

Sur quelques aspects des nanomatériaux

Abel Rousset

Résumé

Naturels ou synthétiques, anciens ou récents, les nanomatériaux font l'objet depuis quelques années d'innombrables travaux qu'il est impossible de résumer de façon exhaustive. Dans cet article, nous présentons quelques aspects des nanomatériaux en vue de montrer, pour les non-spécialistes, leur diversité, leur intérêt académique mais aussi finalisé, les évolutions et les potentialités qu'ils font apparaître dans de nombreux domaines car ils sont et seront, la plupart du temps, au cœur des nanotechnologies. Des résultats relevant des matériaux naturels (biologiques, minéralogiques) et des matériaux synthétiques sont abordés en considérant successivement les nanoparticules, les nanocomposites, les matériaux nanostructurés et les matériaux nanoporeux. Un certain nombre d'exemples sont issus de travaux que nous avons menés en particulier au CIRIMAT. Pour ne pas surcharger cet article, les couches minces et les nanotubes de carbone qui font aussi partie de la famille des nanomatériaux seront présentés dans de prochains numéros.

Mots-clés

Nanomatériaux naturels et synthétiques, nanoparticules, nanocomposites, matériaux nanostructurés, matériaux nanoporeux.

Abstract

Some aspects of nanomaterials

Natural or synthetic, old or recent, nanomaterials have been the subject of so numerous studies since several years, that it is impossible to summarize in an exhaustive way. In this paper, we present some aspects of nanomaterials in order to show, for non specialists, the variety, the academic interest but also the possible applications, the evolution and the potentiality that they could exhibit in different domains, because nanomaterials are and they will be, in most cases, in the center of nanotechnologies. Results concerning natural materials (biological, minerals) and synthetic materials are discussed considering successively nanoparticles, nanocomposites, nanostructured materials, nanoporous materials. Some examples are given, coming mostly from the research performed at the CIRIMAT. Nanotubes and thin films which are nanomaterials too will be presented in next issues.

Keywords

Natural and synthetic nanomaterials, nanoparticles, nanocomposites, nanostructured materials, nanoporous materials.

Ce n'est que depuis une quinzaine d'années que les nanomatériaux font l'objet d'une recherche intensive, notamment de la part des physiciens et des chimistes de l'état solide. En effet, il a fallu attendre que les moyens de caractérisation et que les méthodes de synthèse permettent de maîtriser des quantités de matière extrêmement faibles, représentant des dimensions de l'ordre du nanomètre (10^{-9} m), pour que se développent des études systématiques sur ce type de solides.

Un nanomatériau sera défini comme un solide dont une des dimensions au moins est inférieure à 100 nm (nanoparticules, nanofils, nanotubes, films minces) ou comme un solide tridimensionnel constitué de particules inférieures à 100 nm, souvent appelé « matériau nanostructuré » ou « nanophasé ».

A l'état naturel, les nanomatériaux ont toujours existé, mais ce n'est essentiellement que vers le milieu du XX^e siècle qu'ils ont été formellement identifiés et qu'ils ont commencé à révéler des propriétés singulières. A titre d'exemple, nous rappellerons les propriétés de superparamagnétisme découvertes sur les roches constituées de titanomagnétites nanostructurées [1].

Les chimistes savent depuis plusieurs siècles synthétiser des nanoparticules en solution (Vauquelin, Faraday, Gra-

ham...), ce qui a permis l'essor de la chimie des colloïdes (peintures, encres, vernis...). Toutefois, sans l'apport de la microscopie électronique et d'autres techniques de caractérisation fines, il leur était difficile de comprendre le rôle de la taille des particules sur les propriétés physico-chimiques et également de contrôler cette taille à l'échelle du nanomètre ou de quelques nanomètres.

En fait, bien qu'ayant vécu au contact de nanomatériaux naturels ou synthétiques depuis très longtemps, les chercheurs n'ont pris conscience que très récemment des enjeux majeurs qu'ils représentaient, et l'étude des nanomatériaux constitue aujourd'hui l'un des domaines les plus actifs et les plus prometteurs de la physique et de la chimie des solides.

La somme des travaux consacrés aux « nanomatériaux » ces dernières années est considérable, aussi toute présentation générale comme celle proposée ici ne peut être que superficielle et incomplète. Malgré tout, elle permettra d'avoir essentiellement pour les non-spécialistes une vue assez large du domaine, de sa diversité, de son intérêt actuel et potentiel et pour certains aspects, elle s'appuiera sur les études de chercheurs du CIRIMAT-UMR CNRS 5085 qui s'intéressent depuis longtemps aux nanomatériaux [2-5].

Après avoir considéré dans une première partie quelques caractéristiques relatives aux nanomatériaux naturels, nous nous intéresserons par la suite à des matériaux synthétiques tels que des nanoparticules, des nanocomposites, des solides nanostructurés et des solides nanoporeux.

Pour ne pas surcharger cet article, nous n'avons pas pris en compte les nanotubes et les couches minces qui font aussi partie de la famille des nanomatériaux. Ils seront présentés ultérieurement.

Matériaux naturels

Nanomatériaux biologiques

Les systèmes biologiques renferment beaucoup de matériaux nanophasés. C'est le cas par exemple de certaines protéines appelées « ferritines » trouvées dans de nombreux organismes vivants, des bactéries jusqu'à l'Homme, et dont le rôle est de stocker, transférer et réguler la teneur en fer dans ces organismes. La molécule de ferritine est constituée d'une coque sphérique de 12 nm de diamètre extérieur pour 8 nm intérieur, dont l'assemblage permet l'apparition de canaux où les ions fer peuvent circuler. A l'intérieur de ces cavités sphériques, il existe des particules minuscules de ferrihydrites $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ dont la taille est de 6 nm. Par des traitements chimiques appropriés, ces cristaux peuvent être éliminés pour obtenir des cavités vides (apoferritines) ou remplacées par des nanoparticules de magnétite Fe_3O_4 (magnétoferritines) dont l'aimantation est beaucoup plus importante. Ainsi, ces « coques » de ferritines peuvent devenir de véritables « réacteurs » chimiques permettant la synthèse de nanomatériaux avec ou sans présence de fer. On conçoit l'intérêt de ces systèmes pour les études sur le métabolisme du fer dans l'organisme, mais aussi au plan des applications pour la mise au point de ferrofluides biocompatibles ou des études de biominéralisation [6].

Un autre exemple peut être trouvé dans les bactéries magnétotactiques qui utilisent le champ magnétique terrestre pour s'orienter et se déplacer. Ces bactéries produisent et renferment des particules de magnétite, Fe_3O_4 , de tailles comprises entre 40 et 100 nm arrangées sous forme de chaînes (figure 1). Ces particules sont des monodomains magnétiques, qui, ainsi alignées, constituent l'équivalent d'un aimant permanent avec un moment magnétique suffi-

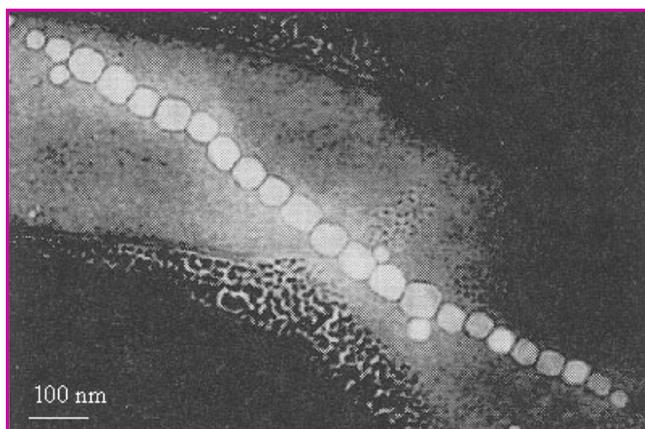


Figure 1 - Micrographie à transmission des nanoparticules de magnétite, Fe_3O_4 , dans une bactérie *Magneto spirillum* [7].

samment important à la température ambiante pour orienter la bactérie dans le champ géomagnétique lorsqu'elle se déplace dans l'eau à température ambiante [7].

Il est intéressant de remarquer que la taille des particules a particulièrement été bien adaptée à la fonction de « boussole biomagnétique », évitant le superparamagnétisme du côté des trop faibles tailles et l'état polydomaine pour les tailles plus élevées.

Outre ces exemples relativement simples de nanoparticules, il existe des systèmes biologiques beaucoup plus complexes comme les tissus durs (os, dents, coquillages...) qui peuvent être considérés pour certains comme des nanocomposites hybrides (organiques/inorganiques). Il s'agit de combinaisons fortement hiérarchisées à différentes échelles entre des constituants organiques (collagène...) et des nanoparticules minérales (hydroxyapatite $\text{Ca}_{8,3}(\text{PO}_4)_{4,3}(\text{CO}_3)_x(\text{HPO}_4)_y(\text{OH})_{0,3}$; $x + y = 1,7$) dont les propriétés multifonctionnelles (mécaniques, autocicatrisantes...) sont remarquables [7]. Ces matériaux résultent d'un processus de biominéralisation effectué à température ambiante, dans un milieu majoritairement aqueux et avec l'utilisation d'une matrice organique (« template ») capable d'orienter et de gouverner l'organisation des nanoparticules minérales tant au plan structural qu'au plan morphologique. Par exemple, dans l'émail dentaire, la forme colonnaire des nanoparticules d'hydroxyapatite (ϕ 20-30 nm pour un rapport aciculaire de 20) est très différente de celle de la dentine (plaquettes de 3 nm d'épaisseur et largeur de 30 à 50 nm), chacune de ces formes étant optimisée vis-à-vis de sa fonction. Bien d'autres exemples pourraient montrer l'intérêt et la richesse de la biominéralisation pour synthétiser des nanomatériaux hybrides particulièrement performants. Cette recherche sur les matériaux « bio-inspirés » devient aujourd'hui une thématique de la chimie du solide particulièrement intéressante et innovante.

Nanomatériaux géologiques

Les spinelles à base de magnétite Fe_3O_4 et de titanomagnétites $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ sont les minéraux magnétiques les plus répandus de l'écorce terrestre. Leur comportement magnétique singulier a été interprété par L. Neel [1] dans le cadre de sa théorie du superparamagnétisme (voir encadré 1) qui s'applique aux « grains fins » monodomains, c'est-à-dire en fait à des solides constitués de nanoparticules (de la dizaine à quelques dizaines de nanomètres).

Le refroidissement de ces nanoparticules depuis des températures élevées jusqu'à des températures inférieures à la température de blocage T_B , respectivement en l'absence de champ et en présence de champ appliqué, fait apparaître une différence d'aimantation appelée aimantation thermorémanente (ATR) (figure 2). Celle-ci est particulièrement stable dans le temps même après suppression du champ appliqué et ce comportement a pu être rapproché de celui de certaines roches telluriques, laves basaltiques ou terres cuites [10-11] qui se sont refroidies dans le champ magnétique terrestre qui existait à l'époque de ce refroidissement. L'analyse de cette ATR a permis à Neel et aux paléomagnéticiens de mettre en évidence les inversions du champ magnétique terrestre au cours du temps, de contribuer à valider la théorie de la tectonique des plaques ou de dater des terres cuites. L'exploitation de ces propriétés spécifiques aux nanoparticules magnétiques naturelles se poursuit à l'heure actuelle, par exemple dans le cadre de l'étude de la planète Mars où il apparaît que la croûte aimantée de façon stable est nettement plus épaisse que celle observée sur la Terre, impliquant

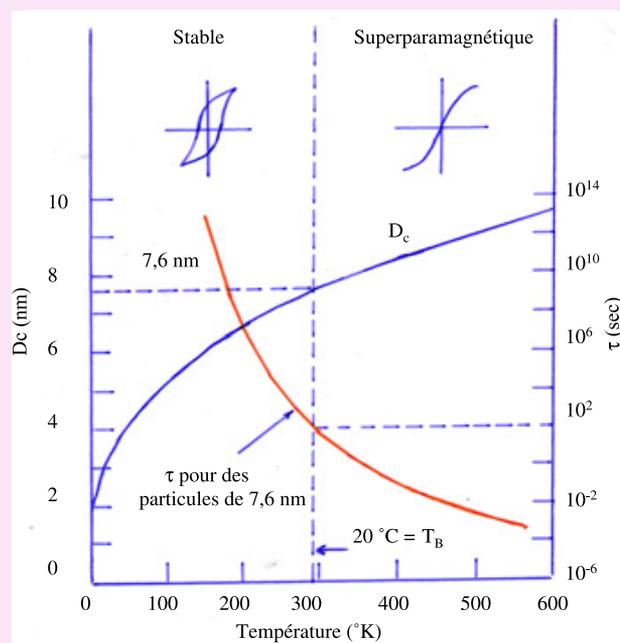
Encadré 1

Comportement superparamagnétique

Pour des particules ferro ou ferrimagnétiques* uniaxes, présentant des tailles de plus en plus petites, il apparaît lorsqu'on atteint l'échelle nanométrique, que l'énergie d'anisotropie magnétique d'une particule $E_a = KV$ (K : constante d'anisotropie ; V : volume de la particule) devient du même ordre de grandeur que l'énergie d'agitation thermique kT (analogie avec le mouvement brownien). En conséquence, le moment magnétique de la particule est susceptible de fluctuer spontanément sur l'axe de facile aimantation d'une orientation parallèle à l'orientation antiparallèle avec une durée moyenne de séjour suivant une orientation donnée, τ , (temps de relaxation) telle que $\tau = \frac{1}{\nu} \exp \frac{KV}{kT}$, où ν est une fréquence de l'ordre de $\frac{E_a}{h}$, soit 10^{11} s^{-1} . Comme le temps de relaxation diminue au fur et à mesure que la température s'élève et tend vers 0 à la température de Curie T_C (ordre magnétique), il existe donc une température T_B « température de blocage » nécessairement inférieure à T_C , à laquelle le temps de relaxation devient de l'ordre de grandeur de la durée d'une expérience de mesure magnétique. Au-dessous de T_B , l'aimantation est toujours bloquée sur l'une ou l'autre des orientations, comme pour le matériau massif (état ferro ou ferri) alors qu'au-dessus de T_B , en l'absence de champ magnétique, l'aimantation moyenne du grain dans le temps est nulle, ce qui conduit à un comportement de type paramagnétique appelé « superparamagnétisme ». Compte tenu des valeurs de $\nu \simeq 10^{11} \text{ s}^{-1}$ et de τ (de l'ordre de 100 secondes pour marquer la transition vers le comportement stable), il apparaît que $E_a = KV$ est de l'ordre de 20 à 30 fois kT_B .

Ainsi, le superparamagnétisme disparaît quand les particules d'une taille donnée sont refroidies au-dessous de la température de blocage T_B ou quand, pour une température donnée, la taille augmente au-delà d'une certaine taille critique D_c . C'est ce que montre la figure où l'on peut suivre l'évolution de la taille critique D_c et du temps de relaxation τ avec la température pour des nanoparticules de cobalt [8].

* Des phénomènes analogues existent avec les particules antiferromagnétiques qui présentent un comportement « superantiferromagnétique » pour des tailles nanométriques.



Dépendance en température du diamètre critique D_c de nanoparticules de cobalt et du temps de relaxation τ pour des particules de cobalt de 7,6 nm de diamètre [8].

un refroidissement de cette planète beaucoup plus rapide que celui observé sur la Terre !

Les connaissances développées à propos du superparamagnétisme par Neel et ses collaborateurs entre 1949 et 1962 ont été largement exploitées depuis cette époque dans des domaines comme l'enregistrement magnétique, les aimants frittés... et sont en outre aujourd'hui à la base du « nanomagnétisme et de l'électronique de spin » [12].

Matériaux synthétiques

Comme nous venons de le voir à propos du superparamagnétisme, ce sont essentiellement les matériaux nanométriques naturels qui, initialement, ont révélé des propriétés originales car chimistes et physiciens de l'état solide se sont surtout intéressés en premier lieu aux matériaux massifs plus faciles à élaborer, à manipuler et à caractériser. Dans ce contexte, le développement des méthodes dites de « chimie douce » [17] a joué un rôle important pour élaborer des matériaux nanométriques et pour faire prendre conscience de leur intérêt. Nous aborderons successivement les différents types de nanomatériaux suivants : nanoparticules, nanocomposites, matériaux nanostructurés et matériaux nanoporeux.

Nanoparticules

Dans cet article, nous nous intéressons aux particules dont le diamètre moyen est égal ou supérieur à 1 nm, c'est-

à-dire à des particules renfermant au moins quelques centaines d'atomes, en laissant de côté les « agrégats » qui, avec moins de cent atomes, sont des « objets » ayant d'autres spécificités [13].

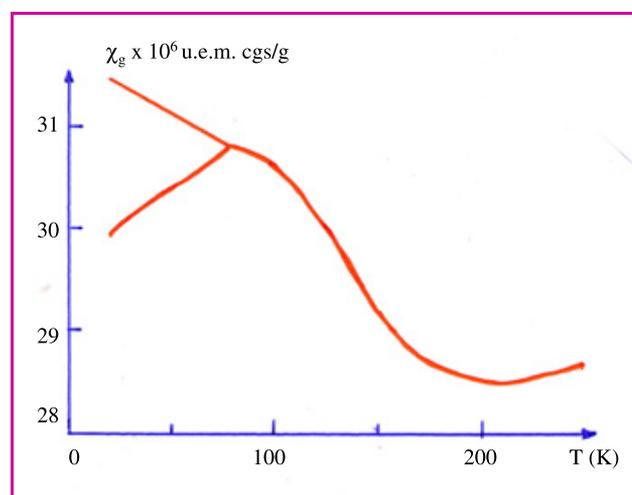


Figure 2 - Exemple d'aimantation thermorémanente (ATR) sur des nanoparticules de $\alpha(\text{Cr}_{0,75}\text{Fe}_{0,25})_2\text{O}_3$.

La courbe supérieure donne la variation thermique de la susceptibilité magnétique après refroidissement sous champ magnétique alors que la courbe inférieure donne cette variation après refroidissement en champ nul. L'ATR correspond à la différence des deux courbes [9].

La plupart des matériaux métalliques, céramiques, polymères, composites, peuvent être synthétisés et étudiés sous forme de nanoparticules. Lorsque de telles particules sont bien individualisées et séparées les unes des autres, il s'agit d'une forme de matière extrêmement intéressante permettant une étude intrinsèque des propriétés, celles-ci n'étant alors pas perturbées ou contrôlées par des interactions avec l'environnement ou des particules voisines. Pour certains solides comme les métaux et alliages généralement très réactifs, l'état nanométrique est souvent un état idéal vers lequel on tend à l'aide de certaines méthodes de préparation ou en faisant en sorte de minimiser les interactions entre particules et/ou avec le milieu. Dans ce contexte, l'élaboration en phase gazeuse par évaporation-condensation d'un solide effectuée sous ultravide ou en atmosphère inerte permet de préparer des nanoparticules métalliques mais aussi d'oxydes, de nitrures, de carbures... généralement sphériques, bien dispersées et à état de surface contrôlé. Leur récupération *in situ* conduit à des nanoparticules susceptibles d'être étudiées pour déterminer les propriétés physico-chimiques véritablement dues à la réduction de taille. Dans le cas d'une élaboration par voie liquide (co-précipitation, sol-gel, hydrolyse, réduction, synthèse hydrothermale...) ou par voie solide (mécano-synthèse...), les problèmes de pureté, d'agglomération et d'état de surface sont plus importants et plus gênants et ils devront être pris en compte (surfactants, dispersants...) pour réduire les interactions susceptibles de modifier les propriétés dues à la taille nanométrique. Une solution intéressante permettant d'isoler les particules consiste à les synthétiser sur un substrat, comme par exemple une membrane organique ou dans un « nanoréacteur » (micelles inverses, pores, zéolites...), avec toutefois le risque de créer des interactions fortes entre la particule et le substrat. Une telle approche présente un intérêt pour la manipulation des nanoparticules et permet également la mise en évidence du phénomène d'auto-assemblage ainsi que la réalisation de réseaux ordonnés de nanoparticules. Nous serons amenés à discuter de ces problèmes ultérieurement en présentant les matériaux nanoporeux.

Deux effets importants vont intervenir sur les propriétés d'un solide sous forme de particules nanométriques de composition donnée.

- Le premier est lié au petit volume de matière considéré, c'est-à-dire à la taille finie de l'objet. Le confinement des électrons dans des géométries de faibles dimensions (particules dans une boîte quantique) fait disparaître la structure électronique en bandes d'énergie des solides massifs au profit de niveaux électroniques discrets et conduit ainsi à des propriétés électroniques, magnétiques, optiques... différentes de celles connues sur les matériaux massifs de même composition. Ainsi, pour le semi-conducteur CdS, il apparaît une bande d'absorption étroite vers 360 nm pour des particules de 1 nm de diamètre, alors que cette bande est plus large et déplacée vers le rouge pour des tailles supérieures [14]. De même, en deçà d'une certaine taille, métaux et alliages perdent leur comportement métallique et donc leur conductivité électrique (« SIMIT effect », size induced metal-insulator transition). Enfin, comme nous l'avons vu plus haut, les matériaux ferro- ou ferrimagnétiques deviennent superparamagnétiques au-dessus d'une certaine température, dite température de blocage, qui est étroitement liée à la taille des particules.
- Le deuxième effet est lié à la forte proportion des atomes de surface. Alors que dans un matériau massif (100 nm et

plus) cette proportion est négligeable, elle peut atteindre 50 % par exemple pour des particules de 3 nm de diamètre. Il en résulte une réactivité extrêmement élevée ainsi qu'une énergie de surface considérable, capable de stabiliser des phases métastables originales ou des structures cristallines inhabituelles aux conditions normales de température et de pression. C'est le cas par exemple de ZrO_2 quadratique, de Y_2O_3 monoclinique, de TiO_2 anatase ou de certains métaux comme le cobalt ϵ (cubique), le chrome (A15 ou Cr_3Si) lorsqu'ils sont sous forme de particules inférieures à une dizaine de nanomètres. La réactivité exceptionnelle des nanoparticules permet également d'obtenir des gains sur la température de frittage de l'ordre de plusieurs centaines de degrés (TiO_2 , ZrO_2 ...) [6], d'augmenter la cinétique des réactions catalytiques et de réaliser des matériaux hybrides organique/inorganique par des réactions de greffage de composés organiques par exemple. Ainsi, la fonctionnalisation de ces particules facilite leur manipulation et permet de maîtriser les interactions électrostatiques et lyophiles/hydrophiles. Il apparaît également que les températures de fusion des nanoparticules sont nettement abaissées par rapport à celles des matériaux massifs, par exemple de plusieurs centaines de degrés pour l'or lorsque la taille des particules devient inférieure à 10 nm. En outre, les limites de solubilité sont fortement augmentées (10 à 100 fois) comme pour l'hydrogène dans le palladium ou le bismuth dans le cuivre ; de même, les paramètres cristallins peuvent subir une contraction conformément à la loi de Laplace du fait de la forte tension superficielle et du très faible diamètre. C'est par exemple le cas de l'or et de l'argent qui sous forme de particules de 5 nm présentent des paramètres cristallins diminués respectivement de 2 et 4 % [15].

De nombreuses applications résultent de l'utilisation des nanoparticules : par exemple dans le domaine de la chimie des colloïdes où les particules se trouvent en suspension dans un liquide (peintures, encres, ferrofluides...), dans le domaine de la catalyse hétérogène où elles seront la plupart du temps supportées, en optoélectronique (écrans plats, plots quantiques...), pour le stockage de l'information, les aimants permanents, la vectorisation de médicaments, en métallurgie des poudres, dans la fabrication des « nanocéramiques »... Des oxydes comme SiO_2 , TiO_2 et CeO_2 à l'état nanométrique sont actuellement commercialisés à grande échelle et trouvent des débouchés dans les charges des élastomères, les cosmétiques (anti-UV) et la combustion automobile (additifs pour moteurs diesels) [16].

Depuis de nombreuses années, nous avons élaboré par chimie douce des nanoparticules d'oxydes simples et mixtes (ferrites, manganites, chromites...) grâce à la décomposition thermique de sels organiques de métaux de transition (formiates, citrates, oxalates...) préparés par voie liquide (aqueuse, alcoolique, hydro-alcoolique...). La maîtrise des paramètres de synthèse (nature du solvant, concentration, pH, vitesse d'addition des réactifs...) permet d'obtenir ces précurseurs sous forme de grains élémentaires, généralement de taille micronique (0,5-10 μm) et de forme contrôlée (sphères, aiguilles, octaèdres...) [17]. La thermolyse à l'air, à basse température (200-300 °C), de ces précurseurs présente l'avantage d'une part de conserver la forme des grains (réaction pseudomorphe) et d'autre part d'assurer la germination *in situ* de cristallites d'oxyde dont la taille nanométrique peut être réglée en jouant essentiellement sur la vitesse de montée en température, sur le temps et la température de

palier. A l'issue de la décomposition de la partie organique du précurseur, éliminée sous forme gazeuse (CO , CO_2 ...), nous disposons donc d'assemblages géométriquement définis de nanoparticules d'oxydes faciles à manipuler et sans interactions fortes (texture poreuse), tout au moins pour les tailles les plus faibles, inférieures à 10 nm. En effet, par différents traitements chimiques et/ou sonochimiques..., ces assemblages peuvent être brisés pour aboutir à des nanoparticules sphériques très petites, entre 1 et 10 nm, assez bien isolées les unes des autres (figure 3).

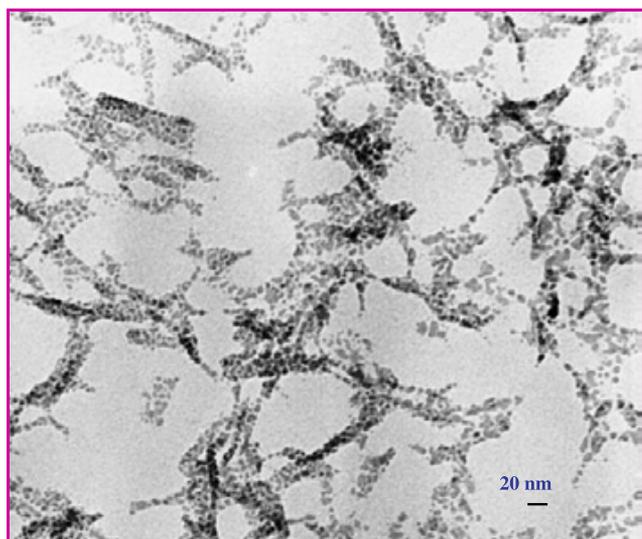


Figure 3 - Nanoparticules d'oxyde de nickel issues de la décomposition d'un précurseur oxalique $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

La réactivité exceptionnelle de ces nanoparticules peut être mise à profit pour réaliser, toujours à basse température, des réactions gaz-solide d'oxydoréduction, de réduction, de carburation, nitruration... pour aboutir respectivement à des nanoparticules d'oxydes à valence mixte, de métaux et d'alliages, de carbures, nitrures... Il s'agit là d'une méthode très générale et relativement simple en prenant, bien entendu, comme pour d'autres procédés, les dispositions qui s'imposent pour éviter selon le cas l'oxydation, l'hydratation, la carbonatation... l'agglomération de ces solides nanométriques.

Nous présentons des exemples relatifs aux ferrites lacunaires métastables dérivant de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dopé au bore et substitué ou non par Co et Zn issus de la décomposition à 250 °C d'oxalates mixtes à valence mixte de formule générale $\text{Fe}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ à grains élémentaires aciculaires ($L = 0,35 \mu\text{m}$; $\phi \sim 0,08 \mu\text{m}$). L'analyse du comportement magnétique de ces solides met en évidence des propriétés superparamagnétiques caractéristiques des nanoparticules, sans forte interaction entre elles, avec par exemple pour $x = 0$ et $y = 0$ des températures de blocage de 85 K et 210 K pour des tailles moyennes de cristallites respectivement de 6 et 10 nm [18]. Par des recuits à l'air entre 300 et 400 °C, il est possible de procéder à la croissance et à un frittage intragranulaire des nanoparticules, dont le nombre diminue au fur et à mesure que leur taille augmente pour aboutir à une texture non poreuse constituée d'une ou deux particules remplissant l'enveloppe aciculaire initiale. Au cours de cette évolution texturale, le comportement magnétique va changer progressivement de l'état superparamagnétique à l'état fer-

rimagnétique, caractérisé notamment par l'apparition à l'ambiante d'un cycle d'hystérésis. Ainsi, les propriétés magnétiques cessent d'être gouvernées par les nanoparticules individuelles pour devenir dépendantes de l'ensemble du grain micronique aciculaire. L'augmentation continue des aimantations rémanentes et à saturation, comme celle du champ coercitif, traduisent bien l'apparition et l'accroissement des interactions magnétiques entre nanocristallites, l'obtention de grains monodomaines à anisotropie uniaxiale pour une taille moyenne de 50 nm et le basculement vers l'état polydomaine (figure 4). Ces oxydes ont été développés en vue d'améliorer les performances des matériaux destinés à l'enregistrement magnétique [19].

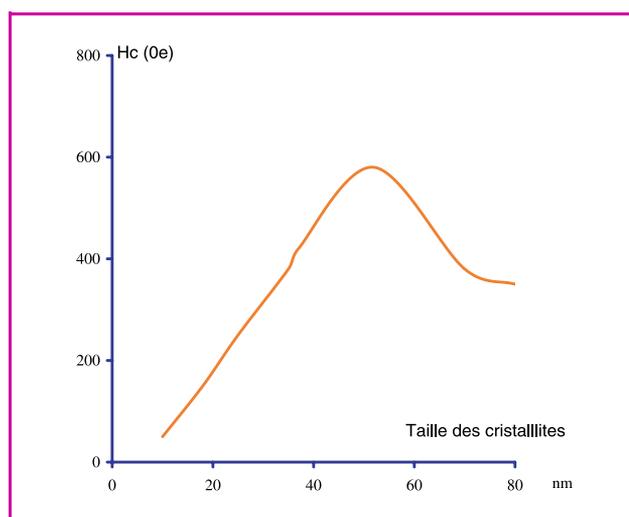


Figure 4 - Évolution du champ coercitif en fonction de la taille des cristallites pour des phases $(\text{Fe}_{1-x-y}\text{Zn}_y\text{Co}_x)_2\text{O}_3$; $x = 0,10$, $y = 0,10$ [18].

Nanocomposites

Comme nous l'avons déjà indiqué, en particulier pour les métaux, la manipulation des nanoparticules est dans certains cas très difficile. Il est alors possible de les inclure dans des matrices stables vis-à-vis de l'oxydation, par exemple dans des céramiques, des polymères ou des verres. Les matériaux obtenus sont alors appelés des « nanocomposites ». Ainsi, dans le cadre de nos travaux [20-21], des particules de Fe, Co, Ni, Cr ou de leurs alliages ont pu être dispersées dans des oxydes comme MgO , Al_2O_3 , MgAl_2O_4 ... (figure 5). Pour obtenir une très bonne dispersion des nanoparticules dans la matrice, celles-ci peuvent être préparées *in situ* à partir de la réduction de solutions solides d'oxydes où les ions métalliques réductibles (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} ...) et non réductibles (Al^{3+} , Mg^{2+} ...) sont combinés à l'échelle atomique. Suivant la nature de la matrice, celle des nanoparticules, leur proportion, leur taille et leur état de dispersion, il sera possible de faire varier très largement les interactions particules-matrice, particules-particules et ainsi de contrôler les propriétés optiques, magnétiques, électroniques de ces matériaux originaux. A titre d'exemple, dans le cas du système $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}$, nous avons pu mettre en évidence un phénomène d'épitaxie $(111)_{[\text{Fe}]} // (0001)_{[\text{Al}_2\text{O}_3]}$ entre le réseau du fer et de l'alumine pour des particules de fer d'environ 10 nm de diamètre, ainsi que dans certaines conditions d'élaboration, l'existence d'un couplage d'échange

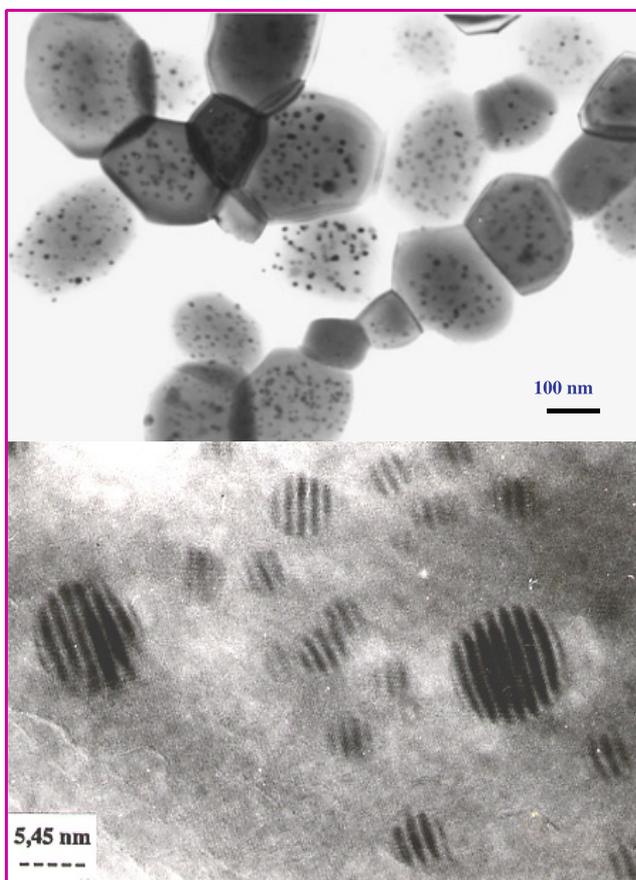


Figure 5 - Nanoparticules de chrome dans une matrice d'alumine α sous forme de poudre.

ferro/antiferromagnétique, la phase antiferromagnétique à l'interface étant du type aluminat de fer $\text{Fe}_{1+x}\text{Al}_{2-x}\text{O}_4$ ($x < 0,2$) de structure spinelle. L'épaisseur de la couche antiferro entourant les nanoparticules métalliques est inférieure à 5 nm et son comportement au-dessus de la température de blocage (50 K) est celui d'un superantiferromagnétique [22].

Les nanocomposites peuvent exister à l'état de poudre comme on vient de le voir, mais aussi sous forme de couches minces ou de céramiques massives. Pour reprendre l'exemple du système $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}$, les poudres correspondantes peuvent être frittées sous charge et sous vide vers 1 450 °C pour conduire à des nanocomposites massifs dont la densification est supérieure à 97 %. Au cours du frittage, les particules métalliques essentiellement intragranulaires ne subissent qu'un faible phénomène de coalescence faisant passer leur taille de 5-10 à 20-30 nm alors que les grains d'alumine constituant la matrice conservent leur taille initiale voisine de 2 μm . Les particules métalliques vont jouer un rôle plus ou moins important selon leur teneur sur les propriétés électriques (isolant \rightarrow conducteur), magnétiques (dia \rightarrow ferro), thermiques, mécaniques du matériau massif. Ainsi, la charge à la rupture σ_f , de même que la ténacité K_{IC} , sont doublées par rapport à celles de l'alumine, mettant en évidence un effet de renforcement notable dû aux nanoparticules de métal (figure 6). Par ailleurs, de tels nanocomposites présentent de très bonnes tenues aux chocs thermiques du fait de la conductivité amenée par les particules métalliques, ainsi que des propriétés réfractaires intéressantes puisque l'oxydation des nanoparticules métalliques est pratiquement inexistante jusqu'à 1 000-1 200 °C à l'air.

Selon la classification de Niihara [23], outre les nanocomposites intragranulaires dont nous venons de présenter un exemple, il existe trois autres classes qui sont rassemblées dans la figure 7 : les nanocomposites intergranulaires, inter/intragranulaires et nano/nano. Une telle diversité permet d'envisager des combinaisons pratiquement illimitées entre métaux, céramiques et polymères ; la difficulté étant bien entendu de contrôler la taille, la dispersion et la localisation des particules nanométriques. Un travail fondamental consiste donc à sélectionner parmi de nombreuses méthodes d'élaboration possibles (réactions solide-solide, mécanosynthèse, sol-gel, pulvérisation cathodique, combustion, pyrolyse laser...), celle qui permettra d'obtenir le type de nanocomposite recherché. De tels matériaux peuvent permettre de moduler des propriétés physiques et chimiques, mais aussi de combiner au sein d'un même solide des propriétés complémentaires, mécaniques et thermiques, mécaniques et magnétiques... Beaucoup de travaux ont été effectués sur les nanocomposites à matrice céramique. En effet, la recherche du renforcement mécanique des céramiques ou de l'augmentation de leur ductilité demeure un problème crucial dont la résolution débouche sur des applications nombreuses et importantes (moteurs thermiques par exemple). Dans ce domaine, l'un des résultats les plus spectaculaires a été la mise en évidence du phénomène de superplasticité à chaud obtenu en 1990 par Wakai sur des composites nano/nano du système $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ [24]. A partir de nanopoudres frittées par pressage à chaud à 1 650 °C, le composite nano/nano préparé (40-50 nm) présente une déformation de 150 % à 1 600 °C. D'une façon générale, l'amélioration des propriétés mécaniques observées repose sur la présence des nanoparticules SiC qui retardent ou empêchent la croissance des grains de la matrice, bloquent la propagation des microfissures et changent le mode de rupture d'intergranulaire en transgranulaire.

Dans le domaine des nanocomposites à matrices polymères, des travaux très importants, initiés par Toyota, ont été menés sur les composites lamellaires du type « argiles-polymères » [25]. Certaines argiles de la famille des smectites par exemple (montmorillonite ou bentonite), rendues organophiles, peuvent être dispersées dans des polymères (polystyrène, polypropylène, PMMA, résines époxyde...) à l'état de plaquettes déformables, de quelques nanomètres d'épaisseur, ce qui conduit à une aire interfaciale considérable pour des teneurs très faibles en argile (2 % en volume). Il en résulte un gain de poids conséquent par rapport aux composites traditionnels, une amélioration importante du module d'Young, de la résistance en traction, de la tenue en température, et même la possibilité d'obtenir des matériaux transparents. Des applications dans le domaine de l'automobile, du conditionnement alimentaire... sont envisagées à court terme pour ce type de matériaux qui suscite un grand effort de recherche et développement.

Matériaux nanocristallins (ou nanostructurés)

Il s'agit de matériaux massifs (métaux et alliages, céramiques, polymères) dont la microstructure est constituée de grains de l'ordre de quelques nanomètres ou dizaines de nanomètres. Ils peuvent être considérés comme dérivant des composites nano/nano avec dans ce cas des grains de même nature et de même composition théorique. Dans cet état polycristallin, les nanograins ne sont plus indépendants les uns des autres, mais sont en forte interaction par l'intermédiaire

de joints de grains. De nombreuses caractéristiques déjà décrites précédemment vont donc se retrouver dans ce type de matériaux. Il s'agit avant tout de l'importance des joints de grains et interfaces par rapport aux grains. Par exemple, dans un métal nanocristallin, le nombre d'interfaces est de l'ordre de $6 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$ pour des grains de 10 nm. Plus généralement, la fraction C_f des atomes associés aux joints de grains ou aux joints triples pour des grains cubiques ou sphériques est donnée par la formule $C_f = \frac{3\Delta}{d}$, où Δ est l'épaisseur moyenne des joints de grains et d la taille moyenne des grains. Cette fraction volumique d'interfaces passe ainsi pour des joints d'environ 1 nm d'épaisseur de 3 à 60 % lorsque la taille des grains diminue de 100 à 5 nm, ce qui est considérable et va modifier fortement la plupart des propriétés de ces matériaux si on les compare aux mêmes matériaux avec des microstructures microniques. Dans ces joints, l'ordre et la densité atomiques sont plus faibles que dans les grains, ce qui va donner lieu à une forte augmentation de la diffusion. Ainsi, le coefficient de diffusion du cuivre subit un accroissement de vingt ordres de grandeur en passant du cuivre massif au cuivre nanocristallin. En outre, l'augmentation de la diffusion a pour effet d'accroître les limites de solubilité dans le cas des alliages ou des phases intermétalliques, de faire apparaître des phases métastables, de modifier les propriétés mécaniques telles que le fluage ou la superplasticité [26]. En effet, la diffusion et le glissement intergranulaires jouent un rôle important sur les mécanismes de déformation des matériaux nanocristallins. D'une façon générale, les métaux nanocristallins et les nanocéramiques présentent une dureté et une ductilité d'autant plus grandes que les grains sont plus petits et, dans certains cas, il a été possible de faire apparaître sur des céramiques le phénomène de superplasticité à chaud, par exemple pour ZrO_2 ou Si_3N_4 nanostructurés [27].

Les propriétés mécaniques ne sont pas, bien entendu, les seules à être modifiées ; c'est aussi le cas des propriétés optiques – certaines céramiques devenant transparentes à l'état nanostructuré –, des propriétés électriques et diélectriques avec l'augmentation de la résistivité et l'évolution de la permittivité avec la taille des grains. Les propriétés magnétiques, la coercivité par exemple, seront elles aussi très sensibles à la taille des grains comme nous l'avons vu précédemment.

L'obtention de ces microstructures à grains nanométriques pose des problèmes souvent difficiles à résoudre, notamment dans le cas des céramiques. Le frittage classique ne peut être mis en œuvre, car il conduit à un grossissement exagéré des grains. Il faut donc faire appel à des techniques comme le pressage isostatique à chaud ou la compaction par électrodécharge sous hautes pressions (SPS : « spark plasma sintering ») de poudres nanométriques dont la réactivité exceptionnelle permet de favoriser la densification. Beaucoup de progrès restent à faire pour mettre en place des

méthodes innovantes de consolidation des poudres nanométriques et pour mieux maîtriser couramment l'élaboration de céramiques nanostructurées. C'est là un enjeu important des prochaines années.

Les applications de ces matériaux massifs nanostructurés sont encore limitées et souvent à l'état de pré-développement... Elles concernent surtout les domaines de l'outillage (outils de coupe plus durs, plus résistants à l'abrasion), des composants aéronautiques et automobiles à plus longue durée de vie, des aimants permanents à base de terres rares, des batteries Ni-MH (nickel-hydrure métallique, Ni nanocristallin), des biomatériaux (zircone nanocristallisée pour applications orthopédiques, valves cardiaques à base de SiC...).

Les matériaux nanoporeux

Bien que souvent moins mis en évidence que d'autres types de matériaux, les matériaux poreux jouent cependant un rôle fondamental dans beaucoup de processus physiques, chimiques, biologiques... et dans de nombreuses applications. Il suffit de considérer des matériaux poreux naturels comme l'os, les diatomées, le bois, le liège, les zéolites... ou synthétiques comme les mousses polymères, métalliques, céramiques... utilisées en isolation, absorption d'énergie, catalyse, filtres, membranes... pour comprendre toute l'importance de ces solides. Parmi ces matériaux,

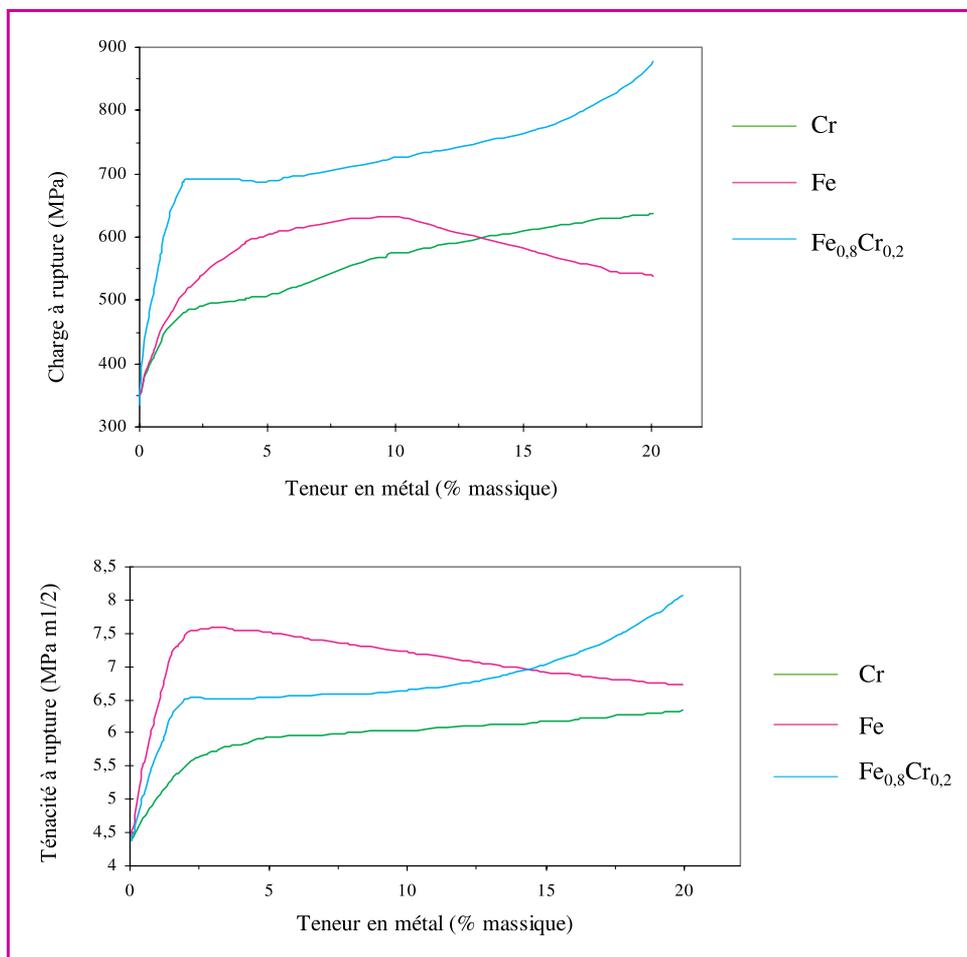


Figure 6 - Charge et ténacité à rupture en fonction de la teneur en métal pour des nanocomposites $M/\text{Al}_2\text{O}_3$ (M : Fe, Cr, $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x$).

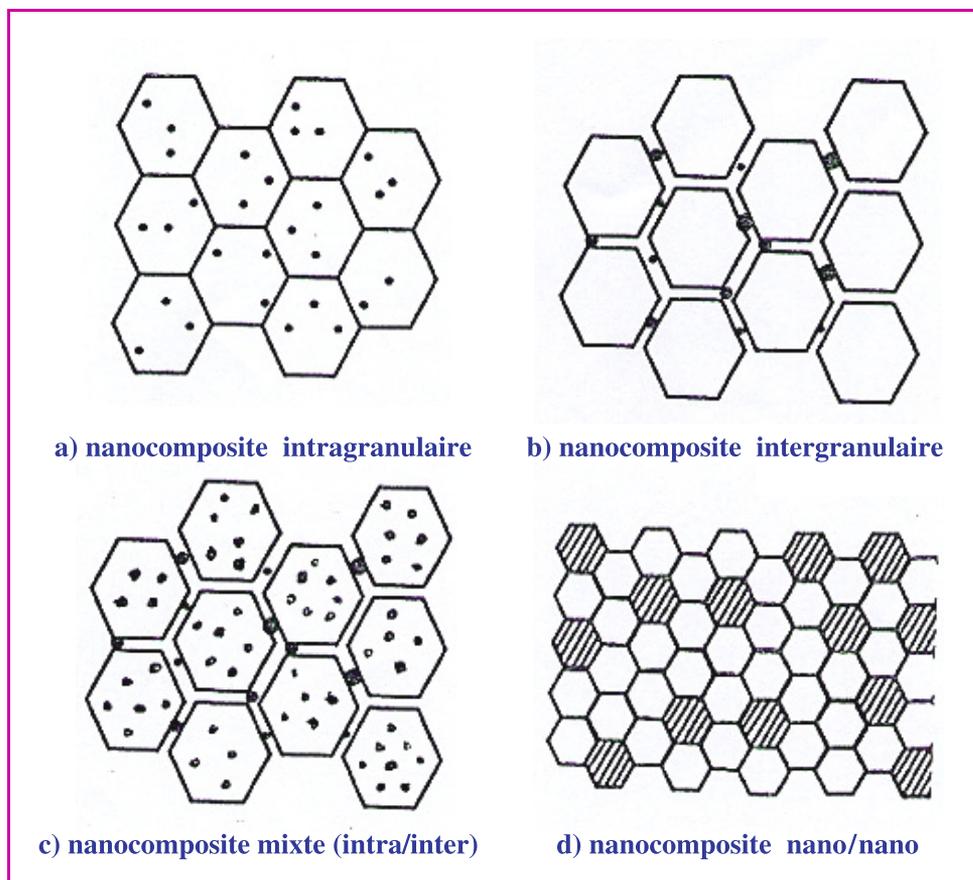


Figure 7 - Les différents types de nanocomposites, d'après Niihara [23].

certaines ont des tailles de pores inférieures à 50 nm et ils doivent être considérés comme des « nanoporeux », bien que souvent désignés comme « microporeux » si leur diamètre de pores est inférieur à 2 nm ou comme « mésoporeux » pour des diamètres de pores compris entre 2 et 50 nm.

Parmi de nombreux exemples possibles, nous retiendrons uniquement trois familles : d'abord celle des aérogels, ensuite celle des zéolites et enfin celle des silices microporeuses type MCM (« mobil composite of matter »).

Les aérogels

Ils sont obtenus par séchage en conditions supercritiques de gels préparés par la voie sol-gel. Ces conditions permettent d'éliminer le solvant des gels sans altérer leur texture et sans phénomène de retrait et de fissuration comme c'est le cas à l'aide d'un séchage thermique classique. Dans les pores du gel, le solvant est remplacé par de l'air. Il en résulte des matériaux « hyperporeux » avec une porosité pouvant dépasser 90 %, une surface spécifique supérieure à 500 m²/g, une très grande légèreté (3 kg/m³) et une distribution importante des diamètres de pores entre 2 et 50 nm. Ces aérogels peuvent se présenter à l'état de poudres, de films minces ou de monolithes. De nombreux oxydes tels SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂... ont été obtenus à l'état d'aérogels avec des applications extrêmement nombreuses et diverses, allant de la catalyse hétérogène à l'isolation thermique et phonique, en passant par la purification de l'eau (aérogels de carbone) ou la capture de poussières cosmiques... [7]. L'inconvénient majeur de ces matériaux, outre leur large distribution de tailles

des pores, réside dans leur faible résistance mécanique liée évidemment à leur énorme porosité.

Les zéolites

A l'origine, ce sont des composés naturels, essentiellement à base d'aluminosilicates cristallisés, comme par exemple la faujasite Na₂Ca(Al₂Si₅O₁₄)₂·20 H₂O qui présentent une porosité nanométrique avec des tailles de pores extrêmement faibles, comprises généralement entre 0,3 et 1 nm (microporeux selon le classement donné précédemment). En outre, ces pores sont ordonnés et leur distribution de tailles est très étroite car ils font partie intégrante de la structure cristalline des zéolites contrairement au cas précédent des aérogels (encadré 2).

Les microporeux « MCM »

Synthétisés pour la première fois en 1992 par les chercheurs de la société Mobil en vue d'obtenir des matériaux à porosité ordonnée mais ayant des tailles de pores supérieures à ceux des zéolites, les MCM ont des propriétés et des applications voisines et complémentaires de celles des zéolites. Leur procédé de préparation, appliqué initialement à la silice, mais étendu depuis à beaucoup d'autres oxydes (TiO₂, V₂O₅, Al₂O₃), à des carbures... est particulièrement original. Il fait appel aux

matériaux hybrides organiques/inorganiques obtenus en système moléculaire organisé (SMO). Dans ce cas, un agent structurant organique constitué de molécules amphiphiles (surfactants) va permettre de contrôler la taille et l'organisation des pores en jouant le rôle d'un gabarit. Par le choix judicieux des molécules « template », le diamètre des pores peut être ajusté sur un domaine allant de 2 à 10 nm. Par exemple, le choix de cations hexadecyltriméthylammonium réagissant dans l'eau avec le tétraéthoxysilane permet d'obtenir, après élimination du « template », des silices nanoporeuses à distribution étroite de pores dont le diamètre est centré sur 3 nm. Suivant les conditions de synthèse, l'arrangement des pores sera hexagonal (MCM 41), cubique (MCM 48) ou lamellaire (MCM 50) (figure 8) [7]. Contrairement au cas des zéolites, les parois des pores sont amorphes, et les surfaces spécifiques peuvent atteindre des valeurs nettement supérieures à 1 000 m²/g. Ils ont de ce fait des volumes poreux et des capacités d'adsorption très importants et peuvent servir comme les zéolites de matériaux « hôtes » et de réacteurs à l'échelle moléculaire. Leurs propriétés d'adsorption, de stockage ou de dissipation d'énergie par mouillage forcé, de catalyseurs sélectifs s'apparentent et complètent celles des zéolites. Ils sont également des agents de « nanostructuration » extrêmement intéressants, soit directement par la formation de réseaux ordonnés de nanoparticules synthétisés dans les pores par exemple, soit indirectement par duplication à partir d'empreintes du réseau initial de pores. Des potentialités extrêmement importantes sont encore à explorer avec ce type de matériaux.

Encadré 2

Les zéolites

La structure cristalline des zéolites peut être décrite comme un arrangement tridimensionnel résultant de l'enchaînement de tétraèdres TO_4 ($T = Si$ et Al , mais aussi par extension B , Ga , Ge , Zn , $P...$) où chaque oxygène est commun à deux tétraèdres (figure A). Cette charpente de tétraèdres reliés entre eux par leurs sommets fait apparaître des canaux et des cavités dont les dimensions, généralement inférieures au nanomètre, sont propres à chaque type d'arrangement. La substitution de Si (IV) par Al (III) dans les silicoaluminates par exemple induit des charges négatives qui sont neutralisées par des cations échangeables. Ces derniers se placent dans les canaux ou les cavités qui peuvent aussi accueillir des molécules d'eau, des molécules organiques, des sels... La formule générale des zéolites peut se mettre sous la forme $M_{x/n} [(AlO_2)_x(SiO_2)_y]zH_2O$, où la charpente est représentée entre crochets, M étant un cation de compensation de charge n et $y \geq 1$. L'élaboration par voie chimique, basée essentiellement sur la synthèse hydrothermale de gels formés par copolymérisation des ions silicates et aluminates, a permis non seulement de reproduire la quarantaine de formes naturelles connues, mais également d'obtenir environ 150 autres espèces présentant un éventail très large de tailles de canaux et de cavités intéressantes pour les applications. Des diamètres de canaux et de cavités allant jusqu'à 0,8 et 1,18 nm respectivement ont pu être obtenus dans des phases synthétiques à cages sodalites constituées d'un assemblage de 24 tétraèdres TO_4 formant un cuboctaèdre (figures B et C). En fait, les zéolites les plus intéressantes pour les applications sont constituées d'empilements de ces cuboctaèdres (figure D) conduisant aux zéolites type A et X ou Y. Toutefois, l'accès à ces « porosités » est limité par des ouvertures (fenêtres) de diamètres inférieurs et qui jouent un véritable rôle de « tamis moléculaire ». Des ouvertures comportant 4, 6, 8, 10, 12 tétraèdres fournissent des diamètres d'ouverture de pores calibrés allant de 0,26 à 0,74 nm. La forme et la dimension de ces ouvertures associées à la grandeur des surfaces spécifiques (plusieurs centaines de m^2/g) ainsi qu'à leur stabilité chimique et thermique confèrent à ces matériaux des propriétés largement exploitées, ce qui explique leur production industrielle par centaines de milliers de tonnes/an. Parmi les applications les plus importantes, il faut citer celles basées sur l'échange des cations M avec par exemple le remplacement de Na^+ par Ca^{2+} , Mg^{2+} ... qui permet d'adoucir l'eau et d'utiliser les zéolites dans la formulation des poudres à laver en remplacement des polyphosphates néfastes pour l'environnement. De même, elles sont utilisées comme « agent de déshydratation » lorsqu'elles ont été préalablement déshydratées. Ce sont également des absorbants sélectifs employés pour la séparation et la purification de gaz (chromatographie), les zéolites assurant la rétention de molécules comme celles du méthanol, l'acide formique, SO_2 , CH_4 ... ou de liquides (eaux, effluents radioactifs...). Une application très importante concerne la catalyse hétérogène (catalyseur ou support) mise en œuvre par exemple dans le craquage catalytique du pétrole brut, la conversion du méthanol en essence, l'isomérisation des n-alcanes lorsque des particules de Pt ou de Pd de l'ordre du nanomètre sont situées dans les canaux.

Une autre application très intéressante relative aux nanomatériaux concerne l'élaboration de « nanoparticules », en utilisant les cavités des zéolites comme réacteurs moléculaires de synthèse pour réaliser des réactions d'intercalation, de décomposition, réduction, sulfuration... La forme cylindrique de certains pores permet aussi de générer des nanocylindres de différents matériaux, semi-conducteurs, métalliques, carbonés... Compte tenu de la régularité et de la périodicité de la porosité, il est également possible d'organiser des réseaux de nanoparticules monodispersées et d'obtenir ainsi des assemblages de plots quantiques intéressants pour des applications électroniques et optiques. Lorsque le remplis-

sage des pores devient important grâce à l'interconnexion des canaux et des cavités, des interactions plus ou moins fortes entre ces clusters peuvent apparaître avec des propriétés intermédiaires entre celles des particules discrètes et des matériaux massifs. C'est par exemple le cas du semi-conducteur CdS , obtenu à partir de zéolites renfermant des ions Cd^{2+} dans les canaux traités *in situ* avec H_2S pour donner des clusters cubiques $(CdS)_4$ dans des cages sodalites (figure D) [6]. D'autres exemples de nanoparticules obtenues dans les pores de zéolites concernent les métaux alcalins, l'argent, le sélénium sous sa forme en anneaux Se_8 ou sous sa forme unidimensionnelle en chaînes isolées les unes des autres (fils quantiques), des sels d'argent, des polymères conducteurs... conférant à ces assemblages des propriétés de conducteurs ioniques, de semi-conducteurs, de luminescence...

Cette ingénierie d'élaboration de nanomatériaux utilisant des matrices « zéolites » (« template ») pour obtenir des nanoparticules, nanofils, nanochaînes, constitue à l'évidence une avancée très intéressante par rapport à des méthodes plus traditionnelles et devrait se développer à l'avenir pour résoudre des problèmes de matériaux pour l'électronique quantique, la photonique, l'électrocatalyse sélective ou le stockage optique à haute densité.

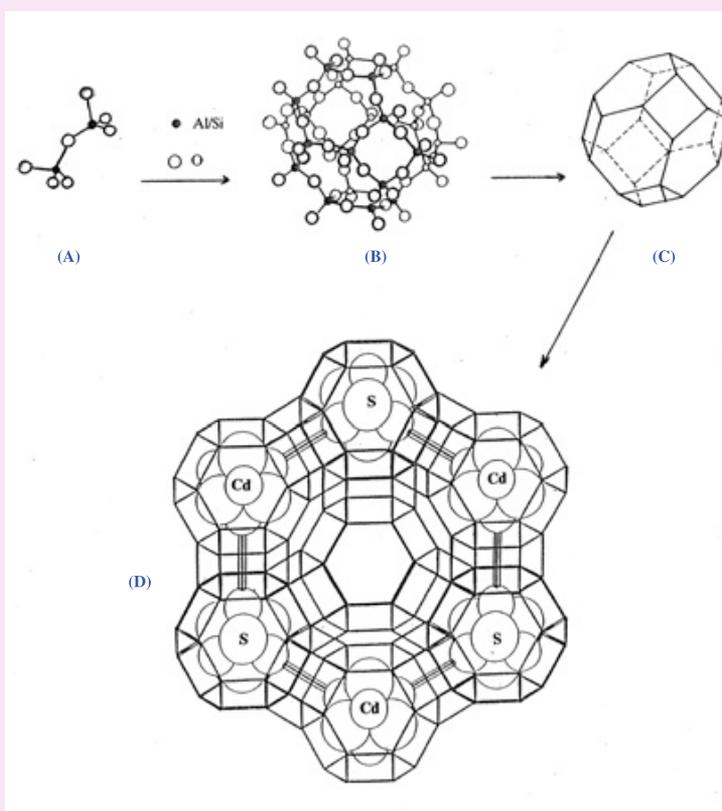


Schéma de principe montrant la formation de la zéolite Y (faujasite) ainsi que le réseau de clusters $(CdS)_4$ [6].

(A) Unités structurales primaires à la base de la construction des zéolites (deux tétraèdres liés par un sommet) $[Al/SiO_4]$; (B) Assemblage de tétraèdres constituant une unité structurale secondaire appelée sodalite (octaèdre tronqué); (C) Représentation simplifiée de la sodalite; (D) Réseau de clusters $(CdS)_4$ dans les cages sodalites constituant une zéolite Y (faujasite). Les cages sodalites ont un diamètre d'environ 0,5 nm et la supercage centrale un diamètre d'environ 1,3 nm. L'orientation relative des clusters cubiques déformés $(CdS)_4$ est telle que dans deux cages sodalites adjacentes, deux atomes de Cd se font face avec une distance $Cd-Cd$ de 0,6 nm.

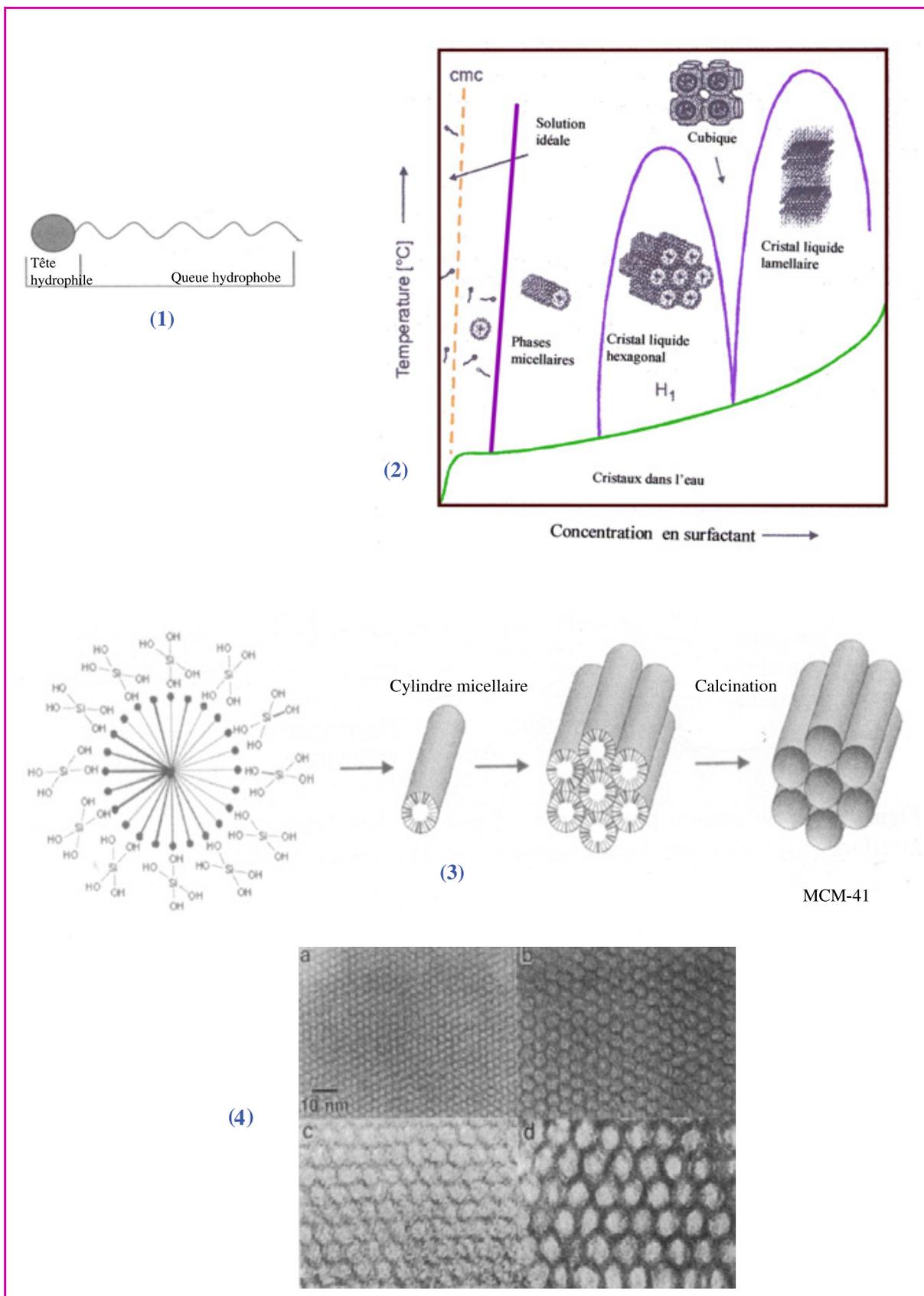


Figure 8 - Schéma de principe expliquant la formation des matériaux poreux MCM et en particulier du MCM 41 [7].
 (1) Molécule de surfactant amphiphile ; (2) Évolution de la structuration des micelles en fonction de la concentration en surfactant et en fonction de la température ; (3) Mécanisme possible de formation du réseau siliceux cylindrique et élimination de la partie organique par calcination (MCM 41) ; (4) Micrographies électroniques à transmission d'un MCM 41 présentant des diamètres de pores de : a) 2 nm, b) 4 nm, c) 6 nm et d) 10 nm [7].

Pour terminer avec ce domaine des nanoporeux, il faut notamment signaler les très nombreux travaux actuellement en cours sur les phosphates et les fluorophosphates métalliques à structure ouverte [28-29], de même que sur les hybrides [30] et les matériaux nanoporeux organiques [31].

Conclusion

Même si cette présentation de « quelques aspects » des nanomatériaux reste forcément très réductrice, elle met malgré tout en évidence la diversité, l'importance et les potentialités d'un domaine particulièrement attractif de la science des matériaux. En effet, la compréhension et la maîtrise des propriétés des solides à une échelle toujours plus petite constituent un objectif de recherche universel et fondamental, le but ultime étant la construction d'un matériau atome par atome pour lui conférer les propriétés désirées. Sur cette voie, le passage par l'étape nanométrique s'avère décisif, d'une part par les connaissances originales mises à jour, d'autre part par les retombées des applications actuelles ou potentielles rencontrées.

Par ailleurs, en ce qui concerne les matériaux, l'échelle « nano » s'avère particulièrement bien adaptée pour que le « croisement » avec les biotechnologies, l'optique, l'électronique, la mécanique... soit beaucoup plus favorable, et à ce titre, les nanomatériaux ont bien entendu un rôle essentiel à jouer dans le domaine des nanotechnologies où ils amèneront, outre leurs propriétés spécifiques, des économies de matière et d'énergie.

Enfin, certains matériaux naturels présentent, comme nous l'avons vu, des propriétés encore inaccessibles aux solides synthétiques. Ils constituent des « objets » de référence pour comprendre et maîtriser les processus de biominéralisation, mais aussi pour « inspirer » et améliorer nos méthodes d'élaboration et les propriétés qui en découlent. Il y a là un « challenge » important pour les prochaines années.

Remerciements

De nombreux résultats présentés ci-dessus ont été obtenus grâce à la collaboration de plusieurs chercheurs parmi lesquels je voudrais citer Philippe Tailhades, Christophe Laurent et leurs équipes (CIRIMAT), ainsi que Xavier Devaux (LPM/Nancy).

Références

- [1] Neel L., Théorie du trainage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec applications aux terres cuites, *Ann. Geophys.*, **1949**, 5, p. 99.
- [2] Rousset A., Germi P., Paris J., Préparation des ferrichromites de fer (II) en grains fins, *Ann. Chim.*, **1972**, 7(2), p. 57.
- [3] Chassaing I., Presmanes L., Tailhades P., Rousset A., Submicron $Mn_xCoFe_{2-x}O_4$ spinel ferrites cationic distribution and reactivity, *Sol. St. Ionics*, **1992**, 58, p. 261.
- [4] Peigney A., Laurent C., Dobigeon F., Rousset A., Carbon nanotubes grown in situ by a novel catalytic method, *J. Mater. Res.*, **1997**, 12(3), p. 613.
- [5] Doat A., Janjul M., Pelle F., Hollande E., Lebugle A., Europium-doped bioapatite: a new photostable biological probe internalizable by human cells, *Biomaterials*, **2003**, 24, p. 3365.

- [6] Dickson D.P.E., *Nanomaterials*, A.S. Edelstein, R.C. Camarrata (eds), **1996**.
- [7] Schubert U., Husing N., *Synthesis of inorganic material*, Wiley-VCH, **2000**.
- [8] Cullity B.D., *Introduction to magnetic materials*, Addison-Wesley Publishing Comp., **1972**.
- [9] Mollard P., Rousset A., Paris J., Appareillages et techniques de caractérisation des composés minéraux solides, J.P. Suchet (ed), Masson, **1971**, p. 145.
- [10] Neel L., L'inversion de l'aimantation permanente des roches, *Ann. Geophys.*, **1951**, 7, p. 90.
- [11] Neel L., Confirmation expérimentale d'un mécanisme d'inversion de l'aimantation thermorémanente, *C.R. Acad. Sc.*, **1952**, 234, p. 1991.
- [12] Barbara B., *Images de la physique, 2001-2002*, Édit. CNRS, **2002**.
- [13] Martin T.P., Bergmann T., Ghlich H. et al., Shell structure of clusters, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, p. 6421.
- [14] Siegel R.W., Nanophase materials assembled from atomic clusters, *M.R.S. Bull.*, **1990**, 15(10), p. 60.
- [15] Wasserman H., Vermaak J., On the determination of a lattice contraction in very small silver particles, *Surf. Sci.*, **1970**, 22, p. 164.
- [16] Maestro P., *Les nanoparticules minérales : une réalité de notre vie quotidienne*, Conf. Eurochem, SFC Toulouse, **2002**.
- [17] Rousset A., Chimie douce et science des matériaux, *L'Act. Chim.*, **2000**, 4, p. 27.
- [18] Bendaoud R., Fert A.R., Tholence J.L., Souletie J., Rousset A., Dynamic behaviour of small γ - Fe_2O_3 crystallites; comparison with spin glasses, *Journ. de Physique*, **1988**, 49(68), p. 1037.
- [19] Tailhades P., Brieu M., Mollard P., Rousset A., Chassaing Y., High performances boron doped γ - Fe_2O_3 particles prepared from oxalic precursors, *IEEE Trans. Magn.*, **1990**, 26(1), p. 63.
- [20] Rousset A., Devaux X., Brieu M., Marchand A., Ceramic metal nanocomposites, Proc. 10th Tsukuba general Symposium on advanced composite materials, Tsukuba (Japon), 2/3, **1990**, p.134.
- [21] Devaux X., Laurent C., Rousset A., Chemical synthesis of metal nanoparticles dispersed in alumina, *Nanostruct. Mater.*, **1993**, 2, p. 339.
- [22] Marchand A., Barbara B., Mollard P., Fillon G., Devaux X., Rousset A., On a serie of nanoparticles of iron epitaxied on Al_2O_3 : a new field, temperature and concentration (of Fe) scaling plot of the magnetization curves (I), *J. Magn. Magn. Mater.*, **1992**, 116, p. 64.
- [23] Niihara K., Nakahira A., *Structural ceramic nanocomposites by sintering method. Roles of nano size particles*, Proc. 100th Japan Ceram. Soc. Birthday, **1991**, p. 404.
- [24] Wakai F., Kodoma Y., Sakaguchi S. et al., A superplastic covalent crystal composite, *Nature*, **1990**, 6265, p. 421.
- [25] Vandamme H., Nanocomposites, *Nanomatériaux*, ARAGO 27, OFTA Paris, **2001**.
- [26] Champion Y., Langlois C., Guerin-Mailly S., Langlois P., Bonnetien J.L., Hytch M.J., Near-perfect elastoplasticity in pure nanocrystalline copper, *Science*, **2003**, 300(5617), p. 310.
- [27] Wakai F., Superplasticity of ceramics, *Ceram. Intern.*, **1991**, 17, p. 153.
- [28] Cheetham A.K., Ferey G., Loiseau T., Open framework inorganic materials, *Angew. Chem. Intl.* (ed. Engl.), **1999**, 38, p. 4000.
- [29] Ferey G., Oxyfluorinated microporous compounds ULM-n: chemical parameters, structures and a proposed mechanism for their molecular tectonics, *J. Fluorine Chem.*, **1995**, 72, p. 187.
- [30] Moulton B., Zaworotko M.J., From molecules to crystal engineering: supramolecular isomerism and polymorphism in network solids, *Chem. Rev.*, **2001**, 101, p. 1629.
- [31] Tai K.K., Goldstein S.A.N., The conduction pore of a cardiac potassium channel, *Nature*, **1998**, 391, p. 605.

Article soumis le 27/07/2004, accepté le 24/03/2005.



Abel Rousset

est professeur à l'université Paul Sabatier*. Il a reçu le Prix Sûe de la SCF en 2002.

* Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 4.
Tél. : 05 61 55 62 81. Fax : 05 61 55 61 63.

Courriel : rousset@chimie.ups-tlse.fr



SFC Eurochem Nancy 2005
28 août-1^{er} septembre 2005

<http://www.sfceurochem.com>

Tarifs préférentiels pour les membres de la SFC et sociétés consœurs.

• Contact : Tél. : 03 83 68 47 82. Fax : 03 83 68 47 85. Courriel : eurochem2005@sfceurochem.com