

INSTITUT CARNOT M.I.N.E.S.

Action « Nanostructures »

- Genèse: Groupe de réflexion Nano-Mines
- Thématiques de ressourcement: Action « Nanostructures »
 - Premiers résultats obtenus (2006-2007)
 - Projets (2008-2010)

Mi-Parcours 2008
Action Nanostructures D. Jeulin

1

INSTITUT CARNOT M.I.N.E.S.

Genèse: Groupe de réflexion Nano-Mines

<http://cmm.ensmp.fr/Nanomines>

Ecoles des Mines Paris, Albi, Alès, Douai, Nantes, Saint-Etienne

Mi-Parcours 2008
Action Nanostructures D. Jeulin

2

INSTITUT CARNOT M.I.N.E.S.

Groupe NANO-MINES

- **Fédérer les actions « Nano »** en cours dans les Centres de Recherches des écoles des Mines du Groupement GEM
- Offrir une **compétence globale en Nanomatériaux** pour les appels à projets et pour de nouvelles activités de recherche contractuelle
- **Champs d'application avec l'industrie:** production, stockage, transport et conversion d'énergie ; filtration, isolation thermique, résistance au feu, allègement de structure, barrières au gaz, emballage, composites multifonctionnels, surfaces nanostructurées, impact sur la santé.

Mi-Parcours 2008
Action Nanostructures D. Jeulin

3

INSTITUT CARNOT M.I.N.E.S.

Groupe NANO-MINES

Activité scientifique et expérience du groupe Nano-Mines dans le domaine des nanostructures et des nanomatériaux

- **Elaboration:** de nanoparticules, de nanomatériaux, et de matériaux avec une dispersion de nanoparticules
- **Caractérisation:** Microscopie Electronique à Transmission, nanotomographie électronique et analyse d'images 3D, AFM, spectroscopies, essais mécaniques (nanoindentation), propriétés diélectriques, optiques...
- **Modélisation:** à toutes les échelles: atomique/moléculaire (mécanique quantique/dynamique moléculaire), nanoscopique, microscopique et macroscopique (simulations numériques, modèles aléatoires)

Mi-Parcours 2008
Action Nanostructures D. Jeulin

4

INSTITUT CARNOT M.I.N.E.S.

Groupe NANO-MINES

Historique

- Janvier 2006: séminaire CEMEF-CdM (Valpré)
- Mars 2006: Séminaire ENSMP Dourdan: lancement du groupe Nano-Mines à l'ENSMP; Mars 2007: extension au GEM
- Réunions du groupe de réflexion Nano-Mines:
 - 19-05-2006: Paris
 - 3-10-06: Sophia Antipolis
 - 4-12-2006: Paris
 - 14-03-2007: Sophia Antipolis
 - 26-06-2007: Paris
 - 16-11-2007: Paris
 - 14-12-2007: Sophia Antipolis
 - 25-01-2008: Paris
 - 6-05-2008: Nantes

Mi-Parcours 2008
Action Nanostructures D. Jeulin

5

INSTITUT CARNOT M.I.N.E.S.

Groupe NANO-MINES

Actions

- Journée Industrielle Nanomatériaux (Paris, 24 Janvier 2008)
- Journée Industrielle Nanomatériaux (Paris, 22 Janvier 2009)
- Enseignement Spécialisé « Nanomatériaux »: février 2009
- Action de Recherche « Nanostructures » - Institut Carnot M.I.N.E.S. (2006-2010)

Mi-Parcours 2008
Action Nanostructures D. Jeulin

6

INSTITUT CARNOT MINES

Journée Industrielle Nanomatériaux

24 Janvier 2008

- 100 participants (50% industriels)
- 25 communications orales
- 30 communications par affichage
- Vidéothèque et site web

Mi-Parcours 2008
Action Nanostructures D. Jeulin

7

INSTITUT CARNOT MINES

Journée Industrielle Nanomatériaux 24 Janvier 2008

PROGRAMME

- 9h30-10h30: **Applications** : A. Rigacci, A. Delebarre, P. Pré
- 10h30: **Pause**
- 11h-11h15: **Normalisation** : Benoit Croguennec (AFNOR)
- 11h15-12h30: **Caractérisation** : Ch. Colliex, A. Thorel
- 12h30-13h : **Remise du label Doctorat « Science et Entreprise »**
- 13h-14h30 : **Pause déjeuner - Posters** : A. Djemai
- 14h30-15h40 : **Synthèse-Procédés-Mise en oeuvre** : J-F. Hochepped, J. Gonzalez Aguilar, M. Baron; F. Espitalier, B. Vergnes, J. Soulestin
- 15h40-16h30 : **Modélisation** : D. Jeulin, B. Monasse
- 16h30-17h: **Pause**
- 17h-18h : **Hygiène et Sécurité** : Ph. Grosseau, F. Espitalier
- 18h-19h : **Visite du Musée de Minéralogie**: Amédée Djemai

Mi-Parcours 2008
Action Nanostructures D. Jeulin

8

INSTITUT CARNOT MINES

Enseignement Spécialisé « Nanomatériaux »

- **Annuel**, à partir de février 2009 à l'École des Mines de Paris
- **Public**: élèves de l'ENSMP (3^e année), doctorants, chercheurs, monde industriel (formation continue)
- **Contenu à caractère applicatif**:
Introduction (avec impact sociétal)
Synthèse, élaboration, caractérisation
Application *Energie*
Application *Science des Matériaux*
Application *Bio*
Application *Dépollution*

Mi-Parcours 2008
Action Nanostructures D. Jeulin

9

INSTITUT CARNOT MINES

Thématiques de ressourcement: Action « Nanostructures »

Mi-Parcours 2008
Action Nanostructures D. Jeulin

10

INSTITUT CARNOT MINES

Objectif

2006-2007: FÉDÉRER AUTOUR D'UN PROJET SCIENTIFIQUE PROSPECTIF LES COMPÉTENCES REPARTIES SUR PLUSIEURS CENTRES DE L'EMP, POUR PERMETTRE D'OFFRIR UNE COMPÉTENCE GLOBALE SUR LES NANOSTRUCTURES

2007-2008: ELARGISSEMENT AUX AUTRES ECOLES DES MINES

Retombées significatives en terme de recherche contractuelle
(ANR, RNMP, PCRD, NSF, ..., partenariat avec l'industrie)

Mi-Parcours 2008
Action Nanostructures D. Jeulin

11

INSTITUT CARNOT MINES

Action « Nanostructures »

Première étape (2006-2007)

Mi-Parcours 2008
Action Nanostructures D. Jeulin

12

INSTITUT CARNOT MINES

Polymères renforcés par des nano-hybrides pour applications multiphysiques

P. Achard, Ch. Beauger, M.H. Berger, S. Berthon-Fabry, A. Burr, S. Cantournet, A. Djemai, L. Fulcheri, J.F. Hochepped, D. Jeulin, B. Monasse, J. Renard, A. Rigacci, A. Thorel, B. Vergnes
CDM, CEMEF, CEP, CMM, MUSÉE

Mi-Parcours 2008
 Action Nanostructures D. Jeulin

13

INSTITUT CARNOT MINES

Organisation et Moyens

CONTACTS

- CEP: J.F. HOICHEPIED et A. RIGACCI
- CEMEF: B. VERGNES
- CdM: A. THOREL
- CMM: D. JEULIN
- Musée: A. DJEMAI

•MOYENS 2006-2007: 24 mois de Post-docs

Mi-Parcours 2008
 Action Nanostructures D. Jeulin

14

INSTITUT CARNOT MINES

Contexte scientifique et technique

- Peu d'équipes capables de couvrir en nanomatériaux les étapes: élaboration, caractérisation, modélisation, et tests applicatifs (savoir-faire réparti sur plusieurs Centres des Ecoles des Mines)
- Maîtrise de l'élaboration, de la caractérisation et de la prédiction du comportement des nanostructures: enjeu scientifique et technologique majeur pour développer de nouveaux matériaux à propriétés innovantes (composites multifonctionnels (CDM, CEMEF, CEP), matériaux pour l'énergétique (CEP)), sciences du vivant,...

Mi-Parcours 2008
 Action Nanostructures D. Jeulin

15

INSTITUT CARNOT MINES

Axes de recherche

De l'élaboration à la modélisation de nanostructures

- **Elaboration de nanocomposites**: CEP et CEMEF
- **Caractérisations structurales** (Microscopies optique MEB, MET, AFM):CEMEF et CDM
- **Propriétés d'application**: mesures réalisées au CDM, CEMEF, CEP et Musée
- **Modélisation** de la microstructure et du comportement: CDM, CEMEF et CMM

Mi-Parcours 2008
 Action Nanostructures D. Jeulin

16

INSTITUT CARNOT MINES

Action « Nanostructures »

Premiers résultats obtenus (2006-2007)

Mi-Parcours 2008
 Action Nanostructures D. Jeulin

17

INSTITUT CARNOT MINES

Résultats

Elaboration de nanocomposites CEP et CEMEF.

Charge nano et matrice polymère

- synthèse de nanostructures de carbone (NC et NT) par plasma et sol-gel suivi de pyrolyse: Postdoc de **Olivier ODDÉS** (6 mois, reconduit deux ans pour projet européen Multihybrids). Composites avec charge de noir de carbone et de sépiolite (Nanohybrides modèles comportant des nanofibres de sépiolite)
- Membranes de Pile à combustible nanochargées à base de Nafion™, comportant des nanofibres de sépiolite: Postdoc de **Hanane BOUAYAD** (6 mois, reconduit un an)

Mi-Parcours 2008
 Action Nanostructures D. Jeulin

18

INSTITUT CARNOT MINES

Utilisation de charge de type Noir de Carbone
Oddes Olivier, Bruno Vergnes, Alain Burr

- Étude prospective sur les nanocomposites à matrice Polypropylène (PP) chargés avec des noirs de carbone (NC)

Objectifs

- Préparer des nanocomposites
- Définir les outils d'évaluation de l'homogénéité des matériaux
- Caractériser les propriétés des nanocomposites PP/NC

Pourquoi?

- Utilisation de noirs de carbone contenant ou non des nanotubes de carbone
- Propriétés de conductivité électrique et comportement mécanique


Mi-Parcours 2008
 Action Nanostructures D. Jeulin

19

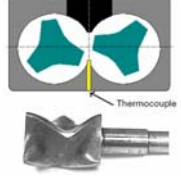
INSTITUT CARNOT MINES

Synopsis des actions réalisées

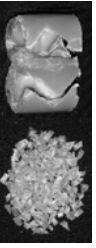
1- Préparer les (nano)composites / réalisées



Mélangeur Interne Haake Rheomix 600p



Thermocouple



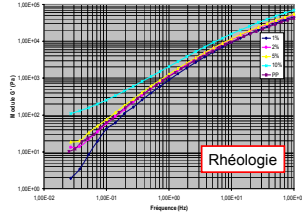
Mi-Parcours 2008
 Action Nanostructures D. Jeulin

20

INSTITUT CARNOT MINES

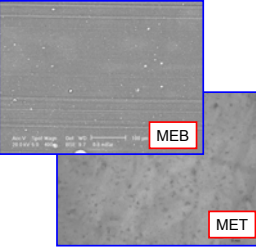
Synopsis des actions réalisées

1- Préparer les (nano)composites / réalisées
 2- Evaluer la dispersion des charges / réalisées



Influence sur G' de la teneur de CC dans une matrice PP

Rhéologie



MEB
 MET

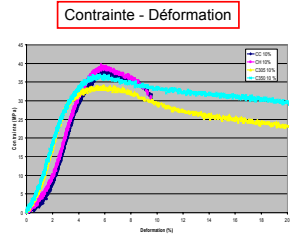
Mi-Parcours 2008
 Action Nanostructures D. Jeulin

21

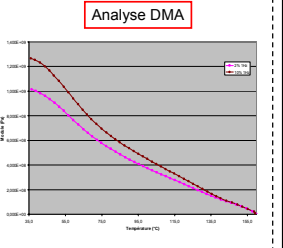
INSTITUT CARNOT MINES

Synopsis des actions réalisées

1- Préparer les (nano)composites / réalisées
 2- Evaluer la dispersion des charges / réalisées
 3- Evaluer les propriétés mécaniques / réalisées



Contrainte - Déformation



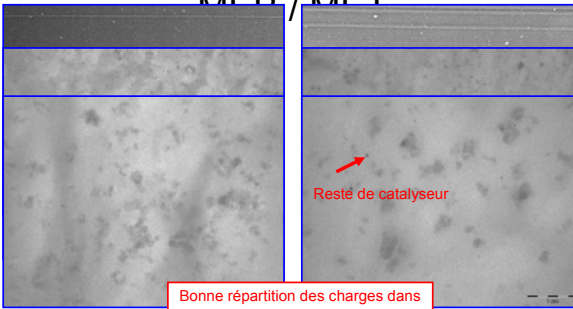
Analyse DMA

Mi-Parcours 2008
 Action Nanostructures D. Jeulin

22

INSTITUT CARNOT MINES

MEB / MET



Reste de catalyseur

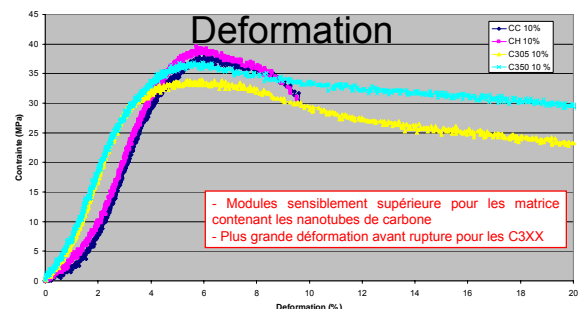
Bonne répartition des charges dans la matrice

PP/CC 10%
 PP/C305 10%

Mi-Parcours 2008
 Action Nanostructures D. Jeulin

INSTITUT CARNOT MINES

Courbe Contrainte-Déformation



CC 10%
 CH 10%
 C305 10%
 C350 10%

- Modules sensiblement supérieure pour les matrices contenant les nanotubes de carbone
- Plus grande déformation avant rupture pour les C3XX

Mi-Parcours 2008
 Action Nanostructures D. Jeulin

24

INSTITUT CARNOT MINES

RESISTIVITE

Dépôt d'argent

$$\rho = R \times (S / d)$$

S : Surface des électrodes (m²)
 R : Résistance (Ω)
 d : Distance entre les électrodes

Mi-Parcours 2008
 Action Nanostructures D. Jeulin

A 10% seul CH et CC semblent conducteurs

INSTITUT CARNOT MINES

Conclusion

- Bonne répartition des charges dans la matrice PP
- Augmentation des propriétés mécaniques pour les matrice contenant les NC avec nanotube
- A 10% de taux de charge les PP/NC sont non conducteur sauf pour l'échantillon contenant le NC issu de l'éthylène
- Modélisation Nano-Macro à faire

Mi-Parcours 2008
 Action Nanostructures D. Jeulin

26

INSTITUT CARNOT MINES

Membranes de Pile à combustible nanochargées à base de Nafion™, comportant des nanofibres de sépiolite: Postdoc de Hanane BOUAYAD (6 mois)

Mi-Parcours 2008
 Action Nanostructures D. Jeulin

27

INSTITUT CARNOT MINES ParisTech

Élaboration et étude de membranes nanochargées à base de Nafion™ pour pile à combustible PEM « faible humidité relative »

Centre Énergétique et Procédés – Centre de Mise En Forme des matériaux

Objectif Augmenter le taux d'hydratation de la membrane à faible humidité relative pour permettre un fonctionnement à haute température sans augmenter la pression opératoire.

Démarche Réaliser des membranes composites par ajout de charges hydrophiles au polymère conducteur.

Système Dispersion de fibres de sépiolite dans une matrice polymère de Nafion®.

Contexte Premiers travaux sur les membranes pour PEMFC pour compléter notre savoir faire sur les matériaux d'électrodes et maîtriser tous les constituants de l'Assemblage Membrane-Electrodes

Mi-Parcours 2008
 Action Nanostructures D. Jeulin

28

INSTITUT CARNOT MINES

Protocole expérimental

Choix de la formulation (solution Nafion®, solvant, taux de charge)

Sépiolite

Membrane Nafion® pure

Membrane composite

Traitement (H₂O₂, HNO₃, H₂SO₄)

Assemblage Membrane-Électrodes

Tests en monocellule (Résistance, courant de crossover, courbe UI)

CARACTERISATION

- MEB, MET
- IRTF
- DSC, ATG
- Traction
- AFM
- Capacité d'Échange Ionique
- Conductivité
- Teneur en eau

CEMEF CEP CEP+CEMEF

Mi-Parcours 2008
 Action Nanostructures D. Jeulin

29

INSTITUT CARNOT MINES

Premières membranes

Membrane Nafion® pure

Membrane composite (20% m)

Mi-Parcours 2008
 Action Nanostructures D. Jeulin

30

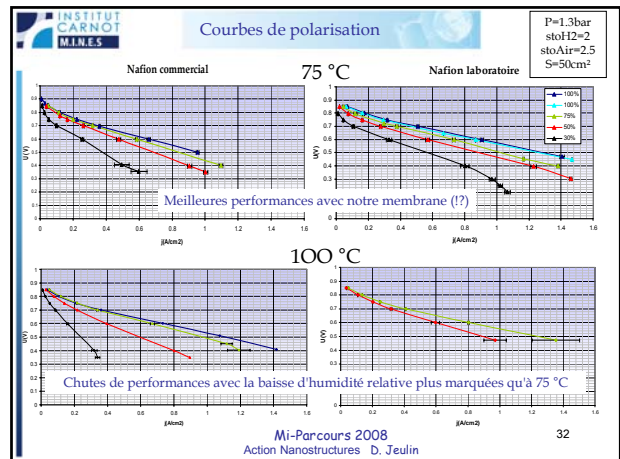
INSTITUT CARNOT M.I.N.E.S.

Quelques résultats de caractérisation

Membrane	Épaisseur (µm)	CEI (meq/g)	Conductivité 25°C (mS/cm)	Teneur en eau (%m)
Nafion commercial	60 ± 0.1	0.88 ± 0.11	123 ± 25	20 ± 0.7
Nafion Laboratoire	63 ± 9	1.11 ± 0.11	160 ± 17	28 ± 0.4
Composite 5% m	64 ± 6	1.06 ± 0.23	150 ± 13	33 ± 0.9
Composite 10% m	68 ± 10	0.85 ± 0.05	134 ± 19	37 ± 0.9
Composite 20% m	75 ± 12	0.71 ± 0.08	121 ± 10	49 ± 4

- Meilleurs résultats avec notre membrane Nafion® (!?)
- La teneur en eau augmente bien avec le taux de sépiolite MAIS la conductivité et la capacité d'échange ionique diminuent!

Mi-Parcours 2008
Action Nanostructures D. Jeulin



- INSTITUT CARNOT M.I.N.E.S.
- ### Conclusions ~ Perspectives
- Obtention des premières membranes composites pour PEMFC dans le groupe.
 - Les performances des membranes Nafion® semblent meilleures que celles des membranes commerciales!
 - L'introduction de sépiolite a un effet bénéfique sur la teneur en eau de la membrane mais entraîne une diminution de la capacité d'échange ionique et de la conductivité.
- ~
- Identifier la cause des différences de performances observées sur les membranes Nafion® pures.
 - Évaluer les performances en cellule des membranes composites.
 - Optimisation du traitement acide des membranes pour limiter la modification de la structure de la sépiolite.
 - Greffer la sépiolites avec des fonctions acides pour éviter la chute de conductivité.
 - Préparation de membranes par extrusion.
- Mi-Parcours 2008
Action Nanostructures D. Jeulin

INSTITUT CARNOT M.I.N.E.S.

Résultats

Caractérisations structurales

CEMEF, CDM et CMM

Microscopies optique MEB, MET, AFM:

- charge hors matrice et in situ, interfaces, distribution spatiale
- Mise en place d'outils de reconstruction 3D par analyse nanotomographique en MET: Postdoc de **Maxime Moreaud** (3 mois)

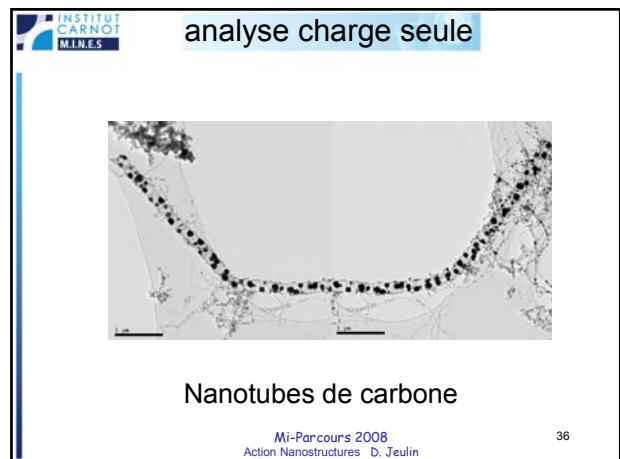
Mi-Parcours 2008
Action Nanostructures D. Jeulin

INSTITUT CARNOT M.I.N.E.S.

Caractérisation en MET (A. Thorel, CdM, Evry)

- Analyse charge seule
- Analyse composite
- Nanotomographie

Mi-Parcours 2008
Action Nanostructures D. Jeulin



INSTITUT CARNOT M.I.N.E.S.

détails

Mi-Parcours 2008
Action Nanostructures D. Jeulin

37

INSTITUT CARNOT M.I.N.E.S.

Détail :
encapsulation
des particules
de catalyseur

Mi-Parcours 2008
Action Nanostructures D. Jeulin

38

INSTITUT CARNOT M.I.N.E.S.

Charge CEP

Nanotubes "colliers de perles"

Mi-Parcours 2008
Action Nanostructures D. Jeulin

39

INSTITUT CARNOT M.I.N.E.S.

suies

Mi-Parcours 2008
Action Nanostructures D. Jeulin

40

INSTITUT CARNOT M.I.N.E.S.

Analyse
composite chargé
(en cours)

Mi-Parcours 2008
Action Nanostructures D. Jeulin

41

INSTITUT CARNOT M.I.N.E.S.

**Nanotomographie: Algorithme de
rétroprojection**
Reconstruction dans l'espace de Fourier

$p(\xi, \Phi)$

1D FFT

$P(u, \Phi)$

Projection radiale
 $P(u, \Phi) = F(u \cos \Phi, u \sin \Phi)$

$F(ux, uy)$

2D FFT⁻¹

$f(x, y)$

Mi-Parcours 2008
Action Nanostructures D. Jeulin

42

Acquisition (étude Nanostructures)

- Nano-tomographie
- Actions à réaliser
- Solutions et limitations
 - bon recalage et focus des images
- Exemples
 - long (≈ 2 minutes par projection) \rightarrow contamination de l'échantillon
 - pénible, tâches répétitives \rightarrow risques d'erreur
 - coût horaire de l'opérateur pour chaque acquisition
- Perspectives
 - 4 à 5 heures pour 140 projections avec un opérateur
 - Équipement platine $\pm 70^\circ$ hors Carnot

Mi-Parcours 2008
Action Nanostructures D. Jeulin

Oxyde de Zinc en Nanotomographie

Aiguille d'Oxyde de Zinc sublimées au four solaire


Laboratoire PROMES (CNRS Odeillo)

Application : conducteur ionique

Acquisition : -42° à $+37^\circ$ par incrément de 1°

Résolution des images : $\times 12000$
 $2 \text{ nm} \leftrightarrow 1 \text{ voxel}$


Arnaud GROSJEAN
Dominique JEULIN
Maxime MOREAUD
Alain THOREL



Mi-Parcours 2008
Action Nanostructures D. Jeulin

Oxyde de Zinc

- Nano-tomographie
- Actions à réaliser
- Solutions et limitations
- Exemples
- Perspectives



Résolution : $2 \text{ nm} \leftrightarrow 1 \text{ voxel}$

Mi-Parcours 2008
Action Nanostructures D. Jeulin

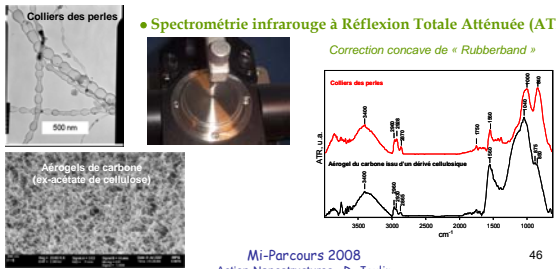
CARNOT Carbones (2007)

Caractérisation de carbones nanostructurés par ATR-FTIR

Caractérisations physico-chimiques de 2 familles de nanocarbone respectivement issus du sol-gel (aérogels de carbone) et synthétisés par voie plasma

Spectrométrie infrarouge à Réflexion Totale Atténuée (ATR)

Correction concave de « Rubberband »



Mi-Parcours 2008
Action Nanostructures D. Jeulin

Modélisation de la microstructure et du comportement

CDM, CEMEF et CMM

Postdoc de François Willot (Oct 2007-Avril 2008)

But: prédiction (puis optimisation) des propriétés d'usage

- Distribution spatiale des charges dans la matrice: analyse morphologique et modélisation probabiliste multi-échelle (traitement d'images 3D de nanostructures par nanotomographie en microscopie électronique).
- Changement d'échelle Nano-Micro-Macro des propriétés physiques par simulation numérique sur des images de la microstructure

Mi-Parcours 2008
Action Nanostructures D. Jeulin

Homogénéisation par Calculs numériques par transformées de Fourier (FFT)

Outil numérique : champs calculés par la méthode des transformées de Fourier (Moulinec, Suquet, Michel, 1994, 2001) avec "Lagrangien augmenté". Itérations dans le domaine de Fourier (fonction de Green) et espace réel.

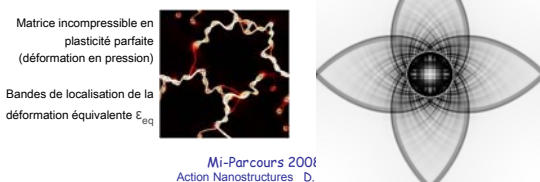
$$\varepsilon_{ij}(x) = \varepsilon_{ij}^0 + \int d^3y G_{ijkl}(x-y) \tau_{kl}(y), \quad \tau_{ij}(x) \equiv \sigma_{ij}(x) - L_{ijkl}^{(0)} \varepsilon_{kl}(x)$$

+ constitutive relation σ vs. ε

Permet le calcul de champs localisés dans les cas de forte non-linéarités ou de matériaux incompressibles

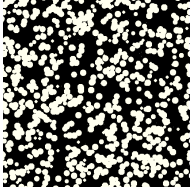
Matrice incompressible en plasticité parfaite (déformation en pression)

Bandes de localisation de la déformation équivalente ε_{eq}



Mi-Parcours 2008
Action Nanostructures D.

IV. Schéma booléen de sphères



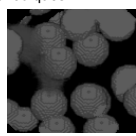
Sphères quasi-rigides plongées dans une matrice de loi linéaire élastique

Configurations générées selon un schéma booléen
Le nombre de sphères rigides dans un domaine suit une loi de Poisson

Conditions aux bords périodiques

- Systèmes de taille 256^3 (20 configurations) ou 512^3 (2 conf.)

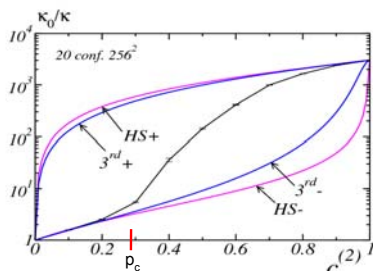
Chaque configuration est découpé en un grand nombre de sous volumes pour le calcul du VER probabiliste



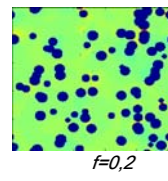
Mi-Parcours 2008
Action Nanostructures D. Jeulin

49

IV. Module de compressibilité effectif



	κ	μ
matrice	1/3	1/2
inclusions	1000	1000



Module de compressibilité en fonction de la concentration en phase rigide et bornes HS, Beran

Mi-Parcours 2008
Action Nanostructures D. Jeulin

50

Conclusions

- Bonnes propriétés de convergence en taille de la méthode numérique
- Portée intégrale plus grande que celle de la microstructure (contraste infini)
- Portée intégrale des champs de contrainte plus faible en élasticité linéaire que dans les problèmes de permittivité diélectrique

Perspectives

- Application aux matériaux réels, après identification de modèles
- Multi-échelles
- Implémentation d'un schéma à l'interface

Mi-Parcours 2008
Action Nanostructures D. Jeulin

51

Modélisation de la microstructure et du comportement
CDM, CEMEF et CMM

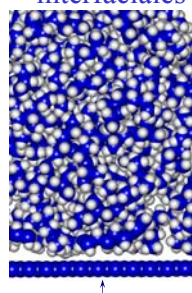
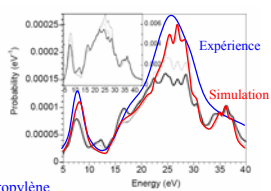
But: prédiction (puis optimisation) des propriétés d'usage

- **Modélisation moléculaire** du comportement des charges et de l'interface dans système composé d'une matrice environnant une ou des particules: Postdoc de Julien Ferec au CEMEF (6 mois à partir du 1^{er} Juin 2008)

Mi-Parcours 2008
Action Nanostructures D. Jeulin

52

Modélisation moléculaire des propriétés interfaciales nanoparticule/ polymère

Polypropylène
Nanotube de carbone

Spectres diélectrique mesuré et simulé
P. Moreau, M.C. Cheynet / Ultramicroscopy 94 (2003) 293-303

Dynamique moléculaire **Mécanique quantique**

Mi-Parcours 2008
Action Nanostructures D. Jeulin

53

Action « Nanostructures »

Projets (2008-2010)
7 points scientifiques

Mi-Parcours 2008
Action Nanostructures D. Jeulin

54

INSTITUT CARNOT M.I.N.E.S.

Moyens nécessaires

- **Moyens demandés** : 42 mois de post-doctorants sur une période de 3 ans
- Budget total en k€ : 350
- Répartition des dépenses :
 - 2008 : 100
 - 2009 : 150
 - 2010 : 100
- Jeunes Scientifiques : 7, durée en mois : 42 ; dates d'embauche : Juin 2008, Janvier 2009 ; Juin 2009 ; Janvier 2010 ; Juin 2010
- Budget demandé en k€ : 350

Mi-Parcours 2008
Action Nanostructures D. Jeulin

55

INSTITUT CARNOT M.I.N.E.S.

Programme

(1) **Elaboration de nanocomposites** (charges – notamment - fibrillaires et matrice polymère) ; synthèse de nanostructures de carbone par plasma et sol-gel suivi de pyrolyse et de charges minérales obtenues par synthèse sol-gel ; élaboration de nanohybrides modèles comportant des nanofibres de sépiolite (CEP et le CEMEF

Démarrage par Postdoc en 2008

Mi-Parcours 2008
Action Nanostructures D. Jeulin

56

INSTITUT CARNOT M.I.N.E.S.

Programme

- **(2) Transformation et mise en forme** : nanocomposites à matrice thermoplastique, compoundés à partir de constituants partiellement ou totalement biosourcés et mis en oeuvre au moyens de technologies industrielles de fabrication (injection, extrusion, rotomoulage, ...).

TPCIM (Douai), et CEMEF

Démarrage par Postdoc en 2008

Mi-Parcours 2008
Action Nanostructures D. Jeulin

57

INSTITUT CARNOT M.I.N.E.S.

Axes de recherche TPCIM

- **Mise en forme des polymères et composites**: Compréhension des interactions entre matériaux constitutifs, paramètres de transformation (procédés et outillages), qualité/performances des pièces, en intégrant leur cycle de vie (recyclage):
 - **Polymères et polymères à renforts particuliers** (charges, fibres coupées, nano-particules)
 - **Composites organiques structuraux à fibres continues**
- **Fiabilité des structures mécaniques métalliques, plastiques, composites ou hybrides** (approche stochastique, fatigue, fluage, mécanique de la rupture, micro-mécanique, contraintes résiduelles ...):
- **Développement durable**
Matériaux issus de ressources renouvelables, procédés à impact environnemental limité, éco-conception, valorisation de déchets de production et pièces en fin de vie ...

Mi-Parcours 2008
Action Nanostructures D. Jeulin

58

INSTITUT CARNOT M.I.N.E.S.

Thématique de recherche Nanocomposites TPCIM

- **Objectif**: Maîtriser le procédé afin d'optimiser les propriétés des nanomatériaux, notamment par le contrôle de la dispersion et de l'orientation des nanocharges.

Mi-Parcours 2008
Action Nanostructures D. Jeulin

59

INSTITUT CARNOT M.I.N.E.S.

Programme

- **(3) Caractérisations structurales** (Microscopies optique MEB, MET, AFM), pour obtenir des informations sur la charge hors matrice et in situ, les interfaces et la distribution spatiale. Seront particulièrement impliqués dans cette étape le CEMEF, le CDM et Saint-Etienne

Démarrage souhaité par Postdoc en 2009-2010

Mi-Parcours 2008
Action Nanostructures D. Jeulin

60

INSTITUT CARNOT MINES

Programme

- **(4) Propriétés d'application** : propriétés de surface, perméabilité de membrane, caractérisation par spectroscopie optique et photocolorimétrie, propriétés diélectriques, rhéologiques, mécaniques et électrochimiques... (propriétés d'usage des nanomatériaux élaborés).

Ecoles des Mines de Paris (CDM, CEMEF, CEP et Musée), d'Alès (CMGD: tenue au feu) et de Douai (TPCIM: propriétés thermo-mécaniques en relation avec les conditions de transformation)

Démarrage souhaité par Postdoc en 2009-2010

Mi-Parcours 2008
Action Nanostructures D. Jeulin

61

INSTITUT CARNOT MINES

L'effet colorant, des nanophases d'oxydes de fer, sur la mullite, composant essentiel des matériaux réfractaires

Iron Oxides Nanophases Coloring Effect on Mullite, Important Component Refractory Materials

DHEMAM Amader
Musée de Minéralogie, Ecole des Mines de Paris

(1) Mullite Characterization

(2) Evidence for Altered structural iron

(3) Evidence for trapped Iron Oxide Nanophases

(4) Fe(III) Coloring Effect

Réf. : A.Djemai et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 [7] 1627-31 (2001)

INSTITUT CARNOT MINES

Programme

- **(5) Modélisation de la microstructure et du comportement** : prédiction des propriétés d'usage (puis leur optimisation) par une modélisation moléculaire du comportement des charges et de l'interface dans un système composé d'une matrice environnant une ou des particules. La distribution spatiale des charges dans la matrice fera l'objet d'une analyse morphologique et d'une modélisation probabiliste multi-échelle (partiellement basée sur le traitement d'images 3D de nanostructures par nanotomographie en microscopie électronique). Changement d'échelle Nano-Micro-Macro des propriétés physiques réalisé par simulation numérique sur des images de la microstructure. Cette partie du projet sera réalisée au CDM, CEMEF et CMM de l'Ecole des Mines de Paris

Démarrage souhaité par Postdoc en 2009-2010

Mi-Parcours 2008
Action Nanostructures D. Jeulin

63

INSTITUT CARNOT MINES

Programme

- **(6) Toxicité** : aspects toxicologiques de la fabrication et de l'utilisation industrielle de nanoparticules incorporées dans des matrices polymères, puis lors de leur dissémination par usure du composite (Albi, Alès, Paris et Saint-Etienne)
- **(7) Etude de la structure poreuse des carbones actifs** et de son influence sur les propriétés d'adsorption en phase gaz, avec pour objectif le captage de CO₂ (Nantes, Paris : CdM, CMM et CEMEF)

Démarrage souhaité par Postdoc en 2009

Démarrage par Postdoc en 2008

Mi-Parcours 2008
Action Nanostructures D. Jeulin

64

INSTITUT CARNOT MINES

Projet : Influence des propriétés structurales des carbones activés sur l'adsorption de composés gazeux

Partenaires : EMN - CdM et CMM, EMP.

Mi-Parcours 2008
Action Nanostructures D. Jeulin

65

INSTITUT CARNOT MINES

Problématique industrielle

Les carbones actifs : adsorbants utilisés pour la purification d'air (COV), la purification de gaz industriels (H₂, O₂, ...)

2 principaux modes de mise en oeuvre

- Thermal Swing Adsorption
- Pressure Swing Adsorption

L'efficacité et le coût énergétique des procédés dépendent des capacités d'adsorption et de la sélectivité du matériau.

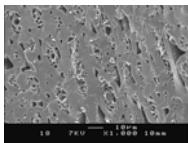
A l'heure actuelle, les équilibres d'adsorption sont décrits à partir d'équations mettant en jeu des paramètres empiriques, sans lien avec les phénomènes physiques réels.

La structure complexe et multi-échelle de la porosité interne de ces matériaux est mal comprise et difficile à caractériser en raison des limites des techniques expérimentales usuelles (adsorption N₂, 77K, porosimétrie Hg...)

Mi-Parcours 2008
Action Nanostructures D. Jeulin

66

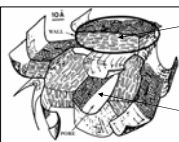
Porosité interne des carbones activés



➔ **A l'échelle micrométrique :**
visualisation des ouvertures externes des macropores (> 50 nm) par image MEB

A l'échelle nanométrique : arrangement désordonné de briques élémentaires "USB", formées par l'empilement de feuillets graphitiques plans.

➔ Microtexture en "boule de papier froissé", suivant le **modèle d'Oberlin et al. (1989)**



"Unité Structurale de Base"
➔ micropores en fente (< 2 nm), dans les interstices entre feuillets

mésopores (2 à 50 nm) localisés entre les parois formées par les alignements d'USB

Mi-Parcours 2008
Action Nanostructures D. Jeulin 67

Objectifs des travaux

Décrire aux différentes échelles la structure interne des carbones activés et comprendre son influence sur les propriétés d'adsorption de molécules types en traitement TSA et PSA : COV, CO₂

- Caractériser la texture poreuse et la structure nanométrique de divers types de charbon actifs par des techniques d'adsorption et porosimétrie et par microscopie METHR
- Analyser la cohérence des données entre elles
- Elaborer à partir des informations collectées des modèles morphologiques de ces matériaux

Expliquer quantitativement l'influence des propriétés structurales sur les données d'équilibre d'adsorption (calculs de type dynamique moléculaire)


Déterminer la structure idéale de matériaux carbonés qui optimisent les performances d'adsorption

Mi-Parcours 2008
Action Nanostructures D. Jeulin 68

Autres actions Carnot en cours
Laboratoire Systèmes Colloïdaux dans les Procédés Industriels (SCPI)
Centre Energétique et Procédés (CEP)

Mi-Parcours 2008
Action Nanostructures D. Jeulin 69

Intensification de procédés



Enjeux:
productivité, robustesse
nouveaux procédés

Equipement:
Réacteur continu tubulaire
Température jusque 250°C
pression jusque 30 bars
échanges thermiques rapides

précipitation (homogène)
mûrissement de suspensions

Etudes en cours et objectifs :
-Cristallisation de nanoparticules à partir de précipités amorphes: action TiO₂ Carnot CEP
comparaison avec la précipitation hydrothermale en batch

Mi-Parcours 2008
Action Nanostructures D. Jeulin 70

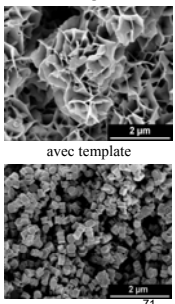
Précipitation et effet template

Enjeux:
couplage d'effets entre la nature et la (nano)structure du matériau:
catalyse, conduction, diffusion, propriétés mécaniques...

Compétences:
Obtention de particules calibrées nanostructurées par couplage précipitation homogène et effet template en solutions aqueuses

Etudes en cours
Projet ONE inter-Carnot hydroxyde de nickel nanostructuré

Hydroxyde de nickel
sans template
avec template



Mi-Parcours 2008
Action Nanostructures D. Jeulin 71

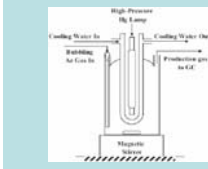
CARNOT TiO₂

Du TiO₂ nanostructuré pour produire de l'hydrogène par photolyse de l'eau ?

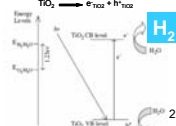
➔ **Synthèse de matériaux photoactifs à base de TiO₂...**

- Particules
- Nanowires
- Composites
- Anatase
- Rutile
- TiO₂-B
- Dopage (N, V...)
- Interfaces

➔ **Tests en réacteur photocatalytique**



➔ **Modélisation**



...pour améliorer le rendement de photoconversion.

Mi-Parcours 2008
Nanostructures D. Jeulin 72

Action « Nanostructures » Conclusion

- Fédération des activités Nanos des Ecoles des Mines en cours grâce à l'aide de l'Institut Carnot M.I.N.E.S.
- Resourcement thématique et retombées en terme d'embauches de certains post-doc (3) après « NANOSTRUCTURES »
- Action « Nanostructures »: action de recherche transversale sur les Nanomatériaux
- Dynamique à soutenir dans la durée sur des actions de recherche concrètes
- A suivre: actions Inter-Carnot, relations avec d'autres réseaux Nanos, publications