

**RÉFLEXIONS SUR LE DÉVELOPPEMENT  
DES NANOMATÉRIAUX ADSORBANTS**

## RÉFLEXIONS SUR LE DÉVELOPPEMENT DES NANOMATÉRIAUX ADSORBANTS

JEAN ROUQUEROL

*Maitre de Recherches, CNRS*

Madame le Recteur, Mesdames et Messieurs les  
Professeurs, Mesdames et Messieurs,

C'est un très grand cadeau que me fait aujourd'hui l'Université Nationale d'Enseignement à Distance en me conférant, sur proposition de sa Faculté des Sciences, le grade de Docteur Honoris Causa. Et c'est un cadeau qui me touche particulièrement:

- tout d'abord, parce qu'il résulte du libre choix du donateur qu'il est donc d'une certaine manière immérité
- ensuite parce que le soin apporté à sa présentation est celui d'un cadeau exceptionnel, chacun dans cette salle en conviendra
- enfin et surtout, parce que c'est un signe d'amitié qui me touche autant parce qu'il s'agit de l'UNED, avec laquelle j'ai développé depuis longtemps de solides et amicales collaborations que parce qu'il s'agit de l'Espagne avec laquelle j'entretiens depuis longtemps des rapports particuliers.

J'ai en effet passé au Pérou, les dix premières années de ma vie, l'Espagne apparaissant là-bas, tout comme la France, un pays un peu idéal et inaccessible. Lorsque, dans les années 50, mes parents passèrent un mois à visiter l'Espagne, ils en rapportèrent un film en couleurs sur les merveilles de Grenade, du Palais de l'Alhambra et des jardins du Généralife; nous l'avons revu en famille plus de dix fois et cela finit de faire de l'Espagne, à mes yeux, un pays mythique. Pourtant, ce n'est qu'à 30 ans, lorsque des collaborations scientifiques

m'en ont donné l'occasion, que j'ai vraiment commencé avec l'Espagne une relation régulière qui n'a depuis jamais cessé et qu'il semble que j'ai même transmise, puisque nous avons eu le plaisir de marier notre deuxième fils avec une Espagnole, à Tolède, voici 3 ans.

J'en viens au sujet officiel de mon exposé, les «nanomatériaux adsorbants» qui m'intéressent depuis plus de 40 ans, tout comme ils intéressent un certain nombre de personnes dans cette salle. La mode en a changé le nom plusieurs fois, ou s'est centrée sur un seul de leurs aspects pour faire connaître ces matériaux, tour à tour, sous les noms de charbons, argiles ou aluminés activés, de supports de catalyseurs, de matériaux super-adsorbants, de tamis moléculaires, de matériaux poreux organisés, et enfin, tout récemment, de nanomatériaux adsorbants. Il s'agit pourtant, bien souvent, du même matériau, comme par exemple du charbon qui est capable de prendre successivement tous les noms ci-dessus pour permettre au laboratoire qui les étudie de recevoir un financement approprié. Disons, pour être positifs, que la mode a eu l'avantage de mettre fortement en valeur, l'un après l'autre, les caractéristiques uniques de ces matériaux. Quelles sont-elles? Comment les obtient-on? Comment vérifie-t-on qu'elles existent? C'est à cela que j'ai consacré, avec beaucoup de plaisir, une grande partie de ma carrière scientifique, c'est pour cela que j'ai été en contact avec les scientifiques Espagnols et c'est à ces trois questions que je vais brièvement répondre dans ce qui suit.

## **A/ QUE SONT LES NANOMATÉRIAUX ADSORBANTS ET LES PROCÉDÉS QUI LES UTILISENT?**

Je n'ai pas encore dit pourquoi je me suis intéressé aux matériaux adsorbants. C'est pour une raison fortuite: au moment de choisir un laboratoire pour préparer une thèse à la Sorbonne, à Paris, j'hésitais entre un laboratoire d'électrochimie et un laboratoire de catalyse; c'est une personne qui est dans cette salle et qui, elle, avait déjà choisi le laboratoire de catalyse, qui a fait la différence, avant de devenir à la fois mon épouse et ma collègue scientifique la plus proche.

Qu'appelons-nous donc nanomatériaux adsorbants ? Il s'agit de matériaux soit pulvérulents, soit poreux, capables d'adsorber de grandes quantités de gaz ou de substances en solution dans un liquide, et de les éliminer dans certains cas presque complètement: c'est le cas de l'exemple familier du gel de silice que l'on trouve dans les bouchons de tubes de médicaments ou dans les sachets qui accompagnent les appareils d'optique, d'électronique, de photographie pour les préserver de l'humidité. Etant donné que l'adsorption est uniquement un phénomène de surface (à la différence de l'absorption, qui a lieu en profondeur et qui est habituellement accompagnée d'un gonflement) elle n'est notable que si le matériau présente lui-même une aire superficielle importante. Pour cela, le matériau doit être très finement pulvérulent ou poreux, afin de présenter une aire superficielle comprise, disons, entre 100 et 2600 m<sup>2</sup> par gramme. Par exemple, le gel de silice qu'on vient d'évoquer (et qui a en réalité un aspect vitreux concassé, ayant tout à fait perdu l'aspect transitoire de gelée humide qui lui a donné son nom) a, communément une «aire spécifique» de 100 à 500 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Par contre, un ciment Portland, dont la granulométrie est pourtant de l'ordre du micromètre et qui donne une impression de grande finesse, n'a qu'une aire spécifique de 1 à 2 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, ce qui est très inférieur à ce que nous attendons pour un adsorbant. En effet, les adsorbants que nous recherchons doivent avoir entre 1 et 10% de leurs atomes directement à la surface, capables d'interagir directement avec le milieu gazeux ou liquide environnant et disponibles pour l'adsorption. Pour cela les dimensions des pores ou des grains doivent être non pas micrométriques, comme pour le ciment, mais nanométriques, c'est-à-dire dans le domaine de la taille des molécules.

Evoquons brièvement les plus caractéristiques de ces nanomatériaux adsorbants et certaines de leurs applications typiques. Tout d'abord le charbon actif, étudié et amélioré en Espagne par plusieurs laboratoires de renommée internationale, qui est à la fois le plus ancien (avec le charbon de bois), l'un des plus modernes (avec les nanotubes de carbone, synthétisés depuis seulement un dizaine d'années), celui dont l'aire spécifique peut atteindre la valeur la plus élevée qu'on puisse envisager en théorie (2600 m<sup>2</sup>/g lorsque tous les feuillets graphitiques sont détachés les uns des autres) et enfin celui

qui est le plus utilisé dans l'industrie. En effet, c'est l'adsorbant par excellence pour l'élimination de toutes les molécules organiques: «affinage» de l'eau potable (dernière étape de sa purification), purification des huiles de soja, de tournesol, d'arachide, «raffinage» du sucre de canne ou de betterave, récupération et régénération des solvants à la sortie des «tunnels» de peinture de voiture, récupération des vapeurs d'essence produites par les voitures stationnées au soleil, purification et désodorisation de l'air dans tous les avions.

Les argiles activées constituent une autre famille d'adsorbants très anciens et également bien étudiés en Espagne qui en possède de bons gisements (comme ceux de sépiolite dans la région de Madrid). Utilisées en décoloration et dans un certain nombre d'applications médicales (gastriques, comme les charbons) ou cosmétiques (pour des masques de beauté), elle sont aussi transformées en «argiles à piliers» où des groupements moléculaires sont intercalés entre les feuillets, puis «soudés», pour constituer des adsorbants feuilletés à espacement sur mesure, dont on recherche activement les applications notamment en catalyse hétérogène.

Les zéolithes sont des aluminosilicates, soit naturels, soit artificiels, qui ont la particularité d'exister sous la forme de cristaux nanoporeux; cela signifie que l'organisation parfaite du cristal est aussi celle du réseau poreux: les pores ont tous la même forme, les mêmes dimensions, la même disposition relative et, quand elle existe, la même interconnection. De plus, leurs ouvertures, dans la gamme de 0.3 à 1.2 nm est exactement dans la gamme de dimension des atomes, des molécules inorganiques et des molécules organiques non polymérisées, ce qui fait que ces zéolithes sont des matériaux idéaux pour séparer des molécules d'après leur taille, puisque seules les molécules les plus petites peuvent pénétrer les nanopores et profiter de leurs propriétés adsorbantes. On leur donne pour cette raison le nom évocateur, mais un peu ambigu de «tamis moléculaire»; en effet, elles n'opèrent que partiellement comme un tamis: elles laissent bien d'un côté les molécules les plus grosses mais ne laissent pas passer de l'autre côté les molécules les plus petites, puisqu'en fait elles les retiennent dans leurs pores, à la manière d'une éponge dont les pores se-

raient calibrés. C'est ainsi qu'une zéolithe «4 A», à condition d'avoir été préalablement déshydratée (par exemple à 450°C) va permettre d'éliminer, en quelques minutes, l'eau résiduelle de tout liquide organique jusqu'à n'en laisser que quelques ppm. C'est la méthode immédiate pour passer d'un alcool éthylique distillé à 95% à un alcool absolu. C'est aujourd'hui le desséchant de haute efficacité le plus utilisé. Cachées dans la bordure des doubles vitrages, ces zéolithes évitent la condensation d'humidité entre les deux vitres. Parmi les autres applications des zéolithes, nous devons d'abord citer la plus importante de toutes (en tonnage), qui est la catalyse hétérogène, notamment dans l'industrie pétrolière, qui s'appuie sur cette propriété de tamis moléculaire pour donner une très grande sélectivité au catalyseur (puisque seules seront transformées les molécules assez petites pour pénétrer dans les pores de la zéolithe). Nous devons aussi mentionner la séparation des gaz de l'air qui, depuis une dizaine d'années, s'effectue essentiellement par le procédé de «Pressure Swing Adsorption» (PSA) où, en quelques minutes, à la température ambiante, la compression de l'air (à une dizaine de bars) dans la zéolithe, suivie d'une décompression, permet d'obtenir un oxygène à 95%, malgré les tailles très voisines des molécules d'azote et d'oxygène: la zéolithe est ici modifiée (par échange cationique) pour entrer en interaction très préférentielle avec la molécule d'azote (qui, à la différence de la molécule d'oxygène, possède un moment quadrupolaire électrique très sensible aux sites polaires de la surface). Des petites unités de ce type sont montées directement sur les lieux d'utilisation, qui sont surtout des hôpitaux et des usines, en profitant de ce que la matière première, l'air, est toujours et partout disponible. C'est encore l'adsorption d'air (mais, cette fois, à la température de l'azote liquide) qui permet aux pompes à vide cryogéniques de fonctionner silencieusement, sans moteur et sans électricité. Enfin, parce que, sur les zéolithes, le phénomène d'adsorption est extrêmement exothermique, des applications thermiques des zéolithes commencent à se développer: machines frigorifiques solaires pour la conservation des médicaments dans certaines régions d'Afrique, machines de conditionnement d'air pour voitures électriques (puisque la régénération de la zéolithe peut se faire à l'électricité, par effet Joule, pendant la recharge des batteries) ou encore dispositifs de réchauffement instantanés de plats cuisinés pour alpinistes.

Les alumines et les silices-alumines activées, bien que souvent remplacées par les zéolithes, restent intéressantes et moins chères par exemple pour la déshydratation moins poussée des gaz, pour la catalyse ou pour la rétention du fluor au-dessus des cuves d'électrolyse de l'alumine (en vue de protéger l'environnement) pour la fabrication de l'aluminium.

Les matériaux mésoporeux ordonnés, enfin, inventés depuis seulement une dizaine d'années, viennent compléter les zéolithes vers les tailles de pores plus grandes, principalement entre 2 et 10 nm de large. L'organisation n'est pas cristalline, l'ordre est donc en principe moins parfait mais ces systèmes poreux surprennent toutefois par leur régularité et leur homogénéité, directement visibles par microscopie électronique à transmission.

## **B/ LEUR PRÉPARATION THERMIQUE**

Avant d'aborder la préparation thermique de ces nanomatériaux adsorbants, j'aimerais évoquer, ici encore, la manière fortuite dont l'analyse thermique des matériaux est devenue l'une de mes principales spécialités. Quand j'ai commencé ma thèse sur les oxydes poreux d'alumine et de beryllium, mon directeur de thèse, qui souhaitait à juste titre que je parte du début, ne m'a pas donné des échantillons tout préparés mais m'a remis, pour chacun, un kg d'hydroxyde précurseur en me disant: Rouquerol (car à cette époque on n'utilisait pas encore couramment les prénoms dans nos laboratoires!), voici deux hydroxydes que vous allez commencer par décomposer huit heures à 250 °C; pour opérer le plus proprement possible, vous allez opérer sous vide. Mes premiers essais furent tout à fait infructueux. Dès 190 °C, l'hydroxyde d'aluminium, (que nous appelons en France hydrargillite et que les Anglo-Saxons appellent gibbsite), qui est capable de perdre 35% de sa masse sous forme de vapeur d'eau, en produisait suffisamment pour entraîner la poudre vers les pompes à vide et pour faire monter le soi-disant «vide» à plus de 25 mbar, de façon incontrôlée. Pour l'hydroxyde de beryllium, la situation était carrément catastrophique: sa granulométrie était de l'ordre du micromètre, sa

densité était très faible (la masse atomique du beryllium n'est que de 9 g/mol), la masse d'eau qu'il pouvait perdre - essentiellement entre 160 et 165 °C- pouvait atteindre 42% de sa masse initiale, en sorte qu'il était -et il reste toujours aujourd'hui- impossible de le décomposer sous vide, par un traitement thermique conventionnel, sans envoyer la plus grande partie de cette poudre vers les pompes. Or, la poudre d'oxyde de beryllium ( la «glucine») ainsi produite était considérée comme éminemment toxique: on estimait qu'une suspension dans l'air de 100 µg par m<sup>3</sup> entraînait la mort par arrêt cardiaque, en moins de deux heures, pour celui qui le respirait. Je revenais donc au laboratoire le Samedi après-midi, pour procéder seul, avec masque et gants, à la dépollution de mon appareil. Ce lent travail de dépollution me laissait tout le temps de réfléchir à une expérience qui comme par miracle, permettrait d'effectuer un traitement thermique sous un vrai vide tout en maintenant sagement l'échantillon dans son ampoule ou dans son creuset. Fortuitement, mon épouse obtint alors, par une largesse de notre directeur de thèse commun, une magnifique jauge à vide, récent produit de l'industrie électronique suédoise et destinée à ses études d'adsorption. Or j'ai toujours aimé lire avec soin, lorsque je le pouvais, le mode d'emploi des appareils et, à l'époque, j'avais le temps de le faire. Je le fais volontiers, non seulement parce que cela me garantit la meilleure utilisation de l'appareil et sa longévité mais, au moins autant, parce que j'y vois l'expression actuelle de ce que la science, la technique, l'intelligence et l'astuce humaines sont capables de réaliser; je lis donc ces modes d'emploi avec curiosité mais aussi, pourquoi le nier, avec une certaine fierté d'appartenir au genre humain qui, collectivement, a créé la petite merveille technique que je suis en train de découvrir. Pour aller au fait, je dirai brièvement que cet après-midi là j'ai lu attentivement le mode d'emploi de cette jauge à vide, que j'y ai découvert une particularité pratiquement toujours inutilisée mais qui apportait le chaînon manquant pour réaliser mon expérience de rêve et, le soir même, le nouveau montage était terminé et une expérience était mise en route pour la nuit. Le lendemain s'est apparenté à ce qu'est un matin de Noël pour un enfant: l'expérience avait magnifiquement marché toute la nuit, sur le papier de l'enregistreur graphique un splendide enregistrement de température légèrement sinusoïdal se déroulait jusqu'au sol, l'échantillon d'hydrargillite était sa-

gement resté au fond de son ampoule et le vide était resté immuablement à la valeur que je lui avais fixé la veille. C'était au début de 1961 et j'avais eu la chance de pouvoir réaliser la première expérience d'Analyse Thermique à Vitesse de décomposition Contrôlée, que nous désignons aujourd'hui, en Français comme en Espagnol, par l'acronyme «ATVC», et que nous appelons en Anglais «Controlled transformation Rate Thermal Analysis» ou «CRTA». Dans ma candeur et mon enthousiasme, je croyais que cette nouveauté allait se répandre, parmi les chercheurs s'intéressant aux matériaux adsorbants et à l'analyse thermique, comme une traînée de poudre. En réalité, des années ont été nécessaires, pour des raisons qui me sont apparues à la fois psychologiques et techniques. Les raisons psychologiques étaient simples: d'une part, cette approche surprenait et en plus, elle était proposée par un jeune inconnu qui n'avait même pas réussi à convaincre son propre directeur de laboratoire. Cette approche surprenait parce que son principe était exactement à l'inverse de celui de l'analyse thermique conventionnelle, où l'on impose un programme de température et où l'on enregistre les réactions de l'échantillon. Disons schématiquement que, dans cette nouvelle approche, on choisissait la vitesse à laquelle on souhaitait voir se transformer l'échantillon et c'est en quelque sorte l'échantillon lui-même qui décidait, à tout instant, de la température qui lui convenait pour se transformer à la vitesse souhaitée. Cela surprenait, pouvait même choquer et paraissait même à première vue impossible à mon directeur de thèse, que j'ai mis plus de huit ans à convaincre (mais j'ai heureusement pu soutenir ma thèse avant !). D'une certaine manière, si j'ai pu monter cette nouvelle expérience d'analyse thermique c'est parce que, encore jeune dans ce métier, je ne savais pas qu'elle était impossible... Lorsqu'est venu le moment de publier cette nouvelle méthode dans le Bulletin de la Société Chimique de France, mon directeur de thèse, méfiant, m'a dit: vous comprenez, Rouquerol, une réputation scientifique est très longue à bâtir. et elle peut se perdre très rapidement; alors, si cela ne vous fait rien, je préférerais vous voir publier tout seul ! Il ne voulait pas prendre de risque pour lui, mais il était aussi prêt, en toute honnêteté, à m'en laisser tout le bénéfice si cela marchait, ce qui, heureusement pour moi, a été le cas. Les raisons techniques du lent démarrage de cette approche étaient également simples. Tout d'abord, cette méthode était très exi-

geante et délicate sur le plan du contrôle automatique et les dispositifs électroniques adéquats n'existaient pas sur le marché. Après l'expérience volante «inaugurale» qui avait marché au-delà de toute espérance, plusieurs années ont été en réalité nécessaires, avec la collaboration des services techniques de notre Centre de Recherche, pour aboutir à un appareil fini vraiment satisfaisant, en faisant faire toute l'électronique sur place, par un très bon ingénieur électronicien. L'arrivée des microprocesseurs et des microordinateurs a fait tomber cet obstacle technique, mais il en restait un deuxième: la science des matériaux, en général, n'avait pas encore vraiment besoin d'une analyse thermique aussi bien contrôlée et aussi fine que celle que je proposais. On considérait que les matériaux adsorbants, même souvent hétérogènes, tels qu'on savait les préparer, avaient déjà des propriétés exceptionnelles, suffisantes pour les applications souhaitées. Ce n'est que depuis une dizaine d'années que les exigences dans ce domaine sont devenues suffisamment «pointues» et «spécifiques». Ainsi, on est attentif à la fois à moins polluer (en retenant notamment par adsorption les polluants) et à mieux économiser les ressources (en recyclant par exemple solvants et réactifs inutilisés, ce qui suppose une régénération des adsorbants sans dégrader les molécules adsorbées). Egalement, la recherche d'énergies nouvelles pose de nouveaux problèmes d'adsorption (pour le stockage de l'hydrogène des piles à combustible ou du gaz naturel pour véhicules). Du coup, l'«ATVC» trouve peu à peu sa place dans des domaines variés.

Dans ce contexte, je souligne bien volontiers que les chercheurs Espagnols ont été parmi les premiers, à la fois à Séville et à Madrid, ici, à l'UNED, ainsi qu' à l'Université Complutense, avec les chercheurs Anglais, à faire confiance à cette méthode et à en comprendre l'intérêt que je vais maintenant expliciter.

Plusieurs fois, je serai amené à évoquer des collaborations fructueuses avec des chercheurs Espagnols; néanmoins, dans ce bref survol, je n'ai le temps de citer que quelques unes des ces collaborations et je ne veux pas apparaître injuste; je me contenterai donc de citer le Laboratoire ou la ville de ces chercheurs, et ils voudront bien s'y reconnaître!

Tout d'abord, comme il s'agit essentiellement d'un traitement thermique qui n'est pas imposé à priori mais qui évolue automatiquement en fonction de la réponse de l'échantillon, celui-ci se trouve donc respecté d'une certaine manière. C'est aussi un traitement capable de mettre tous les grains de l'échantillon dans des conditions expérimentales tellement identiques qu'ils se transforment de manière synchrone. Il en résulte une résolution très grande de l'analyse thermique (par suite de l'absence de chevauchement des étapes successives), exploitée maintenant par les principaux fabricants d'instrumentation scientifique. Pour le chercheur, c'est ce synchronisme qui permet aux observations macroscopiques effectuées sur une collection de grains (mesures de température, de masse, analyses spectroscopiques infra-rouge, X ou de résonance magnétique nucléaire) d'être immédiatement interprétables à l'échelle microscopique du grain ou du cristal, ce qui s'est révélé un outil précieux pour la compréhension du mécanisme de formation du réseau poreux. Une fois le mécanisme compris, ce traitement permet de fabriquer des solides nanoporeux sur mesure, comme par exemple des alumines avec, à volonté, des aires spécifiques comprises entre 4 et 450 m<sup>2</sup>/g des pores de taille comprise entre 0,3 et 3,5 nm et même des pores en forme d'entonnoir. Il permet aussi d'éviter la fissuration des cristaux de zéolithe pendant le dernier traitement thermique de leur préparation ou d'éliminer, sans le dégrader, le structurant organique (que les Anglo-Saxons appellent «template») utilisé dans la préparation des nouveaux adsorbants nanoporeux organisés, dont le plus étudié est connu sous le nom de «MCM-41» («Mobil Catalytic Material N° 41»). Pour le cinéticien, qui s'intéresse aux lois qui régissent les vitesses de réaction, cette approche permet, à l'inverse des méthodes habituelles d'imposer une vitesse de réaction constante et de mesurer la température nécessaire pour assurer cette vitesse. La vitesse de réaction étant constante, elle est déterminée avec beaucoup plus de précision que lorsqu'elle est mesurée en quelque sorte «au vol» dans les méthodes traditionnelles. On peut également imposer une modulation de cette vitesse et analyser la réponse en température de l'échantillon pour distinguer clairement les étapes successives de la transformation. Enfin, comme l'ont démontré d'une manière très probante deux chercheurs Sévillans, cette méthode permet une discrimination efficace entre les différents mécanismes de réaction envisageables dans chacune des étapes.

## C/ L'ÉTUDE DE LEURS PROPRIÉTÉS ADSORBANTES, NOTAMMENT PAR MICROCALORIMÉTRIE

La microcalorimétrie est la mesure des très faibles quantités de chaleur absorbées ou produites par toutes sortes de phénomènes physiques, chimiques ou biologiques. C'est une technique qui a été développée à Marseille, depuis 1925, successivement par Albert Tian, inventeur du microcalorimètre à thermopile et à compensation Peltier, puis par son élève Edouard Calvet, qui, entre 1950 et 1965 a rationalisé ce microcalorimètre, en a augmenté la sensibilité et l'isothermie (utilisant jusqu'à 1000 thermocouples pour drainer la chaleur entre l'échantillon et un thermostat très élaboré, isotherme à 10 °K près) ainsi que la stabilité (en le rendant différentiel) et enfin par tous les chercheurs qui ont travaillé depuis 1960 dans le Centre de Thermodynamique et de Microcalorimétrie du CNRS et, depuis deux ans, dans le Laboratoire MADIREL du CNRS et de l'Université de Provence, où un amphithéâtre Tian-Calvet vient d'être inauguré. Pour être exact, la vocation de Marseille pour la calorimétrie datait des premières années de la Faculté des Sciences puisque son premier Professeur de Chimie, Antonin Favre, était déjà un calorimétriste original et réputé. C'est en effet lui qui, entre 1852 et 1871, a été le premier et le seul chercheur à publier des travaux sur la calorimétrie d'adsorption des gaz par les matériaux nanoporeux (charbons actifs essentiellement), tradition que nous continuons aujourd'hui dans notre Laboratoire MADIREL. Ici encore, je me suis lancé dans la microcalorimétrie tout à fait fortuitement. Faisant à Toulon mon service militaire dans la Marine (où je me souviens, lors de manœuvres avec la Marine Espagnole, avoir servi d'officier de liaison avec l'Escorteur «Jorge Juan», de l'escadre de Cartagena), j'avais voulu en profiter pour visiter, à 60 km de là, le «temple» réputé de la microcalorimétrie. Cette technique nous manquait en effet à la Sorbonne et je souhaitais demander des conseils sur la manière de m'y prendre. J'ai donc rendu visite à Edouard Calvet, physico-chimiste enthousiaste, entraînant, rempli d'idées, passionné bien sûr par la microcalorimétrie et qui ne mit pas longtemps à me convaincre qu'au lieu d'essayer de mettre au point un microcalorimètre à la Sorbonne je ferais mieux de venir le faire à Marseille, au Centre de Microcalorimétrie, dans un environnement beaucoup plus

porteur. Et voilà pourquoi je suis devenu microcalorimétriste à Marseille. J'en ai tiré autant de satisfactions que de l'analyse thermique. Après avoir mis deux ans à développer un microcalorimètre d'adsorption gazeuse à la température de l'azote liquide, j'ai voulu l'essayer avec un système considéré comme très connu, celui de l'azote ou de l'argon adsorbé par un adsorbant très homogène, le graphite. Cet équipement avait la particularité de fournir directement, «on line» comme disent les Anglais, une courbe continue de l'énergie d'adsorption en fonction de la quantité de gaz introduite, en sorte qu'on pouvait suivre directement le phénomène d'adsorption. Or qu'observait-on dès la première expérience effectuée sur le système azote/graphite ? Tout d'abord, une augmentation régulière de l'énergie d'adsorption, qu'on a interprété par la suite comme le résultat d'une interaction croissante entre les molécules adsorbées, de plus en plus nombreuses, phénomène déjà observé par d'autres chercheurs sur d'autres systèmes d'adsorption. Par contre, de façon surprenante, lorsque la couche monomoléculaire finissait de se remplir, tout d'un coup la plume de l'enregistreur partait dans la direction des fortes énergies d'adsorption et se bloquait quelques minutes en bout d'échelle, avant de revenir. Que pouvait être ce phénomène qu'aucun chercheur n'avait observé sur un adsorbant pourtant aussi étudié que le graphite ? Les spécialistes Français de ce type d'adsorption me dirent gentiment que ce pic était sûrement un artéfact dû à mon mode expérimental, étant donné que j'associais deux techniques (la microcalorimétrie d'adsorption isotherme à 77 K et la manométrie d'adsorption continue en quasi-équilibre) dont aucune des deux n'avait encore fait ses preuves: ce raisonnement était logique, puisque c'était la première expérience que je faisais avec ce montage et que les résultats étaient différents de ce qu'on attendait. Il a donc fallu ensuite deux années de travail systématique, d'abord pour vérifier que ce n'était pas un artéfact mais un phénomène simplement mis en évidence parce que la technique était plus sensible que les précédentes et ensuite pour comprendre le phénomène. Ce sont des études de structure de la phase adsorbée, avant et après ce phénomène, par diffraction de neutrons, qui nous ont finalement donné la réponse: ce «pic» calorimétrique révélait la brusque perte de mobilité de la couche d'azote adsorbée qui, dès qu'elle est complète, se structure en plaçant une molécule d'azote sur

trois hexagones du graphite sous-jacent. Nous avons par la suite retrouvé des phénomènes semblables pour d'autres systèmes et pu déterminer dans quelles conditions l'adsorption gazeuse pouvait permettre (en fonction de l'état de la molécule adsorbée) d'accéder avec précision à l'aire spécifique de ces solides.

C'est avec un chercheur de l'UNED, que nous avons fait une incursion en catalyse et expliqué, par des mesures de microcalorimétrie d'adsorption directes, pourquoi l'activité catalytique d'un catalyseur de palladium supporté par une alumine n'est pas nécessairement d'autant plus grande que la dispersion de palladium est élevée: l'énergie d'adsorption des produits augmente en effet quand augmente la dispersion et quand diminue, en conséquence, la taille des amas («clusters») de palladium, jusqu'au point de bloquer progressivement le catalyseur qui ne peut plus se débarrasser de ce qu'il produit.

C'est avec un chercheur d'Oviedo, que nous avons pu montrer, comment la microcalorimétrie d'immersion des charbons microporeux dans des liquides organiques permet de mesurer directement l'aire microporeuse de ces solides, avec beaucoup plus de sécurité que la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (la méthode «BET») pourtant très utilisée, même pour les adsorbants microporeux pour lesquels elle ne donne en réalité qu'une indication d'interprétation délicate. Nous utilisons cette méthode aujourd'hui en collaboration avec deux laboratoires Espagnols renommés et très spécialisés dans l'étude des charbons actifs, l'un à Alicante et l'autre à Oviedo. Nous en développons actuellement, avec un chercheur qui nous vient à la fois de l'UNED et de Grenade, une version particulière qui utilise une technique toute nouvelle de microcalorimétrie d'immersion dans l'argon liquide.

## CONCLUSIONS

Bien sûr, un travail scientifique n'est jamais fini et je veux bien accepter la plaisanterie que si à mon âge je cherche toujours, c'est que je n'ai toujours pas trouvé ! En effet, du travail reste à faire, mais c'est

du travail d'orfèvre, sans doute dans l'esprit de ce que nous avons effectué par ATVC ou par microcalorimétrie: ajuster les tailles de pores, leur connectivité, fabriquer des structures poreuses «hiérarchisées», modifier la surface par greffage en vue d'améliorer, notamment, le rendement des procédés de séparation (dépenser moins d'énergie), le stockage de l'hydrogène, les machines à froid, la chromatographie séparative (molécules d'intérêt et/ou d'origine biologique), le stockage de l'énergie, le relargage contrôlé des médicaments.

J'ai évoqué quelques souvenirs forts, comme tout scientifique dans cette salle en a lui-même rassemblés, j'en suis sûr. Nous avons le plaisir de contribuer, les uns et les autres, chacun à notre place, au progrès de la connaissance, en apportant chacun notre brique à l'amélioration des moyens dont dispose notre civilisation. Nous sommes déçus quand nous voyons ces moyens au service d'une mauvaise cause, mais nous pouvons être fiers de participer à une meilleure entente entre les peuples. Ce n'est pas par hasard que la Communauté Européenne a beaucoup favorisé et financé les séjours de jeunes chercheurs dans des pays différents; quand ils reviennent dans leur pays, célibataires ou parfois mariés, ils reviennent toujours différents; ce sont désormais des citoyens de l'Europe ou même du monde, capables de comprendre d'autres peuples et de travailler dans les réseaux internationaux sans lesquels la science ne serait plus ni possible, ni agréable, ni utile à tous.

Enfin, c'est bien sûr pour moi, en cette occasion spéciale, un plaisir particulier d'évoquer tous les amis scientifiques que j'ai dans ce pays, mais j'ai trop peur d'en oublier un seul en commençant leur liste complète, d'autant plus que j'ai souvent eu autant de plaisir à recevoir au laboratoire un jeune stagiaire Espagnol qu'un collègue de longue date. Je me contenterai donc d'évoquer, par ordre alphabétique, pour ne froisser personne, et avec une seule exception pour l'Université qui me reçoit aujourd'hui, les sites où j'ai de tels collègues: l'UNED, donc, avec notamment les Professeurs Antonio Jerez et Juan de Dios Lopez-Gonzalez, mais aussi les Universités d'Alicante, d'Extremadura, de Grenade, de Madrid (l'Université Complutense), d'Oviedo, de Pamploña, de Salamanque, de Santiago de Compostella, de Séville, ainsi

que plusieurs Centres de recherche du CSIC comme les Instituts du Carbone, de la Catalyse, du Froid ou l'Institut Rocasalano. Et, pour terminer, bien qu'elle ne soit pas Espagnole, je suis heureux de partager ce moment particulier avec mon épouse, le Professeur Françoise Rouquerol, avec laquelle j'ai partagé plus de 40 ans d'une vie scientifique dont, peut-être parce que je suis presbyte, je ne vois pas encore la fin.

REFLEXIONES SOBRE EL DESARROLLO  
DE LOS NANOMATERIALES  
A UNO CINCUENTA AÑOS