

## DE REMARQUABLES COUCHES MINCES NANOSTRUCTURÉES

P. BELLEVILLE, K. VALLÉ, P. PRENÉ  
CEA - Le Ripault

**D**epuis plusieurs années, le CEA - DAM développe des nanomatériaux hybrides, par synthèse chimique sol-gel pour la mise au point des revêtements optiques des lasers de puissance comme la Ligne d'Intégration Laser (LIL) et le Laser Mégajoule (LMJ) [1].

Récemment, nous avons créé de nouveaux matériaux hybrides dont la porosité, de dimension nanométrique, est organisée. Cette nanostructuration s'obtient par utilisation de molécules qui servent d'empreintes lors de la construction du matériau en solution. Les molécules-empreintes sont ensuite éliminées par voie chimique. La porosité résultante est alors caractérisée par une taille de pores calibrée, voire par une structure cristalline. Ces nanomatériaux d'un nouveau genre sont dits "mésosstructurés". Ce concept a été mis à profit pour développer des nanomatériaux hybrides, inédits et originaux, par croissance in situ de phases nanostructurées hybrides au sein d'un polymère [2]. Leur utilisation comme membrane pour les piles à combustibles basse température est aujourd'hui prometteuse puisqu'elle améliore la conductivité de la membrane par rapport au matériau de référence (Nafion®). Par ailleurs, un autre revêtement mésosstructuré "sol-gel" se révèle être particulièrement adapté pour la détection chimique de gaz nitro-aromatiques. Dans ces deux exemples, la structuration du matériau à l'échelle nanométrique améliore ses propriétés fonctionnelles par rapport à la même composition exempte de porosité organisée. En utilisant la voie d'élaboration sol-gel, nous diminuons les risques associés à l'élaboration et à l'utilisation des nanomatériaux, car le procédé de synthèse se fait en milieu liquide, ce qui permet de répondre à certaines inquiétudes associées aux nanomatériaux.



### Un nouveau concept de membranes hybrides conductrices

Dans le cadre des travaux menés sur les Nouvelles Technologies pour l'Énergie au CEA - Le Ripault, nous étudions des voies de synthèse de matériaux qui font appel à des nanomatériaux hybrides. L'objectif est de proposer une alternative au matériau commercial de référence à base de Nafion®. Nous visons une solution à la fois plus économique et plus performante. Ces travaux, à finalité industrielle, s'appuient sur des collaborations fortes entre des unités du CEA (DAM, DSM et DRT), et des laboratoires de l'Université Paris 6 et de l'Université du Maine. Ils ont déjà l'objet de plusieurs dépôts de brevets [3].

### Ce nouveau concept a conduit au dépôt plusieurs brevets

Les membranes PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) actuelles, préparées à partir d'ionomères perfluorés, sont performantes ( $conductivité > 10^{-2} S.cm^{-1}$ ) et durables. Elles restent néanmoins trop coûteuses pour le marché automobile, et ne permettent pas un fonctionnement des piles au-delà de 100 °C. En revanche, la croissance, par voie "sol-gel" d'un réseau inorganique au sein d'un polymère en solution fournit un matériau hybride constitué de deux réseaux interpénétrés (*inorganique et organique*) [4], [5]. La phase inorganique générée au sein du polymère améliore la tenue en température de la membrane et assure le maintien de l'hydratation, même dans des conditions sévères de fonctionnement.

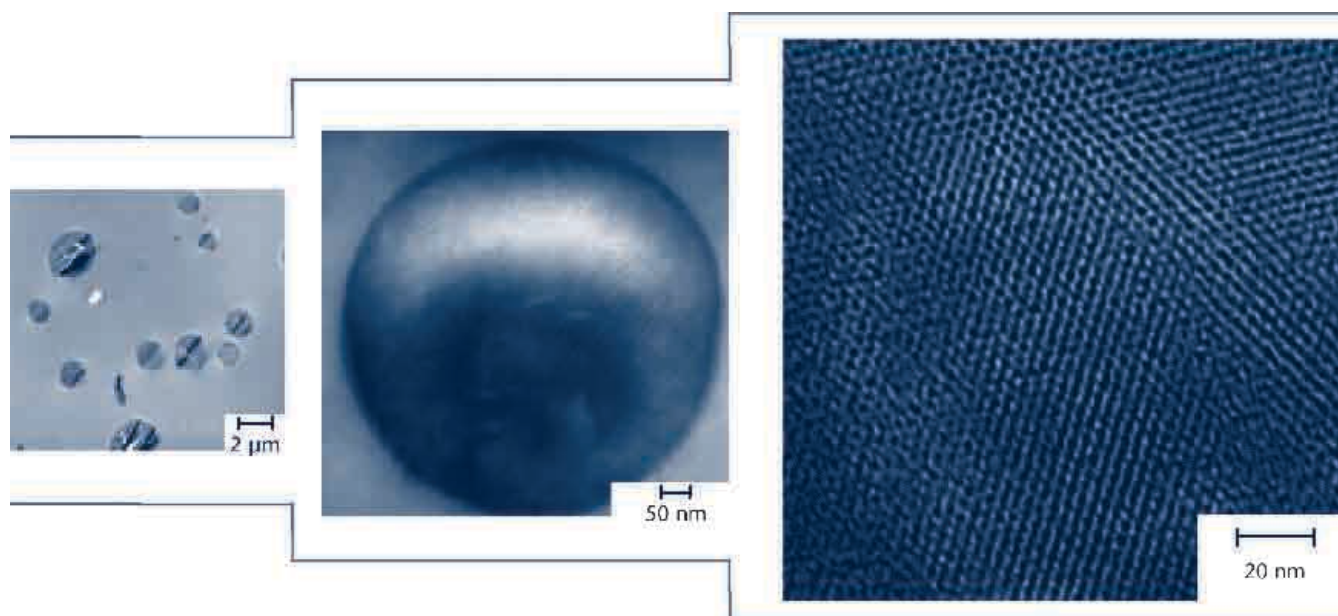


Figure 1  
Micrographies détaillées de la nanostructure (mésoporeuse) d'une matrice hybride "sol-gel".

Ces phases hybrides sont synthétisées par polymérisation inorganique au sein d'un milieu liquide contenant le polymère et des molécules tensioactives organisées en micelles dans le solvant. Les réactions "sol-gel" d'hydrolyse et de condensation ont lieu autour des micelles organisées. L'évaporation du solvant conduit à un matériau mésostructuré dont la porosité est la réplique exacte de l'empreinte laissée par les micelles, une fois le tensioactif éliminé par traitement thermique ou solubilisation. La phase poreuse inorganique générée *in situ* présente une grande surface d'échange (jusqu'à 1200 m<sup>2</sup>/g) intéressante pour les propriétés de conduction ionique. De plus, le fort caractère hydrophile de la phase minérale (silice) confère au matériau une grande capacité à retenir l'eau dans la membrane. La porosité au sein du réseau inorganique est parfaitement calibrée (fonction de la taille de la molécule de tensioactif), et la structure du réseau poreux est organisée (cubique, hexagonale, vermiculaire, etc.) (figure 1).

Il est également possible de fonctionnaliser les pores du réseau inorganique par des groupements conducteurs protoniques afin d'améliorer la conductivité de la membrane, voire de proposer une membrane à base d'un polymère thermostable bon marché sans conductivité intrinsèque. Deux types de polymères sont actuellement considérés pour constituer la phase organique de ces matériaux hybrides : le Nafion<sup>®</sup>, polymère conducteur ionique, et le PVDF (polyfluorure de vinylidène) polymère non conducteur. Les résultats obtenus jusqu'ici démontrent la faisabilité de croissance de silice méso-organisée au sein d'une matrice polymérique (Nafion<sup>®</sup> ou PVDF),

et l'obtention d'une membrane flexible, transparente et homogène à l'échelle nanométrique (figure 2). Les valeurs de conductivité sont prometteuses et supérieures à celles du Nafion<sup>®</sup> seul, y compris en conditions de faible hygrométrie.

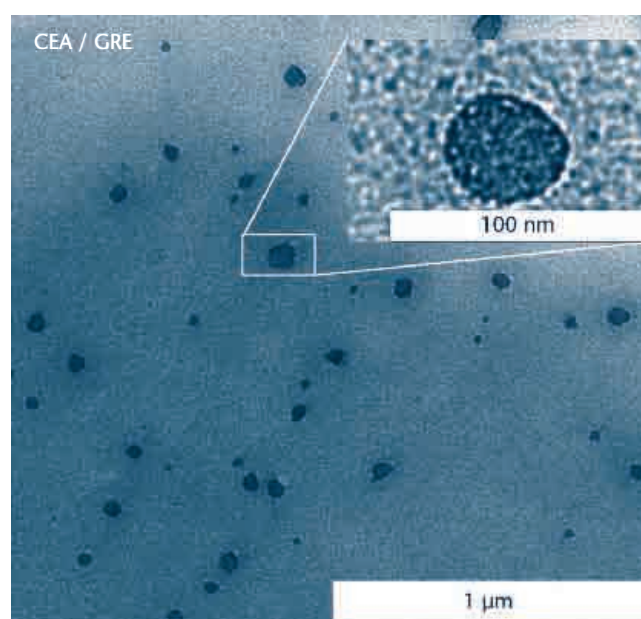


Figure 2  
Micrographie d'une membrane hybride mésostructurée dans un polymère conducteur protonique.

### Couche active nanostructurée pour la détection de molécules explosives

Avec le risque croissant de l'utilisation d'explosifs à base de nitro-aromatiques, le développement de capteurs efficaces, portables, et à bas coût est devenu une priorité. À ce titre, la silice est un matériau prometteur. Grâce à une nano-structuration du matériau, des couches de silice mésoporeuse préparée par voie "sol-gel" ont démontré des propriétés remarquables pour la détection gazeuse (figure 3).

Ce principe de détection chimique repose sur l'interaction, à l'interface solide-gaz, entre la surface du capteur et la molécule-cible. C'est pourquoi l'utilisation de silice à grande surface spécifique (plusieurs centaines de  $m^2/g$ ) améliore d'autant la sensibilité du capteur. De plus, les propriétés de surface des nanoparticules de silice peuvent être facilement adaptées par une fonctionnalisation chimique adéquate de cette surface. Toutes ces possibilités accroissent les performances de la couche active du capteur comme la sensibilité, la sélectivité, et la réversibilité. Ainsi, une silice rendue hydrophobe par méthylation démontre une grande efficacité de détection (sensibilité de 0,1 ppm) quelles que soient les conditions d'hygrométrie ambiante (de 0 % à 80 % en humidité relative).

Selon le même principe, un film à base de silice fluorescente nanostructurée a été développé. Sa caractérisation révèle une grande sensibilité (0,1 ppm), une forte réversibilité (80 %), et une excellente robustesse vis-à-vis de molécules interférentes comme des molécules organiques volatiles (acétone, éthanol, benzène, toluène, etc.). Aujourd'hui, l'évaluation de la durée de vie de ce type de capteurs en ambiance réelle est en cours mais nous pouvons d'ores et déjà dire qu'elle est prometteuse.

### Références

- [1] P. BELLEVILLE et al. "Use of sol-gel hybrids for laser optical thin films", *Mat. Res. Soc. Symp.*, **726**, p. 369-380 (2002).
- [2] K. VALLÉ, P. BELLEVILLE, F. PEREIRA, C. SANCHEZ, "Hierarchically structured transparent hybrid membranes by in situ growth of mesostructured organosilica in host polymer", *Nature Materials*, **5**, n°2, p. 107-111 (2006).
- [3] Brevets CEA WO 04/067640 (antériorité : FR 03/00726), WO 04/067611 (antériorité : FR 03/00724), FR 04/03939.
- [4] P. BELLEVILLE, K. VALLÉ, "Du nano-objet au macro-composant : les nanomatériaux sol-gel pour l'optique", *Clefs CEA*, n° 52, p. 78 (2005).
- [5] C. SANCHEZ, B. JULIAN, P. BELLEVILLE, M. POPALL, "Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites", *J. Mater. Chem.*, **15**, p. 3559-3592 (2005).

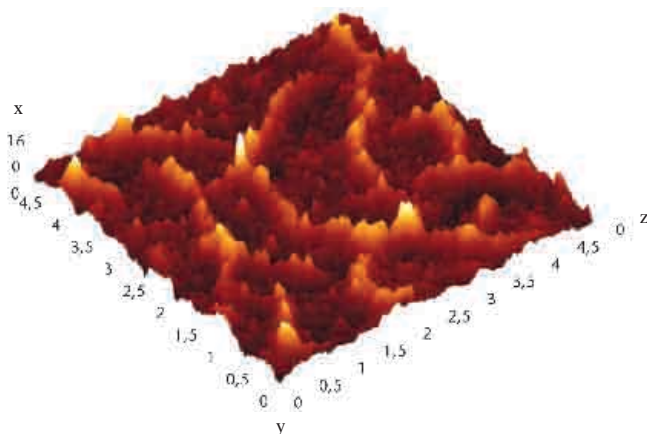


Figure 3  
Revêtement "sol-gel" nanostructuré ( $5 \mu m$  en  $x$ ,  $5 \mu m$  en  $y$ ,  $10 nm$  en  $z$ ) vu au microscope à force atomique.