

Sous la direction de

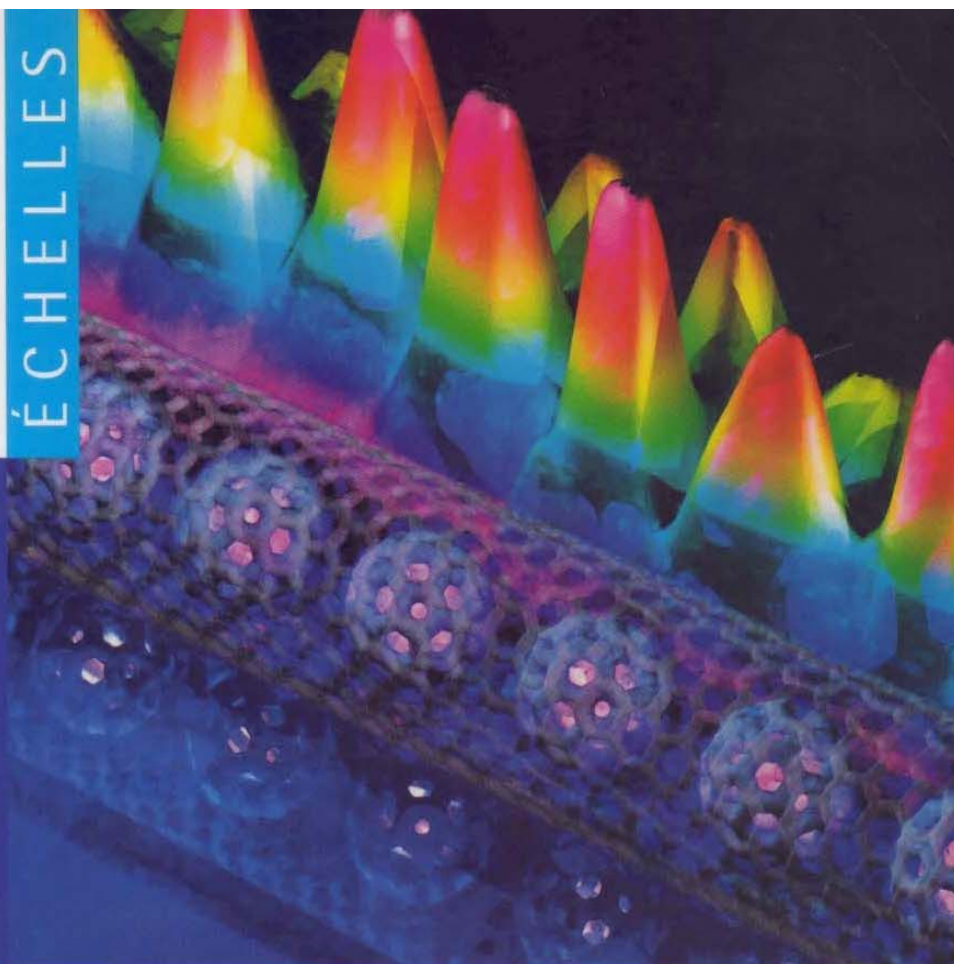
Marcel
Lahmani

Catherine
Bréchignac

Philippe
Houdy

ÉCHELLES

Collection



Les nanosciences

2. Nanomatériaux et nanochimie

Belin

TABLE DES MATIÈRES

Remerciements	18
Préface	19
Introduction NANOMATÉRIAUX ET NANOCHIMIE	20
 PARTIE I : PRINCIPES DE BASE ET PROPRIÉTÉS FONDAMENTALES	
Chapitre 1 EFFETS DE TAILLE SUR LA STRUCTURE ET LA MORPHOLOGIE DE NANOPARTICULES LIBRES OU SUPPORTÉES	24
1 Effets de taille et de confinement	24
1.1 Introduction	24
1.2 Fraction d'atomes de surface	25
1.3 Énergie spécifique de surface / contrainte de surface	25
1.4 Effet sur le paramètre de maille	26
1.5 Effet sur la densité d'états de phonons	29
2 Morphologie des nanoparticules	29
2.1 Forme d'équilibre d'un cristal macroscopique	29
2.2 Forme d'équilibre de cristaux nanométriques	30
2.3 Morphologie des particules supportées	36
Bibliographie	51
Chapitre 2 STRUCTURE ET TRANSITIONS DE PHASE DANS LES NANOCRISTAUX	53
1 Introduction	53
2 Transitions de phases cristallines dans les nanocristaux	57
2.1 Transitions de phases et granulo-dépendance	57
2.2 Thermodynamique élémentaire de la granulo-dépendance des transitions de phase	59
2.3 Influence de la surface ou de l'interface des nanocristaux	60
2.4 Modification des barrières de transition	63
3 Évolution géométrique de la maille dans les nanocristaux	64
3.1 Effet granulo-dépendant	64
3.2 Théorie	65
3.3 Influence de la surface/interface des nanocristaux sur le paramètre de maille	67
3.4 Existe-t-il un gradient de l'état cristallin à l'intérieur des nanocristaux ?	68
Bibliographie	70

Chapitre 3 THERMODYNAMIQUE ET TRANSITION SOLIDE-LIQUIDE	73
1 Évolution de la transition solide-liquide avec la taille	74
1.1 Du macroscopique au nanométrique	74
1.2 De la nanoparticule à la molécule	80
2 Thermodynamique des très petits systèmes	84
2.1 Généralités	84
2.2 Inéquivalence des ensembles	85
2.3 Coexistence dynamique des phases	86
2.4 Stabilité d'une particule isolée ; équilibre thermodynamique	89
3 Évaporation : conséquences et observations	90
3.1 Théories statistiques de l'évaporation	90
3.2 Lien avec la transition solide-liquide : résultats numériques	94
3.3 Approches expérimentales de l'évaporation	95
3.4 Au-delà de l'évaporation unimoléculaire	97
3.5 Vers la transition liquide-gaz	97
Bibliographie	101
Chapitre 4 MODÉLISATIONS ET SIMULATIONS DE LA DYNAMIQUE DES NANO-OBJETS	104
1 Introduction	104
2 Agrégats libres d'atomes : simulations de dynamique moléculaire	105
3 Evolution vers l'équilibre de nano-agrégats libres et supportés : simulations Monte Carlo cinétique	108
Bibliographie	111
 PARTIE II : IMPLICATIONS DE L'ÉCHELLE NANOMÉTRIQUE SUR LES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES	
Chapitre 5 MAGNÉTISME DES NANOMATÉRIAUX	114
1 Magnétisme de la matière	115
1.1 Moment magnétique	115
1.2 Ordre magnétique	118
1.3 Anisotropie magnétocristalline	121
2 Processus d'aimantation et matériaux magnétiques	122
2.1 Énergie de champ démagnétisant - Domaines et parois	123
2.2 Processus d'aimantation	124
2.3 Matériaux magnétiques de types divers	127
3 Magnétisme en dimensions réduites	127
3.1 Moment magnétique dans les agrégats	128
3.2 Ordre magnétique dans les nanoparticules	130
3.3 Anisotropie magnétique dans les agrégats et nanoparticules	131
4 Magnetostatique et processus d'aimantation dans les nanoparticules	132
4.1 Particules magnétiques monodomaines	132
4.2 Activation thermique, superparamagnétisme	133
4.3 Rotation cohérente dans les nanoparticules	134
4.4 De l'activation thermique à l'effet tunnel macroscopique	135

5	Magnétisme des nanosystèmes couplés	136
5.1	Nanocristaux couplés par échange : matériaux ultra-doux et renforcement de rémanence	137
5.2	Coercitivité des nanocomposites	139
5.3	Décalage d'échange dans les systèmes constitués de nanoparticules ferromagnétiques couplées à une matrice antiferromagnétique	140
	Bibliographie	142
Chapitre 6 STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DANS LES AGRÉGATS ET LES NANOPARTICULES		145
1	Introduction	146
2	Le modèle de la goutte liquide	149
3	Méthodes de calcul de la structure électronique	151
3.1	Approximation de Born-Oppenheimer. Notion de surface de potentiel.	152
3.2	Calcul <i>ab initio</i> de la structure électronique	154
3.3	Théorie de la fonctionnelle de la densité	157
3.4	Analyse de charges	159
3.5	Descriptions approchées et semi-empiriques	160
3.6	Bandes d'énergie et densités d'états	162
4	Application à quelques exemples typiques	163
4.1	Nanoparticules métalliques	163
4.2	Agrégats moléculaires	170
4.3	Agrégats ioniques et ionocovalents	178
4.4	Systèmes covalents	182
5	Changements de valence	185
5.1	Transitions avec la taille	186
5.2	Transitions avec la stœchiométrie	187
6	Nanotubes	189
7	Perspectives	192
	Bibliographie	195
Chapitre 7 PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES NANOPARTICULES MÉTALLIQUES ...		205
1	Réponse optique, agrégats libres et matériaux composites	206
2	Réponse optique dans l'approximation quasi statique : nanosphères ...	207
3	Constante diélectrique d'un métal : effet de la taille nanométrique	210
4	La résonance plasmon de surface dans l'approximation quasi statique : nanosphères	214
5	La résonance plasmon de surface : effet quantique aux petites tailles ($D < 5$ nm)	217
6	Cas général des nanosphères : le modèle de Mie	219
7	Nanoparticules non sphériques ou non homogènes dans le modèle quasi statique	221
7.1	Effet de forme : ellipsoïdes	221
7.2	Effet de structure : système cœur-coquille	223

8	Exaltation du champ électromagnétique : applications	224
8.1	Réponse optique non linéaire	224
8.2	Spectroscopie résolue en temps	225
8.3	Exaltation locale de la diffusion Raman : effet SERS	226
9	Conclusions	226
	Bibliographie	229
Chapitre 8	PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES ET NANOMÉCANIQUES	231
1	Propriétés mécaniques macroscopiques	231
1.1	Introduction	231
1.2	Propriétés élastiques	232
1.3	Dureté	233
1.4	Ductilité	237
1.5	Modélisations numériques	238
2	Propriétés nanomécaniques	240
2.1	Expérimentation	240
2.2	Modélisation	254
	Bibliographie	264
Chapitre 9	SUPERPLASTICITÉ	267
1	Introduction	267
2	Mécanisme	269
3	Matériaux nanostructurés superplastiques	274
4	Applications industrielles	275
	Bibliographie	277
Chapitre 10	RÉACTIVITÉ DES NANOPARTICULES MÉTALLIQUES	278
1	Effet de la taille	279
1.1	Propriétés structurales	279
1.2	Propriétés électroniques	283
1.3	Réactivité en chimisorption et catalyse des nanoparticules monométalliques	284
2	Effet du support	289
3	Effet d'alliage	292
3.1	Influence de la ségrégation superficielle	292
3.2	Effets géométriques	294
3.3	Effets électroniques	294
4	Méthodes de préparation et de mise en œuvre au laboratoire et dans l'industrie	295
	Annexe	297
	Bibliographie	299
Chapitre 11	SYSTÈMES INVERSES - LES SOLIDES NANOPOREUX	302
1	Introduction	302
2	Nomenclature : les grandes familles de matériaux poreux	303
3	Les zéolithes et solides microporeux apparentés	304
4	Les solides mésoporeux organisés	306

5 Les solides nanoporeux désordonnés.....	307
Bibliographie.....	310
Chapitre 12 SYSTÈMES INVERSES – FLUIDES CONFINÉS : DIAGRAMME DE PHASE ET MÉTASTABILITÉ	312
1 Déplacement des transitions du premier ordre :	
évaporation-condensation	313
1.1 Isothermes d'adsorption.....	313
1.2 Condensation capillaire	314
1.3 Pression capillaire et rayon de Kelvin	316
1.4 Cas d'un fluide non mouillant	317
1.5 Cas d'un fluide parfaitement mouillant.....	317
1.6 Hystérésis, métastabilité et nucléation	319
2 Fusion-solidification	321
3 Modification de la température critique	325
4 Ultra-confinement : les microporeux.....	327
Bibliographie	329
Chapitre 13 CHIMIE SUPRAMOLÉCULAIRE, APPLICATIONS ET PERSPECTIVES	330
1 De la chimie moléculaire à la chimie supramoléculaire	330
2 Reconnaissance moléculaire	331
3 Chimie de coordination anionique et reconnaissance de substrats anioniques	333
4 Reconnaissance multiple	333
5 Applications.....	336
6 Perspectives	338
Bibliographie	339
Chapitre 14 NANOCOMPOSITES OU LE DÉPASSEMENT DU COMPROMIS	341
1 Composites et nanocomposites	341
2 Quelques rappels sur les polymères	345
2.1 Les chaînes idéales.....	346
2.2 La transition vitreuse	348
2.3 L'élasticité entropique.....	350
3 Les nanocharges	352
3.1 Les argiles	352
3.2 Les nanotubes de carbone	356
4 Renforcement et contrôle de la perméabilité : les modèles.....	357
4.1 Renforcement (augmentation du module).....	357
4.2 Étanchéifier (diminuer la diffusivité)	359
5 Renforcement et perméabilité des nanocomposites : faits et explications	361
5.1 Le renforcement : les cas heureux et les cas moins heureux.....	362
5.2 Étanchéité	367
5.3 Stabilité dimensionnelle.....	368
5.4 Résistance au feu.....	369

6 Conclusions	370
Bibliographie	370

PARTIE III : MÉTHODES D'ÉLABORATION DES NANOMATÉRIAUX ET DES NANOPARTICULES

Chapitre 15 LES SPÉCIFICITÉS LIÉES À LA CROISSANCE À L'ÉCHELLE

NANOMÉTRIQUE	372
1 Introduction.....	372
2 Thermodynamique des transitions de phases.....	373
3 Notions de dynamique des transitions de phases	374
3.1 Thermodynamique de la décomposition spinodale	376
3.2 Thermodynamique des phénomènes de nucléation/croissance	376
4 Comment contrôler la taille?.....	377
5 Comment provoquer la transition de phase?.....	379
6 Application au cas des nanoparticules solides.....	379
6.1 Contrôle de la nucléation	380
6.2 Contrôle de la croissance.....	380
6.3 Contrôle de l'agrégation, stabilité des dispersions colloïdales.....	380
7 Casser la matière en morceaux	381
Bibliographie	381

Chapitre 16 PHASE GAZEUSE ET NANOPOUDRES

1 Introduction.....	382
2 Nécessité d'un passage par l'état gazeux.....	384
3 Principales étapes de l'élaboration en phase gazeuse	387
4 Condensation spontanée des nanoparticules : germination homogène .	388
5 Phénomènes néfastes post condensation, contrôle de l'état nanométrique	394
5.1 Pourquoi ces effets se produisent-ils?.....	395
5.2 Croissance des particules par condensation du gaz	395
5.3 Coagulation coalescente	396
6 Formation de la vapeur, production de nanopoudres	401
6.1 Procédés physiques.....	401
6.2 Procédé chimique : pyrolyse laser.....	407
7 Conclusion	409
Bibliographie	410

Chapitre 17 PRÉPARATION DES POUDRES NANOCOMPOSITES PAR RÉACTION

GAZ - SOLIDE ET PAR PRÉCIPITATION.....	412
1 Introduction.....	412
2 Synthèse des poudres nanocomposites par réaction gaz - solide	413
2.1 Synthèse des poudres nanocomposites « intergranulaires » et « nano-nano »	414
2.2 Synthèse des poudres nanocomposites « intragranulaires » et « mixtes intra-inter »	416

3	Conclusions	421
	Bibliographie	421
Chapitre 18 MÉTHODES COLLOÏDALES ET ANISOTROPIE DE FORME		423
1	Introduction	423
2	Les tensioactifs (TA)	424
3	Les micelles inverses : le nanoréacteur sphérique	427
4	Facteurs influençant le contrôle de forme des nanocristaux	430
4.1	Influence du moule colloïdal sur le contrôle de la forme des nanocristaux	430
4.2	Influence des anions dans la croissance des nanocristaux	431
4.3	Influence de l'adsorption de molécules sur la croissance nanocristalline	433
5	Conclusion	434
	Bibliographie	435
Chapitre 19 BROYAGE MÉCANIQUE		437
1	Introduction	437
1.1	La mécanosynthèse	437
1.2	L'activation mécanique	438
2	Les broyeurs	438
3	Les mécanismes	439
3.1	Affinement de tailles des cristallites	439
3.2	Paramètres pertinents de la mécanosynthèse/activation mécanique	440
3.3	Mécanique de la mécanosynthèse	442
4	Les matériaux et leurs applications	443
4.1	Mécanosynthèse	443
4.2	Activation Mécanique	444
5	Mise en forme/densification des nanomatériaux	445
5.1	Procédés « classiques »	445
5.2	Le procédé MAFAPAS (<i>Mechanically Activated Field Activated Pressure Assisted Synthesis</i>)	446
6	La méthode par déformation plastique dite sévère ou encore par hypercorroyage	447
6.1	Torsion sous forte pression	448
6.2	Technique du tube coudé (ECA – <i>Equal Channel Angular Pressing</i>)	448
7	Mécanosynthèse massive (<i>Bulk Mechanical Alloying</i>)	450
8	Élaboration de nanocomposites par extrusion, étirage, emboutissage ..	450
	Bibliographie	451
Chapitre 20 FLUIDES SUPERCRITIQUES		454
1	Définition	454
2	Propriétés physico-chimiques	456
2.1	Solubilité	456
2.2	Viscosité	457

2.3	Diffusion	458
2.4	Conductivité thermique	459
3	Applications	460
3.1	Purification – extraction	460
3.2	Milieu de synthèse	460
	Bibliographie	465

PARTIE IV : PROCÉDÉS DE FABRICATION DES MATÉRIAUX MASSIFS NANOSTRUCTURÉS ET DES MATÉRIAUX NANOPOREUX

Chapitre 21 MATÉRIAUX MASSIFS NANOSTRUCTURÉS OBTENUS PAR

FRITTAGE DE POUDRES	468
1 Le frittage	468
1.1 Définition	468
1.2 Phénomènes mis en jeu lors du frittage	468
1.3 Les différents types de frittage	469
1.4 Comment préserver la nanostructure au cours du frittage	469
2 Le procédé SPS (<i>Spark Plasma Sintering</i>)	470
2.1 Principe du procédé SPS	470
2.2 Les atouts du procédé SPS	472
2.3 Illustrations dans le domaine des nanomatériaux	472
Bibliographie	474

Chapitre 22 AUTO-ASSEMBLAGE DE NANOMATÉRIAUX À L'ÉCHELLE MACROSCOPIQUE

MACROSCOPIQUE	476
1 Fabrication des nanomatériaux	478
2 Élaboration de réseaux 2D et 3D de nanomatériaux	480
2.1 Méthodes de dépôts des nanomatériaux sur un substrat solide ...	480
2.2 Forces induisant l'auto-organisation	482
2.3 Structure cristalline d'arrangements 2D et 3D de nanomatériaux.	487
3 Conclusion	492
Bibliographie	492

Chapitre 23 ASSEMBLAGES DE NANOPARTICULES MAGNÉTIQUES

ASSEMBLAGES DE NANOPARTICULES MAGNÉTIQUES	494
1 Le magnétisme des assemblages de nanoparticules magnétiques	494
2 Les structures des assemblages de nanoparticules magnétiques déposées sans champ	498
3 Les structures des assemblages de nanoparticules magnétiques déposées sous champ	502
3.1 Le cas perpendiculaire	502
3.2 Le cas parallèle	505
Bibliographie	506

Chapitre 24 REVÊTEMENTS NANOSTRUCTURÉS

REVÊTEMENTS NANOSTRUCTURÉS	508
1 Méthodologie pour la réalisation de revêtements nanostructurés superdurs	509
1.1 Multicouches de période nanométrique	510
1.2 Nanocomposites	511

2	Méthodes d'élaboration.....	515
2.1	Principes généraux.....	515
2.2	Dépôts chimiques en phase vapeur par PACVD.....	517
2.3	Dépôts physiques en phase vapeur par pulvérisation et par arc cathodique.....	518
2.4	Dépôts physiques en phase vapeur par pulvérisation par faisceau d'ions.....	522
	Bibliographie.....	523
Chapitre 25	DISPERSION DANS LES SOLIDES.....	526
1	Méthodes chimiques.....	527
1.1	Synthèse de verres dopés.....	527
1.2	Méthode sol-gel.....	528
2	Méthodes physiques.....	532
2.1	Implantation ionique.....	532
2.2	Méthodes de pulvérisation/évaporation.....	536
2.3	Ablation laser pulsée.....	538
2.4	Dépôt d'agrégats à faible énergie.....	540
	Bibliographie.....	542
Chapitre 26	MILIEUX NANOPOREUX.....	544
1	Introduction.....	544
2	Synthèse de solides microporeux cristallisés.....	545
2.1	Méthode de synthèse.....	545
2.2	Processus de cristallisation – exemple : les zéolithes.....	546
2.3	Principaux agents structurants organiques utilisés lors de la synthèse de solides microporeux cristallisés.....	548
2.4	Rôle des cations minéraux et des espèces organiques.....	549
2.5	L'effet « template » des espèces organiques.....	549
2.6	Caractéristiques de porosité des zéolithes et solides apparentés ..	552
2.7	Applications des matériaux zéolithiques.....	552
3	Synthèse de solides mésoporeux organisés.....	554
3.1	Méthodes de synthèse.....	554
3.2	Définition et rôle du tensioactif.....	555
3.3	Mécanismes proposés pour la formation de la phase MCM-41.....	556
3.4	Caractéristiques des silices mésoporeuses obtenues en présence de molécules amphiphiles.....	562
3.5	Caractérisation structurale des solides nanoporeux par diffusion des rayons X et des neutrons.....	563
4	Conclusion.....	566
	Bibliographie.....	567
Chapitre 27	MATÉRIAUX NANOSTRUCTURÉS PAR EMPREINTE MOLÉCULAIRE.....	569
1	Introduction.....	569
2	Aspect fondamental.....	570
2.1	Principe général.....	570
2.2	Rôle des sites de complexation pendant le processus d'impression.....	571
2.3	Structure et propriétés de la matrice polymérique.....	574

3	Procédures et méthodologies mises en jeu lors de l'impression moléculaire.....	575
3.1	Polymères organiques imprimés	575
3.2	Matrices inorganiques imprimées.....	576
4	Applications.....	580
4.1	Séparation d'un mélange d'herbicides.....	580
4.2	Synthèse de l' α -aspartame.....	581
4.3	Séparation chirale d'acides-amino par échange de ligand sur un site métallique	581
4.4	Élimination spécifique de lanthanides et d'actinides dans un effluent à haute activité radioactive	582
5	Récents défis et progrès	583
	Bibliographie	585

PARTIE V : APPLICATIONS DES NANOMATÉRIAUX

Chapitre 28	ÉLECTRONIQUE, ÉLECTROMAGNÉTISME	588
1	Condensateurs céramiques multicouches	588
1.1	Qu'est-ce qu'un condensateur céramique multicouche?.....	588
1.2	Les exigences du marché	590
1.3	Les contraintes imposées par ces exigences	591
1.4	Des céramiques diélectriques à base de BaTiO_3 à nanograins : une solution privilégiée	592
2	Enregistrement magnétique	597
2.1	Description du fonctionnement général	597
2.2	Matériau support d'enregistrement. Enregistrement longitudinal et perpendiculaire.....	598
2.3	Tête d'écriture	600
2.4	Tête de lecture	600
2.5	Moteur de rotation du disque.....	601
	Bibliographie	601
Chapitre 29	OPTIQUE	603
1	Cosmétiques	603
1.1	Introduction	603
1.2	Les nano-oxydes de titane en cosmétique : la protection solaire... ..	604
1.3	Conclusion.....	605
2	Les nanophores.....	606
2.1	Introduction	606
2.2	Les luminophores : généralités	606
2.3	Principe de fonctionnement.....	608
2.4	Applications industrielles.....	608
2.5	Conclusion.....	610
3	Nano-ingénierie des surfaces.....	610
3.1	Quelle est la surface d'une ville?	610
3.2	Des surfaces super-hydrophobes	611
3.3	Des surfaces auto-nettoyantes et super-hydrophiles	614
3.4	Quand le béton devient le garant d'un air pur	616

4	Les cristaux photoniques	617
4.1	Comment font les insectes et les oiseaux?	617
4.2	Cristaux photoniques et bandes interdites photoniques	619
4.3	Guides et cavités	621
4.4	Des cristaux colloïdaux aux cristaux photoniques	622
	Bibliographie	626
	Chapitre 30 MÉCANIQUE	628
1	Silices précipitées pour pneus haute énergie	628
1.1	Fabrication des silices précipitées	628
1.2	Pneumatiques et autres applications	629
2	Lattes de soudure en composite céramique-métal	630
2.1	Les céramiques	632
2.2	Mécanosynthèse réactive et broyage à haute énergie	632
2.3	L'amélioration des propriétés	634
3	Matrices amorphes renforcées	635
3.1	L'ordre ne sied pas à tous les matériaux	635
3.2	Incorporation des nanoparticules aux matrices amorphes	636
3.3	Des pistes à suivre	639
3.4	Une longue route	642
4	Solides nanoporeux comme ressorts, amortisseurs et pare-chocs moléculaires	642
4.1	Introduction	642
4.2	Principe	642
4.3	Diagramme pression-volume	643
4.4	Énergie stockée et énergie restituée	644
4.5	Causes de l'irréversibilité	645
4.6	Les matières (solide et liquide) des systèmes et leur comportement	646
4.7	Applications pratiques	648
5	Bobines hauts champs	650
5.1	Cahier des charges du développement des champs magnétiques pulsés intenses	651
5.2	Élaboration des conducteurs renforcés à matrice de cuivre	653
5.3	Géométrie et microstructure des conducteurs nanofilamentaires Cu/Nb	654
5.4	Propriétés physiques des conducteurs nanofilamentaires Cu/Nb ..	656
5.5	Conclusion	658
	Bibliographie	658
	Chapitre 31 BIOLOGIE ET ENVIRONNEMENT	660
1	Catalyseurs minéraux pour les moteurs diesel	660
2	Nanotechnologies et nouveaux médicaments	662
2.1	Introduction	662
2.2	Les vecteurs synthétiques : liposomes, nanoparticules	663
2.3	Conclusion	666

3	Nanoparticules magnétiques et applications biomédicales	667
3.1	Bactéries magnétotactiques	667
3.2	Pigeons voyageurs	667
3.3	Séparation magnétique	668
3.4	Nanoparticules magnétiques, agents de contraste en imagerie par résonance magnétique	669
3.5	Nanoparticules magnétiques et traitement des tumeurs	670
4	Membranes zéolithiques pour procédés de séparation et réacteurs catalytiques	671
4.1	Introduction	671
4.2	Les membranes microporeuses	672
4.3	Les membranes zéolithiques : élaboration et caractérisation	672
4.4	Application en séparation gazeuse	673
4.5	Application en réacteur catalytique	675
5	Nanoparticules métalliques et catalyse	675
5.1	Préparation et caractérisation des catalyseurs Pd/Si ₃ N ₄	676
5.2	Propriétés en oxydation totale du méthane : mise en œuvre au laboratoire	677
5.3	Mise en œuvre pour une application comme panneau radiant (émetteur d'énergie infrarouge)	678
	Bibliographie	680
	Index	681