

C'est quoi les Nanomatériaux ?

Définition, modes de synthèse, techniques de caractérisation et propriétés

Prof. Nadine MILLOT

*Equipe de Recherche « Bio(Hybrid)-Nanoparticles and Nanostructures »
Département Nanosciences
Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne
UMR 6303 CNRS/Université Bourgogne Franche-Comté
DIJON*

nmilot@u-bourgogne.fr



PLAN

- 1 - Le terme "Nanomatériau"
- 2 - Les propriétés particulières des nanomatériaux : quelques illustrations
- 3 - Comment élabore-t-on les nanomatériaux ?
- 4 - Techniques de caractérisation des nanomatériaux
- 4 - Quelques applications des nanomatériaux

NANO MATERIALIAU ?

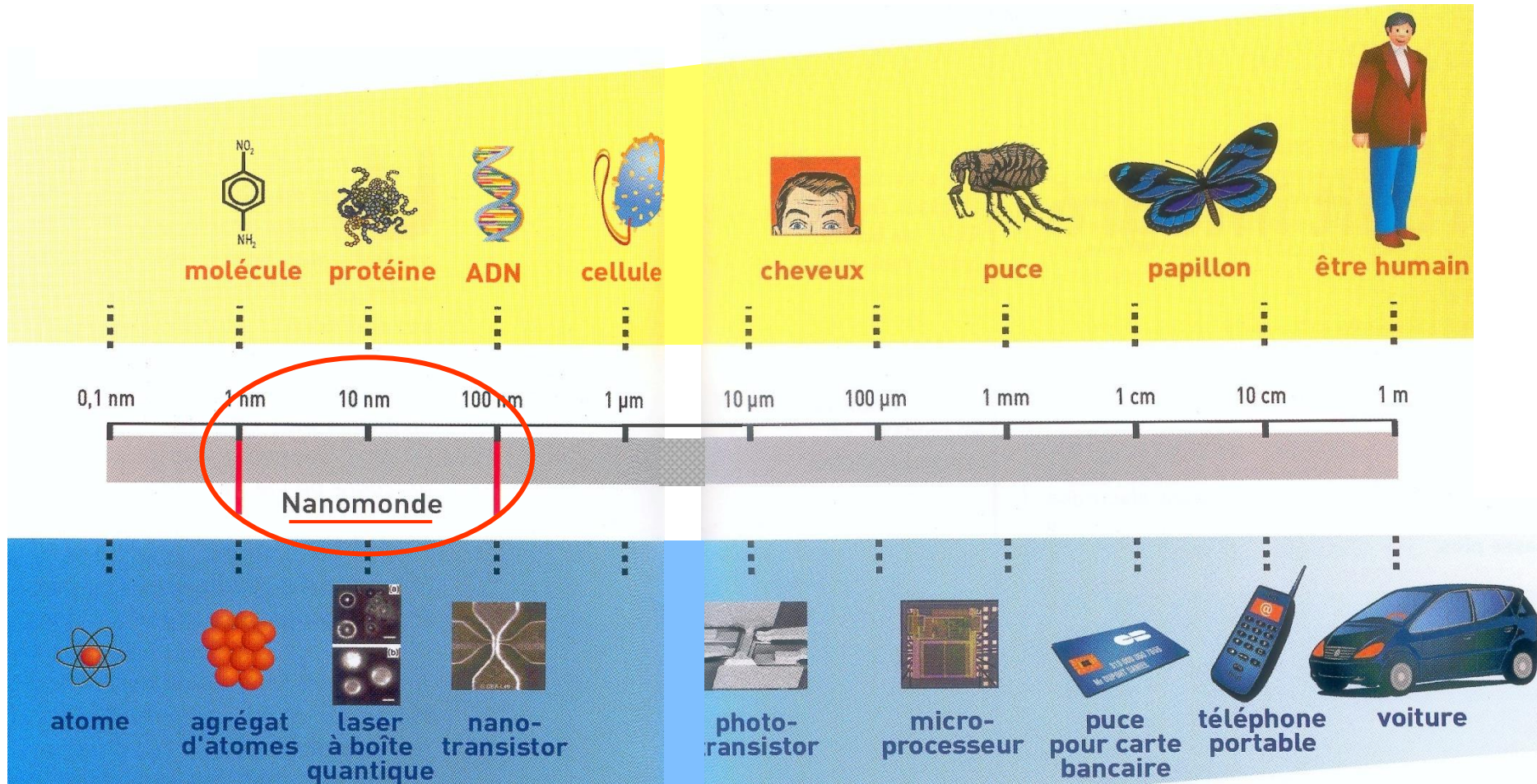
nano = 10^{-9}

= 1 milliardième

*Ici nano désigne le
nanomètre*

*soit 1 milliardième
de mètre*

Le nanomonde dans l'échelle des dimensions



Un nanomètre, c'est environ :

- 500 000 fois plus fin que l'épaisseur du trait de stylo à bille ;
- 30 000 fois plus fin que l'épaisseur d'un cheveu.

A la découverte du nanomonde,

Brochure réalisée par le Ministère de la Recherche en 2003

<http://www.nanomicro.recherche.gouv.fr/>

NANOMATERIALIAU ?

MATERIAU ?

La pierre



Pont du Gard

La céramique (les briques)



Pont Neuf, Toulouse

L'acier



Viaduc de Garabit

Le béton



Viaduc de Millau

Un matériau...

de la matière

transformée par l'homme

pour fabriquer les objets

de son cadre de vie.

Dans les nanomatériaux...

qu'est-ce qui mesure
quelques nanomètres ?

Ce sont les grains du matériau !

*Des grains
dans les matériaux ?*

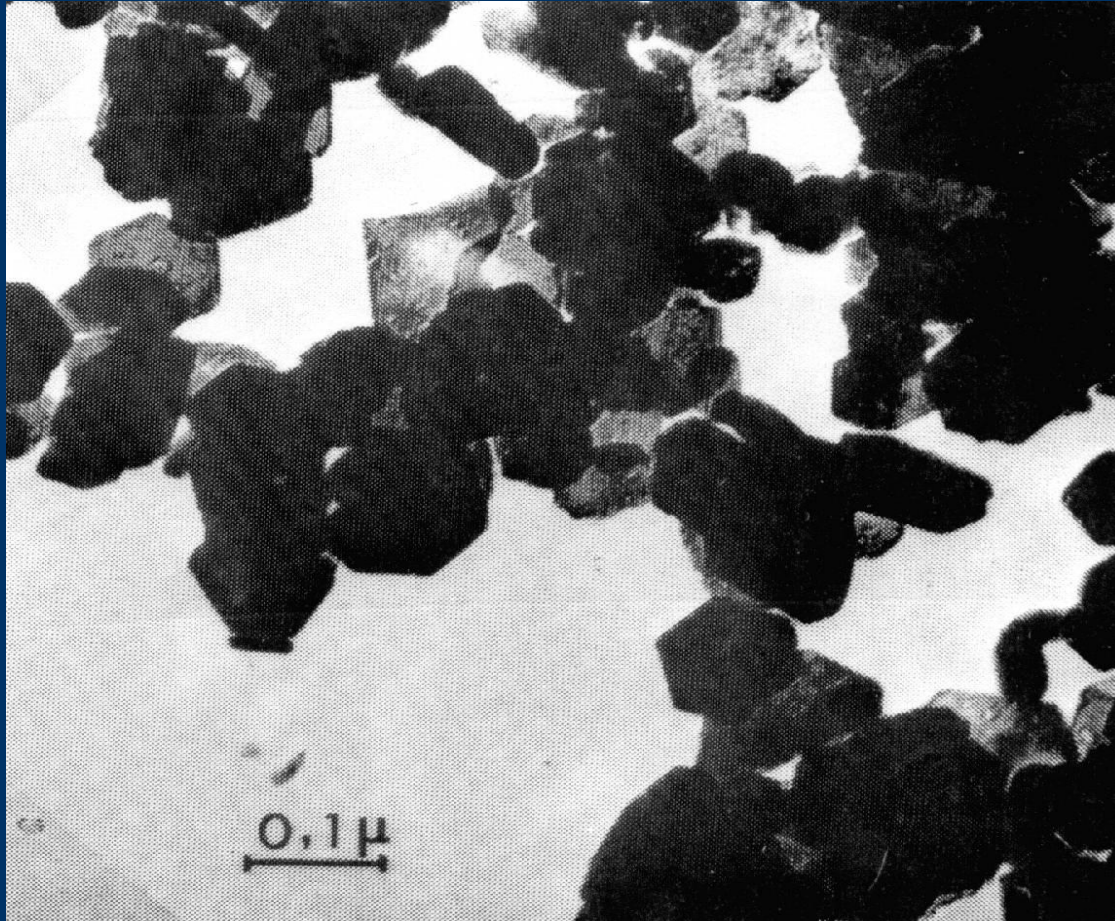


*dans des matériaux
en poudres...*

Des grains de sable (1/10 mm)

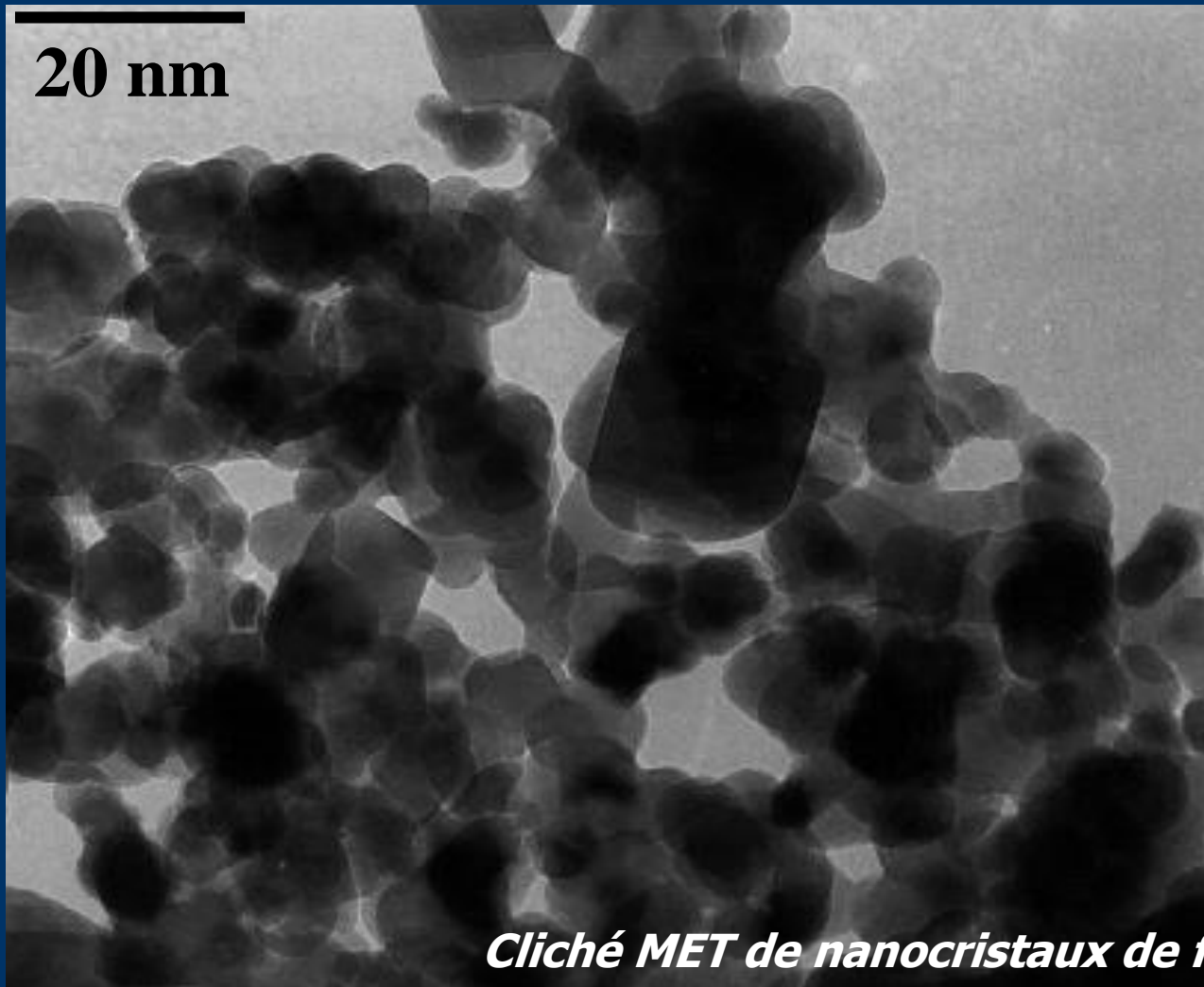


Les grains d'une poudre très fine

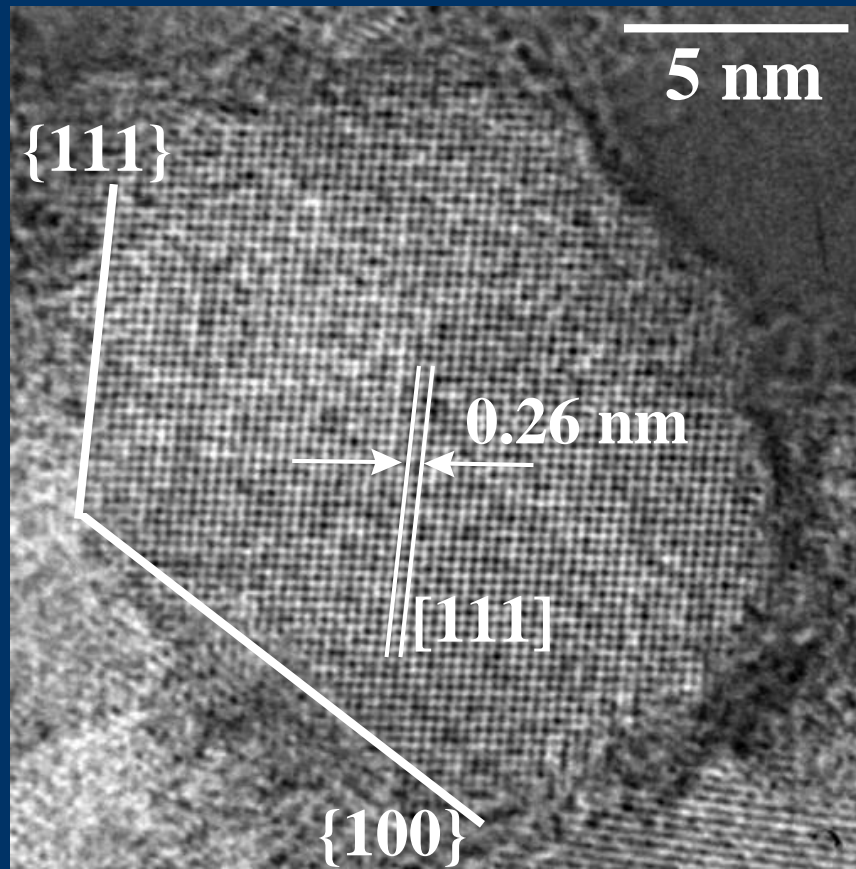


Cliché MET de nanocristaux de $\text{Cd}(\text{OH})_2$

Les grains d'une poudre encore plus fine...



Les grains d'une poudre
encore plus fine, vus de plus près...



Cliché MET de nanocristaux de ferrite de titane

Des grains dans les matériaux ?



*dans des matériaux
en poudres...*



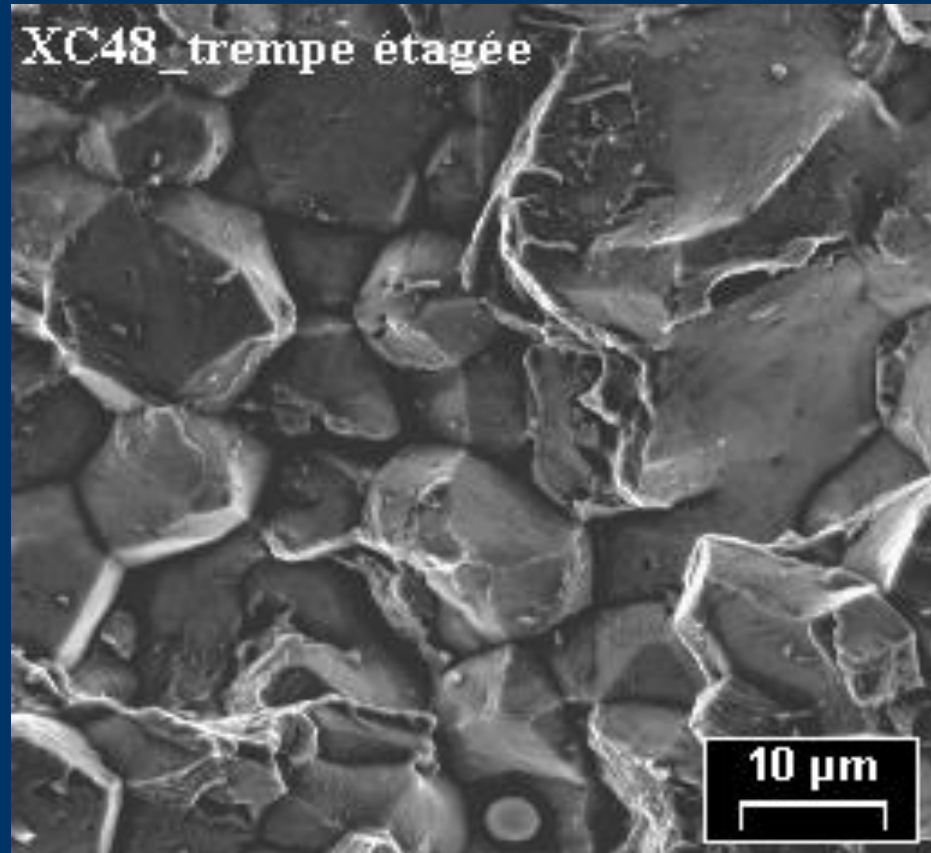
*dans des matériaux
consolidés ?*

Des grains dans un p^ât^é de sable



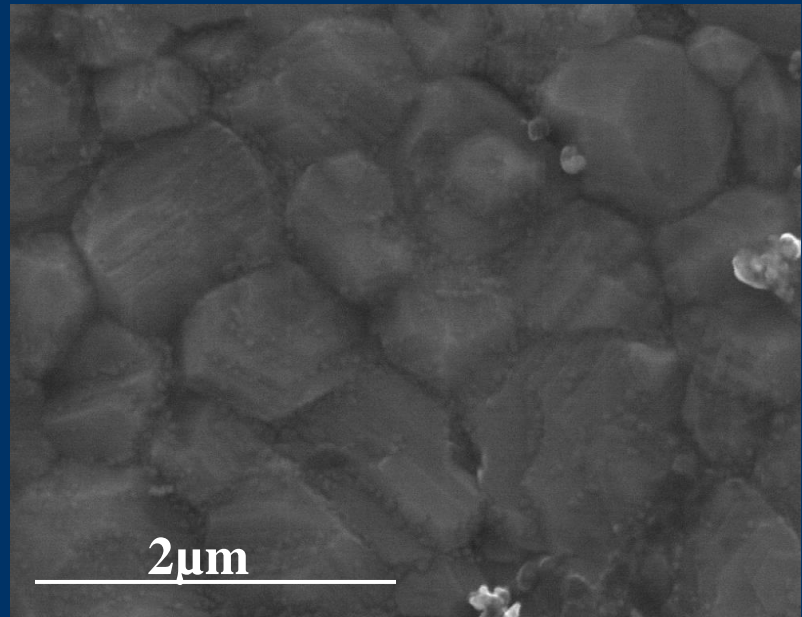
Des grains dans un matériau ...

Cliché au Microscope Electronique à Balayage (MEB)
d'une rupture fragile intergranulaire dans un acier



Des grains dans un matériau ...

Cliché MEB d'une céramique



C'est quoi un nanomatériau ?

C'est un matériau granulaire dont les grains font entre 1 et 100 nm

PLAN

- 1 - Le terme "Nanomatériau"
- 2 - Les propriétés particulières des nanomatériaux : quelques illustrations
- 3 - Comment élabore-t-on les nanomatériaux ?
- 4 - Techniques de caractérisation des nanomatériaux
- 4 - Quelques applications des nanomatériaux

Exemples de propriétés dépendant de la taille des cristaux...



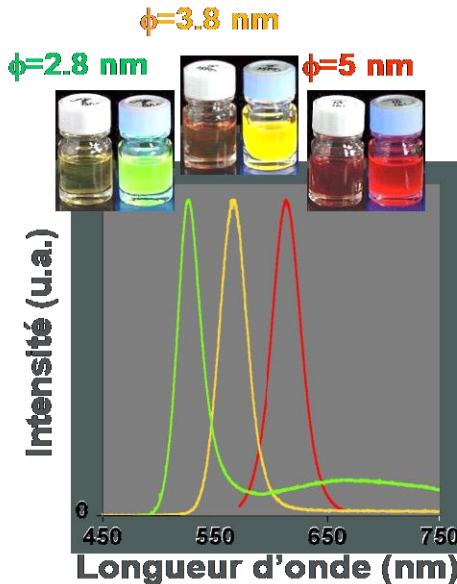
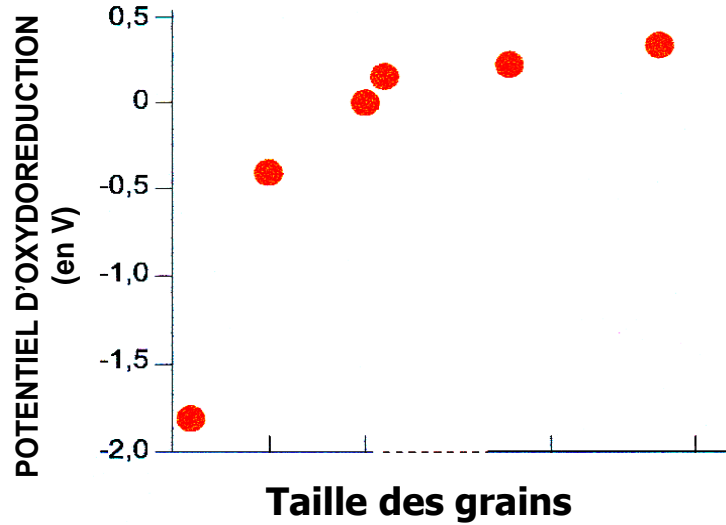
Fer rouillé



Argent

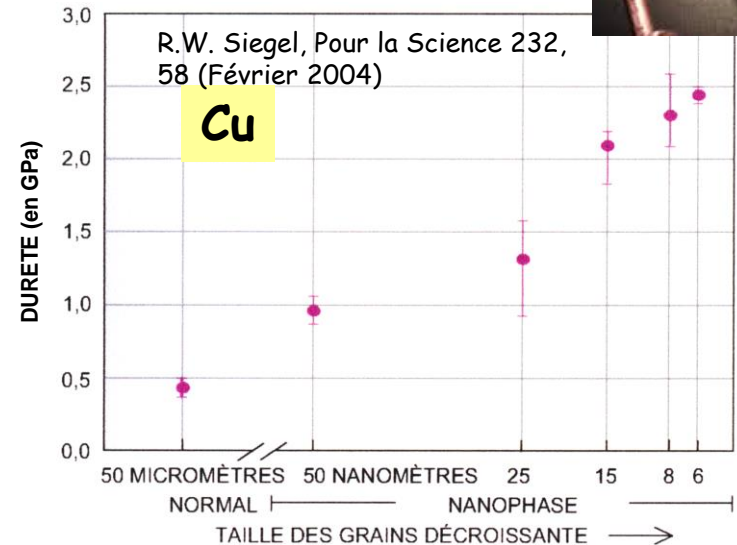
Ag

R.W. Siegel, Pour la Science 232, 58 (Février 2004)



CdSe/
ZnSe

M. Bawendi
Group
MIT



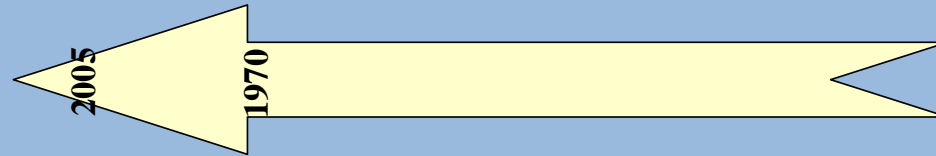
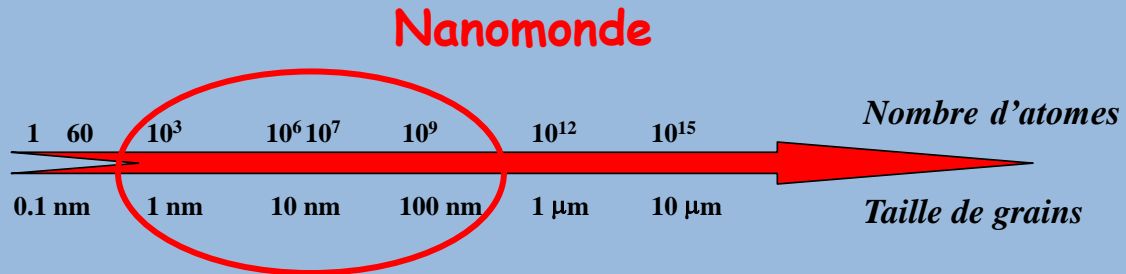
Les propriétés d'un matériaux dépendent donc des dimensions des grains qui le constituent.

Le phénomène n'est sensible que si les dimensions des grains sont suffisamment petites :
i.e. dans le nanomonde...

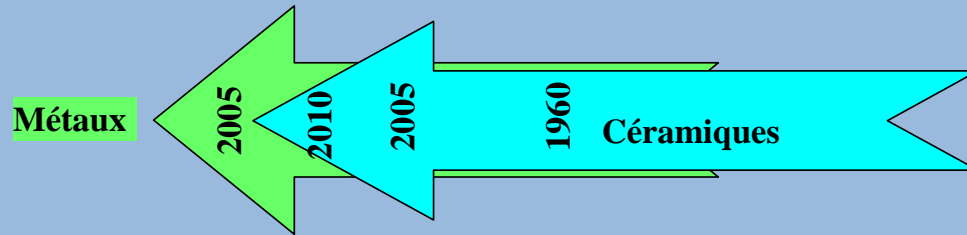
PLAN

- 1 - Le terme "Nanomatériau"
- 2 - Les propriétés particulières des nanomatériaux : quelques illustrations
- 3 - Comment élabore-t-on les nanomatériaux ?
- 4 - Techniques de caractérisation des nanomatériaux
- 4 - Quelques applications des nanomatériaux

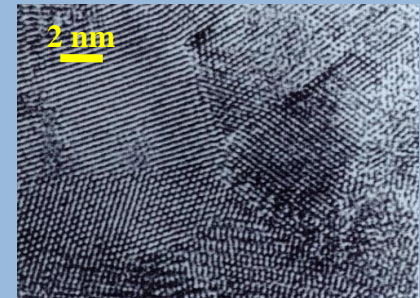
Historique de l'évolution des procédés



Poudres

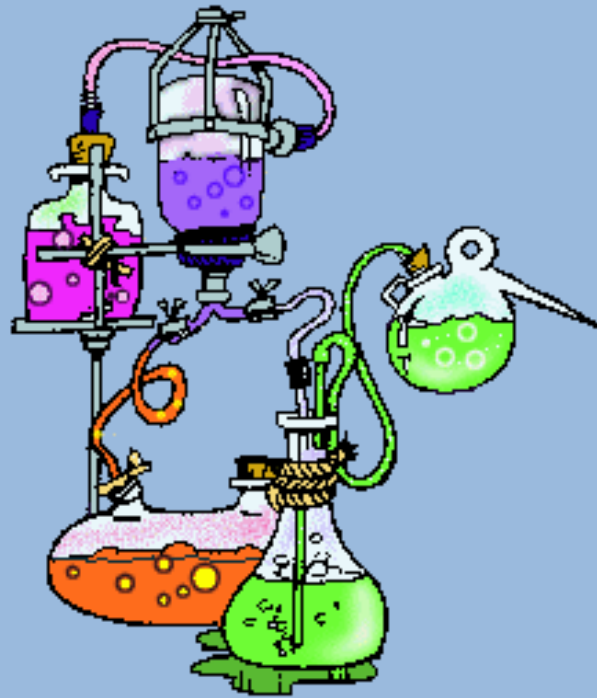


Matériaux densifiés



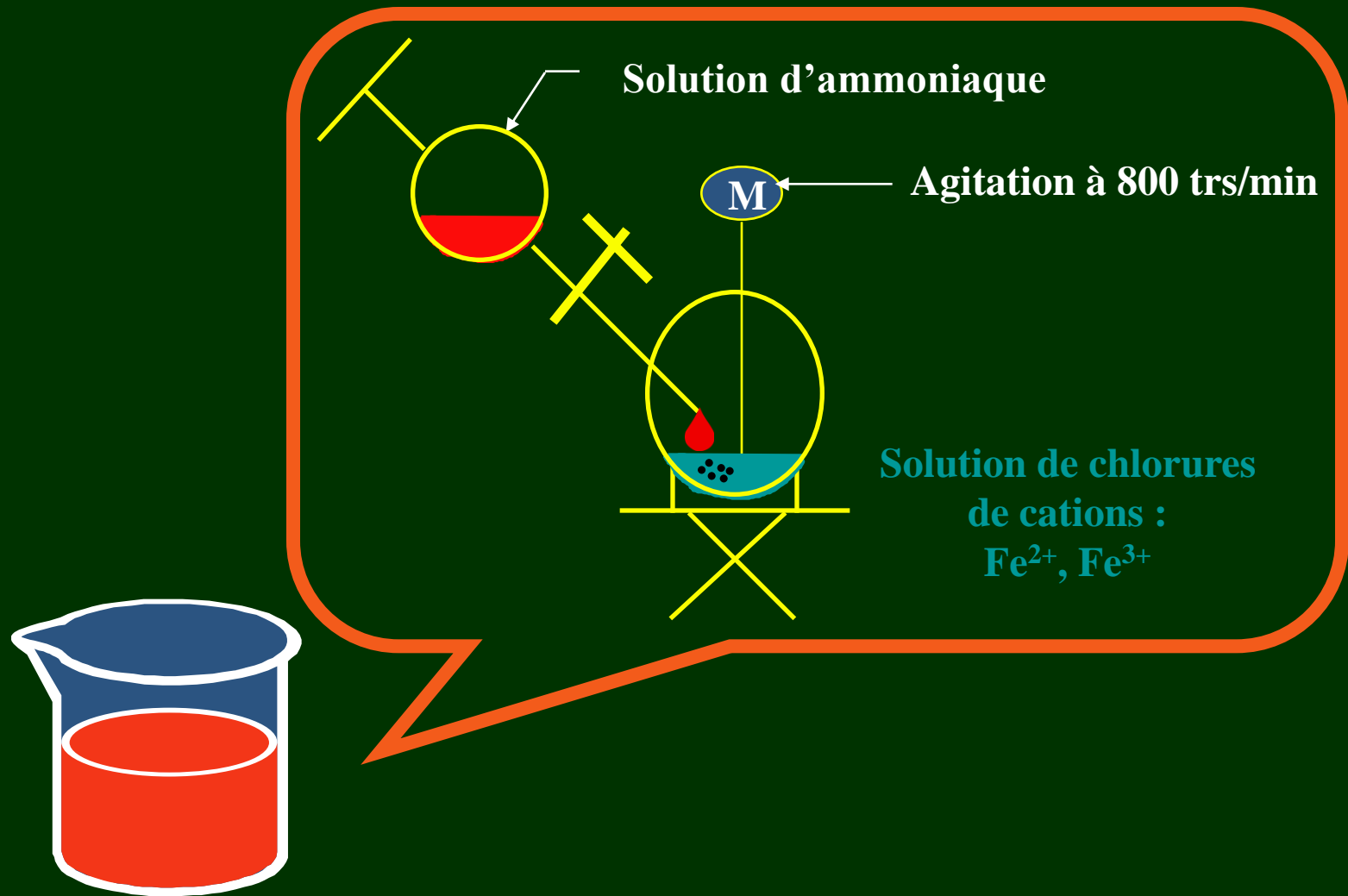
Elaborer des poudres nanostructurées

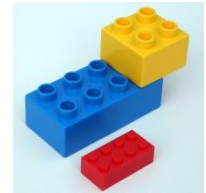
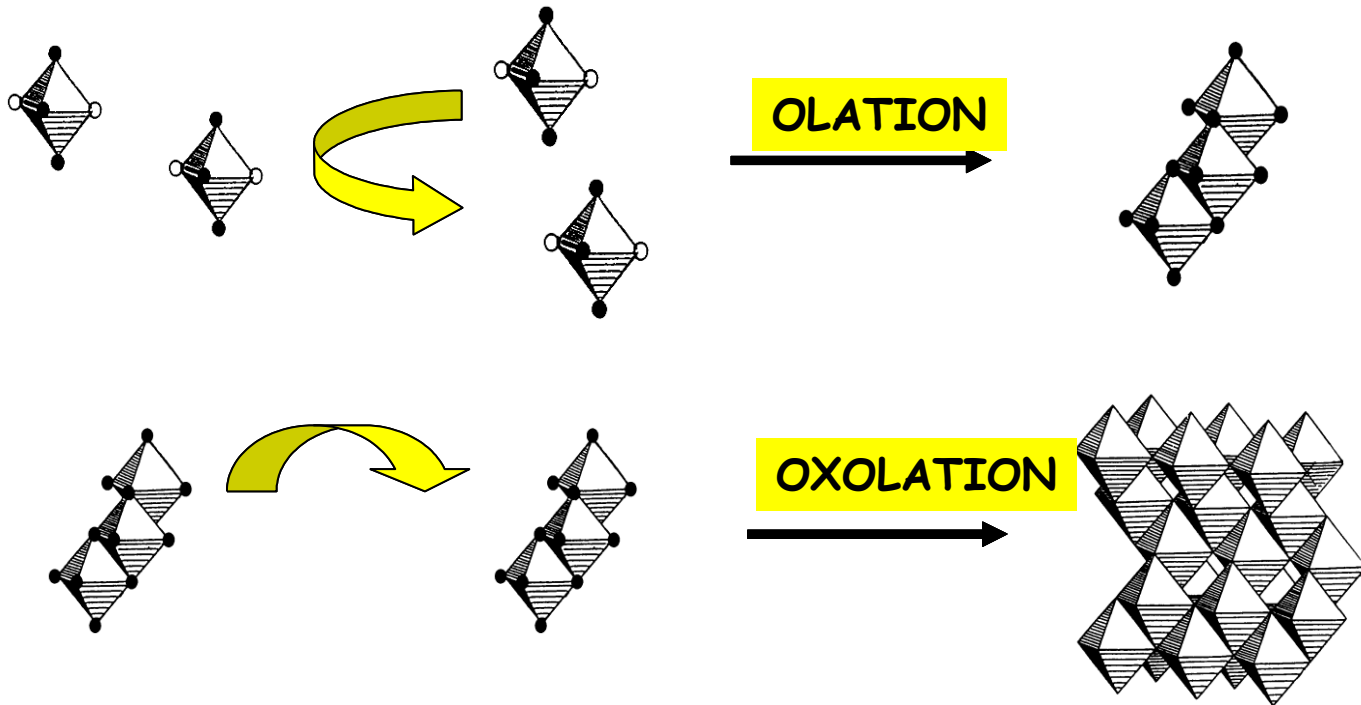
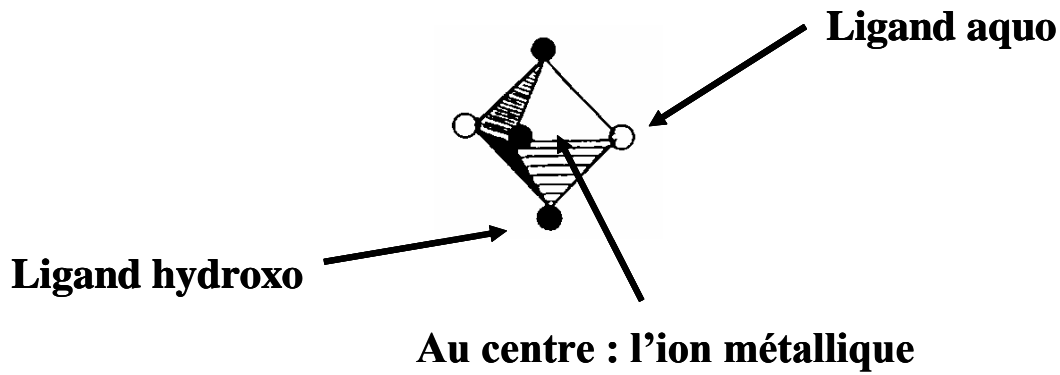
⇩ *Par la chimie*



APPROCHE « BOTTOM → UP »

Chimie douce ...





Approche « Bottom → Up »

Chimie douce ...



Synthèse hydrothermale



Synthèse hydrothermale en réacteurs fermés (batch)



...en laboratoire

Synthèse hydrothermale en continu

... jusqu'en eau supercritique ($T > 374^{\circ}\text{C}$, $P > 220\text{ bar}$)



Avantages de ce dispositif en continu :

- forte productivité
- plus de degrés de liberté / synthèses en batch

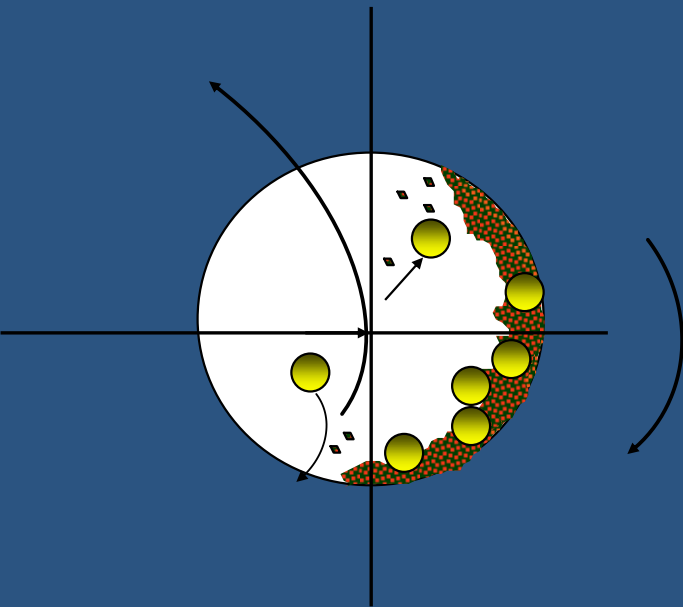
Elaborer des poudres nanostructurées

⇄ *Par la chimie*

⇄ *Par la comminution
de grains microniques*



APPROCHE « TOP → DOWN »



Broyeur planétaire



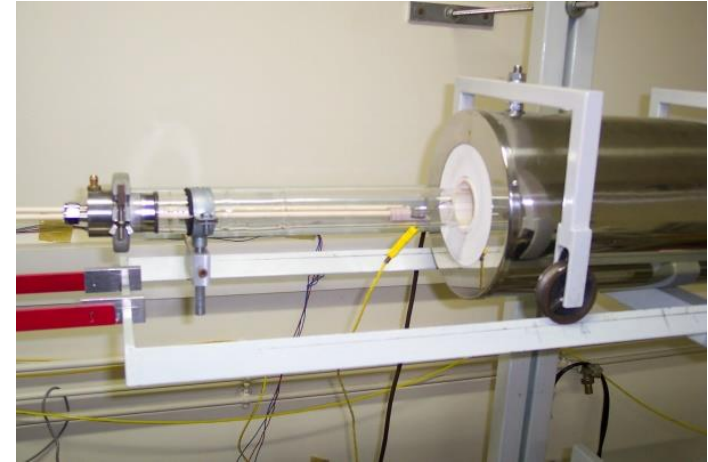
D'autres moyens d'élaboration



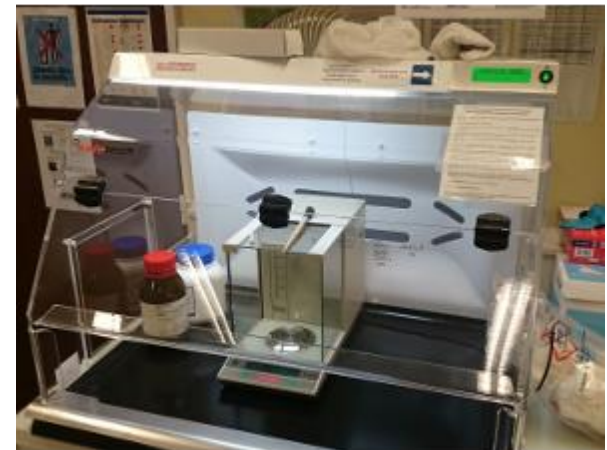
**Titrateur
automatique**



**Synthèse sous atmosphère
contrôlée.
Technique de Schlenk
Rampe à vide**



Fours de traitement thermique



Poste de pesée sécurisé (spécial nano)

Purification des nanoparticules

Filtration !

Filtration sur papier filtre



Filtration sur Büchner

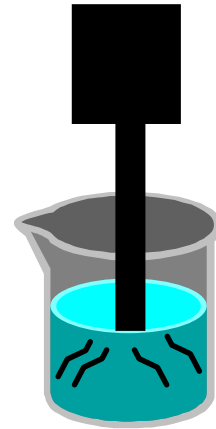


Purification des nanoparticules

Cycles de centrifugation/sonification

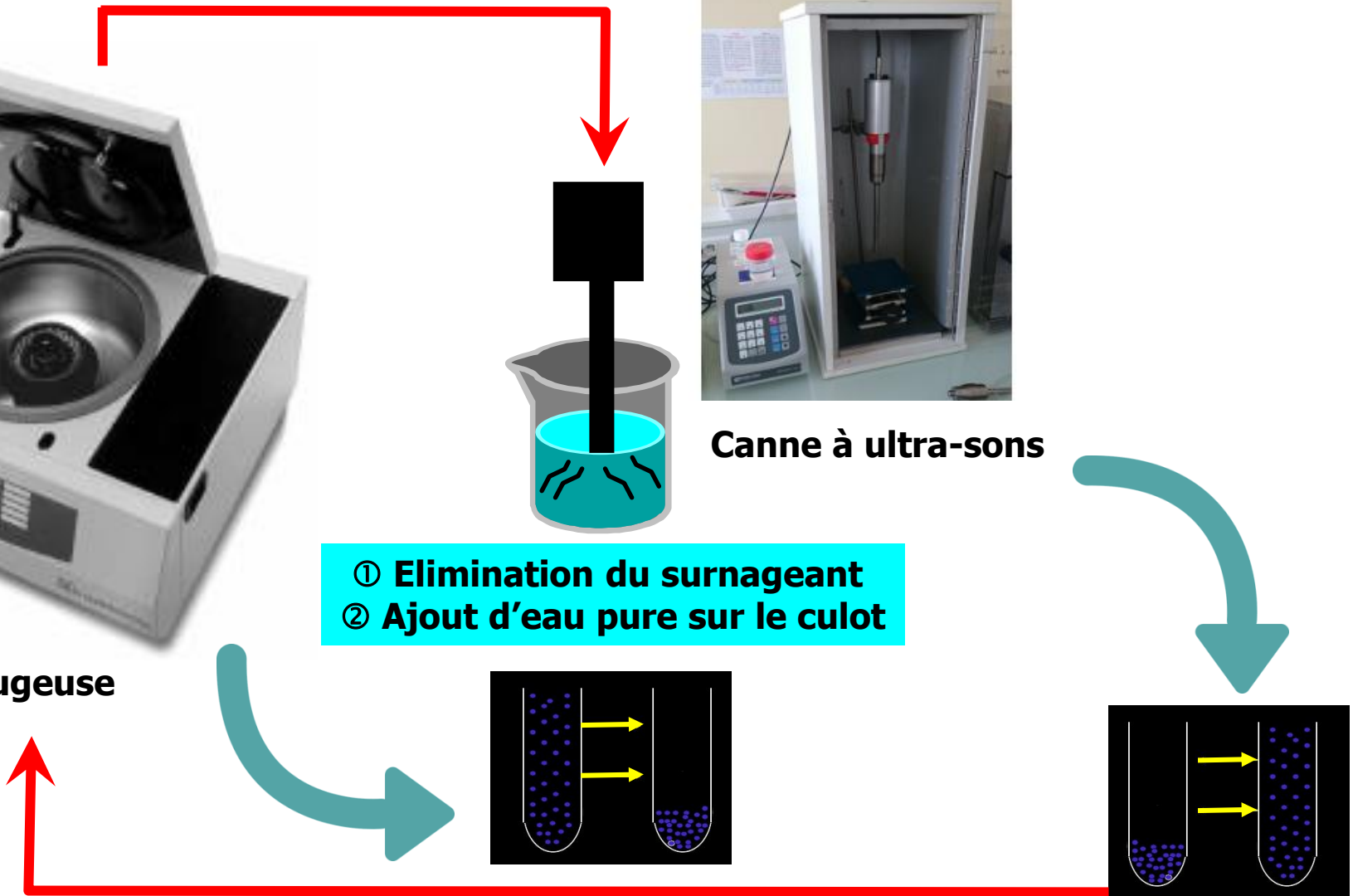
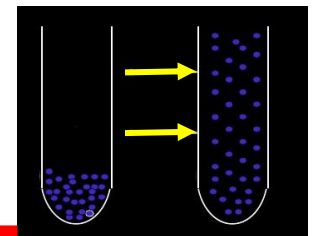
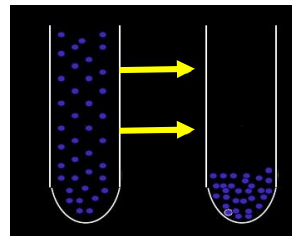


Centrifugeuse



Canne à ultra-sons

- ① Elimination du surnageant
- ② Ajout d'eau pure sur le culot



Purification des nanoparticules

Contrôle de l'efficacité de lavage



Mesure de pH



Mesure de conductivité

Purification des nanoparticules

Dialyse



Début de Dialyse
(forte concentration)

Fin de Dialyse
(équilibre)



D'autres moyens de purification des nanoparticules



Ultra-filtration



Evaporateur rotatif



Filtration tangentielle

Séchage des nanoparticules



Séchage classique
à l'étuve

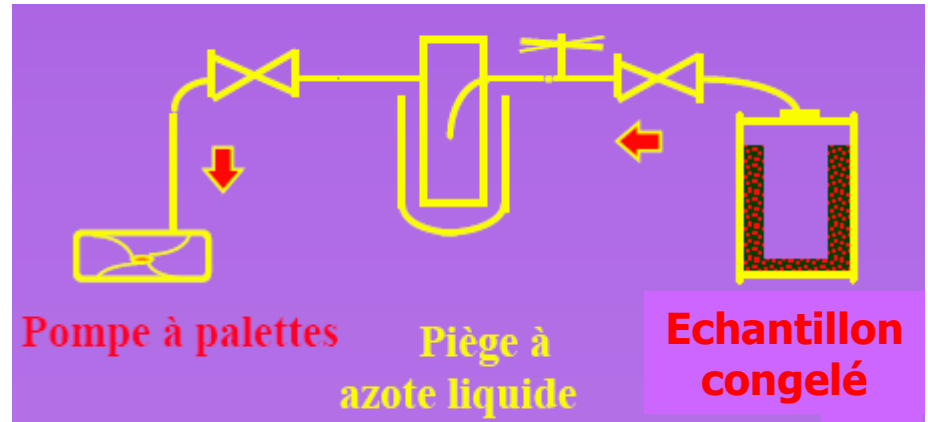


Séchage des nanoparticules

Lyophilisation



Sublimation



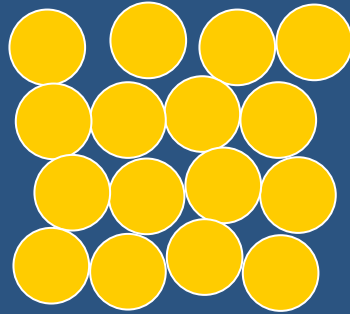
*A partir des poudres à grains
nanométriques...*

⇒ **Élaborer des nanomatériaux denses ?**

**A haute
température**



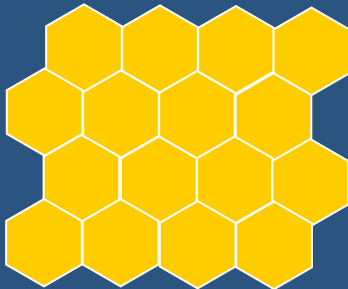
Poudre compactée



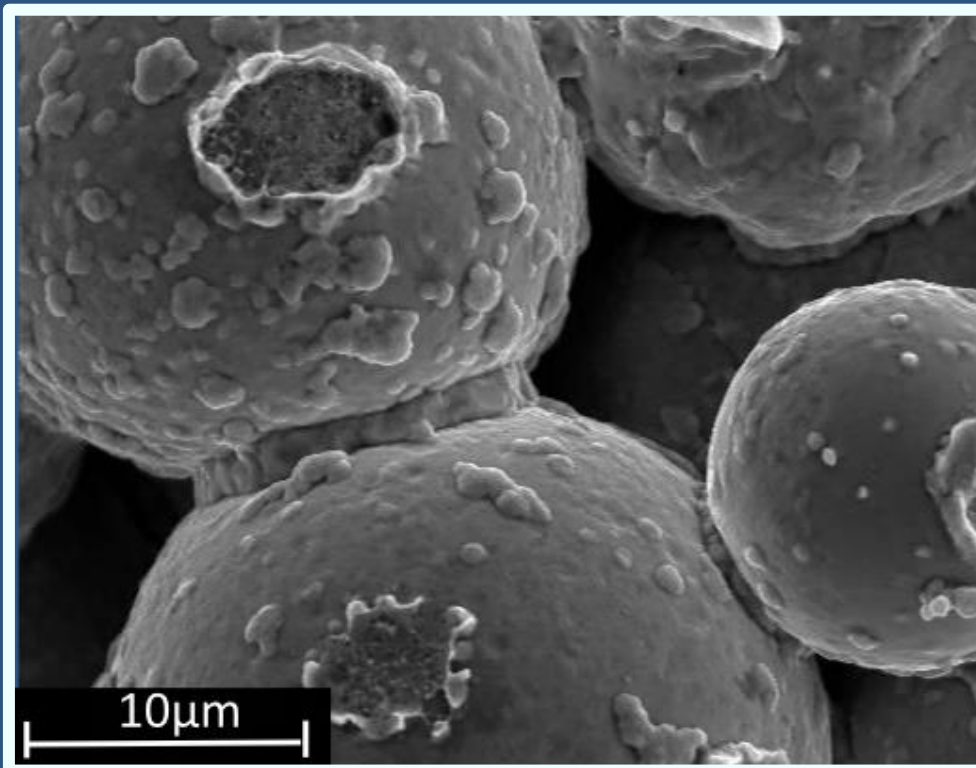
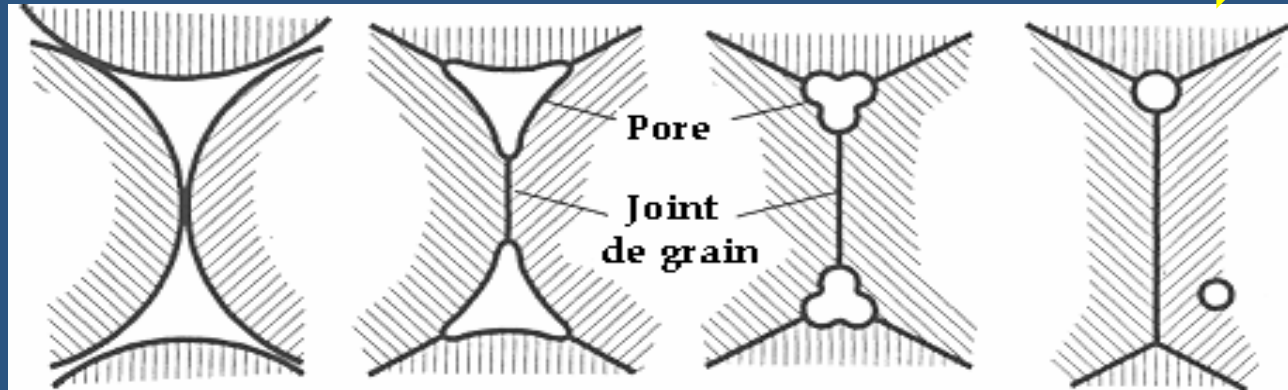
Densification



Céramique

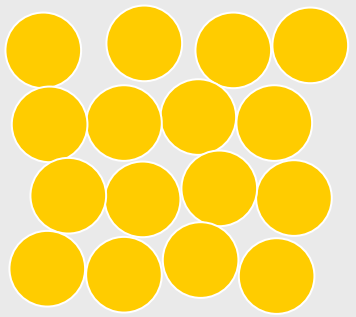


$\frac{3}{4}$ de la température de fusion
 $\approx 1500^{\circ}\text{C}$

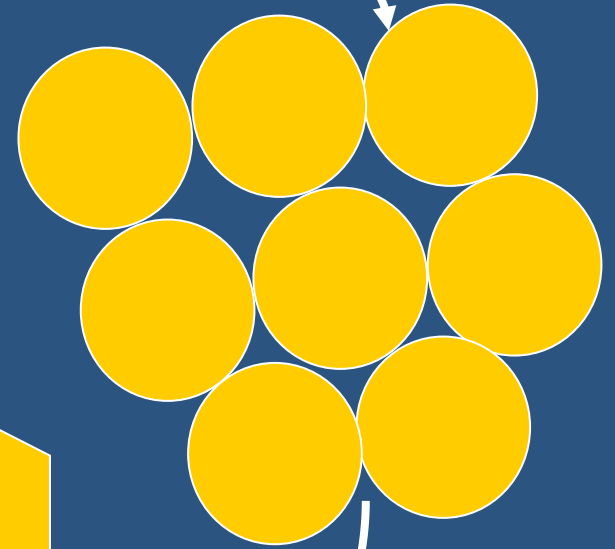


Évolution recherchée

Poudre compactée

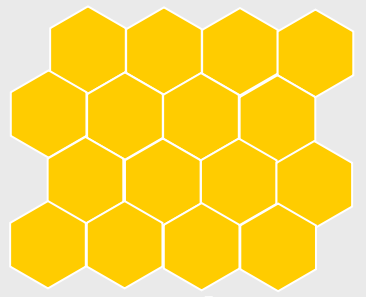


Croissance

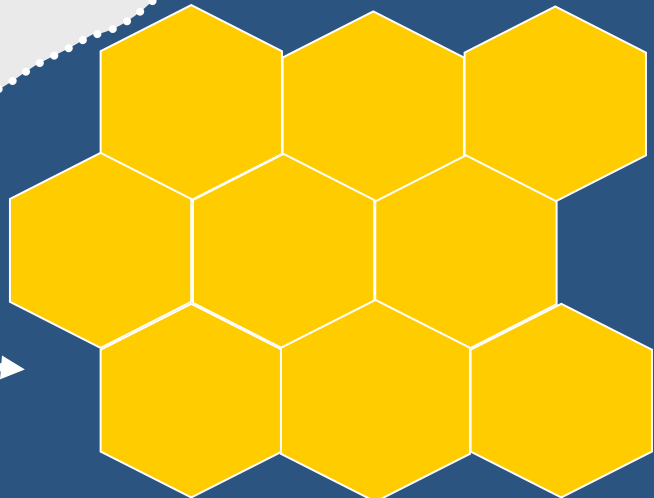


Densification

Céramique



Croissance

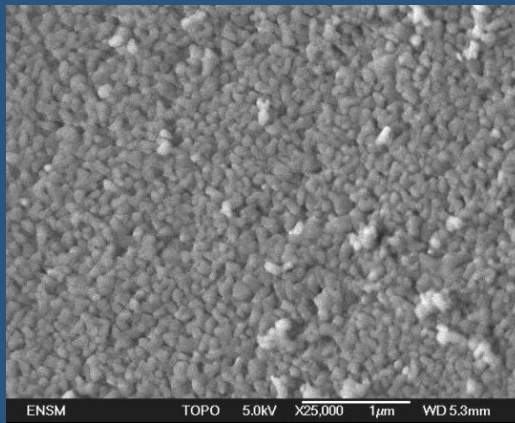


Densification

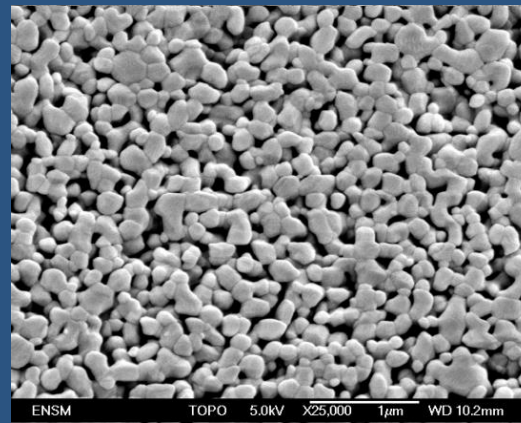
Céramique

Alumine α

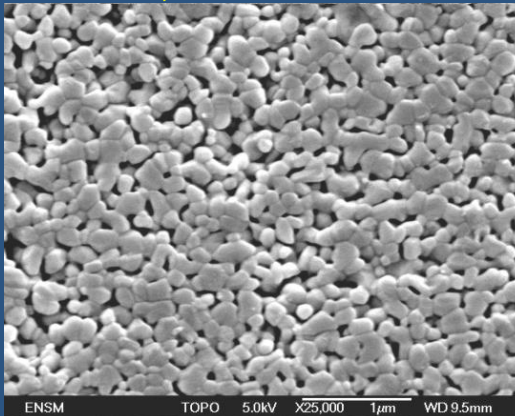
Dominique Lance,
Thèse Ecole des Mines
St Etienne
2004



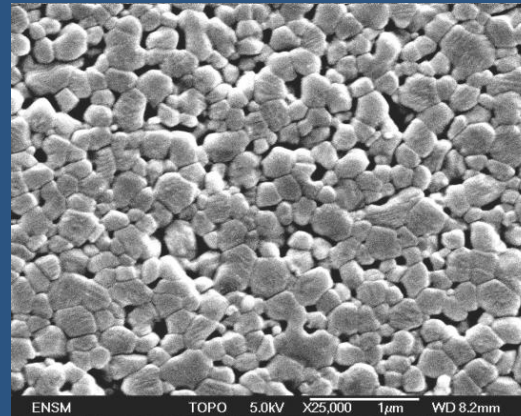
58,2 % / 72 nm



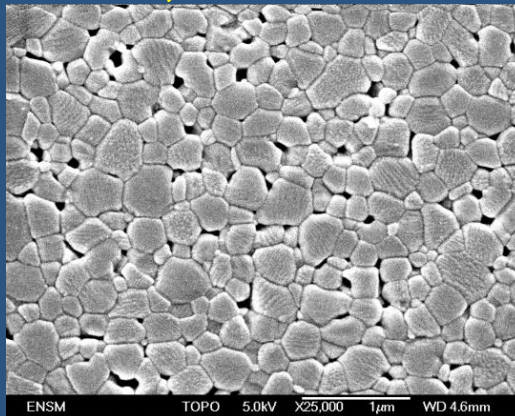
67,4 % / 169 nm



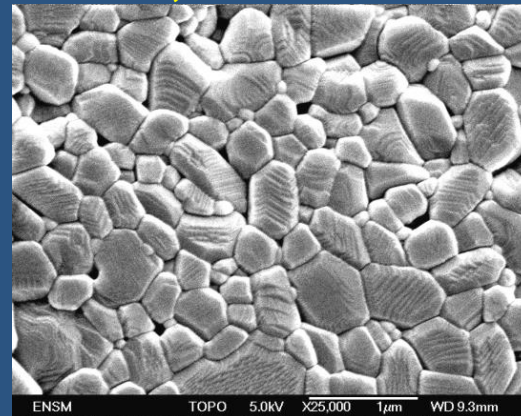
78,5 % / 194 nm



83,2 % / 234 nm



93,3 % / 316 nm



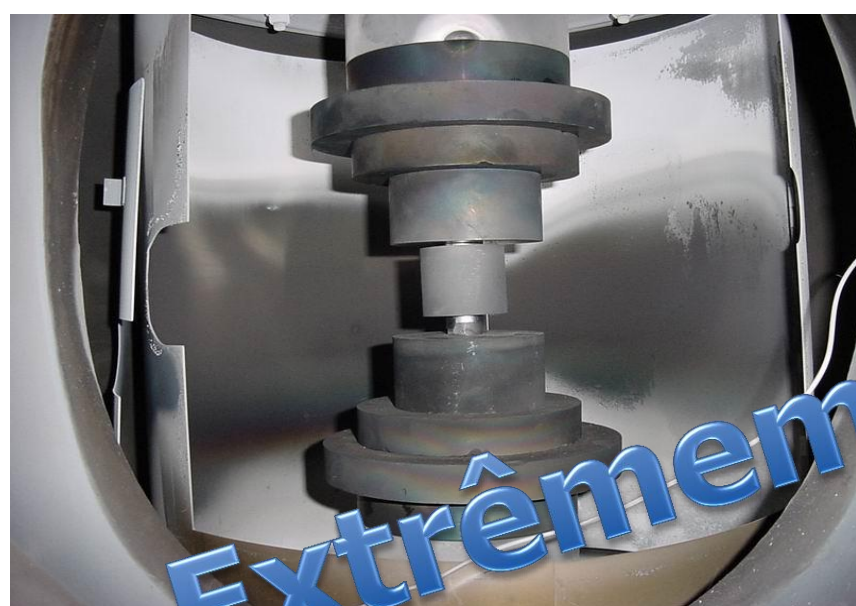
97,4 % / 549 nm

Evolution microstructurale au cours de la densification

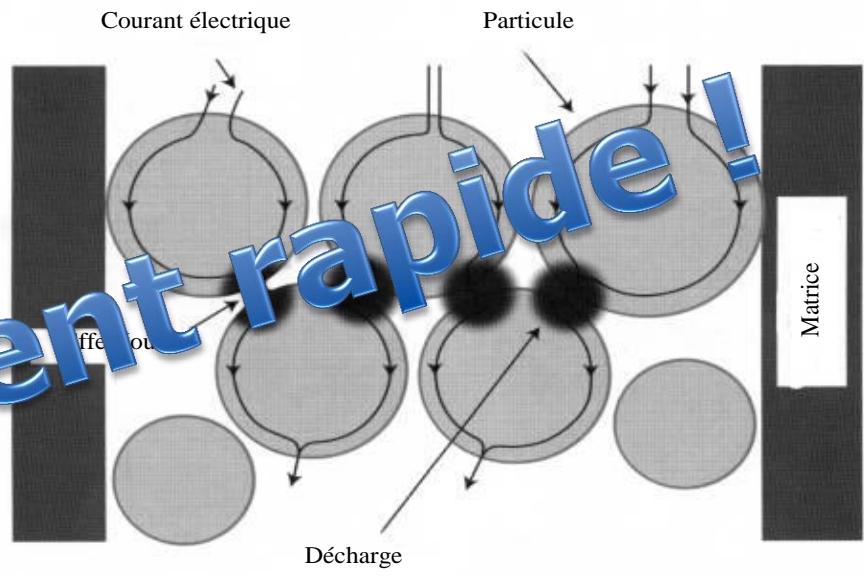
Frittage non conventionnel : SPS

Spark Plasma Sintering

Max-Planck-Institut, Dresden, Allemagne
Université de Californie, Davis, USA



Extrêmement rapide!



Model 515S, Sumitomo Coal Mining Co.



Le chauffage est établi par passage d'un courant pulsé à travers la matrice en carbone contenant la poudre de 1500 à 10 000 A

EFFET JOULE

Frittage non conventionnel : SPS



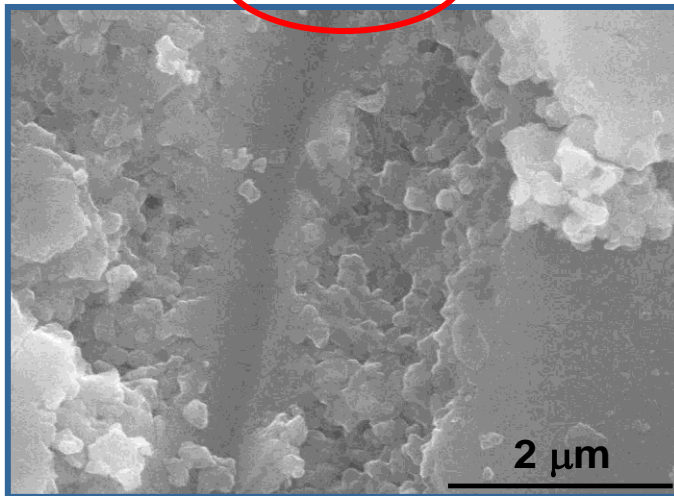
Machine de frittage Flash
FCT System HD 125
CPER 2009 – CRB / FEDER

Frittage de matériaux nanostructurés

Fe_2CoO_4 obtenu par chimie douce

Comparaison : SPS/Frittage conventionnel

d=91%



SPS

(100°C/min, 900°C, 5 min, 40 MPa)

Vide

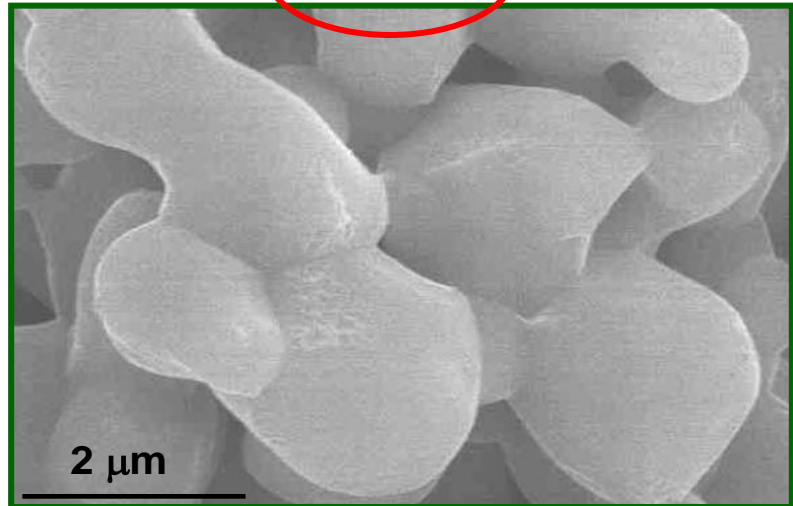
Durée : 14 min

Pas de croissance des grains

(27 ± 1) nm avant frittage

(28 ± 1) nm après frittage

d=91%



Frittage conventionnel

(5°C/min, 1350°C, 0 min)

Air

Durée : 4,5 h

PLAN

- 1 - Le terme "Nanomatériau"
- 2 - Les propriétés particulières des nanomatériaux : Quelques illustrations
- 3 - Comment élabore-t-on les nanomatériaux ?
- 4 - Techniques de caractérisation des nanomatériaux
- 4 - Quelques applications des nanomatériaux

Caractérisation morphologique

Distance de résolution d'un microscope :

$$d = \frac{0.61 \times \lambda}{n \times \sin \alpha}$$

pour l'améliorer...

diminuer la longueur d'onde du rayonnement λ
 augmenter l'ouverture α de l'objectif
 augmenter l'indice de réfraction n entre objet-objectif

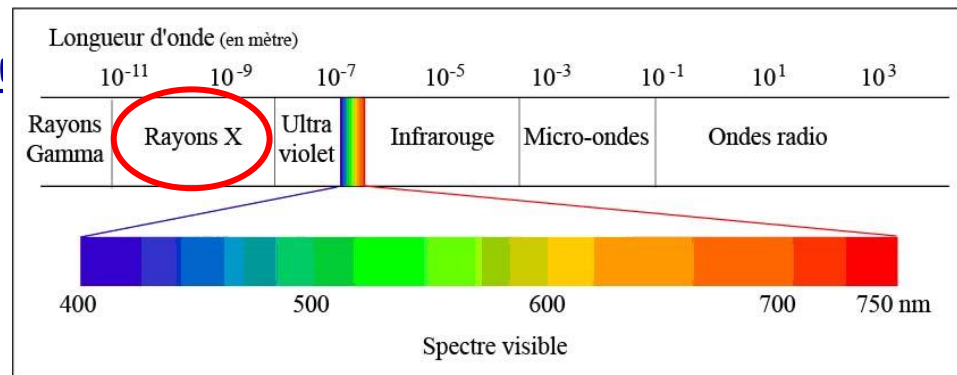
Microscopes photoniques :

Grande ouverture et à immersion
 ($\alpha=1$ et $n=2 \Leftarrow d=0.15 \mu\text{m} = 150 \text{ nm}$)

Pour voir des atomes \Leftarrow rayonnements X!

☹ Il n'existe pas de lentilles pour les rayons X
 (tendance à tout traverser en ligne droite!)

Microscopes corpusculaires :



, à observer.

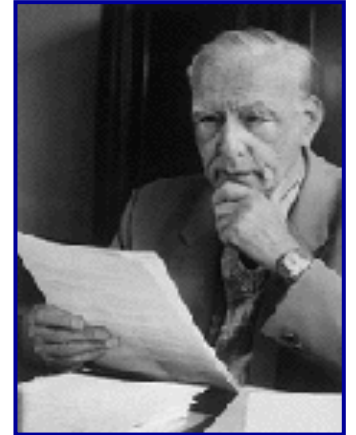
lectronique
 et les rayons lumineux
 et les faisceaux d'e⁻)

Petit historique de la microscopie...

📖 1610 : Invention du microscope optique par **Galilée**

📖 1931 : Berlin, **Ruska** construit le premier MET
(résolution quelques dizaines de nm)

📖 1939 : **Siemens** commercialise les premiers MET
(résolution 8.5 nm)



Ernst Ruska (1906 -1988)

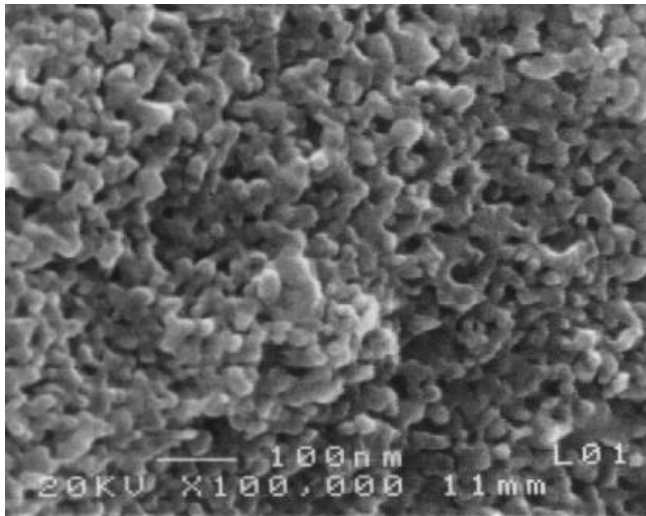
📖 Années 1960 : **Développement des Microscopes Electroniques à Balayage**



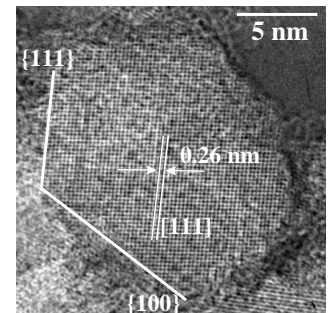
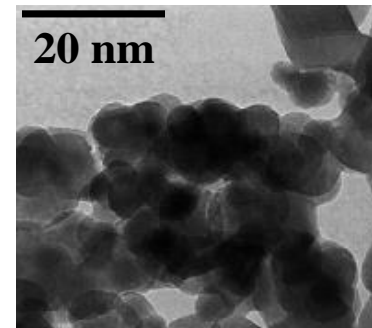
Caractérisation morphologique



Contraste topographique (de relief)



Contraste de diffraction

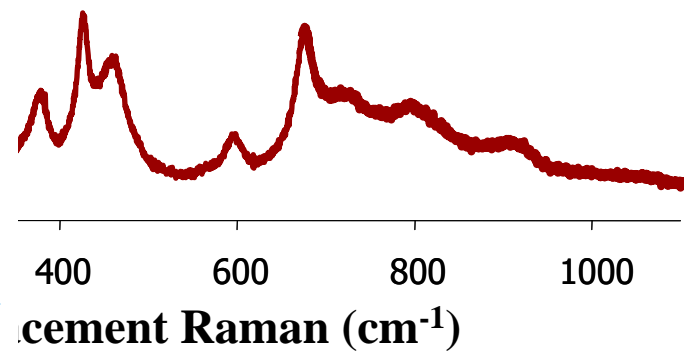
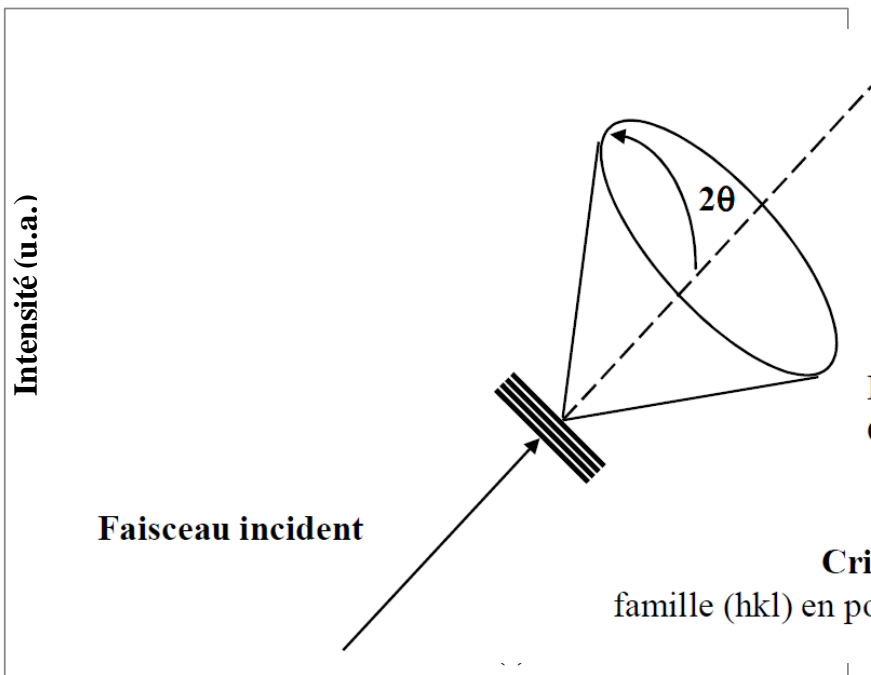
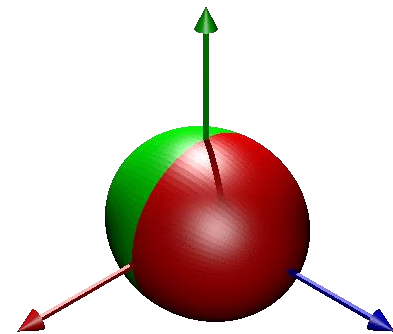


Caractérisation structurale

Diffraction des rayons X

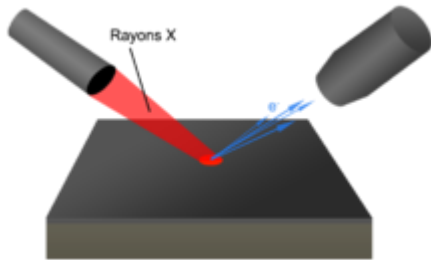


Spectroscopie Raman

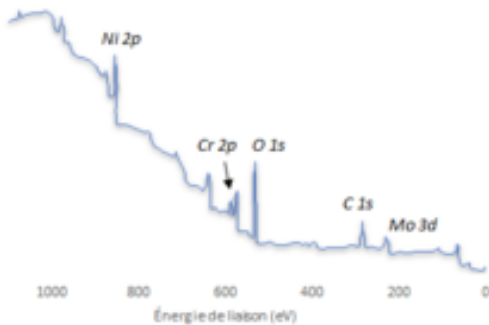


Caractérisation chimique

Spectroscopie XPS



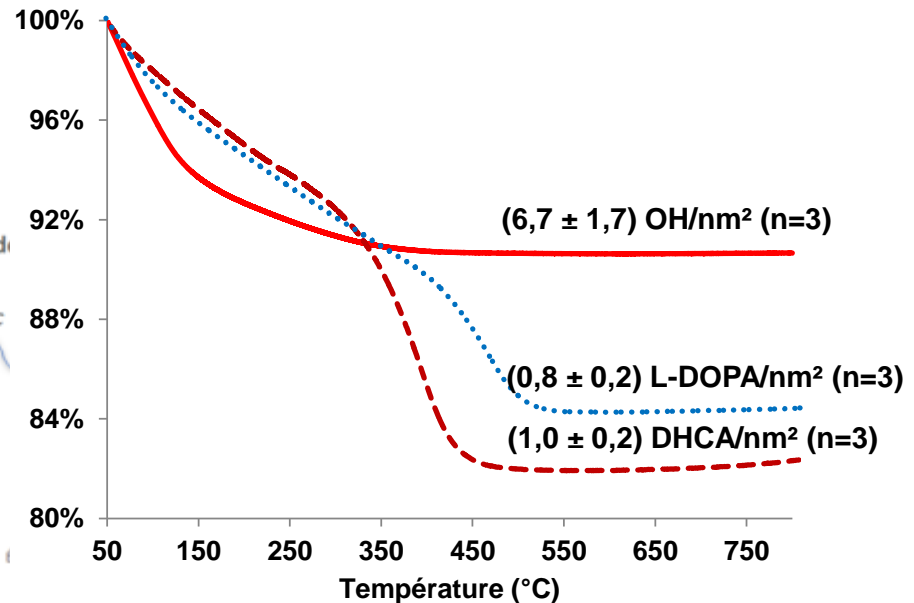
Spectre de survol: composition élémentaire



Analyse Thermogravimétrique



($\Delta m/m$) (%)

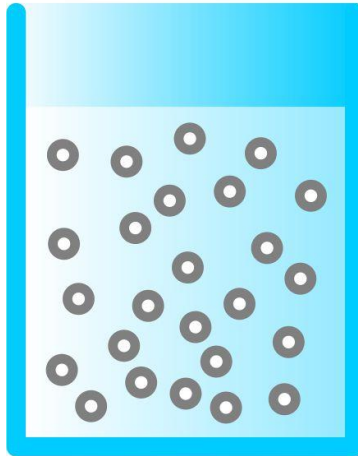


Spectre de

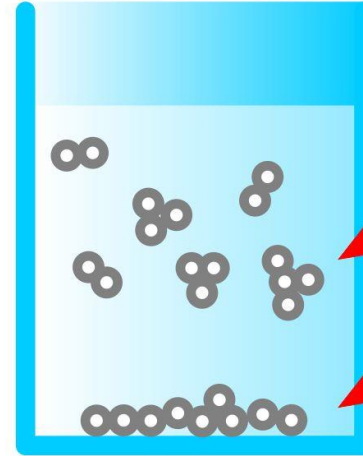


Caractérisation de la stabilité colloïdale

stable colloid

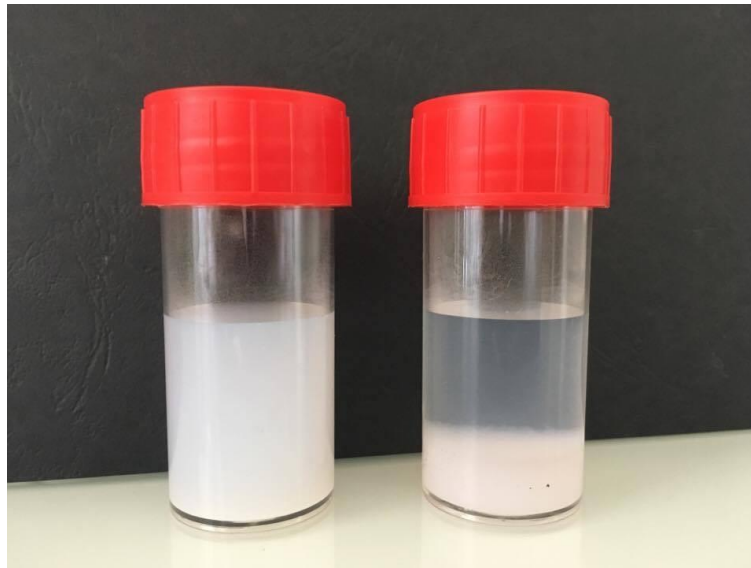


unstable colloid

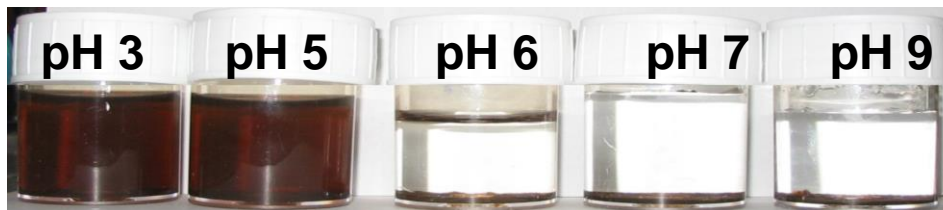
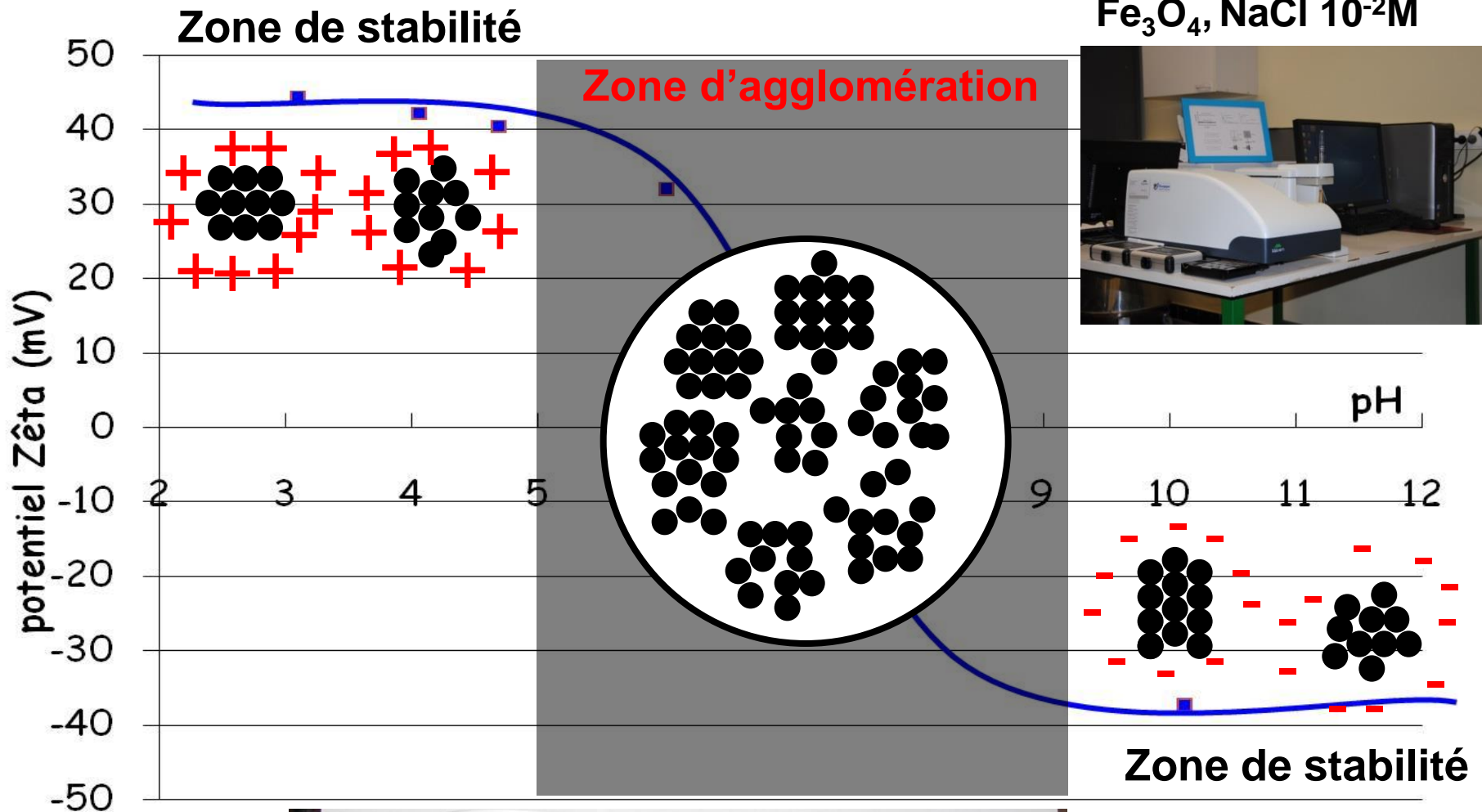


aggregation

sedimentation



Caractérisation de la stabilité colloïdale



PLAN

- 1 - Le terme "Nanomatériau"
- 2 - Les propriétés particulières des nanomatériaux : Quelques illustrations
- 3 - Comment élabore-t-on les nanomatériaux ?
- 4 - Techniques de caractérisation des nanomatériaux
- 4 - Quelques applications des nanomatériaux

PLAN

4 - Quelques applications de nanomatériaux :

- 4.1 Des composants électroniques plus petits et moins chers pour réaliser, par exemple, les téléphones mobiles : cas des condensateurs
- 4.2 Des céramiques ou des métaux aux propriétés mécaniques différentes
- 4.3 Des nanomatériaux pour le stockage de l'énergie
- 4.4 Des nanograins en cosmétique

Evolution des dispositifs électroniques ?

- *De moins en moins chers*
- *De plus en plus petits*
- *De plus en plus performants*



Parmi les composants,

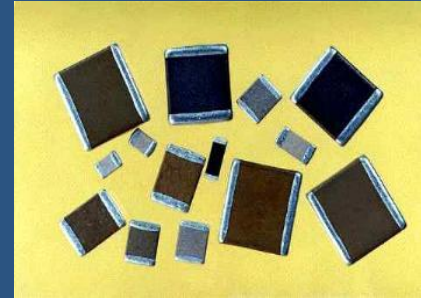
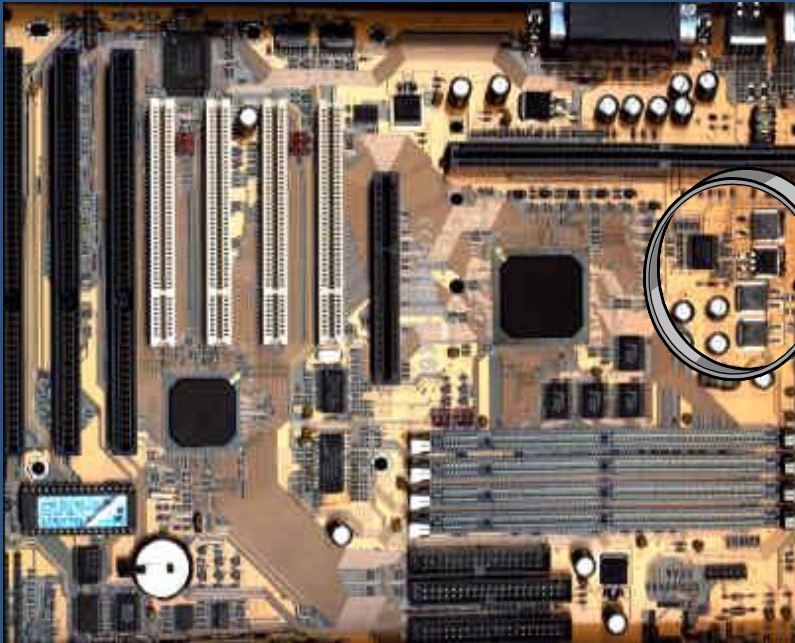
Les condensateurs.

Pour eux en particulier :

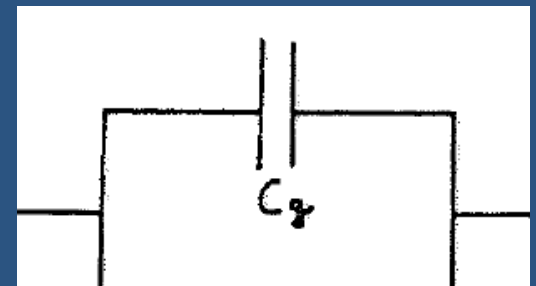
- *De moins en moins chers*
- *De plus en plus petits*
- *De plus en plus performants*

↪ *Condensateurs céramiques*

Condensateurs céramiques ?



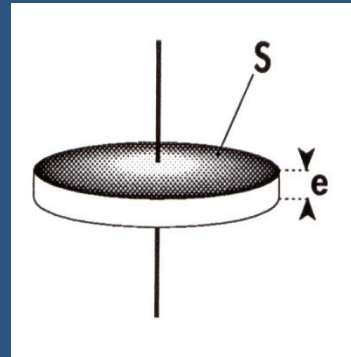
Condensateurs
céramique



La capacité d'un condensateur

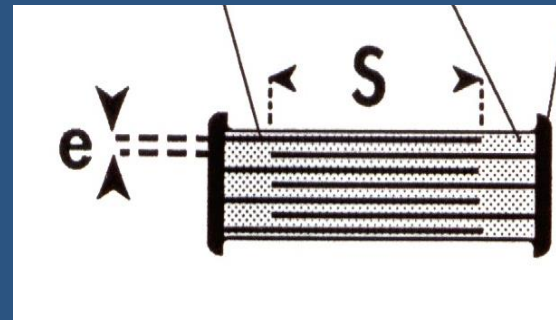
- Disque

$$C = \varepsilon S/e$$

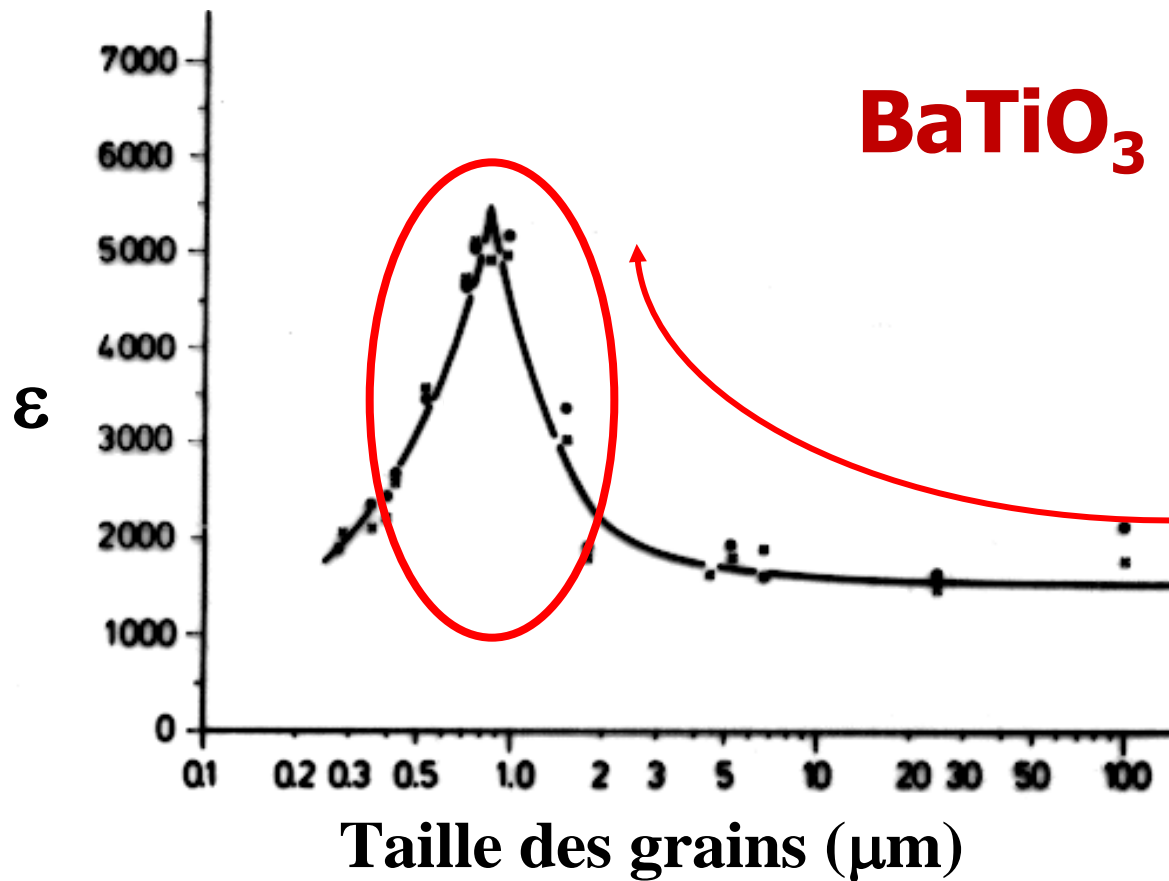


- Multicouche

$$C = n\varepsilon S/e$$



Des diélectriques avec ϵ plus élevée



*Des épaisseurs de diélectriques
de plus en plus fines.*

On est passé d'épaisseurs moyennes

- d'environ 50 μm en 1970,
- à 1 à 5 μm aujourd'hui.

Pour l'utilisateur ?

*Les capacités volumiques
sont passées de 0.01 à 10.0 $\mu\text{F}/\text{mm}^3$
sur 30 ans, 1970 à 2000 (**X par 1000**)*

*Le prix moyen a été **divisé par environ 10**
entre 1987 et aujourd'hui.*

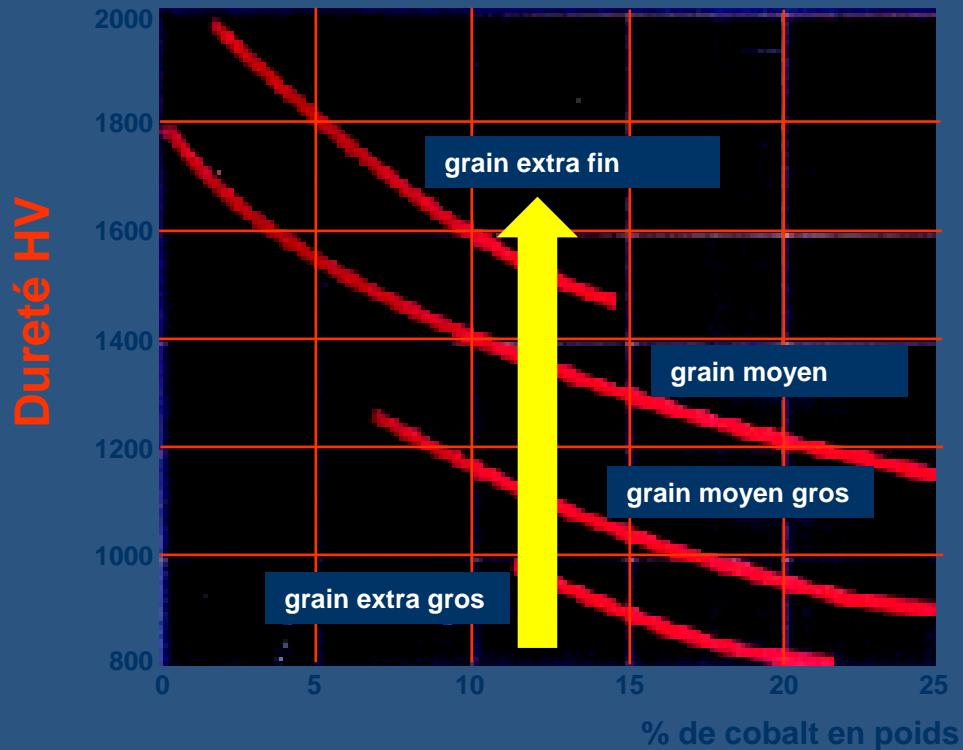
PLAN

4 - Quelques applications de nanomatériaux :

- 4.1 Des composants électroniques plus petits et moins chers pour réaliser, par exemple, les téléphones mobiles : cas des condensateurs
- 4.2 Des céramiques ou des métaux aux propriétés mécaniques différentes
- 4.3 Des nanomatériaux pour le stockage de l'énergie
- 4.4 Des nanograins en cosmétique

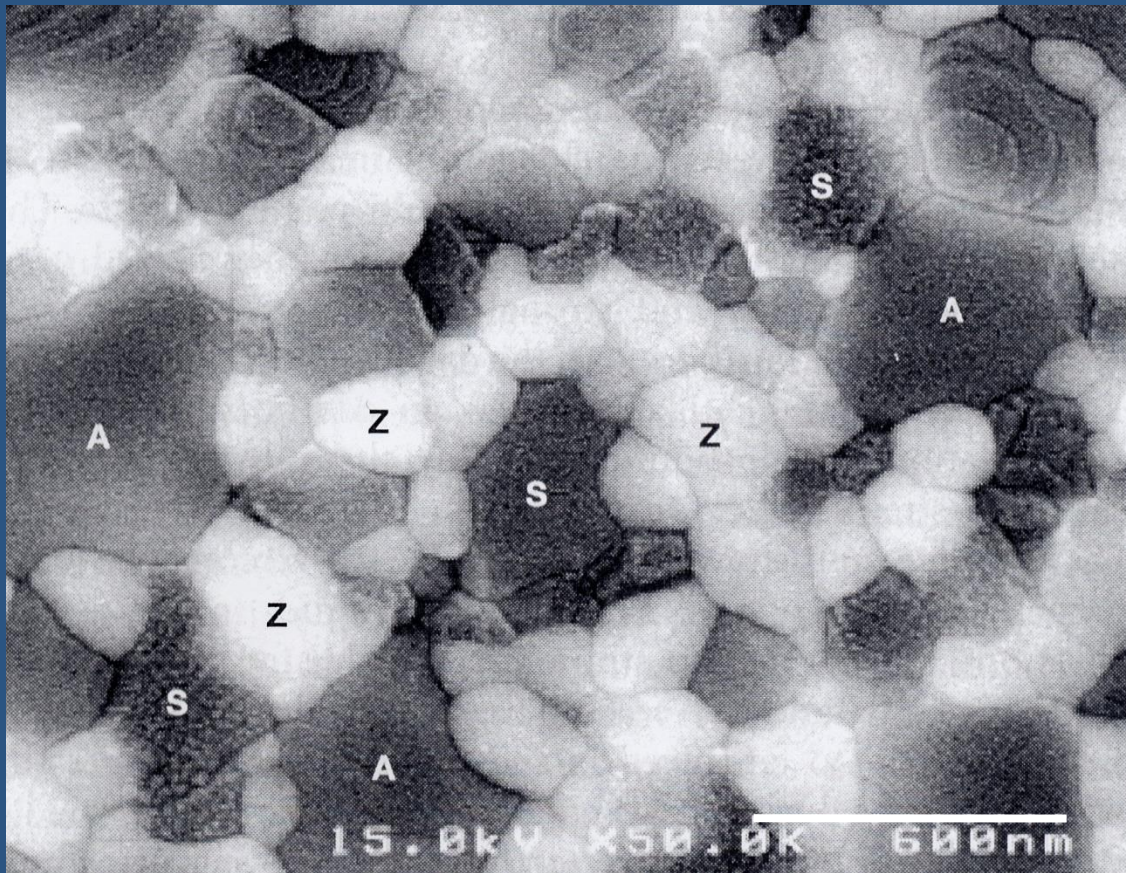
Dureté

Carbures cémentés WC-Co



Dureté d'un carbure cémenté X 2 à composition identique
(Document Sandvik)

Superplasticité

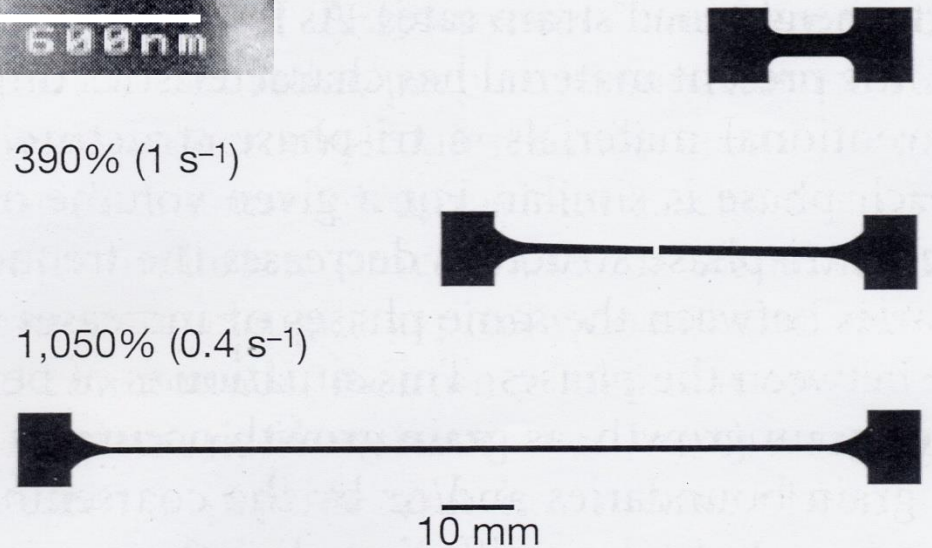


ZrO_2 , Al_2O_3 ; Spinelle

B.N. KIM et al.,
NATURE, 2001

390% (1 s^{-1})

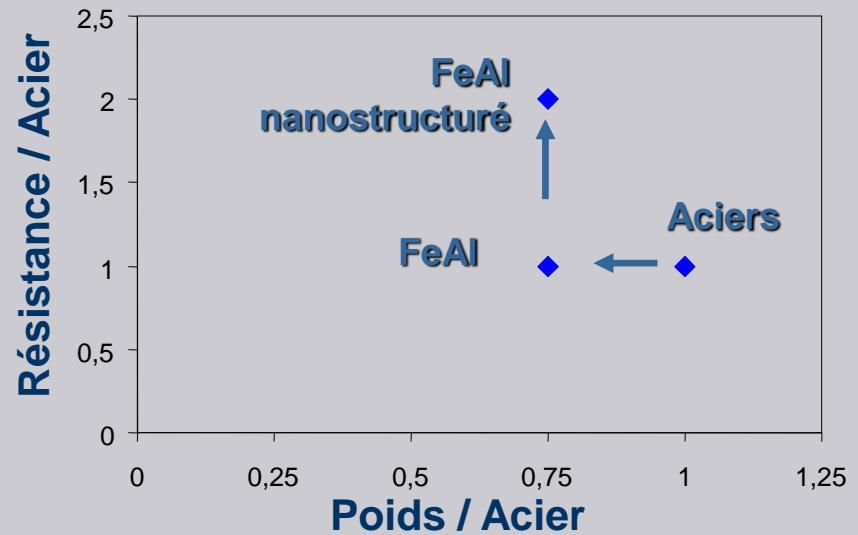
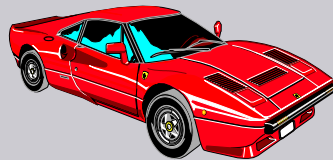
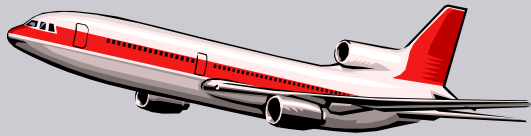
1,050% (0.4 s^{-1})



Matériaux nanostructurés pour l'industrie du transport

Enjeux

✓ Allègement, Performances



PLAN

4 - Quelques applications de nanomatériaux :

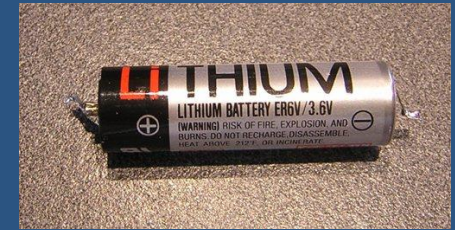
- 4.1 Des composants électroniques plus petits et moins chers pour réaliser, par exemple, les téléphones mobiles : cas des condensateurs
- 4.2 Des céramiques ou des métaux aux propriétés mécaniques différentes
- 4.3 Des nanomatériaux pour le stockage de l'énergie
- 4.4 Des nanograins en cosmétique

Électrodes nanostructurées pour batteries Li-ions

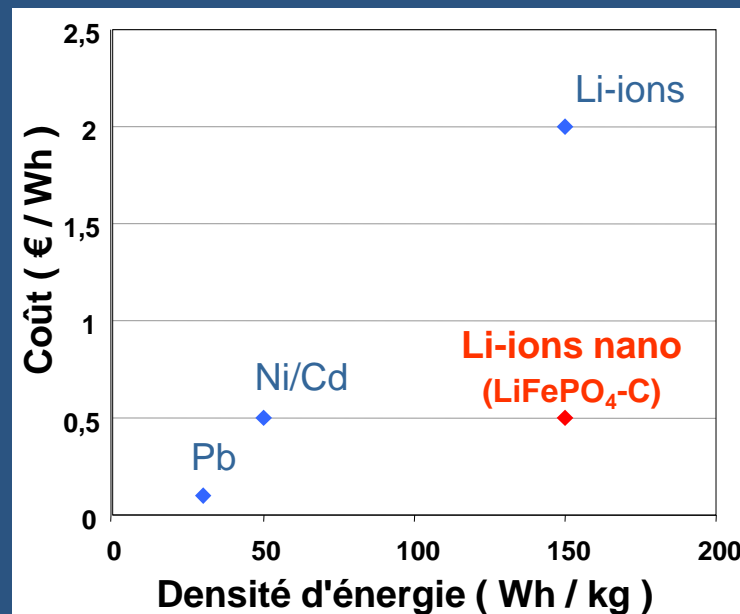
Enjeux

✓ Autonomie, Coût, Sécurité, Puissance

⇒ Électronique portable, véhicules électriques, **médical**



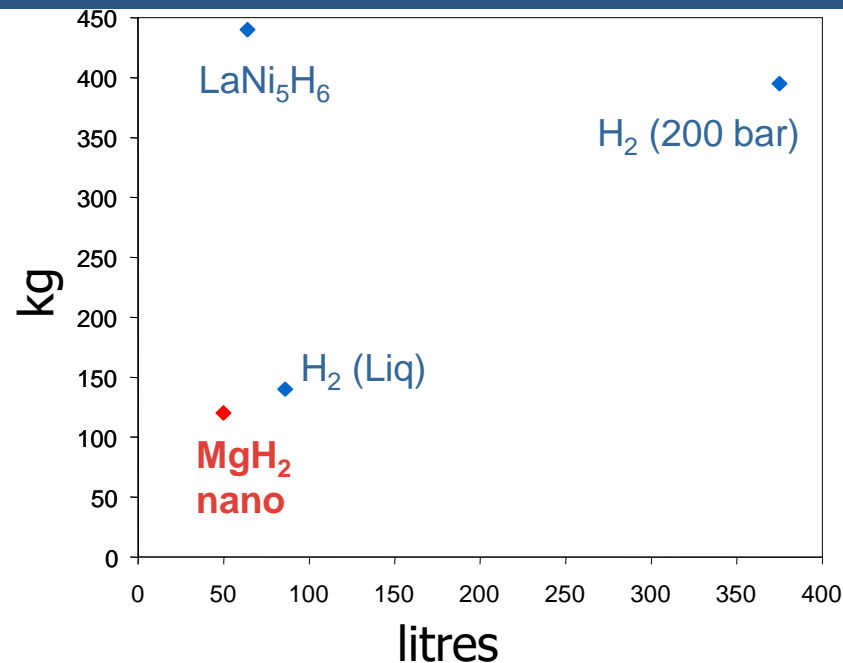
Performance des batteries



Hydrures nanostructurés pour stockage H₂ solide

Enjeu : Stockage H₂

Compact, Léger, Rentable, Sûr



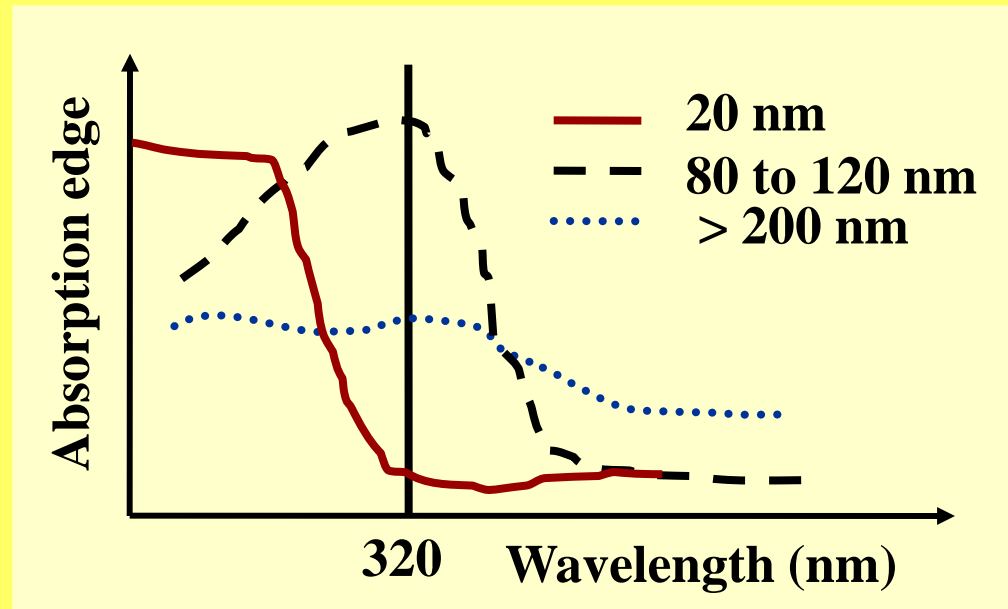
Volume et poids de réservoirs pour 6 kg d'hydrogène (autonomie : 500 km)

PLAN

4 - Quelques applications de nanomatériaux :

- 4.1 Des composants électroniques plus petits et moins chers pour réaliser, par exemple, les téléphones mobiles : cas des condensateurs
- 4.2 Des céramiques ou des métaux aux propriétés mécaniques différentes
- 4.3 Des nanomatériaux pour le stockage de l'énergie
- 4.4 Des nanograins en cosmétique

Filtres solaires minéraux

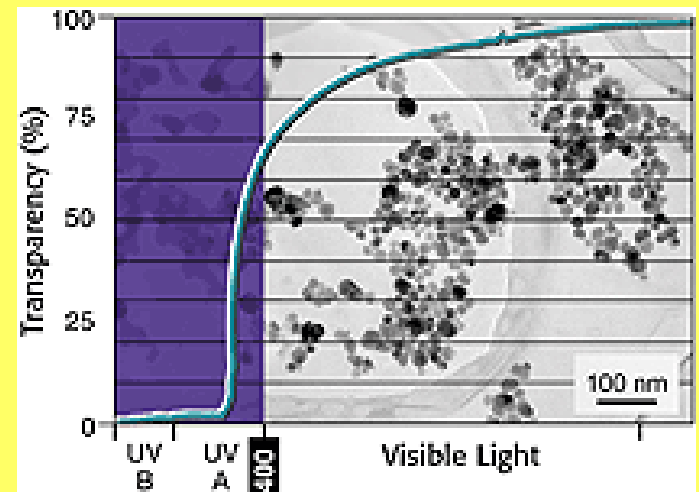
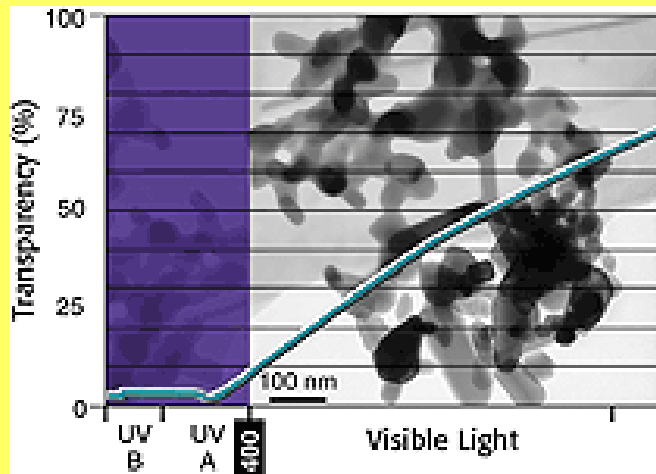
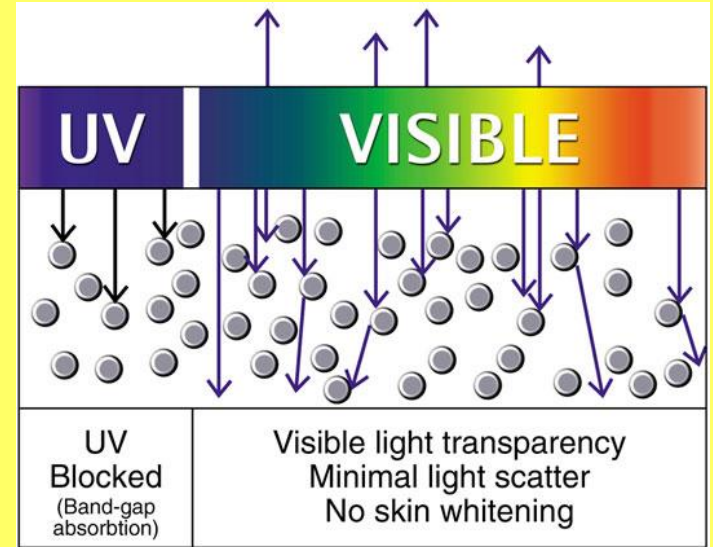
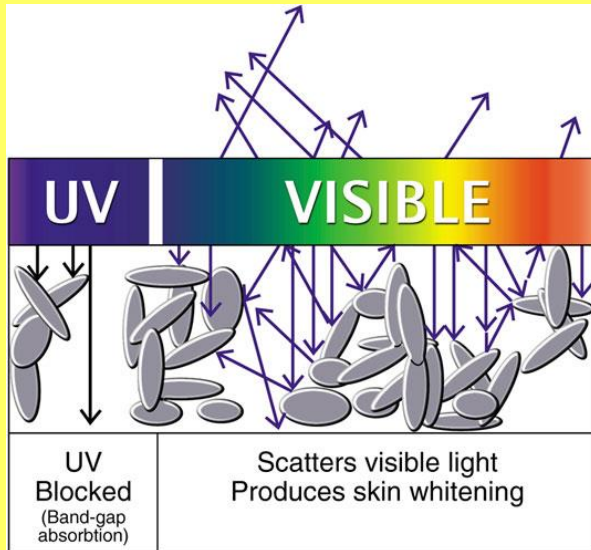


Evolution du seuil d'absorption de TiO_2 en fonction de la dimension des grains





ZnO



Shiseido

Nanoparticules de SiO_2 + ZnO_2
(retiennent les enzymes
causant la sécheresse et la rugosité)



Merci

pour votre attention.