

# Journées thématiques des 29 et 30 Mai 2008 à Arras sur les Matériaux Sub-Microniques

édité le 23/05/2008

*Jeudi 29 mai 2008*

**09h00 - 09h30** Accueil

**09h30 - 10h30** Introduction aux nanomatériaux, *Eric Gaffet*, UTBM, Belfort

**10h30 - 11h00** Présentation des différentes techniques d'observation, *Jacky Ruste*, GNMEBA

*L'observation et l'analyse d'échantillons sub-microniques demande, compte tenu de la dimension des objets concernés, une grande résolution spatiale. Plusieurs techniques sont disponibles, en particulier la microscopie électronique à balayage haute résolution utilisant des sources d'émission électronique à effet de champ. Malgré ses performances, elle ne permet pas en particulier d'observer directement des atomes et d'analyser chimiquement de très petites particules. On peut donc faire appel à d'autres techniques. Pour l'observation, la microscopie électronique en transmission et les microscopies à champ proche (microscopie tunnel et à force atomique) sont tout à fait adaptées ; on peut noter également que ces dernières permettent une manipulation directe des atomes et la construction d'objets nanométriques complexes. Pour l'analyse, outre la microscopie électronique en transmission, déjà citée, on peut signaler la sonde atomique tomographique et ses possibilités d'analyse et de visualisation directes des atomes.*

**11h00 - 11h30** Pause

**11h30 - 12h00** Les nanotubes de carbone : pourquoi suscitent-ils autant d'intérêts ?, *Shaïma Enouz-Védrenne*, Ecole Polytechnique, Palaiseau

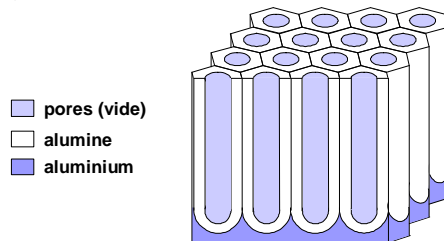
*Les nanotubes de carbone ont suscité dès leur découverte en 1991 par Sumio Iijima du « NEC Fundamental Research Laboratory » à Tsukuba au Japon un vif intérêt parmi la communauté scientifique. En effet ces nouveaux composés carbonés, cousins du graphite et du diamant, présentent des propriétés, tant électronique que mécanique, tout à fait exceptionnelles qui en font des candidats prometteurs dans diverses applications. Ces propriétés exceptionnelles sont en partie induites par leurs dimensions uniques (diamètre nanométrique, longueur micrométrique). Nous proposons ainsi à travers cette présentation, de passer en revue les aspects structuraux de ces nano-objets ainsi que les propriétés qui en découlent. Les différents modes d'élaboration conduisant à leur formation seront également détaillés. Enfin, une prospection des applications potentielles couvrant différentes disciplines sera également présentée.*

**12h00 - 12h30** Cathodes patchwork de dimension nanométrique, *Vincent Semet*, LPMCN, Univ. Lyon I

**12h30 - 13h00 Imagerie de matrices d'alumine nanoporeuse supportées, Gwenaëlle Jullié, IEF, Univ. Paris XI**

Initialement dédiée à la protection contre la corrosion, l'anodisation de l'aluminium est maintenant considérée comme une technique bottom up de nanostructuration. Ce procédé électrochimique permet l'obtention d'un réseau de pores d'alumine présentant une organisation alvéolaire (figure 1) et un très grand facteur d'aspect ( $> 1000$ ). Par rapport aux techniques de nanostructuration comme la lithographie électronique, une fois optimisée, cette méthode est plus simple à mettre en œuvre et moins onéreuse. En revanche, elle ne permet la réalisation que d'un seul type de motifs. Ces avantages ont amené différents laboratoires de micro-nanotechnologies à adapter ce procédé, initialement développé à partir de monocristaux d'aluminium, aux couches minces d'aluminium. Ces dernières, élaborées sur substrat, permettent l'intégration de l'anodisation dans un procédé complet de microfabrication, comme dans la réalisation de nanofils. C'est dans cette optique que nous développons ce procédé sur des substrats de silicium oxydé (intégration) et sur des substrats de silice (mesures optiques en transmission). La caractérisation par microscopie électronique à balayage des matrices poreuses sur silice est rendue difficile par l'aspect isolant des matériaux (alumine, silice) associé aux dimensions nanométriques des motifs.

Nous présenterons les résultats obtenus lors de l'observation de ce type d'échantillon sur l'équipement FEI XL30S (microscope électronique à effet de champ) dont dispose la Centrale de Technologie Universitaire MINERVE de l'Institut d'Electronique Fondamentale



Organisation alvéolaire de nanopores dans une couche d'alumine obtenue par anodisation d'aluminium

**13h00 - 14h30 Pause déjeuner libre (repas possible sur place pour 17,00 €)**

**14h30 - 15h00 MEB et microanalyse : applications en catalyse hétérogène, Loïc Sorbier, IFP Solaize**

Un catalyseur hétérogène est généralement constitué d'un support poreux de grande surface spécifique sur lequel est imprégnée une phase active. L'industrie du raffinage utilise des procédés mettant en oeuvre des catalyseurs hétérogènes depuis les années 1940. L'optimisation empirique ou raisonnée de ces catalyseurs a mené à l'obtention de matériaux dont les détails morphologiques sont souvent sub-microniques. On pourrait alors croire que la caractérisation de ces objets soit le domaine réservé de la microscopie électronique en transmission. Bien au contraire, la microscopie électronique à balayage et la microsonde de Castaing permettent d'obtenir des informations sur la morphologie de ces catalyseurs pouvant être reliées à leurs performances : activité, sélectivité, désactivation.

Je vous propose d'explorer quelques exemples de procédés tous tirés des recherches menées à l'IFP pour lesquels ces deux techniques peuvent apporter une contribution essentielle à la compréhension ou la mise au point des catalyseurs hétérogènes mis en jeu

**15h00 - 15h30 Nécessités et difficultés d'observation des silices nanoporeuses, Bernard Yriex, EDF R&D, Benoît Morel, CEA-DAM**

Le matériau de cœur typique des supers isolants thermiques est la silice nanoporeuse sous forme soit granulaire agglomérée soit monolithique. Ses propriétés thermiques sont dues à leur grande porosité (environ 90%) et dépendent directement de la taille réduite de leurs pores (quelques dizaines de nanomètres). Du fait de leur très grande surface spécifique, ces matériaux sont très sensibles à l'eau liquide ou vapeur des points de vue tant microstructurale que propriétés d'usage.

L'observation de leur microstructure est donc nécessaire à l'interprétation des propriétés et leurs évolutions. Les dimensions typiques des éléments de silice (10-100 nm) pourrait laisser croire

que la chose est aisée avec les moyens modernes de microscopie. Hélas, il n'en est rien car de multiples difficultés s'ajoutent. La première est la nature granulaire qui induit des difficultés de préparation pour sauvegarder les pores. Ensuite on trouve la grande porosité elle-même, le caractère isolant de la silice, la mobilité des granules de silice dans le réseau et enfin la dégradation sous le faisceau.

**15h30 - 18h00** Visite technique

## **Vendredi 30 mai 2008**

**09h00 - 09h30** Archéocosmétique et particules, **Philippe Hallegot**, L'Oréal

Exemple 1 : Les produits cosmétiques étaient déjà utilisés dans l'ancienne Egypte il y a des milliers d'années. Les produits colorants étaient préparés à partir de composants naturels mélangés avec des huiles, des crèmes ou de l'eau. Récemment, des produits de maquillage datant de 2000 à 1200 ans avant JC, se sont révélés être en grande partie issus de la chimie du plomb. La matière première était la litharge (PbO), qui est un minéral rougeâtre, et qui était réduit en poudre et malaxé avec de l'eau. En plus des cosmétiques traditionnels, des colorants pour cheveux, à base de plomb, existaient également à cette même période. Une recette de colorant pour cheveu, décrite en Arabie dans un ouvrage médical datant du 11<sup>ème</sup> siècle, fait appel à du PbO et à de la chaux. Le procédé par lequel l'oxyde de plomb d'origine colore la fibre capillaire est basé sur la formation de galène (PbS) de couleur noire. Ce sulfure de plomb se trouve alors sous la forme de cristaux de très petite taille. L'hypothèse la plus vraisemblable est que le plomb, sous forme ionique en présence de chaux, réagit avec la matrice riche en soufre qui entoure les micro-fibrilles du cheveu.

Exemple 2: Une accumulation importante de calcium et de phosphore a été trouvée au niveau de la partie centrale de la tige pilaire dans le cas de momies découvertes dans le désert de Taklamakan, à l'ouest de la Chine. Les momies datent du premier millénaire avant JC. Ces accumulations, dont l'origine n'est pas encore déterminé, se présentent sous la forme de cristaux de très petites dimensions. Ce qui est sans doute le plus surprenant, est la distribution de ces cristaux suivant des alignements qui semblent révéler une structure biologique fibreuse au sein de la fibre.

Ces deux exemples décrivent un contrôle précis de la croissance cristalline par la structure moléculaire organisée de la fibre capillaire.

**09h30 - 10h00** Acier à grains ultra fins, **Guy Dirras**, LPMTM, Université Paris XIII

Dans le cadre du projet RNMP « AGUF » (aciers à grains ultrafins », nous avons examiné les mécanismes de déformation et de rupture d'échantillons de fer de différentes taille moyenne de grains, allant de 5mm à 250nm, mis en forme par compaction isostatique à chaud (CIC) d'une nanopoudre (70 nm) de pureté commerciale. Le comportement mécanique macroscopique est fonction de la taille des grains, avec une transition du mode de déformation autour d'une taille moyenne des grains de l'ordre de 1mm. Des observations réalisées en microscopie électronique (balayage et transmission) montrent que la localisation de la déformation pour les faibles tailles de grains se fait dans des bandes de cisaillement dont la structure fine est analysée par EBSD. Ces observations microstructurales ainsi que leurs liens avec le comportement mécanique macroscopique seront discutés au cours de l'exposé.

**10h00 - 10h30** Hyperdéformation d'alliages de Cu et d'Al par ECAE, **Thierry Baudin**, ICMMO – Univ. Paris XI

Depuis plusieurs années, les matériaux très fortement déformés font l'objet de nombreuses études. Cet engouement s'explique par l'obtention de propriétés mécaniques particulièrement intéressantes comme une limite d'élasticité élevée, un comportement proche de la superplasticité à basses températures ainsi qu'une forte ténacité. Parmi les différents modes d'élaboration des

matériaux hyperdéformés, le procédé ECAE (Equal Channel Angular Extrusion) permet d'extruder une barre dans un canal coudé de section constante. Le matériau se déforme ainsi de façon homogène par cisaillement. L'échantillon sort du dispositif avec la même section qu'à l'entrée, il est alors possible de l'introduire à nouveau et d'augmenter ainsi le taux de déformation pour obtenir des tailles de grains inférieures au micromètre.

Des microstructures d'alliages de cuivre et d'aluminium, obtenues par ECAE, seront présentées et décrites en terme de distribution des orientations cristallographiques. Cette approche permet ainsi, dans certains cas, de montrer que la microstructure submicronique recherchée n'est pas toujours atteinte compte tenu de la présence d'amas de grains de même orientation. On abordera également les problèmes de stabilité en température de ces matériaux hyperdéformés.

**10h30 - 11h00** Pause

**11h00 - 11h30** **Chimie douce, méthodes de compaction (HIP, SPS) et nanostructuration de matériaux inorganiques, Nouredine Jouini**, LPMTM, Univ. Paris XIII

Cet exposé s'attachera à montrer l'intérêt dans une stratégie bottom – up de combiner les méthodes de chimie douce (sol-gel, hydrolyse forcée, procédé polyol...) et les moyens de compaction (HIP et SPS) pour l'obtention de matériaux denses nanostructurés. Les méthodes de chimie douce et notamment la méthode polyol choisie au cours de ce travail, offrent plusieurs avantages : obtention de phases métastables, contrôle de la morphologie et taille des particules, variation aisée de la composition chimique. Les méthodes de compaction HIP et en particulier le frittage flash (SPS) apparaissent comme les techniques les plus appropriées pour l'obtention de matériaux denses tout en évitant un grossissement exagéré des particules de départ si l'on veut conserver les propriétés induites par la taille initiale de ces particules.

Afin d'illustrer ces propos, plusieurs exemples seront discutés : le cobalt métallique, l'oxyde spinelle  $\text{CoF}_2\text{O}_4$ , l'oxyde de zinc dopé au cobalt. Comme il sera montré, les diverses techniques de microscopie (MEB, MET...) sont des outils indispensables pour des caractérisations fines (composition, texture..) de ces matériaux sub-microniques ou nanométriques.

**11h30 - 12h00** **Matériaux nanostructurés pour l'énergie : microstructure et défauts, Philippe Knauth**, Univ. Aix Marseille I.

**12h00 - 12h30** Nouveaux matériaux carbonés nanostructurés : Application au stockage d'énergie, **Cathie Vix**, Univ. de Mulhouse

The synthesis of porous carbon materials is a hot topic investigated in many laboratories since such materials are attractive for applications as diverse as gas separation, water purification, catalysts supports, hydrogen or methane storage, and many others. Synthesis pathways to create porous carbons are manifold and depend strongly on the characteristics of the carbons which are targeted. Using an exotemplating pathway, the synthesis of carbon materials with a high degree of control over their structural and textural properties can be achieved. This approach can be summarized as follows: First, the porosity of a 3D-connected ordered silica mesoporous material (e.g. SBA-15, MCM-48...) or a zeolite (e.g. NaY, FAU, EMT...) was filled with a carbon precursor. Various carbon precursors can be used such as propylene, sucrose, pitch, furfuryl alcohol, nitrogen containing precursors, etc. Second, the template was removed by an acid treatment. Thus, the carbon material which was formed inside the porosity of the template can be recovered. The resulting carbon materials were characterized at the atomic and mesoscopic scales using several techniques such as XRD, HRTEM, Raman spectroscopy, gas adsorption ( $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ), oxygen chemisorption (ASA). The surface chemistry of the carbons is studied by TPD and XPS. We showed that these characteristics are complex being not only related to the template but also to the carbon precursor and the way of impregnation. The synthesis in a confined geometry allows to obtain carbon materials with specific characteristics different from those encountered using a conventional synthesis way. The relation between the synthesis conditions of the materials and their final characteristics will be discussed in the presentation. These materials are especially attractive for energy storage applications.

**12h30 - 13h00 L'absorption X sous rayonnement synchrotron : une technique puissante pour la caractérisation des nanomatériaux, Lahcen Khouchaf**, Ecole des Mines de Douai, Brahim Elouadi, LEACIM – Univ. La Rochelle.

Les propriétés physiques des matériaux de basses dimensionnalités tels que les nanoparticules et les nano-clusters sont très différentes comparées à celle du volume. Une méthode d'obtention de matériaux de très basses dimensionnalités est de les insérer dans des matériaux microporeux à porosité naturelle : présence de canaux, de cavités ou de cages. Parmi ces matériaux microporeux on peut citer les zéolites et sodalites. Une fois insérés, leur caractérisation reste une étape délicate. Dans cet exposé, nous allons présenter les travaux d'origine de la contribution de l'absorption X sous rayonnement synchrotron à la résolution d'une problématique fondamentale liés à l'interaction entre les nanoparticules et les matériaux hôtes [1,4]. Grâce à une étude assez élaborée, nous avons pu démontrer pour la première fois la présence d'une interaction forte. Cette interaction est actuellement utilisée et appliquée pour la fonctionnalisation des nanomatériaux pour des buts industriels.

[1] L. Khouchaf, M.H Tuilier, J.Dürr, M ; Wark, M. Soulard and H. Kessler « Structural investigation of zinc oxide clusters in zeolite A and sodalite » Microporous and Mesoporous Materials, 20, 27-37 (1998).

[2] L. Khouchaf, M.-H. Tuilier, M. Wark, J.J. Paillaud and M. Soulard, « Structure of zinc oxide particles inserted in nanopores of microporous material » J.Phys. IV 7, C2-267 (1997).

[3] L. Khouchaf, M.-H. Tuilier, J. Dürr, M. Wark, H. Kessler, « Etude par EXAFS et fluorescence X de photocatalyseurs zéolithiques renfermant des nanoparticules de ZnO » J. Phys. IV, 6, 939-945 (1996).

[4] L. Khouchaf, M.-H. Tuilier, J.-L. Guth and B. Elouadi, « Atomic Structure of Selenium inserted in zeolites of the Na-mordenite type », Journal of Physics and Chemistry of Solids 57, 251-258 (1996).

**13h00 - 14h30** *Pause déjeuner libre (repas possible sur place pour 17,00 €)*

**14h30 - 15h00 Nanogénérateur d'électricité à base de nanofils ZnO, Yamin Leprince**, Univ. Paris Est Marne la Vallée

*L'oxyde de zinc fait partie des quelques semi-conducteurs qui présentent des propriétés piézoélectriques très intéressantes. De récentes études ont montré qu'il était possible de générer de l'électricité à partir de la déformation de nanofils de ZnO, ce qui ouvre la voie à la création de nanogénérateurs. Les nanofils de ZnO dont le diamètre varie de 30 à 150 nm ont été élaborés par voie électrochimique avec la méthode dite "template".*

**15h00 - 15h30 Caractérisation de particules dans les verres, Hervé Montigaud**, Saint-Gobain

**15h30 - 16h00 Propriétés électroniques et électromagnétiques de nanocomposites conducteurs, Jean-Luc Wojkiewicz**, Ecole des Mines de Douai

*La polyaniline est l'un des polymères conducteurs intrinsèques les plus étudiés du fait de ses propriétés chimiques et physiques exceptionnelles et pour son potentiel d'applications dans le domaine de la protection contre la corrosion, des batteries, de l'électronique moléculaire, du blindage électromagnétique, des capteurs chimiques ou biochimiques.*

*Dans ce travail nous allons montrer comment le choix des dopants, des solvants et de la méthode d'élaboration influent sur les propriétés électroniques des matériaux. Pour ce faire, nous avons étudié deux voies de synthèse et de transformation. La première consiste en un mélange de polyaniline - PVC où la polyaniline est mélangée en solution dans sa phase isolante avec le PVC puis précipité dans de l'acide sulfurique à pH contrôlé. Cela provoque une coagulation et après traitement, une poudre conductrice est obtenue. La deuxième consiste à mélanger en solution la polyaniline dans sa forme conductrice à une matrice isolante (polyuréthane). Après traitement, des films conducteurs sont obtenus.*

*Les analyses au microscope électronique montrent les différences de morphologie des matériaux obtenus ; structure globulaire dans un cas et micro- nano fibres de polyaniline dans la matrice isolante dans l'autre cas.*

*L'étude des propriétés électroniques montre que, dans le deuxième cas, un seuil de percolation extrêmement faible est obtenu permettant d'allier les propriétés mécaniques du polymère hôte et les propriétés de conductivité de la polyaniline.*

*Ces progrès dans l'élaboration des matériaux ont montré la possibilité de remplacer des métaux dans des applications dans le domaine de la protection contre les ondes électromagnétiques. En particulier, nous avons montré que des films de moins de 300 micromètres d'épaisseur de polyaniline répondaient aux normes en vigueur en terme d'atténuation des ondes électromagnétiques avec des masses par unité de surface de moins de 200g.m<sup>-2</sup>. Ces résultats sont particulièrement intéressants pour des applications dans l'aéronautique où la légèreté est un facteur important.*

**16h00 - 16h30 Electrolytes solides nanocristallins à base d'oxyde de bismuth, Rose-Noëlle Vannier<sup>1</sup>, Rong Li<sup>1,2</sup>, Qiang Zhen<sup>1</sup>, Michel Drache<sup>1</sup>, (1) UCCS - ENSCL, Villeneuve d'Ascq, (2) Shanghai Univ.**

*L'objectif de cette étude est la préparation et la caractérisation de céramiques denses à grain de taille nanométrique. L'oxyde de bismuth dans sa forme  $\delta$  présente d'excellentes propriétés de conduction par ions oxyde mais sur un domaine en température très limité, limité par la fusion du composé à 830°C, d'une part, et par une transition de phase à 730°C qui s'accompagne d'importantes contraintes mécaniques, d'autre part. Plusieurs études ont montré que la diminution de la taille des grains d'une céramique pouvait permettre la stabilisation à plus basse température de formes allotropiques normalement stables à haute température. Dans l'objectif de stabiliser des formes hautes températures de composés dérivés de l'oxyde de bismuth à plus basse température en jouant sur la taille des grains, des poudres à grains de taille nanométrique ont été préparées par précipitation. Pour éviter le grossissement des grains, une étude de frittage par Spark Plasma Sintering a été réalisée sur la plateforme nationale de frittage flash du CNRS installée au CIRIMAT à l'Université Paul Sabatier de Toulouse. Des céramiques de compacité au moins égale à 94% ont ainsi été obtenues en quelques minutes. Leurs caractérisations sont en cours et les premiers résultats feront l'objet de cette présentation.*