

La physisorption pour caractériser les nanomatériaux

Les enjeux de la caractérisation

1. Optimiser les procédés et les performances des produits

La compréhension des **propriétés des nanomatériaux** est indispensable pour le développement de produits innovants (batteries, panneaux solaires, nanomédicaments, dépollution de l'eau, isolants des habitations...)

En effet, la mesure de la surface spécifique permet d'évaluer toute la surface disponible aux interactions entre molécules.

Les propriétés physico-chimiques telles que la solubilité, l'adsorption, la **réactivité**, l'aptitude à la formulation sous différentes formes en découlent.

C'est justement cette réactivité et cette surface spécifique élevée qui font tout l'intérêt technologique des nano-objets (nano-particules, nano-fibres, nano-feuillets).

La distribution de tailles des pores est quant à elle déterminante pour la performance des matériaux **nano-structurés** (nano-poreux par exemple).

En dehors de la méthode B.E.T.ⁱ, l'analyse de la courbe entière de l'isotherme peut permettre d'obtenir des informations supplémentaires sur la **forme des nano-objets** et sur leur état d'agglomération. Les nano-objets sous forme de feuillets ont en effet une courbe dont la dernière partie est caractéristique.

Ci-dessous (**Fig. 1**) sont schématisées les différentes formes de courbes d'isotherme et les boucles d'hystérésis observées entre l'adsorption et la désorption selon la classification de J.H. De Boer.

Les travaux de recherche sur la précipitation d'hydroxydes de Nickel des Dr. Corinne Coudun et Jean-François Hoche pied montrent bien la correspondance entre la morphologie des précipités et l'isotherme (**Fig. 2**).

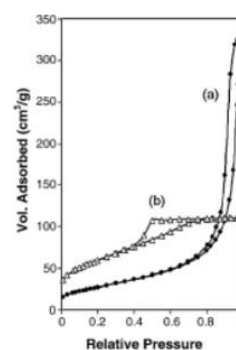
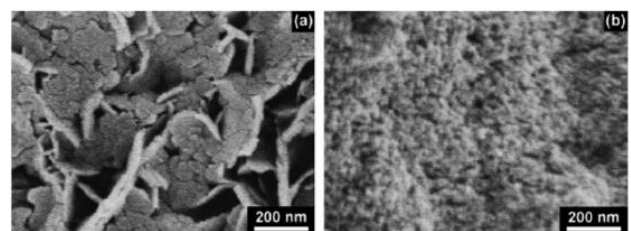
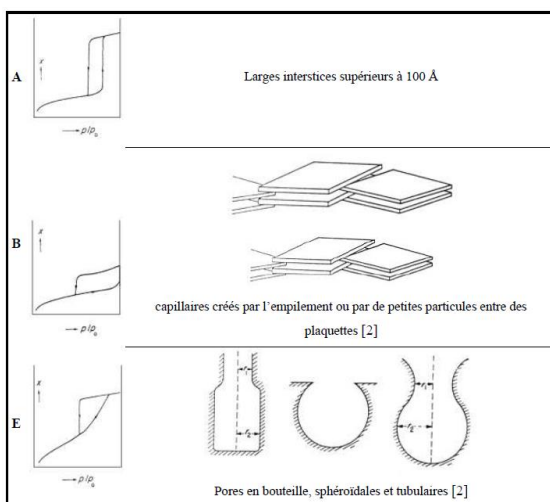


Fig. 1 : Classification de De Boer des boucles d'hystérésisⁱⁱ

Fig. 2 : Images MEB, cycles d'adsorption-désorption d'azote de précipités à partir de nitrate de nickel et de soude à pH=8,5 (a) et pH=10,5 (b)ⁱⁱⁱ

La surface spécifique donne, de plus, une indication sur la présence d'agrégats ou agglomérats.

Pour **différencier les agglomérats des agrégats**, on mesure généralement la taille des particules avant et après dispersion aux ultrasons : si la taille diminue, il s'agissait d'agglomérats.

Cependant, dans le cas des nanomatériaux, il subsiste toujours un doute car les forces d'agglomération sont parfois trop importantes.

Une autre technique^{iv} consiste à comparer la valeur de surface spécifique BET et la surface théorique calculée à partir de la taille des particules primaires observées au microscope.

Si la surface spécifique BET est inférieure à la surface théorique, l'échantillon est sous forme agrégée.

2. Répondre aux exigences réglementaires

Il existe différentes exigences réglementaires spécifiques aux nanomatériaux.

En France, depuis le décret n°2012-232, les importateurs, fabricants et distributeurs doivent déclarer annuellement la quantité, les usages et les caractéristiques des substances à l'état nanoparticulaire traitées. La surface spécifique est une des **informations à remplir lors de la déclaration en ligne** sur www.r-nano.fr.

Les produits cosmétiques, les additifs alimentaires, les produits biocides et les dispositifs médicaux doivent répondre à des règlements européens spécifiques.

La mention « nano » doit notamment être indiquée sur l'emballage des produits cosmétiques et biocides contenant des nanomatériaux.

Il est donc primordial de **caractériser son matériau pour déterminer s'il est « nano » ou non**.

La commission européenne a rédigé en 2011 une recommandation pour la **définition d'un nanomatériau**.

La version finale de la définition devrait paraître à partir de 2017.

Le projet européen NanoDefine^v travaille en parallèle sur l'implémentation pratique de cette définition et sur la normalisation des méthodes de caractérisation retenues.

La surface spécifique volumique (= surface spécifique BET x densité) est en passe de devenir une **méthode de screening référence** pour classer un matériau en « nano/non nano ».

Au-dessus d'une surface spécifique volumique de 60 m²/cm³, le matériau serait qualifié de nanomatériau.

Plusieurs seuils sont encore à l'étude pour développer la méthodologie et la coupler à la microscopie électronique pour confirmer le résultat.

3. Evaluer les risques liés aux nanomatériaux

Les nanomatériaux doivent être identifiés en tant que tels et caractérisés afin d'évaluer leur **toxicité** et de mettre en place des mesures adaptées pour la protection des salariés.

La norme **ISO/TR 13014** donne les lignes directrices pour la **caractérisation physico-chimique** des nano-objets.

Parmi les paramètres de caractérisation indispensables se trouvent : l'état d'agglomération/agrégation, la surface spécifique et la surface spécifique volumique.

Tous trois nécessitent une mesure par physisorption.

La caractérisation de surface à SDTech

Spécialiste de la **caractérisation des poudres** fines et ultrafines, SDTech dispose d'un laboratoire dédié et d'équipements d'analyse de haute précision qu'elle ne cesse d'enrichir.

A ce titre, l'entreprise a fait, en ce début d'année, l'acquisition d'un nouvel équipement de **physisorption** « 3 Flex de Micromeritics », un analyseur de **caractérisation de surface** à haut débit et haute résolution, polyvalent et innovant.

L'équipement, entièrement automatisé, dispose de 3 postes d'analyses capables de physisorption de haute performance adaptée aux **mésopores** (entre 2 et 50 nm de diamètre) et aux **micropores** (entre 0,3 et 2 nm de diamètre).

Le principe de l'analyse repose sur les phénomènes d'adsorption et de désorption d'un gaz inerte (l'azote, l'argon ou le krypton) sur des particules.

La courbe isotherme obtenue permet ainsi de calculer :

- **la surface spécifique** en m^2/g grâce à la méthode B.E.T.
- **le volume des pores** et la distribution de taille des pores grâce à la méthode B.J.H.

L'équipement est idéalement adapté à la caractérisation de cadres organiques de métaux (MOF), zéolithes, charbons actifs, adsorbants et d'une grande variété de matériaux poreux et non poreux.



Comme pour l'ensemble des analyses proposées, SDTech garantit à ses clients pour les analyses de surface une grande **réactivité** pour la définition des cahiers des charges et des délais très courts avec des **coûts optimaux**.

ⁱ Brunauer, Emmett et Teller

ⁱⁱ S. J. Gregg, K. S. W. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, 1967

ⁱⁱⁱ J.-F. Hocheplé, Précipitation d'hydroxydes et d'oxydes métalliques en solution aqueuse : vers le contrôle morphologique d'objets multi-échelles, HDR 2009

^{iv} Laboratoire National de métrologie et d'Essais, Comment caractériser et mesurer les nanoparticules dans les produits alimentaires, Février 2017

^v <http://www.nanodefine.eu/>