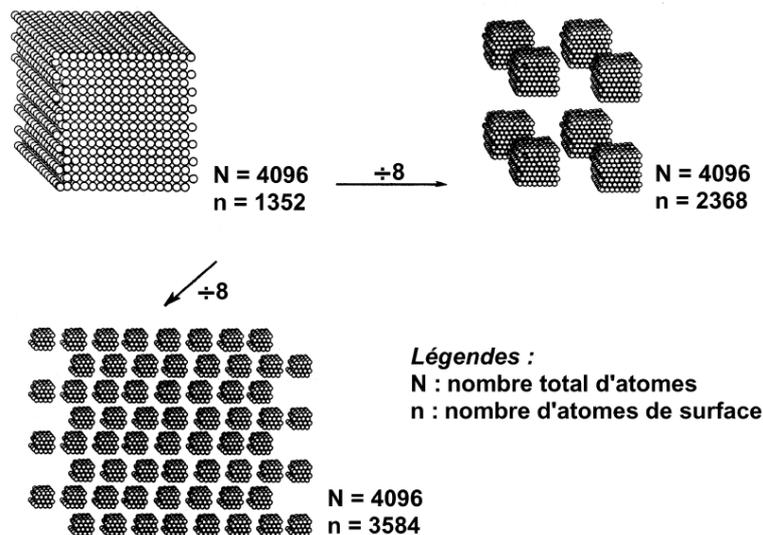
Nanoparticules métalliques et effets de réduction de taille

■ Une nanoparticule est un assemblage de quelques centaines à quelques milliers d'atomes, formant un objet dont au moins une dimension est comprise entre 1 et 100 nm. État intermédiaire entre le matériau massif et la molécule, une nanoparticule possède des propriétés chimiques (*réactivité de surface, catalyse...*) et physiques (*structurales, magnétiques, électriques, optiques...*) originales qui résultent des effets quantiques de taille et/ou de surface.

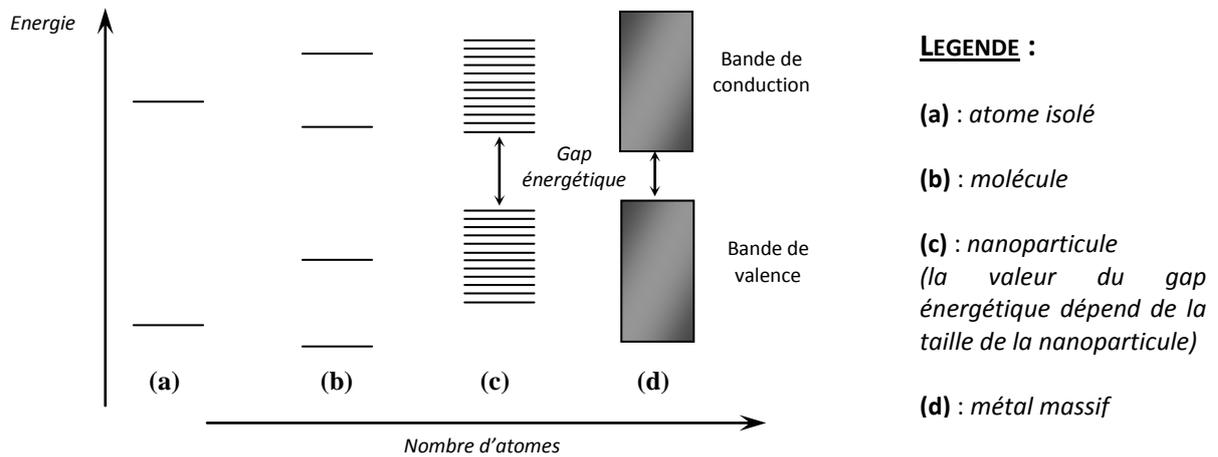
A titre de comparaison avec les structures organiques naturelles, les nanoparticules se situent principalement dans la gamme de taille correspondant aux protéines :



■ L'un des intérêts des nanoparticules réside dans les propriétés uniques que leur confère leur petite taille. On peut d'ores et déjà noter que d'un point de vue géométrique, la diminution de taille provoque une augmentation du rapport surface/volume puisque celui-ci varie en $1/r$ ($4\pi r^2 / (4\pi r^3 / 3)$). La proportion d'atomes de surface augmente donc par rapport aux atomes de volume, à mesure que la taille des particules diminue (voir schéma ci-dessous).



■ Lorsque la taille des particules devient inférieure à une cinquantaine de nanomètres, les propriétés physiques et chimiques des nanoparticules deviennent différentes de celles du matériau massif correspondant. Ce phénomène résulte de la modification de la structure électronique du matériau. Ainsi, lorsque la taille décroît, il y a passage de la structure de bandes du métal massif à une structure comprenant des niveaux électroniques discrets, comme pour une molécule (voir ci-après).



■ Lorsqu'une particule métallique est soumise à un champ électromagnétique dont la longueur d'onde est beaucoup plus grande que la taille des particules, tous les électrons libres subissent le même champ et oscillent collectivement et en phase.

Lorsque la fréquence de l'onde incidente correspond à la fréquence propre de ces oscillations, il se produit un phénomène de résonance, appelé résonance de plasmon de surface. Cette résonance a lieu dans le domaine du visible, seulement pour des nanoparticules d'or, de cuivre et d'argent, ce qui leur donne une coloration particulière.

La fréquence de résonance de plasmon dépend, entre autre, de la nature du métal, de la taille de la particule et de sa forme ainsi que des propriétés diélectriques du substrat ou du milieu environnant et des interactions inter-particules. Il est possible de jouer sur ces différents paramètres, lors de la synthèse, pour faire varier la couleur des nanoparticules d'or.

■ La réactivité chimique des nanoparticules et leurs capacités à adsorber d'autres espèces chimiques sont directement liées à leur état de surface. Les atomes situés en surface possèdent un plus petit nombre d'atomes voisins que ceux situés au cœur de la nanoparticule. Il en résulte qu'ils sont sous-coordinés.

Plus les nanoparticules sont petites, plus le nombre d'atomes en surface est important ce qui augmente le nombre d'atomes sous-coordinés. Il en résulte une réactivité importante des atomes de surface puisqu'ils souhaitent combler cette insaturation (capacité non négligeable à adsorber certaines molécules en surface).

- Document 2 -

Marquage cellulaire et imagerie médicale

Les nanoparticules de semi-conducteurs, les « quantum dots » (QDs), possèdent un gap énergétique qui dépend de la taille des nanoparticules. Ainsi, les nanoparticules de séléniure de cadmium de 5 nm de diamètre ont une fluorescence de couleur bleue, tandis que celles mesurant 20 nm de diamètre sont rouges.

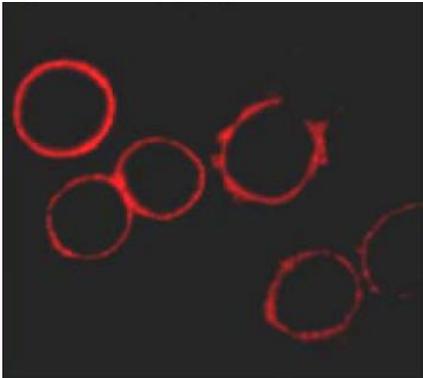


Le contrôle de la taille et de la composition au cours de la synthèse permet d'obtenir toutes les couleurs de fluorescence (transfert quantique d'énergie par rayonnement) du visible au proche infrarouge.

En pratique, les nanosphères sont enrobées d'une coque isolante qui les protège de leur environnement. On peut donc les utiliser dans des liquides ainsi que comme marqueurs au sein de cellules vivantes.

En effet, les dimensions des nanoparticules favorisent l'interaction avec les milieux biologiques, qui sont par essence constitués d'unités nanométriques ou d'assemblages de telles unités au sein d'une cellule.

Le marquage par fluorescence des compartiments spécifiques dans les cellules est une méthode largement répandue en biologie. Elle permet de visualiser les unités structurales, qui en raison d'un manque de contraste ou de résolution, ne peuvent être distinguées par une simple image microscopique. L'idée est d'établir une liaison chimique entre une sonde fluorescente et des molécules réceptrices (anticorps, 60 avidine, streptavidine, ADN...), qui se lie spécifiquement et sélectivement au compartiment cellulaire désiré.



Fluorescence des cellules du cancer du sein marquées en surface par des QDs fonctionnalisés pour reconnaître et marquer ce type de cellule.

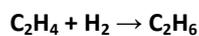


Marquage sélectif par des QDs : les rouges et vertes ont été fonctionnalisés pour reconnaître et marquer respectivement le cytosquelette et le noyau d'une cellule de souris.

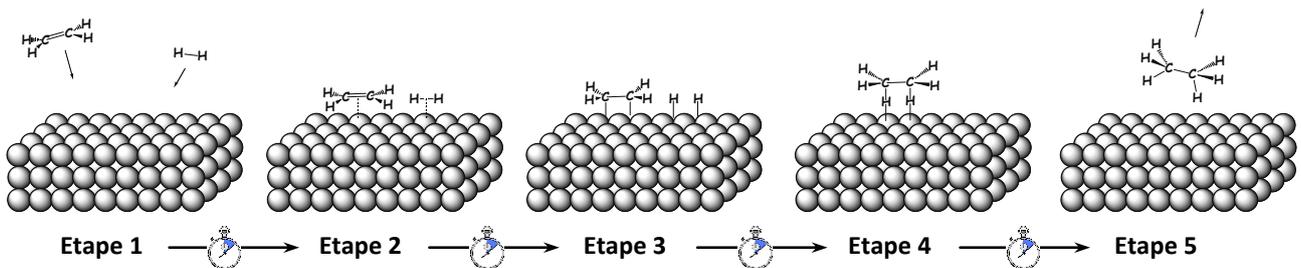
- Document 3 -

Mécanisme simplifié des réactions sous catalyse hétérogène Exemple de l'hydrogénation des doubles liaisons carbone-carbone

La réaction d'hydrogénation des doubles liaisons carbone-carbone est une réaction possible mais extrêmement lente. A l'échelle macroscopique, on peut modéliser la transformation chimique de la fonction alcène en fonction alcane par l'équation suivante :



Etant lente, elle peut être accélérée en utilisant un catalyseur métallique comme le nickel, le platine ou le palladium. A l'échelle microscopique, on peut décrire la transformation et l'implication du catalyseur par la succession d'étapes simplifiées suivante :



- **Etape 1** : les réactifs s'approchent de la surface du catalyseur métallique ;
- **Etape 2** : ils s'adsorbent au niveau de la surface du catalyseur grâce à des interactions de faible énergie (physisorption) entre les sites actifs du métal et les réactifs ;
- **Etape 3** : la proximité est telle que les réactifs établissent de véritables liaisons chimiques avec les atomes situés en surface du catalyseur (chimisorption) : ils sont « activés » ;
- **Etape 4** : l'activation des réactifs, suite à leur adsorption, induit une modification de leurs propriétés physico-chimiques. Une réaction chimique est alors possible entre les molécules adsorbées pour donner naissance à une nouvelle espèce chimique (produit) ;
- **Etape 5** : le produit de la réaction se désorbe de la surface du catalyseur et laisse ainsi les sites actifs libres d'interagir à nouveau avec les réactifs. Il diffuse loin du catalyseur.

- Document 4 (a) -

Qu'est ce qu'un pot catalytique aujourd'hui ?

Le pot catalytique est une amélioration du pot d'échappement des moteurs à combustion interne. C'est un des éléments visant à limiter la nocivité des gaz d'échappement des véhicules motorisés.

Il est constitué d'une chambre d'acier inoxydable dans laquelle sont conduits les gaz d'échappement, lesquels traversent les conduites plus ou moins "capillaires" d'une structure en nid d'abeille généralement faite en céramique. L'intérieur des conduits est recouvert d'une fine couche de cristaux combinant au moins trois « métaux précieux » : alumine, cérine, métaux rares tels que le platine le palladium et le rhodium. La structure interne du pot est conçue pour offrir une grande surface de contact entre les éléments catalyseurs et les gaz d'échappement (voir photo ci-contre). Au milieu des années 1990, un pot catalytique contenait de 3 à 7 grammes de platine et de 0,5 à 1,5 gramme de rhodium.



Il provoque trois réactions simultanées (cas des pots catalytiques « trois voies »):

- Une réduction des oxydes d'azote : $2 \text{NO} + 2 \text{CO} \rightarrow \text{N}_2 + 2 \text{CO}_2$
- Une oxydation des monoxydes de carbone : $2 \text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2$
- Une oxydation des hydrocarbures imbrulés : $4 \text{C}_x\text{H}_y + (4x+y) \text{O}_2 \rightarrow 4x \text{CO}_2 + 2y \text{H}_2\text{O}$

Le pot n'est efficace qu'à partir d'environ 400 °C, ce qui explique que ces pots sont relativement inefficaces pour de petits trajets ne laissant pas le temps au moteur de chauffer.

D'après <http://fr.wikipedia.org>

Remarque : 80 % de la pollution automobile a lieu, à froid, dans les dix premières minutes de fonctionnement.

- Document 4 (b) -

Vers des pots d'échappement écologiques... ou comment la chimie peut-elle contribuer au respect de l'environnement ?

« C'est probablement le domaine le plus passionnant des nanoparticules » explique Richard Holliday, du World Gold Council à Londres : l'utilisation de l'or comme catalyseur pour faciliter des réactions chimiques, contrôler la pollution et d'autres applications. De nombreuses équipes travaillent de par le monde dans ce domaine, et ce n'est que très récemment, en 1987 avec le Japonais Masatake Haruta qu'a démarré la catalyse par l'or.

L'expérience nécessite une préparation à base de particules d'une taille inférieure à 5 nm sur un support approprié (oxyde de fer, d'aluminium, etc.). « Un des aspects les plus excitants dans la catalyse par l'or est la température à laquelle le phénomène se produit » explique Catherine Louis, directrice de recherche au laboratoire de réactivité de surface (CNRS-Université Pierre et Marie Curie), qui mène avec ses équipes de nombreux travaux sur la catalyse de la réaction d'oxydation du CO. Le chercheur Japonais a été le premier à montrer que cette température est très basse : pour un oxyde de fer Fe_2O_3 préparé par « copréciptation » par exemple, la conversion d'oxyde de carbone CO en dioxyde de carbone CO_2 est totale autour de 273 K. Avantage : l'oxydation se fait aisément et à température ambiante, ce qui a des applications d'ores et déjà très nombreuses. Pour le contrôle de la qualité de l'air : réducteurs d'odeurs, masques de protection, transfert de CO, pots catalytiques... Dans la lutte contre la pollution : décomposition de la dioxine, réduction des oxydes d'azote, purification de l'eau... En chimie : hydrogénation sélective, oxydation sélective...

Le marché le plus prometteur concerne les pots catalytiques. Le plus souvent, le catalyseur choisi est le platine, ou des métaux du même groupe. « Mais le coût est très élevé, et l'emploi de l'or peut se faire au sein de composants catalytiques bimétalliques, avec des nanoparticules d'or et de platine (AuPt) », ajoute Hynd Remita, du laboratoire de chimie physique (CNRS – Université Paris 11, Orsay). « De nouveaux outils d'instrumentation sont nécessaires afin de suivre et d'analyser en temps réel les réactions de catalyse », poursuit Olivier Pluchery, de l'Institut des nanosciences de Paris (INSP, CNRS – Universités Paris 6 et 7).

D'après dossier CNRS : « Les propriétés uniques de l'or dans les nanotechnologies : un nouveau filon pour les scientifiques »

Les documents 1 et 2 sont une compilation d'informations et d'illustrations trouvées dans les documents et site suivants : <http://www.insp.upmc.fr/webornano/>; BUP n°831, février 2001 ; thèse de doctorat (Toulouse III) de Kamil RAHME (13/11/2008) ; thèse de doctorat (UPMC Paris) de Mathieu GOUTAYER (11/12/2008)

Pistes d'exploitation avec les élèves et informations destinées aux professeurs

On peut proposer aux élèves la rédaction d'une synthèse permettant de montrer l'intérêt des matériaux de taille nanométrique :

Deux applications concrètes des nanoparticules métalliques et/ou semi-conductrices vous ont été présentées à travers les 4 documents constituant le dossier:

- *Usage des nanoparticules dans le domaine médical pour le marquage cellulaire et l'imagerie ;*
- *Usage des nanoparticules en catalyse pour préserver l'environnement et la santé.*

A l'aide de vos connaissances et en vous appuyant sur l'ensemble des 4 documents, expliquer, de façon détaillée et organisée, en quoi le passage à l'échelle nanométrique constitue un atout non négligeable que l'on ne retrouve pas avec les métaux ou alliages massifs. Vous devez vous appuyer sur les deux applications présentées dans ce dossier.

■ Les documents donnés sont volontairement longs. Le professeur en charge de cet enseignement peut donner aux élèves l'intégralité des documents ou opérer un découpage en faisant le choix de traiter uniquement la catalyse ou le marquage cellulaire en fonction de la durée de la séance, de ses préférences ou de sa progression dans le programme.

■ Si l'activité est donnée en début d'année, l'exploitation des documents avec les élèves doit se faire progressivement en modifiant le questionnement pour les guider dans l'élaboration de la synthèse. Il faut amener, par étapes, à :

- *s'approprier la problématique et la thématique (→ quelques questions de compréhension de chaque document peuvent être posées);*
- *trier et extraire les informations pertinentes présentes dans les documents (→ on peut demander à l'élève de compléter le tableau ci-dessous ce qui va l'amener à s'interroger sur les données utiles et à les lister);*
- *relier et organiser les informations utiles entre elles pour construire la synthèse de façon organisée.*

■ En fin d'année, ce « découpage » ayant été fait dans les enseignements spécifique et de spécialité, il est souhaitable, dans le cadre de la validation des compétences acquises, de donner directement la rédaction d'une synthèse.

■ Le tableau ci-dessous rassemble les informations utiles que les élèves doivent extraire de chaque document (notons que les informations à relier entre elles pour élaborer la synthèse sont surlignées avec la même couleur) :

Document	Informations que l'on peut extraire des documents
Doc. 1	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Les nanoparticules, assemblages d'atomes, ont une taille voisine de celles de certaines protéines mais inférieure à celles des virus, bactéries et cellules du vivant.</i> • <i>La diminution de taille provoque une augmentation du rapport surface/volume dans le sens où la proportion d'atomes en surface augmente par rapport aux atomes présents dans le volume de la nanoparticule.</i> • <i>Lorsqu'on passe du matériau massif à la nanoparticule, la répartition des niveaux d'énergie est profondément modifiée : d'une structure de bande, on passe à des niveaux d'énergie discrets.</i> • <i>L'absorption de l'énergie transportée par une onde électromagnétique de fréquence bien précise permet aux électrons de franchir le « gap » énergétique et d'atteindre des niveaux supérieurs d'énergie.</i> • <i>Les atomes de surface des nanoparticules sont sous-coordinés par rapport à ceux du cœur ce qui exalte leur réactivité. Ainsi, les propriétés de surface des nanoparticules sont différentes de celles des matériaux massifs (capacité plus importante à adsorber d'autres molécules par exemple).</i>
Doc. 2	<ul style="list-style-type: none"> • <i>La taille des nanoparticules influence directement la valeur du « gap » énergétique (importance de la synthèse).</i> • <i>Les nanoparticules peuvent être utilisées dans les liquides et être introduites, grâce à leur taille, au sein de cellules vivantes.</i> • <i>La surface des nanoparticules est fonctionnalisée pour reconnaître spécifiquement certaines cellules. Une fois leur cible repérée, leur fluorescence spécifique (transfert quantique d'énergie par émission d'un rayonnement) permet un marquage et une détection de certaines cellules.</i>
Doc. 3	<ul style="list-style-type: none"> • <i>La surface du métal contient les « sites actifs » du catalyseur.</i> • <i>Les sites actifs du catalyseur sont le lieu où s'adsorbent les molécules (réactifs) pour se réarranger et former de nouvelles espèces chimiques (produits).</i>

Doc. 4 (a)	<ul style="list-style-type: none"> Les pots catalytiques actuels permettent l'oxydation du monoxyde de carbone (polluant) selon l'équation : $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$ Cette réaction, catalysée par des métaux tels que le platine, le rhodium ou le palladium, peut être réalisée uniquement à partir d'une température de 400°C, ce qui a une conséquence importante : 80% de la pollution automobile a lieu à froid (ie tant que le pot n'atteint pas une température interne voisine de 400°C).
Doc. 4 (b)	<ul style="list-style-type: none"> Des nanoparticules d'or de 5 nm de diamètre permettent de catalyser la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone. L'oxydation catalysée par les nanoparticules d'or est réalisable à une température voisine de 273K (température ambiante). L'utilisation de l'or dans les pots catalytiques revient moins cher que l'usage du platine (pratique actuelle).

Remarque : quelle que soit l'application (*catalyse* ou *QDs*), on note l'importance de bien contrôler la taille des nanoparticules si on veut exploiter au mieux leurs propriétés physico-chimiques. La dimension peut être contrôlée en modifiant quelques paramètres du protocole de synthèse (se référer à l'activité expérimentale nommée « *Comment obtenir des nanoparticules de taille contrôlée ?* » proposée par le groupe de travail de l'académie de Versailles).

■ Vidéos et site intéressants concernant les nanoparticules d'or :

<http://www.insp.upmc.fr/Les-vertus-cachees-de-l-or.html>

<http://www.insp.upmc.fr/webornano/>

■ Vidéo présentant les propriétés conductrices de nano-objets :

<http://www.swissinfo.ch/fr/multimedia/video/Nanomondes.html?cid=295148>

Compétences travaillées par les élèves dans le cadre de cette activité

Les pistes d'exploitation décrites dans ce document permettent de faire travailler aux élèves des compétences variées détaillées ci-dessous :

Compétences et capacités travaillées en sciences physiques et chimiques		« Observables » dans le cadre de l'activité proposée	
↓		↓	
RAISONNER - ARGUMENTER	ADOPTER UNE DEMARCHE DE RESOLUTION COHERENTE	Identifier les paramètres qui influencent un phénomène	<i>Identifier</i> les liens entre les concepts et modèles scientifiques (diagramme d'énergie, transfert quantique d'énergie, catalyse, mécanismes...) et les conséquences observables (marquage par fluorescence, accélération d'une transformation chimique, protection de l'environnement...)
	PROPOSER UNE SOLUTION	Rédiger une réponse argumentée	<i>Utiliser</i> et <i>exploiter</i> correctement des informations pour <i>montrer</i> l'intérêt de travailler avec des matériaux de taille nanométrique.
COMMUNIQUER	S'INFORMER	Identifier, trier, comparer les informations pour les exploiter	<i>Sélectionner</i> les différentes informations <i>utiles</i> et les <i>associer</i> entre elles pour <i>répondre</i> à la problématique.
	S'EXPRIMER	S'exprimer correctement à l'écrit	<i>Maîtriser</i> la langue française et <i>utiliser</i> un vocabulaire scientifique rigoureux. <i>Construire</i> un ou plusieurs paragraphes organisés pour <i>structurer</i> et <i>valoriser</i> les idées.

