

**Habilitation à diriger des recherches**

**R&D dans les entrailles de l'infiniment petit ... ou presque**

Frédéric DEMOISSON  
Maître de Conférences (31<sup>ème</sup>)

2003 2006 2008 2015

**Rapporteurs:**

- o Jacques MERCADIER, Directeur de l'ENSGTI (Pau)
- o Christian RUBY, Professeur, LCPME (Nancy)
- o Cyril AYMONIER, Chargé de Recherche, ICMCB (Bordeaux)
- o Jean-Jacques PIREAUX, Professeur, LISE (Namur)
- o Michel MORTIER, Directeur de Recherche, IRCP (Paris)
- o Jacques FAGES, Professeur, Centre RAPSODEE (Albi)
- o Frédéric BERNARD, Professeur, ICB (Dijon)

**Examineurs:**

ICB UMR 6303 CNRS/UBFC  
Département NANO  
Equipe MaNaPi

26 Juin 2015

**Plan**

- o Introduction
  - Parcours, Thématiques et Expériences en Recherche
  - Production Scientifique et Encadrement
  - Enseignement
- o Faits marquants avant intégration à l'UB
  - Thématique 1: Environnement
  - Thématique 3: Plasma
- o Synthèse Hydrothermale de Nano Oxydes Métalliques
  - Contexte
    - Développement et mise en œuvre d'un procédé innovant
    - Exemples de nano poudres
      - Mécanismes de formation de ZnO en milieu SCW
- o Bilan et Projets
  - Poursuite sur la germination/croissance des nano oxydes
  - Elaboration de nouveaux matériaux
    - Valorisation du dispositif hydrothermal de synthèse

R&D dans les entrailles de l'infiniment petit ... ou presque

**Introduction**  
Parcours, Thématiques et Expériences en Recherche

Jun 2002

- Magistère de Génie Moléculaire, Matériaux et Procédés (major de promotion)
- DEA de Chimie et Physico-chimie Moléculaires (3/26)
- Diplôme de Hautes Etudes de Recherche Industrielle (major de promotion)

Octobre 2002

LCPME (Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement), Villers-Lès-Nancy

Allocation de recherche (BDI) + Monitorat  
financement CNRS et région Lorraine

« Réactivité aux échelles micronique et submicronique de particules colloïdales : oxydation d'un sulfure de fer (pyrite) par du chrome (VI) et sorption sur un hydroxyde d'aluminium (gibbsite) d'espèces organiques »

Directeurs de thèse : Pr. B. Humbert, Dr. M. Mallet

39 mois

Thématique 1

Décembre 2005

1 Intro

**Introduction**  
Parcours, Thématiques et Expériences en Recherche

Janvier 2006

Volonté de découvrir le monde de l'industrie ...

ArcelorMittal (secteur R&D), Maizières-Lès-Metz / LCPME

Stage postdoctoral (CNRS) - **Sujet Confidentiel** - ArcelorMittal

« Etude de la réactivité de surface de couches protectrices sur acier »

9 mois

Thématique 2

Septembre 2006

2 Intro

**Introduction**  
Parcours, Thématiques et Expériences en Recherche

**Volonté de participer à un projet Européen...**

Octobre 2008

24 mois

**CHANI (service de Chimie Analytique et chimie des Interfaces), Université Libre de Bruxelles / 7 partenaires Européens**

**Stage postdoctoral**

**NanoHybrids**

« Dépôt par plasma atmosphérique de NPs métalliques sur support carboné (HOPG et MWCNTs) »

Partenaires: **FUNDP-LISE** (Namur, Belgique); **CRPGL-SAM** (Belvaux, Luxembourg); **UCL-PCPM** (Louvain, Belgique); **CNRS-IMN** (Nantes, France); **URV** (Taragona, Espagne); **SENSOTRAN** (Barcelone, Espagne); **Vega Science Trust** (Brighton, Royaume Uni)

Coordinateur: Pr. J.-J. Pireaux,  
Resp. ULB: Pr. F. Reniers

**Thématique 3**

3 Intro

**Introduction**  
Parcours, Thématiques et Expériences en Recherche

**Volonté de participer à un projet Européen...**

Octobre 2008

24 mois

**CHANI (service de Chimie Analytique et chimie des Interfaces), Université Libre de Bruxelles / 7 partenaires Européens**

**NanoHybrids**

**Responsabilités:**

- Scientifique et administrative du projet au sein de l'ULB
- Scientifique du W Package « Analyse et caractérisation des échantillons »

**Thématique 3**

3 Intro

**Introduction**  
Parcours, Thématiques et Expériences en Recherche

**Volonté de concilier Recherche et Enseignement ...**

Octobre 2008

80 mois

**MaNaPI (équipe « Matériaux Nanostructurés: Phénomènes à l'Interface »), Université de Bourgogne/ ICB**

**Maître de Conférences**

**Recherche:** « Synthèse hydrothermale de NPs d'oxydes métalliques (ZnO, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ...) en milieu sous et supercritique / Compréhension des mécanismes de germination-croissance »

**Enseignement:** Principalement Chimie générale et Atomistique en Licence (UFR ST et SVTE)

**Thématique 4**

Aujourd'hui

4 Intro

**Introduction**  
Parcours, Thématiques et Expériences en Recherche

**Volonté de concilier Recherche et Enseignement ...**

Octobre 2008

80 mois

**MaNaPI (équipe « Matériaux Nanostructurés: Phénomènes à l'Interface »), Université de Bourgogne/ ICB**

**Responsabilités:**

- Scientifique et administrative de la tâche «Elaboration et caractérisation de nanopoudres» (projet ANR «SUSE» - consortium franco-finlandais 2008 - 2011)
- Scientifique de la tâche «Fabrication de nanopoudres Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en milieu eau-supercritique» (PEA «OFLHP» 2009 - 2013)
- Contrats industriels (IFPEN,CEA, ...)

**Thématique 4**

Aujourd'hui

4 Intro

**Introduction**  
Parcours, Thématiques et Expériences en Recherche

**Volonté de concilier Recherche et Enseignement ...**

Octobre 2008

80 mois

**MaNaPI (équipe « Matériaux Nanostructurés: Phénomènes à l'Interface »), Université de Bourgogne/ ICB**

**Implications:**

- Forte dans un projet de valorisation OSEO (09/2008 - 06/2010): « dispositif de synthèse en continu »
- Forte dans une étude d'ingénierie avec la société SEPAREX (09/2008-09/2009)
- Projet Pharm'Image® (09/2008 à aujourd'hui)
- PARI ONOV SMT6 (09/2009 à 09/2013)
- Recrutement 3 MCF: UB (2011), UL (2013) et ENSIC (2015)

**Thématique 4**

Aujourd'hui

4 Intro

**Introduction**  
Parcours, Thématiques et Expériences en Recherche

**Parcours Pluridisciplinaire...**

2002

13 ans

**Thématique 1**  
Réactivité aux échelles micrométrique et submicrométrique de particules minérales

**Thématique 2**  
Prédictibilité de surface de couches protectrices sur acier

**Thématique 3**  
Dépôt par plasma atmosphérique de NPs métalliques sur support carbone

**Thématique 4**  
Synthèse hydrothermale de NPs d'oxydes métalliques en milieu sous et supercritique

Investigation de la réactivité chimique aux échelles micrométrique, submicrométrique pour atteindre le nanométrique

Aujourd'hui

5 Intro

**Introduction**  
Production Scientifique et Encadrement

**25 Publications dans des revues internationales depuis 2005 – 50% 1<sup>er</sup> auteur**

240 citations  
h-index: 10

6 *J. of Coll. & Inter.Sci., Envi. Sci. & Tech., Geo. & Cosm. Acta, Am. Mineralogist, ...*

7 *Nanotechnology, Carbon, Plasma Sens. And Act. B, Catalysis Today, ...*

12 *J. of Sup.Fluids, Crys. Growth & Design, J. of Phys. Chem B Nano Letters, ...*

Aujourd'hui

6 Intro

**Introduction**  
Production Scientifique et Encadrement

- 3 Brevets internationaux (thématiques 3 et 4) depuis 2009
- Participation à des congrès nationaux et internationaux
- Encadrement depuis 2008

13 Ci

7 Cn

18 A

2 thèses en cours

1 thèse soutenue

7 Master II

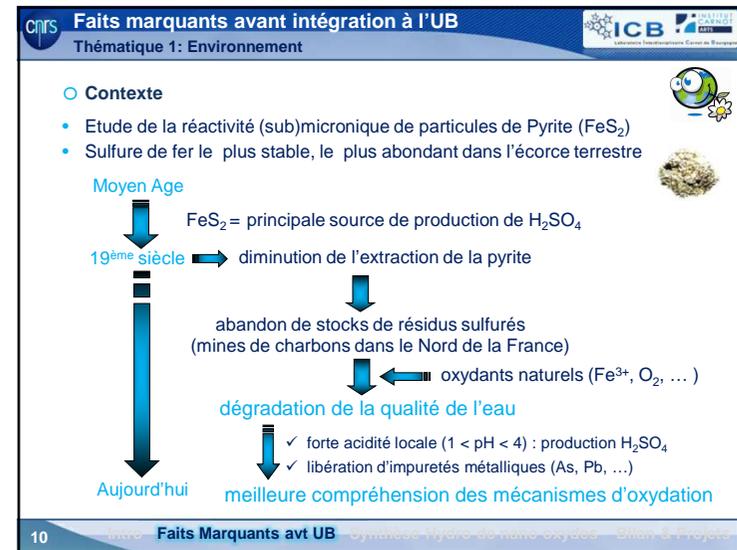
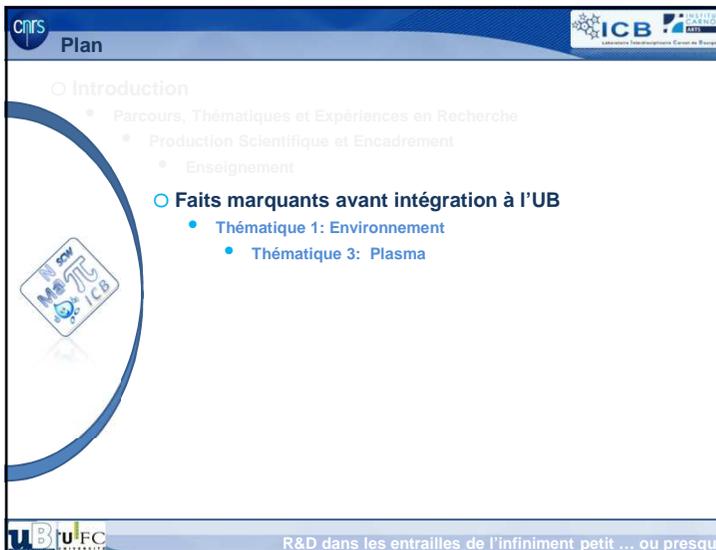
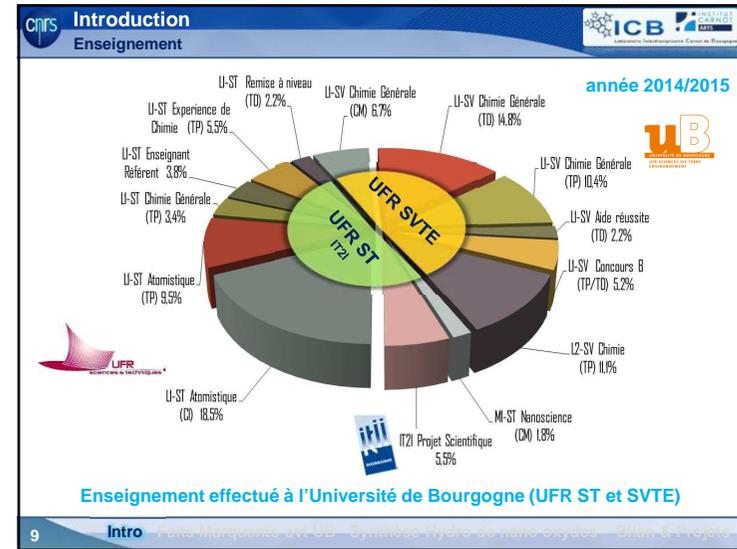
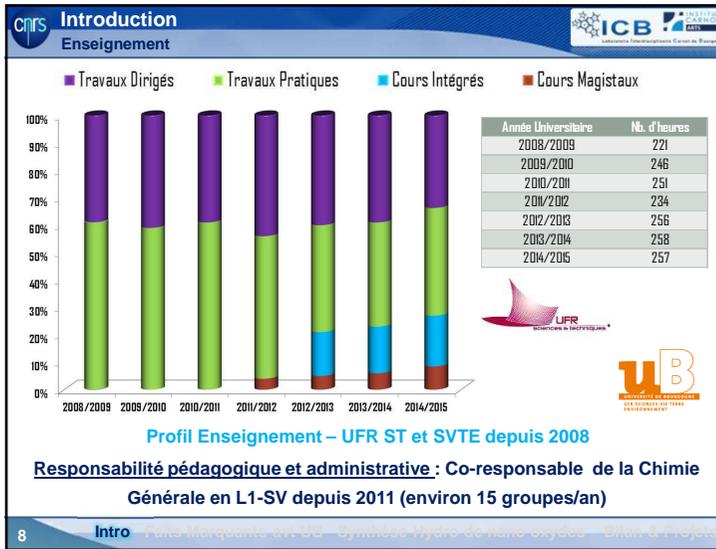
18 PFE

1 post doc

Attribution de la Prime D'Excellence Scientifique (rang A) en 2012

Aujourd'hui

7 Intro



**CNRS** **Faits marquants avant intégration à l'UB**  
Thématique 1: Environnement **ICB** **UNIVERSITÉ CLERMONT AUVERGNE**

- **Objectif**
- Proposition d'étapes réactionnelles dans le processus d'oxydation de la Pyrite à l'aide d'une sonde oxydante en tenant compte de la chimie du Soufre (n.o.) Inter. réactionnels mal identifiés (S(0), S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, ...) avant formation SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>
- **Choix de l'oxydant** : le chrome (VI) (forte réactivité / sulfures de fer)
- **Prise en compte** des processus d'oxydo-réduction, d'acido-basicité et de sorption de surface
- **Méthodologie**
- Analyse *in situ* de la solution par spect. UV-visible (Fe(II)&(III),Cr(III)&(VI))

11 **Faits Marquants avt UB**

**CNRS** **Faits marquants avant intégration à l'UB**  
Thématique 1: Environnement **ICB** **UNIVERSITÉ CLERMONT AUVERGNE**

- Suivis au cours du temps de la concentration des espèces du fer et du chrome

$FeS_2 + Cr(VI) \rightarrow Fe(III) + Cr(III) + \text{espèces sulfurées}$

Milieu acide (pH 2), [Cr(VI)]<sub>0</sub> = 2.4x10<sup>-4</sup> M, [FeS<sub>2</sub>] = 6g.L<sup>-1</sup>, [NaClO<sub>4</sub>] = 0,1 M

[Fe(III)]<sub>t</sub> / [Cr(III)]<sub>t</sub> [Cr(VI)]<sub>éliminé</sub> / [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] (dosage du soufre total par EC sous forme de sulfate)

$3 FeS_2 + 7 HCrO_4^- + 31 H_3O^+ \rightarrow 3 Fe^{3+} + 3 S_2O_3^{2-} + 7 Cr^{3+} + 50 H_2O$

S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> = 1<sup>ères</sup> espèces du Soufre produites

• Demisson E., Mullet M., Humbert B., *Environ. Science and Technology*, 2005, 39, 8747  
• Demisson E., Mullet M., Humbert B., *J. of Coll. & Interf. Sci.*, 2007, 316, 531

11 **Faits Marquants avt UB**

**CNRS** **Faits marquants avant intégration à l'UB**  
Thématique 1: Environnement **ICB** **UNIVERSITÉ CLERMONT AUVERGNE**

- **Objectif**
- Proposition d'étapes réactionnelles dans le processus d'oxydation de la Pyrite à l'aide d'une sonde oxydante en tenant compte de la chimie du Soufre (n.o.) Inter. réactionnels mal identifiés (S(0), S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, ...) avant formation SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>
- **Choix de l'oxydant** : le chrome (VI) (forte réactivité / sulfures de fer)
- **Prise en compte** des processus d'oxydo-réduction, d'acido-basicité et de sorption de surface
- **Méthodologie**
- Analyse *in situ* de la solution par spect. UV-visible (Fe(II)&(III),Cr(III)&(VI))
- **Caractérisation *ex situ*** de la phase solide par spectroscopie Raman confocal, XPS, EXAFS et XANES

11 **Faits Marquants avt UB**

**CNRS** **Faits marquants avant intégration à l'UB**  
Thématique 1: Environnement **ICB** **UNIVERSITÉ CLERMONT AUVERGNE**

- Caractérisation *ex situ* de FeS<sub>2</sub> oxydée

• Mullet M., Demisson E., Humbert B., Michel L., Vantelon D., *Geochimica and Cosm. Acta*, 2007, 71(1), 32571

11 **Faits Marquants avt UB**

**Faits marquants avant intégration à l'UB**  
Thématique 1: Environnement

- Caractérisation *ex situ* de FeS<sub>2</sub> oxydée

phase argentée : structure pyrite non oxydée

Microscopie optique

Spectroscopie Raman

(c)

Mullet M., Demaison E., Humbert B., Michot L., Vantelon D., *Geochimica and Cosm. Acta*, 2007, 71(1), 32571

11 Faits Marquants avt UB

**Faits marquants avant intégration à l'UB**  
Thématique 1: Environnement

- Caractérisation *ex situ* de FeS<sub>2</sub> oxydée

phase orangée : structure type pyrite dont les modes Eg et Ag sont décalés respectivement de -3 et -6 cm<sup>-1</sup> (indépendant de la nature de l'oxydant)

Microscopie optique

Spectroscopie Raman

(b)

Mullet M., Demaison E., Humbert B., Michot L., Vantelon D., *Geochimica and Cosm. Acta*, 2007, 71(1), 32571

11 Faits Marquants avt UB

**Faits marquants avant intégration à l'UB**  
Thématique 1: Environnement

- Caractérisation *ex situ* de FeS<sub>2</sub> oxydée

Microscopie optique

Spectroscopie Raman

(a)

phase bleutée : structure type hématite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) avec un pic supplémentaire à 656 cm<sup>-1</sup> (levée de dégénérescence de Eg à 600 cm<sup>-1</sup>)

Mullet M., Demaison E., Humbert B., Michot L., Vantelon D., *Geochimica and Cosm. Acta*, 2007, 71(1), 32571

11 Faits Marquants avt UB

**Faits marquants avant intégration à l'UB**  
Thématique 1: Environnement

- Caractérisation *ex situ* de FeS<sub>2</sub> oxydée

Microscopie optique

Spectroscopie Raman

EXAFS

XPS

Complémentarité des techniques

Phase bleutée =  $\alpha$ -Fe<sub>2-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (0 < x < 2)

présence de Fe(III) et Cr(III) en surface

Mullet M., Demaison E., Humbert B., Michot L., Vantelon D., *Geochimica and Cosm. Acta*, 2007, 71(1), 32571

11 Faits Marquants avt UB

**Faits marquants avant intégration à l'UB**  
Thématique 1: Environnement

- Caractérisation *ex situ* de FeS<sub>2</sub> oxydée

Spectroscopie Raman

EXAFS

Microscopie optique

XPS

Soufre oxydé seulement en surface

Absorption X du Cr(III) obtenu sur une particule bleutée

présence de Fe(III) et Cr(III) en surface

Mullet M., Demisson F., Humbert B., Michot L., Vantelon D., *Geochimica and Cosm. Acta*, 2007, 71(1), 32571

11 Faits Marquants avt UB

**Faits marquants avant intégration à l'UB**  
Thématique 1: Environnement

- Objectif
  - Proposition d'étapes réactionnelles dans le processus d'oxydation de la Pyrite à l'aide d'une sonde oxydante en tenant compte de la chimie du Soufre (n.o.) Inter. réactionnels mal identifiés (S(0), S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, ...) avant formation SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>
  - Choix de l'oxydant : le chrome (VI) (forte réactivité / sulfures de fer)
  - Prise en compte des processus d'oxydo-réduction, d'acido-basicité et de sorption de surface
- Méthodologie
  - Analyse *in situ* de la solution par spect. UV-visible (Fe(II)&(III), Cr(III)&(VI))
  - Caractérisation *ex situ* de la phase solide par spectroscopie Raman confocal, XPS, EXAFS et XANES
- Bilan
  - Proposition de mécanismes d'oxydation/dissolution de la Pyrite ...

11 Faits Marquants avt UB

**Faits marquants avant intégration à l'UB**  
Thématique 1: Environnement

- Réactivité de la pyrite en présence de différents oxydants (Cr(VI), O<sub>2</sub> et Fe(III))

**I Oxydation de FeS<sub>2</sub> par Cr(VI)**

Formation d'une phase de type Fe<sub>2-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (0 < x < 2) directement en surface et/ou par précipitation de Fe(III) et Cr(III).

Milieu acide

● doublet disulfure en surface  
● atome de Fe(II) en surface

(a) Fe-S-S<sub>pyrite</sub> = Fe-S-S<sub>pyrite</sub> + e<sup>-</sup>  
 (b) Fe-S-S<sub>pyrite</sub> + H<sub>2</sub>O = Fe-S-S<sub>pyrite</sub>-OH + H<sup>+</sup>  
 (c) Fe-S-S<sub>pyrite</sub>-OH = Fe-S-S<sub>pyrite</sub>-O + H<sup>+</sup> + e<sup>-</sup>  
 (d) Fe-S-S<sub>pyrite</sub>-O + H<sub>2</sub>O = Fe-S-S<sub>pyrite</sub>-O<sub>2</sub> + 2H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup>  
 (e) Fe-S-S<sub>pyrite</sub>-O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O = Fe-S-S<sub>pyrite</sub>-O<sub>2</sub> + 2H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup>  
 (f) Fe-S-S<sub>pyrite</sub>-O<sub>2</sub> = Fe<sup>(IV)</sup> + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>  
 (f) Fe-S-S<sub>pyrite</sub>-O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O = Fe-S<sub>pyrite</sub> + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> + 2H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup>

11 Faits Marquants avt UB

**Faits marquants avant intégration à l'UB**  
Thématique 1: Environnement

- Réactivité de la pyrite en présence de différents oxydants (Cr(VI), O<sub>2</sub> et Fe(III))

**I Oxydation de FeS<sub>2</sub> par Cr(VI)**

**II Oxydation de FeS<sub>2</sub> par O<sub>2</sub>(dissous) Cr(VI) ou Fe(III)**

Milieu acide

● doublet disulfure en surface  
● atome de Fe(II) en surface

(i) **site anodique** : interaction des atomes d'oxygène de l'eau avec les atomes de soufre en surface de la pyrite pour former des espèces hydroxylées (étapes élémentaires (a) à (f)) jusqu'à libération de S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> ou SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> en solution et fournir les électrons au site cathodique.

(ii) **site cathodique** : transfert des électrons de la surface de la pyrite vers l'oxydant.

(a) Fe-S-S<sub>pyrite</sub> = Fe-S-S<sub>pyrite</sub> + e<sup>-</sup>  
 (b) Fe-S-S<sub>pyrite</sub> + H<sub>2</sub>O = Fe-S-S<sub>pyrite</sub>-OH + H<sup>+</sup>  
 (c) Fe-S-S<sub>pyrite</sub>-OH = Fe-S-S<sub>pyrite</sub>-O + H<sup>+</sup> + e<sup>-</sup>  
 (d) Fe-S-S<sub>pyrite</sub>-O + H<sub>2</sub>O = Fe-S-S<sub>pyrite</sub>-O<sub>2</sub> + 2H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup>  
 (e) Fe-S-S<sub>pyrite</sub>-O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O = Fe-S-S<sub>pyrite</sub>-O<sub>2</sub> + 2H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup>  
 (f) Fe-S-S<sub>pyrite</sub>-O<sub>2</sub> = Fe<sup>(IV)</sup> + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>  
 (f) Fe-S-S<sub>pyrite</sub>-O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O = Fe-S<sub>pyrite</sub> + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> + 2H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup>

11 Faits Marquants avt UB

**Faits marquants avant intégration à l'UB**  
Thématique 1: Environnement

- Réactivité de la pyrite en présence de différents oxydants (Cr(VI), O<sub>2</sub> et Fe(III))

**Milieu acide**

- Oxydation de FeS<sub>2</sub> par Cr(VI)
- Oxydation de FeS<sub>2</sub> par O<sub>2</sub>(dissous), Cr(VI) ou Fe(III)
- Solubilisation de FeS<sub>2</sub>

Libération de Fe(II) (instable en milieu oxydant), formation de S(0) et S<sub>n</sub><sup>2-</sup> et dégazage de H<sub>2</sub>S.

● doublet disulfure en surface  
● atome de Fe(II) en surface

- $Fe-S_{surf} = Fe-S_{surf} + e^-$
- $Fe-S_{surf} + H_2O = Fe-S_{surf}-OH + H^+$
- $Fe-S_{surf}-OH = Fe-S_{surf}-O + H^+ + e^-$
- $Fe-S_{surf}-O + H_2O = Fe-S_{surf}-O_2 + 2H^+ + 2e^-$
- $Fe-S_{surf}-O_2 + H_2O = Fe-S_{surf}-O_3 + 2H^+ + 2e^-$
- $Fe-S_{surf}-O_3 = Fe^{(IV)} + S_2O_8^{2-}$
- $Fe-S_{surf}-O_3 + H_2O = Fe-S_{surf} + SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^-$

11 **Faits Marquants avt UB**

**Faits marquants avant intégration à l'UB**  
Thématique 1: Environnement

- Réactivité de la pyrite en présence de différents oxydants (Cr(VI), O<sub>2</sub> et Fe(III))

- Oxydation de FeS<sub>2</sub> par Cr(VI)
- Oxydation de FeS<sub>2</sub> par O<sub>2</sub>(dissous), Cr(VI) ou Fe(III)
- Solubilisation de FeS<sub>2</sub>
- Oxydation en solution

Fe(II) issu de III par O<sub>2</sub>(dissous), Cr(VI) ou Fe(III).

● doublet disulfure en surface  
● atome de Fe(II) en surface

- $Fe-S_{surf} = Fe-S_{surf} + e^-$
- $Fe-S_{surf} + H_2O = Fe-S_{surf}-OH + H^+$
- $Fe-S_{surf}-OH = Fe-S_{surf}-O + H^+ + e^-$
- $Fe-S_{surf}-O + H_2O = Fe-S_{surf}-O_2 + 2H^+ + 2e^-$
- $Fe-S_{surf}-O_2 + H_2O = Fe-S_{surf}-O_3 + 2H^+ + 2e^-$
- $Fe-S_{surf}-O_3 = Fe^{(IV)} + S_2O_8^{2-}$
- $Fe-S_{surf}-O_3 + H_2O = Fe-S_{surf} + SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^-$

11 **Faits Marquants avt UB**

**Plan**

- Introduction
  - Parcours, Thématiques et Expériences en Recherche
  - Production Scientifique et Encadrement
  - Enseignement
- Faits marquants avant intégration à l'UB**
  - Thématique 1: Environnement
    - Thématique 3: Plasma

R&D dans les entrailles de l'infiniment petit ... ou presque

**Faits marquants avant intégration à l'UB**  
Thématique 3: Plasma

- Contexte
  - Conception d'un détecteur de gaz (polluants BTEX) portatif constitué de nanosenseurs élaborés à partir MWCNTs fonctionnalisés par des NPs métalliques (Au,Pt,Rh, ...)
  - La sélectivité du gaz détecté (benzène, ...) est intimement liée à la nature du métal
  - La sensibilité est gouvernée par des variations de conductivité mesurée au niveau des MWCNTs

Préparation des nanosenseurs par traitement plasma  
 Simulations numériques (méthodes ab initio)  
 Caractérisations morphologiques et surfaciques (MET, XPS, ...)  
 Fabrication, tests et l'optimisation des détecteurs de gaz

CHan  
 Centre de Recherche Public Gabriel Lippmann  
 NanoHybrids  
 UCL  
 IMN  
 sensotran  
 UNIVERSITÉ CLERMONT AUVERGNE

12 **Faits Marquants avt UB**

**Faits marquants avant intégration à l'UB**  
Thématique 3: Plasma

**Bilan CHan<sub>i</sub>**

- Préparation de Me@MWCNTs par traitement plasma atmosphérique®

Pulvérisation d'une suspension colloïdale de NPs métalliques (Au, ...) sur les MWCNTs dans la zone plasmagène

Ar (+O<sub>2</sub>) Plasma Gas Inlet  
Grounded Electrode Powered Electrode Plasma Zone  
Sample Holder  
Au 10 nm — 50 nm  
Pt 8 nm — 25 nm  
Rh 4 nm — 25 nm  
MWCNTs (Nanocyl)

Reniers F., Demoisson E., Pireaux J.-J., WO 2009 021988A1

13 **Faits Marquants avt UB**

**Faits marquants avant intégration à l'UB**  
Thématique 3: Plasma

**Bilan CHan<sub>i</sub>**

- Préparation de Me@MWCNTs par traitement plasma atmosphérique®
- Développement, optimisation et validation du procédé de dépôt

✓ Nettoyage, activation du substrat C (2 min)  
 > Gaz plasmagène: Ar  
 > Puissance RF: 80 W

✓ Dépôt des NPs à partir d'une suspension colloïdale pulvérisée  
 > Gaz plasmagène: Ar (80 W)  
 > Volume: ~5 ml (10<sup>-3</sup>M)

Après traitement plasma, les échantillons sont systématiquement soumis aux ultrasons pendant 5 minutes (éthanol)

Reniers F., Demoisson E., Pireaux J.-J., WO 2009 021988A1

13 **Faits Marquants avt UB**

**Faits marquants avant intégration à l'UB**  
Thématique 3: Plasma

**Bilan CHan<sub>i</sub>**

- Préparation de Me@MWCNTs par traitement plasma atmosphérique®
- Développement, optimisation et validation du procédé de dépôt
- Exemples de nanosenseurs et Application

Pt@MWCNTs 100 nm  
Rh@MWCNTs 100 nm

Images MET de MWCNTs décorés par des NPs de Pt (4 nm) et de Rh (8nm) (b) obtenus par traitement plasma atmosphérique Ar : O<sub>2</sub>

Reniers F., Demoisson E., Pireaux J.-J., WO 2009 021988A1  
 Claessens N., Demoisson E., Dufour T., Mansour A., Felten A., Guillot J., Pireaux J.-J., Reniers F., Nanotechnology, 2010, 21, 38

13 **Faits Marquants avt UB**

**Faits marquants avant intégration à l'UB**  
Thématique 3: Plasma

**Bilan CHan<sub>i</sub>**

- Préparation de Me@MWCNTs par traitement plasma atmosphérique®
- Développement, optimisation et validation du procédé de dépôt
- Exemples de nanosenseurs et Application

(a) Circuit intégré contenant des Rh@MWCNTs  
 (b,c,d) Tests de sélectivité et de sensibilité du capteur à différents gaz

Liobet E., Pireaux J.-J., Mansouri A., Delgado M., Felten A., Demoisson E., Leghrib R., Reniers F., Claessens N., Guillot J., Migeon H.-N.

(18) International Publication Number  
WO 2011/055298 A1

Reniers F., Demoisson E., Pireaux J.-J., WO 2009 021988A1  
 Leghrib R., Dufour T., Demoisson E., Claessens N., Reniers F., Liobet E., Sens. and Act.B: 2011, 160(1), 974

13 **Faits Marquants avt UB**

**Plan**

- Introduction
  - Parcours, Thématiques et Expériences en Recherche
  - Production Scientifique et Encadrement
  - Enseignement
- Faits marquants avant intégration à l'UB
  - Thématique 1: Environnement
  - Thématique 3: Plasma
- Synthèse Hydrothermale de Nano Oxydes Métalliques
  - Contexte
    - Développement et mise en œuvre d'un procédé innovant
    - Exemples de nano poudres
      - Mécanismes de formation de ZnO en milieu SCW

R&D dans les entrailles de l'infiniment petit ... ou presque

**Synthèse Hydrothermale de Nano Oxydes Métalliques**

**Contexte**

- Fortes demandes de **matériaux innovants** dans de nombreux secteurs d'activités comme la santé, l'énergie, la micro-électronique, la défense...
- Amélioration des propriétés chimiques, mécaniques, électriques et optiques: **intérêt des nanomatériaux** dont les propriétés sont modulables en modifiant leurs tailles.
- Nécessité de la **mise en œuvre de procédés** de synthèse permettant de **contrôler la morphologie, la taille** (distribution) des **nanomatériaux**.
- Intérêt de la synthèse hydrothermale au-delà du point critique de l'eau...

**Diagramme de l'état de l'eau illustrant les domaines de synthèse hydrothermale**

14 Synthèse Hydro de nano oxydes

**Synthèse Hydrothermale de Nano Oxydes Métalliques**

**Contexte**

- Intérêt de la synthèse hydrothermale au-delà du point critique de l'eau...

**Formation hydrothermale de particules de ZnO en milieu basique de l'ambiante à au-delà du point critique de l'eau. (Thèse de R. Piolet 2010-2013)**

• Demisson E., Piolet R., Bernard F., *Crys. Growth & Design*, 2014 14(11), 5388

14 Synthèse Hydro de nano oxydes

**Synthèse Hydrothermale de Nano Oxydes Métalliques**

**Contexte**

- Pr. Adschiri et Pr. Arai (équipe japonaise) ont été les premiers à mettre en œuvre la synthèse hydrothermale en conditions supercritiques dans les années 1990.
- Quelques exemples ...

**Table 2 Metal oxide nanoparticles obtained by supercritical hydrothermal synthesis**

Produits
Al(OH) <sub>3</sub>
CaO
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
CuO, Cu <sub>2</sub> O
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Ga(OH) <sub>3</sub>
SiO <sub>2</sub>
Ni
Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
TiO <sub>2</sub>
TiO <sub>2</sub>
ZnO
ZnO
CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
BaD <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
BaTiO <sub>3</sub>
MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>
LiMnO <sub>2</sub>
YAG:Al <sub>3</sub> (V, O) <sub>5</sub>
Al <sub>2</sub> (V, Tb)O <sub>4</sub>

**Green materials synthesis with supercritical water!** Tadafumi Adschiri,<sup>1,2,3</sup> Youn-Woo Lee,<sup>2,4</sup> Motomitsu Goto<sup>1,4</sup> and Seichi Takami<sup>1</sup>

**Tableau récapitulatif de matériaux élaborés par synthèse hydrothermale en conditions supercritiques (Adschiri, 2011).**

15 Synthèse Hydro de nano oxydes

**Synthèse Hydrothermale de Nano Oxydes Métalliques**

**Contexte**

- En région Bourgogne, développement d'un dispositif de synthèse en continu initié par Daniel Aymes en 2001 ...

Conception d'un réacteur® à contre-courant à partir de simulations par CFD (Moustapha Ariane)

Améliorations apportées aux niveaux du réacteur, du système de préchauffage de l'eau, ...

16 Synthèse Hydro de nano oxydes

**Synthèse Hydrothermale de Nano Oxydes Métalliques**

**Contexte**

- En région Bourgogne, choix pour le développement d'un dispositif de synthèse en continu initié par Daniel Aymes en 2001 ...
- Version 2008

Réacteur® en continu sur une gamme étendue de fabric

Synthèse en milieu eau sous et supercritique

16 Synthèse Hydro de nano oxydes

**Synthèse Hydrothermale de Nano Oxydes Métalliques**

**Contexte**

- En région Bourgogne, choix pour le développement d'un dispositif de synthèse en continu initié par Daniel Aymes en 2001 ...
- Version 2008

Réacteur® en continu (10-15 g/h poudre pulvérisée) sur une gamme étendue de fabric

Synthèse en milieu eau sous et supercritique

16 Synthèse Hydro de nano oxydes

**Synthèse Hydrothermale de Nano Oxydes Métalliques**

**Contexte**

- En région Bourgogne, choix pour le développement d'un dispositif de synthèse en continu initié par Daniel Aymes en 2001 ...
- Version 2008

Réacteur optimisé à partir de simulations par CFD réalisée par M. Ariane

Modélisation du transfert thermique: température et vecteur vitesse du fluide

- Déterminer les cotes
- Eviter le colmatage
- Homogénéiser la T°C
- Homogénéiser le tps de séjour
- ...

16 Synthèse Hydro de nano oxydes

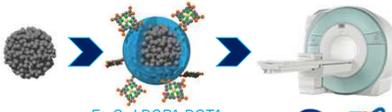
**Synthèse Hydrothermale de Nano Oxydes Métalliques**

• Ma contribution depuis octobre 2008 ...



Amélioration du dispositif de synthèse en continu suite à l'évolution de la thématique « santé » dans l'équipe MaNaPI ...

- ✓ Ajout d'un réacteur dédié à la thématique
- ✓ Développement d'une voie de greffage afin de produire des suspensions stables de NPs de  $Fe_3O_4$  rendues biocompatibles par fonctionnalisation de molécules organiques (application imagerie IRM).



$Fe_3O_4$ -LDOPA-DOTA

Thèse de G. Thomas (2012-2015)

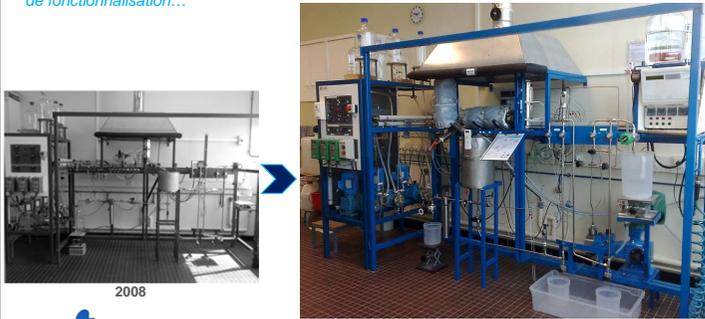
**Synthèse Hydro de nano oxydes**

**Synthèse Hydrothermale de Nano Oxydes Métalliques**

Développement et mise en œuvre d'un procédé innovant

• Version 2012

Ajout d'un réacteur dédié aux applications biomédicales avec le développement d'une voie de fonctionnalisation...



2008

2012

... Obtention en continu de NPs fonctionnalisées en une seule étape (synthèse et fonctionnalisation)

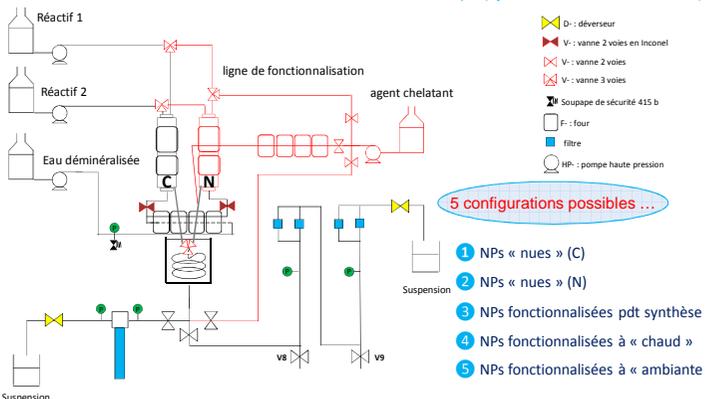
**Synthèse Hydro de nano oxydes**

**Synthèse Hydrothermale de Nano Oxydes Métalliques**

Développement et mise en œuvre d'un procédé innovant

• Version 2012

Obtention en continu de NPs fonctionnalisées en une seule étape (synthèse et fonctionnalisation)



légende:

- D: déverseur
- V: vanne 2 voies en Inconel
- V: vanne 2 voies
- V: vanne 3 voies
- S: Soupape de sécurité 415 b
- F: four
- : filtre
- HP: pompe haute pression

5 configurations possibles ...

- 1 NPs « nues » (C)
- 2 NPs « nues » (N)
- 3 NPs fonctionnalisées pdt synthèse
- 4 NPs fonctionnalisées à « chaud »
- 5 NPs fonctionnalisées à « ambiante »

**Synthèse Hydro de nano oxydes**

**Synthèse Hydrothermale de Nano Oxydes Métalliques**

Développement et mise en œuvre d'un procédé innovant

• Ma contribution depuis octobre 2008 ...



Amélioration du dispositif de synthèse en continu

Préparation de NPs d'oxydes métalliques

- ✓ Optimisation des paramètres de synthèse (T, P, ...)
- ✓ Choix du/des précurseur(s) métallique(s)



- Cristallisation parfaite
- Distribution homogène en taille

**Synthèse Hydro de nano oxydes**

**Synthèse Hydrothermale de Nano Oxydes Métalliques**  
Exemples de nano poudres

• A partir de sels métalliques à base nitrates (400°C, 300 bar)

SCW

après calcination

19 Synthèse Hydro de nano oxydes

- Demisson E., Ariane M., Piolet R., Bernard F., *Adv. Eng. Materials* **2011**, 13(6), 487
- Demisson E., Ariane M., Saviot L., *Journal of Phys. Chem.* **2011**, 115 (30), 14571
- Saviot L., Machon D., Mermat A., Murray D.B., Adichtchev S.V., Demisson E., Marco de Lucas M.C., *Journal of Phys. Chem.* **2012**, 116, 22043
- Leino E., Mäki-Arvela P., Eia V., Demisson E., Samikannu A., Leino A.R., Shchukarev A., Murzin D.Y., Mikkola J.P., *Catalysis Today*, **2013**, 210, 47
- Machon D., Piot L., Hapiuk D., Masenelli B., Demisson E., Piolet R., Ariane M., Daniele S., Hosni M., *Nano Letters*, **2014**, 14(1), 269

**Synthèse Hydrothermale de Nano Oxydes Métalliques**  
Exemples de nano poudres

• A partir de sels métalliques à base nitrates (400°C, 300 bar)

SCW

oxydes mixtes

19 Synthèse Hydro de nano oxydes

- Demisson E., Ariane M., Piolet R., Bernard F., *Adv. Eng. Materials* **2011**, 13(6), 487
- Demisson E., Ariane M., Saviot L., *Journal of Phys. Chem.* **2011**, 115 (30), 14571
- Saviot L., Machon D., Mermat A., Murray D.B., Adichtchev S.V., Demisson E., Marco de Lucas M.C., *Journal of Phys. Chem.* **2012**, 116, 22043
- Leino E., Mäki-Arvela P., Eia V., Demisson E., Samikannu A., Leino A.R., Shchukarev A., Murzin D.Y., Mikkola J.P., *Catalysis Today*, **2013**, 210, 47
- Machon D., Piot L., Hapiuk D., Masenelli B., Demisson E., Piolet R., Ariane M., Daniele S., Hosni M., *Nano Letters*, **2014**, 14(1), 269

**Synthèse Hydrothermale de Nano Oxydes Métalliques**  
Exemples de nano poudres

• A partir de sels métalliques à base nitrates ou d'organométalliques

SCW

19 Synthèse Hydro de nano oxydes

- Demisson E., Ariane M., Piolet R., Bernard F., *Adv. Eng. Materials* **2011**, 13(6), 487
- Demisson E., Ariane M., Saviot L., *Journal of Phys. Chem.* **2011**, 115 (30), 14571
- Saviot L., Machon D., Mermat A., Murray D.B., Adichtchev S.V., Demisson E., Marco de Lucas M.C., *Journal of Phys. Chem.* **2012**, 116, 22043
- Leino E., Mäki-Arvela P., Eia V., Demisson E., Samikannu A., Leino A.R., Shchukarev A., Murzin D.Y., Mikkola J.P., *Catalysis Today*, **2013**, 210, 47
- Machon D., Piot L., Hapiuk D., Masenelli B., Demisson E., Piolet R., Ariane M., Daniele S., Hosni M., *Nano Letters*, **2014**, 14(1), 269

**Synthèse Hydrothermale de Nano Oxydes Métalliques**  
Exemples de nano poudres

• Applications : Etudes fondamentales

SCW

Acoustic Vibrations of Monoclinic Zirconia Nanocrystals

Thermodynamics of Nanoparticles: Experimental Protocol Based on a Comprehensive Ginzburg-Landau Interpretation

Quasi-Free Nanoparticle Vibrations in a Highly Compressed ZrO<sub>2</sub> Nanoparticle

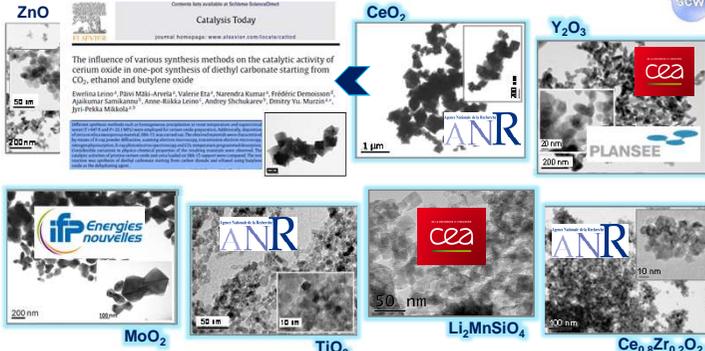
19 Synthèse Hydro de nano oxydes

- Demisson E., Ariane M., Piolet R., Bernard F., *Adv. Eng. Materials* **2011**, 13(6), 487
- Demisson E., Ariane M., Saviot L., *Journal of Phys. Chem.* **2011**, 115 (30), 14571
- Saviot L., Machon D., Mermat A., Murray D.B., Adichtchev S.V., Demisson E., Marco de Lucas M.C., *Journal of Phys. Chem.* **2012**, 116, 22043
- Leino E., Mäki-Arvela P., Eia V., Demisson E., Samikannu A., Leino A.R., Shchukarev A., Murzin D.Y., Mikkola J.P., *Catalysis Today*, **2013**, 210, 47
- Machon D., Piot L., Hapiuk D., Masenelli B., Demisson E., Piolet R., Ariane M., Daniele S., Hosni M., *Nano Letters*, **2014**, 14(1), 269

### Synthèse Hydrothermale de Nano Oxydes Métalliques

#### Exemples de nano poudres

- Applications : **Catalyse, Energie, Métallurgie, ...**



**ZnO** Catalysis Today

**CeO<sub>2</sub>**

**Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

**MoO<sub>3</sub>**

**TiO<sub>2</sub>**

**Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub>**

**Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>**

20 Synthèse Hydro de nano oxydes

### Synthèse Hydrothermale de Nano Oxydes Métalliques

- Ma contribution depuis octobre 2008 ...



- Amélioration du dispositif de synthèse en continu
- Préparation de NPs d'oxydes métalliques
- Etude fondamentale au-delà du point C de l'eau

22 Synthèse Hydro de nano oxydes

### Synthèse Hydrothermale de Nano Oxydes Métalliques

#### Mécanismes de formation de ZnO en milieu supercritique

#### Compréhension des mécanismes de nucléation et de croissance en SCW

ZnO utilisé comme matériau « modèle »

- Znc → une seule valence: Zn(II)
- Une seule phase stable (type wurtzite)
- Structure hexagonale

Romain Piolet  
JCE (2010-2013)

##### Approche expérimentale

Paramètres opératoires :

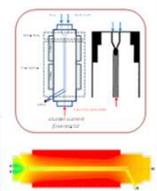
- Pression - Température
- pH
- Concentrations des précurseurs
- Débits de solutions
- Nature chimique des précurseurs

Caractérisations des poudres :

- Corrélation entre MET et DRX

##### Approche numérique

Simulation CFD :



Complémentarité des approches

21 Synthèse Hydro de nano oxydes

### Synthèse Hydrothermale de Nano Oxydes Métalliques

#### Mécanismes de formation de ZnO en milieu supercritique

#### Caractérisation de la poudre

Approche expérimentale

Facteur de forme des cristallites à partir de la DRX

Particules de ZnO synthétisées (MET et MEB)

Effet du pH, (T,P) et [Zn(II)]

Facteur de forme (D/H)

Méthode de Louër (DRX)

D (nm)	H (nm)	D/H
22	22	1,00
38	57	0,67

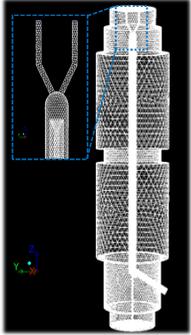
P=300bar, T=400°C, [Zn(II)]=64.3mM et [KOH]=240mM

P=300bar, T=400°C, [Zn(II)]=60mM et [KOH]=72mM

22 Synthèse Hydro de nano oxydes

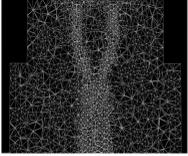
**Synthèse Hydrothermale de Nano Oxydes Métalliques**  
Mécanismes de formation de ZnO en milieu supercritique

Etape de maillage du réacteur (Gambit®) Approche numérique



- Réacteur asymétrique → maillage en 3D
- Utilisation de 820 000 cellules tétraédriques
- Cellules plus petites en zone fluide

Calcul plus précis



• Demisson E., Ariane M., Leybros A, Muhr H, Bernard F., *Journal of Sup.Fluids* 2011, 58, 371

23 Synthèse Hydro de nano oxydes

**Synthèse Hydrothermale de Nano Oxydes Métalliques**  
Mécanismes de formation de ZnO en milieu supercritique

Etape de maillage du réacteur (Gambit®) Approche numérique

Etablissement du modèle (Ansys Fluent®)

- ✓ Hypothèse d'un régime turbulent ( $Re$ )
- ✓ La mécanique des fluides numérique (CFD)

→ Description des mouvements de fluide(s) à l'aide des équations de Navier-Stokes



Equation de conservation de la masse :  $\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{u}) = S_m$

Equation de conservation de la quantité de mouvement :  $\frac{\partial}{\partial t} (\rho \vec{u}) + \nabla \cdot (\rho \vec{u} \vec{u}) = -\nabla p + \nabla \cdot \vec{\tau} + \rho \vec{g} + \vec{F}$

Equation de conservation de l'énergie :  $\frac{\partial}{\partial t} (\rho E) + \nabla \cdot (\vec{u} (\rho E + p)) = \nabla \cdot (k_{eff} \nabla T - \sum_j h_j \vec{J}_j + \vec{\tau}_{eff} \cdot \vec{u})$

conduction diffusion dissipation visqueuse

Résolution de ces équations pour chaque fluide (ou phase) dans l'ensemble des cellules

• Demisson E., Ariane M., Leybros A, Muhr H, Bernard F., *Journal of Sup.Fluids* 2011, 58, 371

24 Synthèse Hydro de nano oxydes

**Synthèse Hydrothermale de Nano Oxydes Métalliques**  
Mécanismes de formation de ZnO en milieu supercritique

Etape de maillage du réacteur (Gambit®) Approche numérique

Etablissement du modèle (Ansys Fluent®)

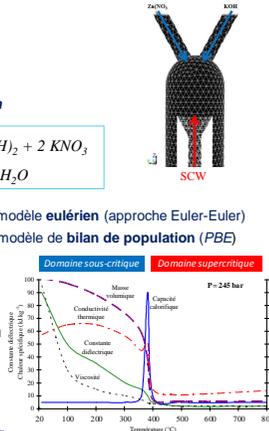
- ✓ Considérations:
  - la réaction chimique → modèle *Eddy-Dissipation*

$$Zn(NO_3)_2 + 2 KOH \rightarrow Zn(OH)_2 + 2 KNO_3$$

$$Zn(OH)_2 \rightarrow ZnO + H_2O$$

- la formation d'une phase secondaire (ZnO(s)) → modèle *eulérien* (approche Euler-Euler)
- la distribution de taille de la phase secondaire → modèle de *bilan de population (PBE)*

- ✓ Hypothèses:
  - fluides homogènes et incompressibles à 300bar
  - solutions diluées → valeurs de  $\mu$ ,  $r$ ,  $l$  et  $c_p$  de l'eau
  - vitesse de réactions gouvernées par le mélange turbulent (*vitesse de réaction turbulente*)



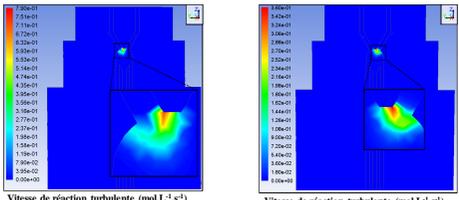
• Demisson E., Ariane M., Leybros A, Muhr H, Bernard F., *Journal of Sup.Fluids* 2011, 58, 371

24 Synthèse Hydro de nano oxydes

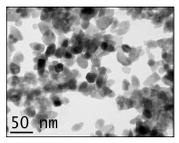
**Synthèse Hydrothermale de Nano Oxydes Métalliques**  
Mécanismes de formation de ZnO en milieu supercritique

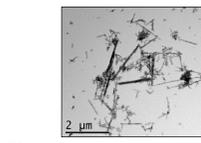
Corrélation entre les résultats de caractérisation et la simulation CFD

Simulation CFD :



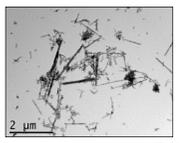
Vitesse de réaction turbulente (mol.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>)

MET :  50 nm

DRX : 

$[Zn(II)] = 0,06M$   
et  $[KOH] = 0,24M$

$D/H = 1,00$

MET :  2 μm

DRX : 

$[Zn(II)] = 0,06M$   
et  $[KOH] = 0,072M$

$D/H = 0,67$

• Leybros A., Pidet R., Ariane M., Muhr H, Bernard F., Demisson E., *Journal of Sup.Fluids* 2012, 70, 17

25 Synthèse Hydro de nano oxydes

**Synthèse Hydrothermale de Nano Oxydes Métalliques**  
 Mécanismes de formation de ZnO en milieu supercritique

Corrélation entre les résultats de caractérisation et la simulation CFD

Simulation CFD :

Vitesse de réaction turbulente maximale atteinte

$\geq 0,8 \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$        $\approx 0,4 \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$

MET : 

DRX : 

MET : 

DRX : 

• Leybros A., Piolet R., Ariane M., Muhr H., Bernard F., Demisson E., Journal of Sup.Fluids 2012, 70, 17

25 Synthèse Hydro de nano oxydes

**Synthèse Hydrothermale de Nano Oxydes Métalliques**  
 Mécanismes de formation de ZnO en milieu supercritique

Diagram illustrating parameters influencing synthesis:

- Température
- Pression
- pH
- Temps de résidence
- Concentration Zn(II)
- Nature du contre-ion Zn(II)
- Nature de la base

Paramètres opératoires influençant la synthèse

26 Synthèse Hydro de nano oxydes

**Synthèse Hydrothermale de Nano Oxydes Métalliques**  
 Mécanismes de formation de ZnO en milieu supercritique

Diagram illustrating synthesis conditions and phases:

- Température
- Pression
- pH
- Temps de résidence
- Concentration Zn(II)
- Nature du contre-ion Zn(II)
- Nature de la base

Formation of the metastable phase  $\beta\text{-Zn(OH)}_2$

Prédominance du mécanisme de nucléation

• Demisson E., Piolet R., Bernard F., Ciys. Growth & Design, 2014 14(11), 5388

26 Synthèse Hydro de nano oxydes

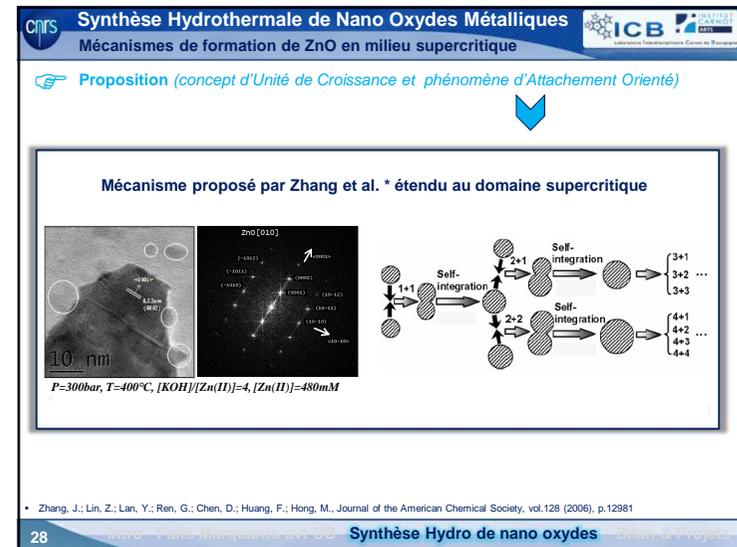
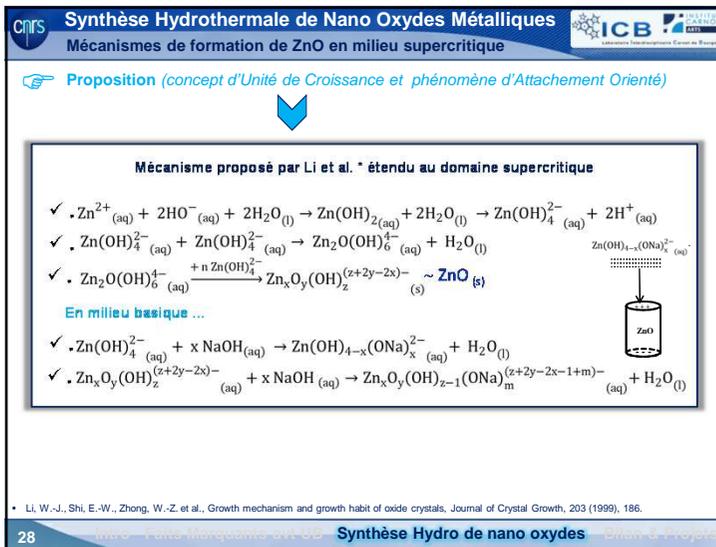
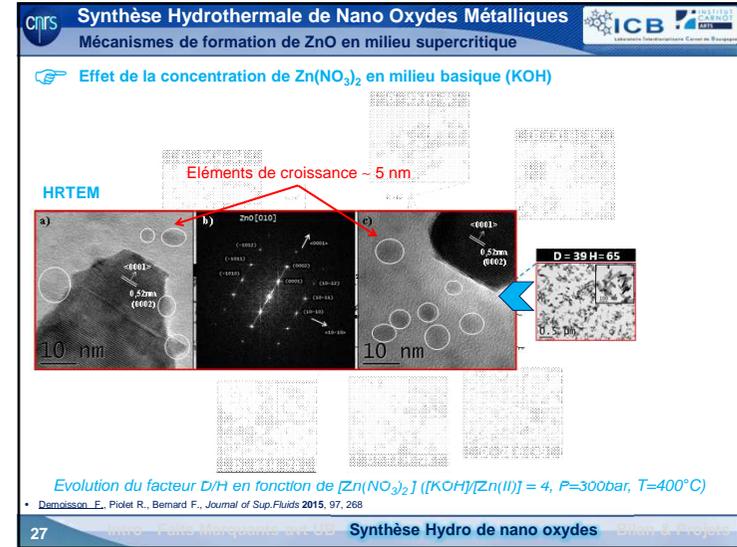
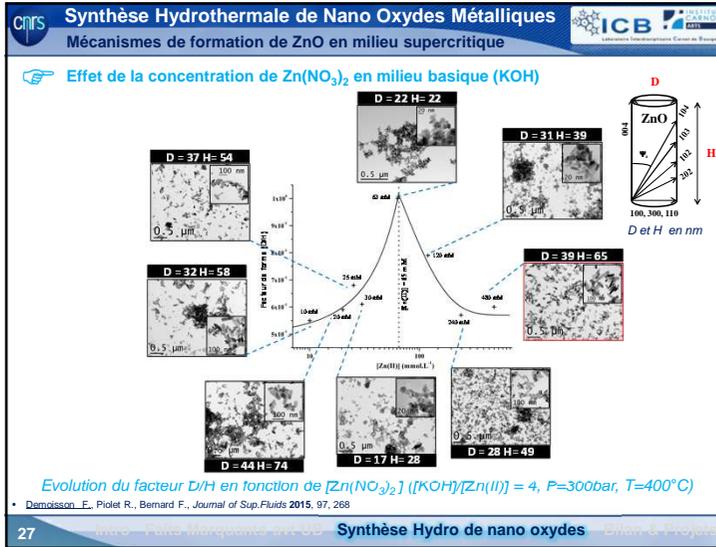
**Synthèse Hydrothermale de Nano Oxydes Métalliques**  
 Mécanismes de formation de ZnO en milieu supercritique

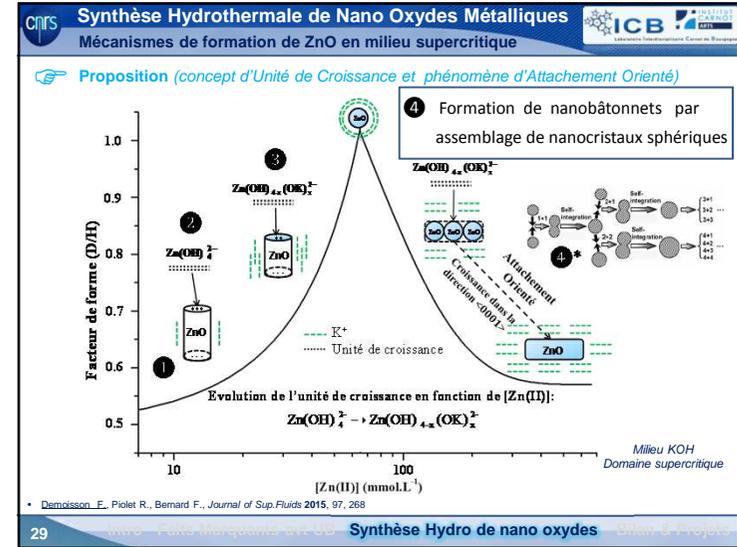
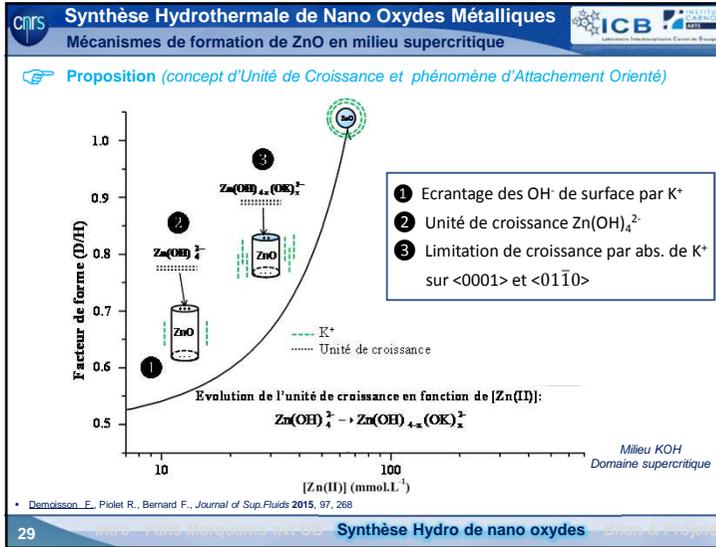
Diagram illustrating parameters influencing synthesis:

- Température
- Pression
- pH
- Temps de résidence
- Concentration Zn(II)
- Nature du contre-ion Zn(II)
- Nature de la base

Paramètres opératoires influençant la synthèse

26 Synthèse Hydro de nano oxydes





**Plan**

- Introduction
  - Parcours, Thématiques et Expériences en Recherche
  - Production Scientifique et Encadrement
  - Enseignement
- Faits marquants avant intégration à l'UB
  - Thématique 1: Environnement
  - Thématique 3: Plasmas
- Synthèse Hydrothermale de Nano Oxydes Métalliques
  - Contexte
    - Développement et mise en œuvre d'un procédé innovant
    - Exemples de nano poudres
    - Mécanismes de formation de ZnO en milieu SCW
- Bilan et Projets
  - Poursuite sur la germination/croissance des nano oxydes
  - Elaboration de nouveaux matériaux
    - Valorisation du dispositif hydrothermal de synthèse

R&D dans les entrailles de l'infiniment petit ... ou presque

**Bilan**  
Parcours Pluridisciplinaire

**Conciliation entre Aspects Fondamentaux & Recherche Appliquée ...**

Investigation de la réactivité chimique aux échelles micronique, submicronique pour atteindre le nanométrique

30 **Bilan & Projets**

Projets

ICB

R&D dans les entrailles de l'infiniment petit ... ou presque

Projets

Poursuite sur la germination/croissance des nano oxydes

ICB

- Approche numérique(ZnO)
  - Modèle actuel (CFD)
    - ✓ Localisation de la zone de réaction dans le réacteur
    - ✓ Bonne corrélation entre le profil de vitesse de réaction turbulente et la morphologie des particules
    - ✓ Modèle limité pour la détermination des tailles de particules
    - ✓ Aucune influence du ratio  $[KOH]/[Zn(II)]$  sur la taille des particule n'est observée par simulation CFD alors que les caractérisations par MET montrent le contraire
    - ✓ Les phénomènes d'agrégation ne sont pas pris en compte
    - ✓ Utilisation de la méthode DQMOM afin de déterminer précisément la distribution en taille des particules (Akroyd, 2010, Zucca, 2007).
    - ✓ Détermination des vitesses de germination et de croissance propres à notre système ...

31

Bilan & Projets

Projets

Poursuite sur la germination/croissance des nano oxydes

ICB

- Approche expérimentale (ZnO)
  - Vitesses de formation estimées à partir de la solubilité ( $S$ ) de ZnO qui varie en fonction de T et P et également de la morphologie des NPs
  - Mise en place d'une méthodologie pour déterminer  $S$  à l'aide d'un réacteur Batch «instrumenté» (thèse de R.Piolet)

Dispositif de synthèse et de prélèvements en réacteur fermé (équipe MaNaPi)

50 nm

$\phi = 19\text{nm} \pm 7\text{nm}$

$\phi_{\text{théorique}} \approx 12\text{nm}$

tps de séjour  $\approx 11\text{ s}$

- Etablir l'évolution de la solubilité de ZnO en fonction de la morphologie (sphère, aiguille) et de la taille (nanomètre jusqu'au micromètre) des particules de ZnO afin d'optimiser le modèle CFD.

32

Bilan & Projets

Projets

ICB

R&D dans les entrailles de l'infiniment petit ... ou presque

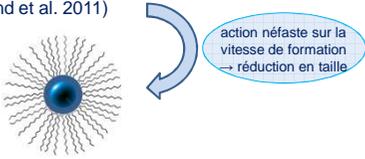
**Projets**  
Elaboration de nouveaux matériaux

ICB INSTITUT CHIMIE BOULEVARD DE TRASPES

- NPs sphériques de ZnO inférieures à 10 nm
  - Actuellement, taille minimum atteinte : ~ 20 nm (SCW)
  - Impossibilité de faire de la spectroscopie basses fréquences .... ~ 5 nm



- Réduire la taille en ajoutant un surfactant organique (hexanol) pendant la préparation (Mousavand et al. 2011)



33 [www.fatech.univ-lille.fr/~Synthese/Hydro-de-nano-oxides](http://www.fatech.univ-lille.fr/~Synthese/Hydro-de-nano-oxides) Bilan & Projets

**Projets**  
Elaboration de nouveaux matériaux

ICB INSTITUT CHIMIE BOULEVARD DE TRASPES

- NPs sphériques de ZnO inférieures à 10 nm
- Oxyde Mixte  $MgAl_2O_4$ 
  - Elaboration de massifs transparents de  $MgAl_2O_4$  à microstructure contrôlée par frittage SPS à partir des poudres synthétisées par le dispositif en continu.

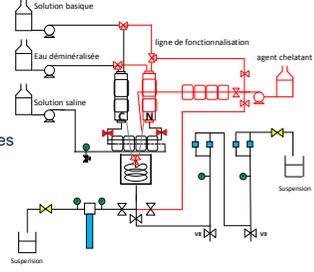


33 [www.fatech.univ-lille.fr/~Synthese/Hydro-de-nano-oxides](http://www.fatech.univ-lille.fr/~Synthese/Hydro-de-nano-oxides) Bilan & Projets

**Projets**  
Elaboration de nouveaux matériaux

ICB INSTITUT CHIMIE BOULEVARD DE TRASPES

- NPs sphériques de ZnO inférieures à 10 nm
- Oxyde Mixte  $MgAl_2O_4$ 
  - Exploiter la versatilité qu'offre le dispositif actuel afin de tenter cette synthèse...
    - ✓ Précurseurs métalliques:  $Mg(NO_3)_2$  et  $Al(NO_3)_3$
    - ✓ Milieu faiblement basique tamponné à pH 9 par ajout de  $NH_3$
    - ✓ Optimiser les paramètres opératoires



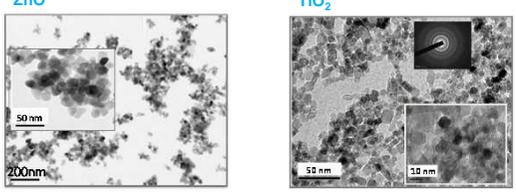
éviter la formation des phases oxydes et/ou hydroxydes (Mg et Al) afin de favoriser la synthèse de l'oxyde mixte.

33 [www.fatech.univ-lille.fr/~Synthese/Hydro-de-nano-oxides](http://www.fatech.univ-lille.fr/~Synthese/Hydro-de-nano-oxides) Bilan & Projets

**Projets**  
Elaboration de nouveaux matériaux

ICB INSTITUT CHIMIE BOULEVARD DE TRASPES

- NPs sphériques de ZnO inférieures à 10 nm
- Oxyde Mixte  $MgAl_2O_4$
- Structure cœur/couronne  $TiO_2/ZnO$ 
  - Maîtrise de la synthèse hydrothermale de NPs de  $TiO_2$  et de ZnO en milieu supercritique ...



33 [www.fatech.univ-lille.fr/~Synthese/Hydro-de-nano-oxides](http://www.fatech.univ-lille.fr/~Synthese/Hydro-de-nano-oxides) Bilan & Projets

**Projets**  
Elaboration de nouveaux matériaux

- NPs sphériques de ZnO inférieures à 10 nm
- Oxyde Mixte  $MgAl_2O_4$
- Structure cœur/couronne  $TiO_2/ZnO$

greffage sur NPs de  $TiO_2$  avant formation d'une couche de ZnO ?

précurseur Ti : ALT  
précurseur Zn :  $Zn(CH_3COO)_2$   
ligne de fonctionnalisation  
Suspension  
ZnO  
 $TiO_2$

33 *Intro - Patric Marquardt - CNRS - Synthèse Hydro de nano oxydes* **Bilan & Projets**

**Projets**

Elaboration de nouveaux matériaux

Poursuite sur la germination/croissance des nano oxydes

Valorisation du dispositif hydrothermal de synthèse

SCW  
SCW  
SCW

R&D dans les entrailles de l'infiniment petit ... ou presque

**Projets**  
Valorisation du dispositif hydrothermal de synthèse

- Etude d'ingénierie avec la collaboration de la société SEPARX

- Transfert technologique du prototype de laboratoire vers l'industrie
- Changement d'échelle du dispositif afin d'atteindre une production journalière de 1 Kg de NPs
- Simulations par CFD réalisées par M. Ariane

Etude du réacteur d'une capacité de production de 1Kg par jour

34 *Intro - Patric Marquardt - CNRS - Synthèse Hydro de nano oxydes* **Bilan & Projets**

**Projets**  
Valorisation du dispositif hydrothermal de synthèse

- Etude d'ingénierie avec la collaboration de la société SEPARX

Powder production section - Contained environment equipment

Zone de production de la poudre où sont localisés le réacteur, différents échangeurs thermiques, un système de collecteur de poudres, etc.

PI&D de l'unité de production 1 Kg par jour établi par la société SEPARX.

34 *Intro - Patric Marquardt - CNRS - Synthèse Hydro de nano oxydes* **Bilan & Projets**

**Projets**  
Valorisation du dispositif hydrothermal de synthèse

○ Etude d'ingénierie avec la collaboration de la société SEPREX

Zone d'alimentation en réactifs où se trouvent trois récipients de stockage de 700 L chacun (précurseur(s) métallique(s), base, ...), les pompes haute pression, etc.

PI&D de l'unité de production 1 Kg par jour établi par la société SEPREX.

34 Bilan & Projets

**Projets**  
Valorisation du dispositif hydrothermal de synthèse

○ Etude d'ingénierie avec la collaboration de la société SEPREX

Zone de traitement des effluents où les eaux de lavage de la poudre, de rinçage de l'unité de production sont récupérées dans une cuve de 2000 L.

PI&D de l'unité de production 1 Kg par jour établi par la société SEPREX.

34 Bilan & Projets

**Projets**  
Valorisation du dispositif hydrothermal de synthèse

○ Etude d'ingénierie avec la collaboration de la société SEPREX

surface ~ 40 m<sup>2</sup> (hauteur de 4 m, capable de supporter 6 tonnes) alimentée en eau, gaz comprimé sec (5 m<sup>3</sup>/h @ 6 bar) et électricité (100 KW en triphasé).

chiffrage estimé à 600 k€ H.T. (avec option fonctionnalisation)

PI&D de l'unité de production 1 Kg par jour établi par la société SEPREX.

34 Bilan & Projets

**Projets**  
Valorisation du dispositif hydrothermal de synthèse

○ Etude de marché des nano oxydes réalisée par la société ALCIMED

- Nécessité d'être informé sur le marché actuel des nanooxydes
- Les enjeux de cet étude étaient:
  - de connaître les producteurs, les utilisateurs de nanooxydes, les types d'oxyde à forte demande et ceux sans intérêt parmi ceux produits par le pilote de l'équipe
  - de savoir si notre projet était viable.

**Une information à retenir :**  
seulement 19% des producteurs sont présents en Europe, majoritairement en Allemagne la France n'a pas été référencée

**Bilan sans appel : les interlocuteurs d'ALCIMED nous recommandent de poursuivre ce projet .**

Region	Country	Percentage
North America	USA	54%
	Canada	4%
	Other	4%
Europe	Mainly Germany...	19%
	... and United-Kingdom	
Asia	Korea	9%
	China	6%
	Taiwan and Japan	2%
	Other	4%

35 Bilan & Projets

**Projets**  
Valorisation du dispositif hydrothermal de synthèse

**Démarches**

- Auprès d'un équipementier allemand (UHPT-Thyssengrupp)
  - Investissement possible à condition d'apporter la preuve que les poudres synthétisées seront écoulées sans difficulté. ...
- Auprès d'un fournisseur de poudres (Alfa Aesar)
  - Référencement de nos poudres sur catalogue de vente à conditions:
    - de pouvoir fournir rapidement (~ 100 g)
    - de ne jamais être en rupture de stock ....

**MISSION IMPOSSIBLE**  
... sans le « Kg par jour »

36 **Bilan & Projets**

**Projets**  
Valorisation du dispositif hydrothermal de synthèse

**Avenir ?**

Ce projet est à maturité et ... dans l'impasse ...

les équipementiers sont prêts à investir à condition d'apporter la preuve que les poudres trouveront acquéreurs ...

les fournisseurs de poudres sont prêts à promouvoir nos poudres à condition de produire davantage ...

**PROJET** Depuis Mai 2015 , projet relancé par de nouveaux contacts ...

**AFFAIRE ...A SUIVRE**

37 **Bilan & Projets**

**Remerciements**

**Vous ...**

**Les membres du jury ...**

Jacques MERCADIER  
Christian RUBY  
Cyril AYMONIER  
Jean-Jacques PIREAUX  
Michel MORTIER  
Jacques FAGES  
Frédéric BERNARD

HDR F. DEMOISSON R&D dans les entrailles de l'infiniment petit ... ou presque

**Remerciements**

**Les collègues ...**

**... et plus particulièrement ...**

HDR F. DEMOISSON R&D dans les entrailles de l'infiniment petit ... ou presque

## Remerciements

### Les financeurs ...

**Bourgogne** Conseil régional  
**ANR**  
**UB** UNIVERSITÉ DE BORDEAUX  
**lorraine** conseil régional  
**oseo**  
**Welience** Innover, c'est notre métier  
**Pôle Frittage Flash**  
**UNIVERSITÉ DE LORRAINE**  
**ULB**  
**SATT GRAND EST**  
 SIXTH FRAMEWORK PROGRAMME

**HDR F. DEMOISSON**    R&D dans les entrailles de l'infiniment petit ... ou presque

## Habilitation à diriger des recherches

### R&D dans les entrailles de l'infiniment petit ... ou presque

**Frédéric DEMOISSON**  
 Maître de Conférences (31<sup>ème</sup>)

**FeS<sub>2</sub>**    **Pt@MWCNT**    **Nano-oxydes**  
 2003    2006    2008    2015  
 μm    nm

**Rapporteurs:**

- o Jacques MERCADIER, Directeur de l'ENSGTI (Pau)
- o Christian RUBY, Professeur, LCPME (Nancy)
- o Cyril AYMONIER, Chargé de Recherche, ICMCB (Bordeaux)
- o Jean-Jacques PIREAUX, Professeur, LISE (Namur)
- o Michel MORTIER, Directeur de Recherche, IRCP (Paris)
- o Jacques FAGES, Professeur, Centre RAPSODEE (Albi)
- o Frédéric BERNARD, Professeur, ICB (Dijon)

**Examineurs:**

ICB UMR 6303 CNRS/UB  
 Département NANO  
 Equipe MaNaPI

**26 Juin 2015**