

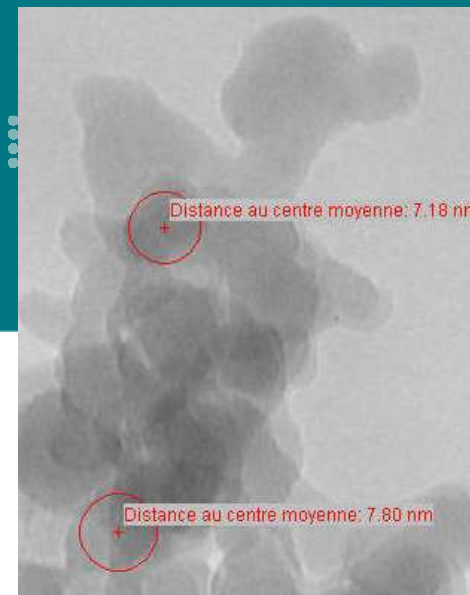
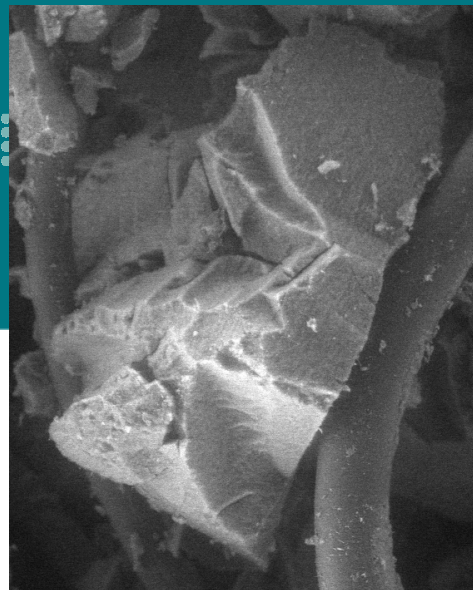
Nécessités et difficultés d'observation des silices nanoporeuses

Benoit MOREL (CEA)

Bernard YRIEIX (EDF)

Journées GN-MEBA

Arras 29 mai 2008



Remerciements aux Labos de Microscopie EDF et CEA



Plan

Les silices nanoporeuses

- Propriétés thermiques
- Élaboration
- Microstructure
- Propriétés hydriques

Nécessités d'observation et moyens

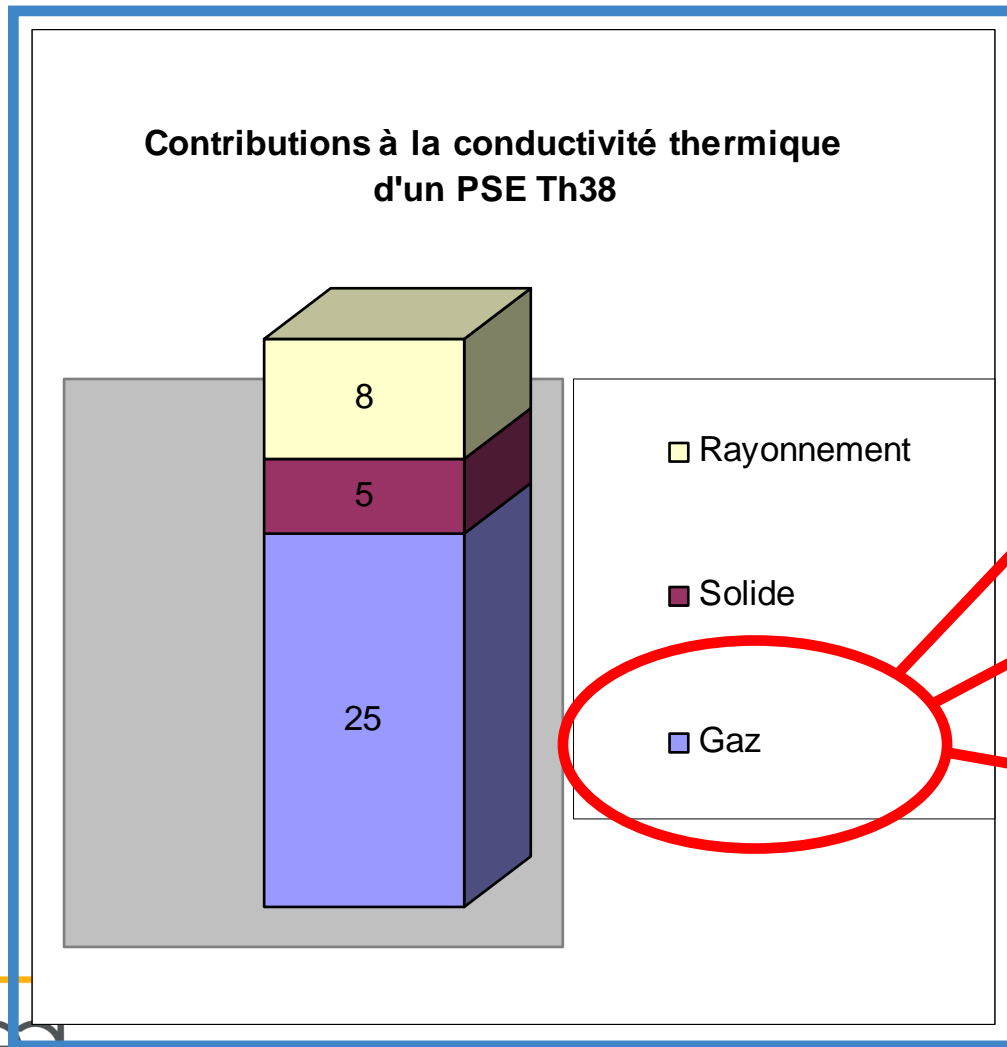
- Attentes relatives à l'observation
- Microscopes utilisés

Résultats et difficultés rencontrées

- Difficultés
- Application au vieillissement thermohydrrique

Conclusion

Les silices nanoporeuses – Propriétés thermiques



Gaz lourds

Pression réduite

Confinement moléculaire

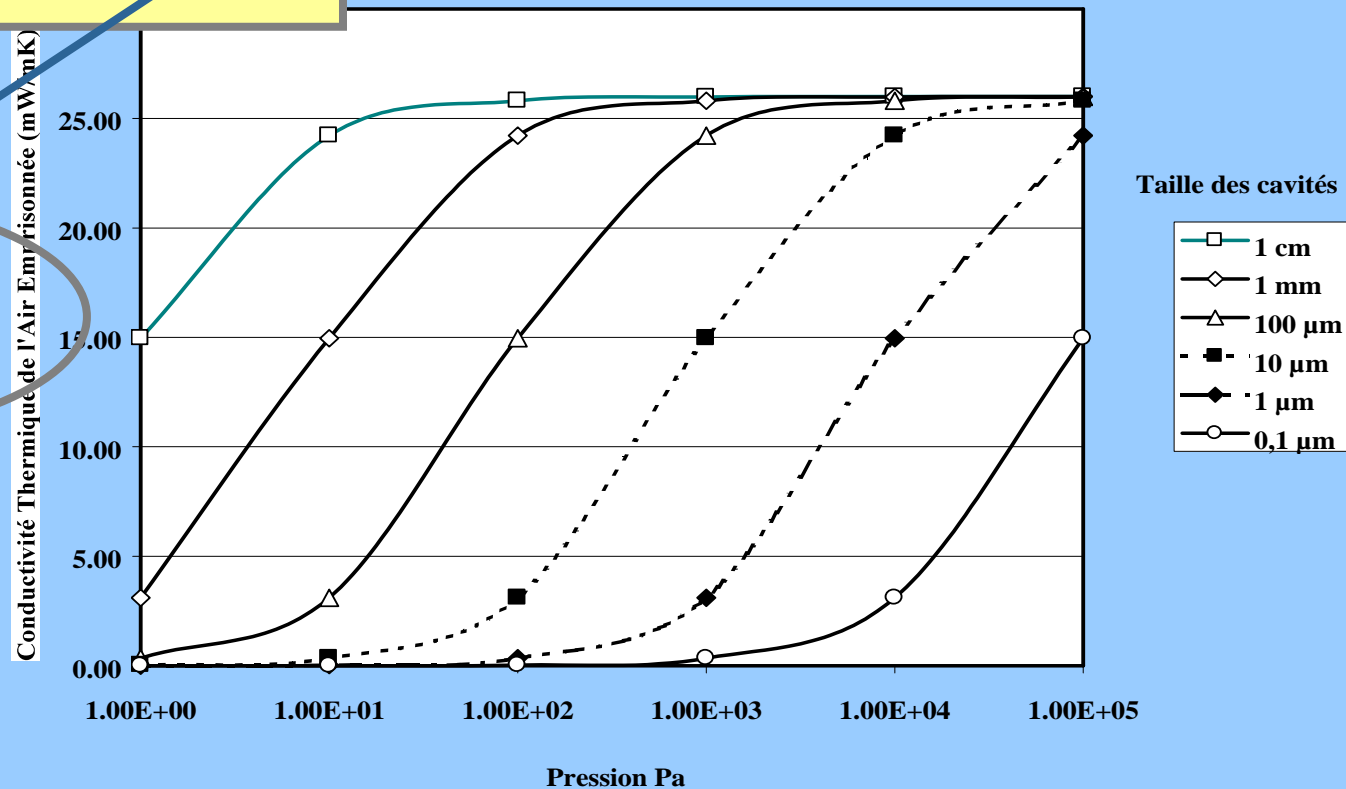
Les silices nanoporeuses – Propriétés thermiques

Effet KNUDSEN : confinement / pression

$$\lambda_g = \lambda_{g0} / (1 + 2C T / \delta P) = f(\text{Température}, \delta \text{ taille cavité}, \text{Pression})$$

Intérêt des
Nanopores



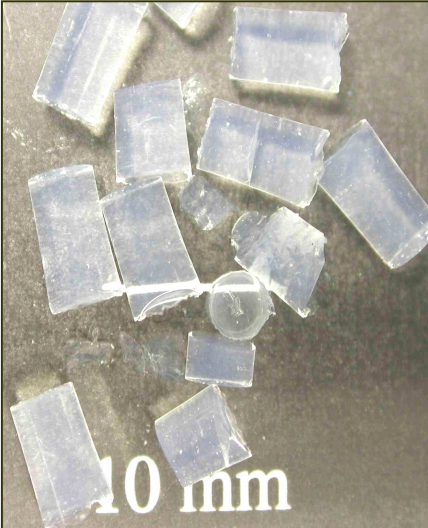

SILICES



Les silices nanoporeuses – Élaboration

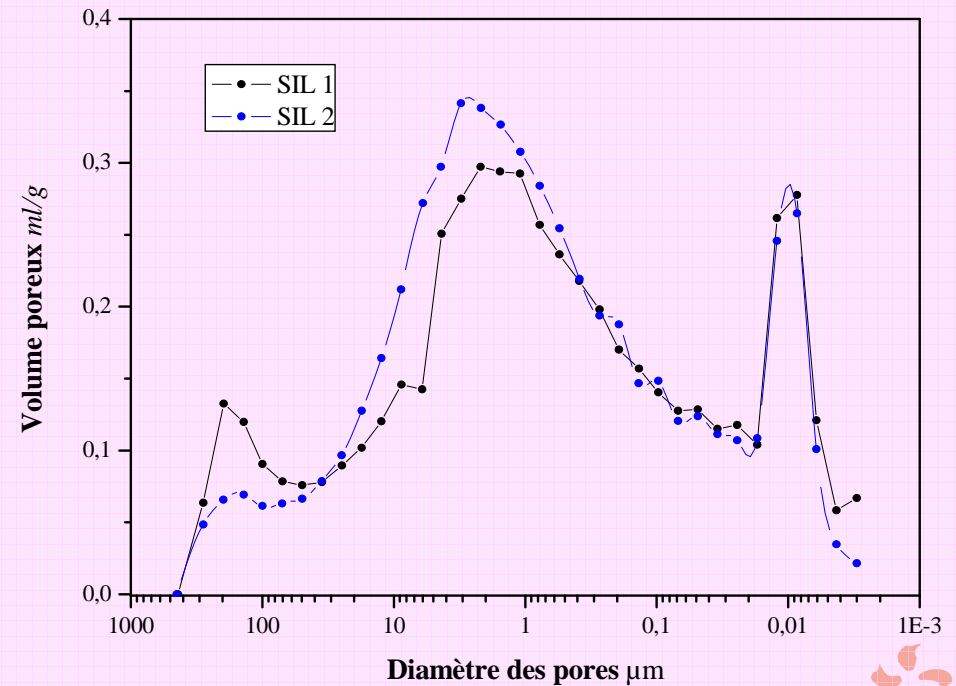
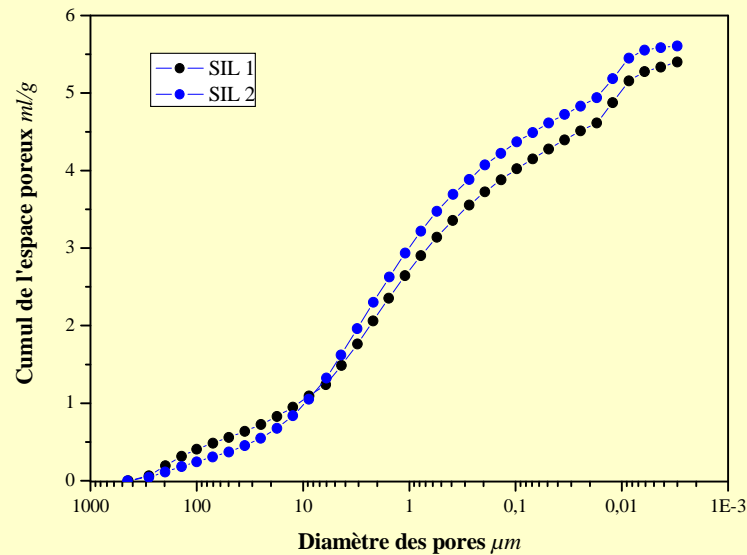
	Combustion		Précipitation	Précipitation Sol-Gel	
	Fumée (Volatilized)	Pyrogénée (Fumed)	Précipitée	Aérogels et Xérogels	
φ Particules (nm)	20 à 100 ?	10 à 20	5 à 25	1 à 10	
φ Pores (nm)	200 ?	60	60	10 à 60	
Surface Spécifique (m ² /g)	10 à 50 ?	100 à 400	50 à 800	400 à 1000	
Forme	Poudre d'agrégats et d'agglomérats			Perles	Monolithique
Ajouts	Fibres + opacifiants IR			-	-
Elaboration produit	Compactage		Imprégnation	Remplissage	-
Produit bâtiment	Panneaux 140 – 220 kg/m ³		Couverture 160 kg/m ³	-	Plaque

Les silices nanoporeuses – Élaboration

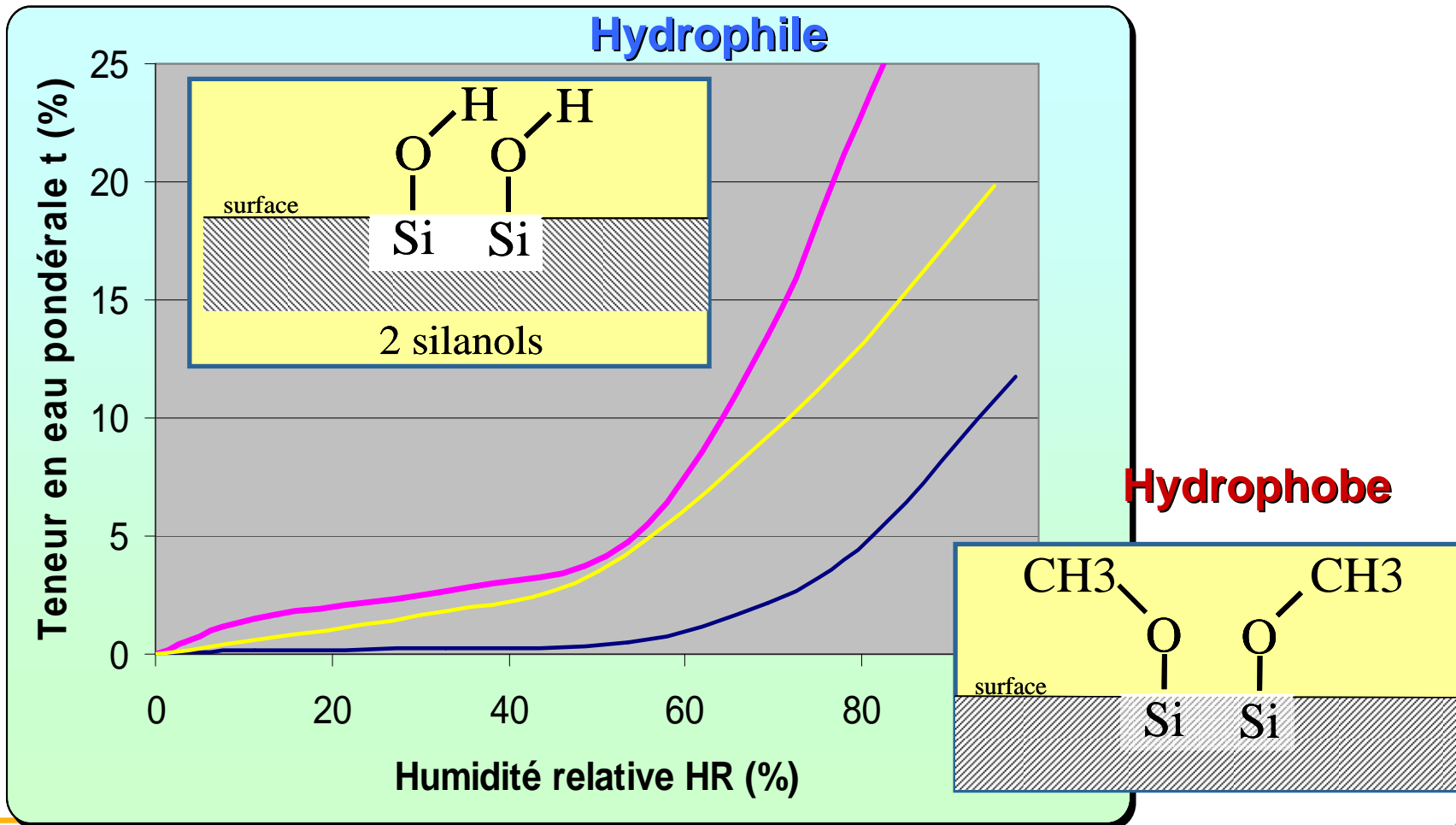
Poudres compactée en panneau	Couvertures imprégnées	Perles	Plaque monolithique
	 <p>Spaceloft [®]</p>	<p>Xérogel SiO₂</p>  <p>10 mm</p> <p>[EMP]</p>	 <p>[EMP]</p>

Les silices nanoporeuses – microstructure

POROSITE : 90 à 98 % !!
Plusieurs tailles de pores :



Les silices nanoporeuses – propriétés hydriques



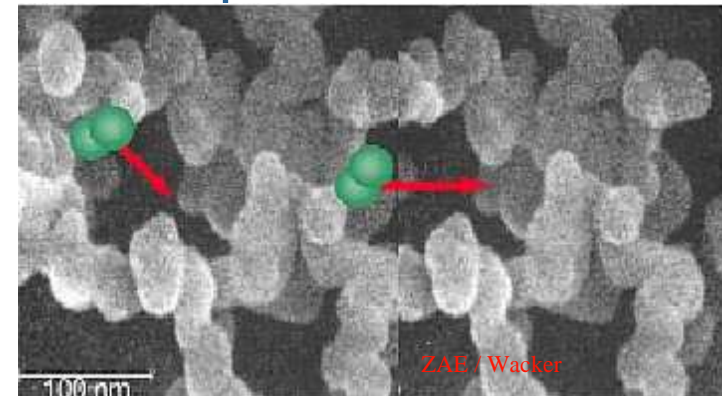
Nécessités d'observation et moyens

Attentes relatives à l'observation

Autres caractérisations Conductivité (P_T , HR)
Sorption
ATG et DSC
Surface BET et porosimétrie

Observations microstructurales

Particules : forme, diamètre et état de surface
Arrangement particules
Diamètre des pores nano
Diamètre des pores micro
Fibres : nature et diamètre
Opacifiant : nature et diamètre
Localisation des condensations



Résultats et difficultés :

Difficultés prévisibles

Ultra porosité

Isolant électrique

Isolant thermique
(silice amorphe 1,3 W/(m.K))



Morphologie
exacerbant ces
comportements

Faible masse volumique

Z faible

Stabilité structurale médiocre ?

Nécessités d'observation et moyens

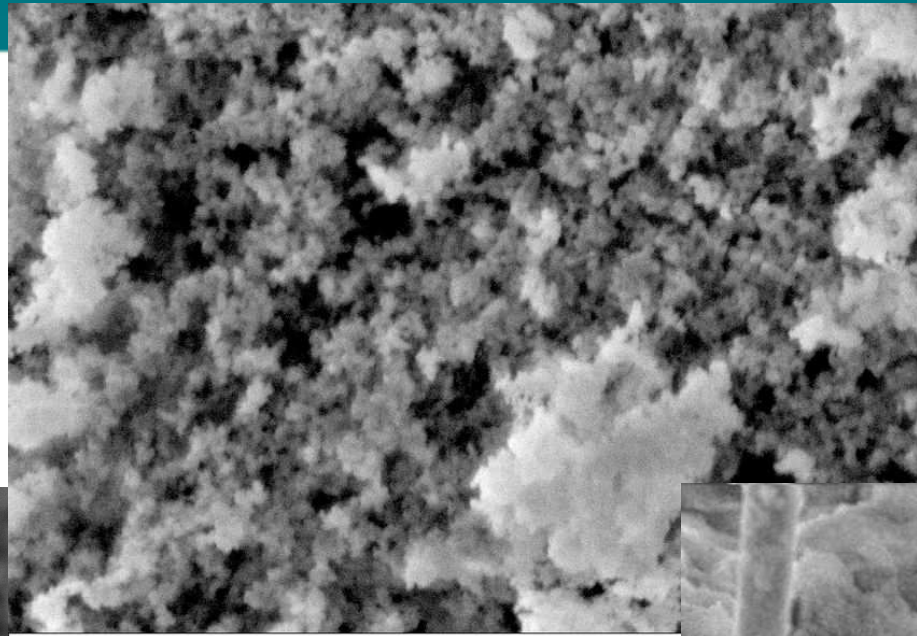
Microscopes utilisés

Microscopes	Résolution	
SEM FEG ZEISS SUPRA 55	1,0	
SEM FEG LEO GEMINI	4,0	X 100 000 max
ESEM FEG QUANTA 600	1,2	Pression partielle * de 30 à 0.8 Torr * Low vacuun 1,5 Tor
TEM FEG TECNAI G2 F20	0,24 0,27	
TEM FEG JEOL 2100F	0,18	à 200 kV

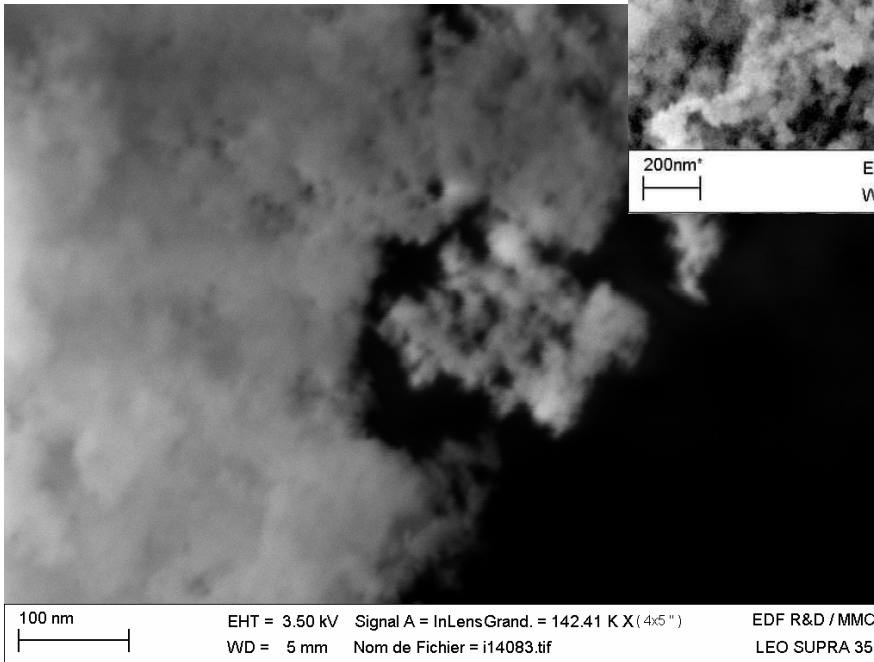
Résultats et difficultés : Examen MEB

Silice granulaire (hydrophile)

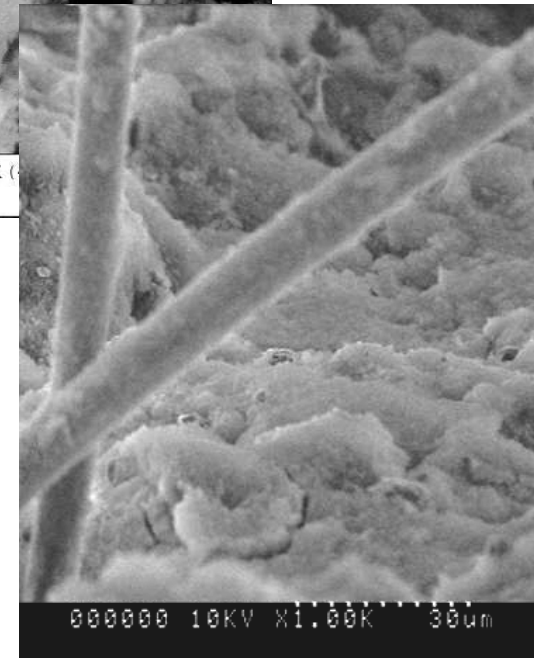
Images mal résolues :
vibrations de la
structure



200nm* EHT = 2.00 kV Signal A = InLensGrand. = 35.12 K X ()
WD = 3 mm Nom de Fichier = i07339.tif



100 nm EHT = 3.50 kV Signal A = InLensGrand. = 142.41 K X (4x5") EDF R&D / MMC
WD = 5 mm Nom de Fichier = i14083.tif LEO SUPRA 35



000000 10KV X1.00K 30um

Résultats et difficultés : Examen MEB

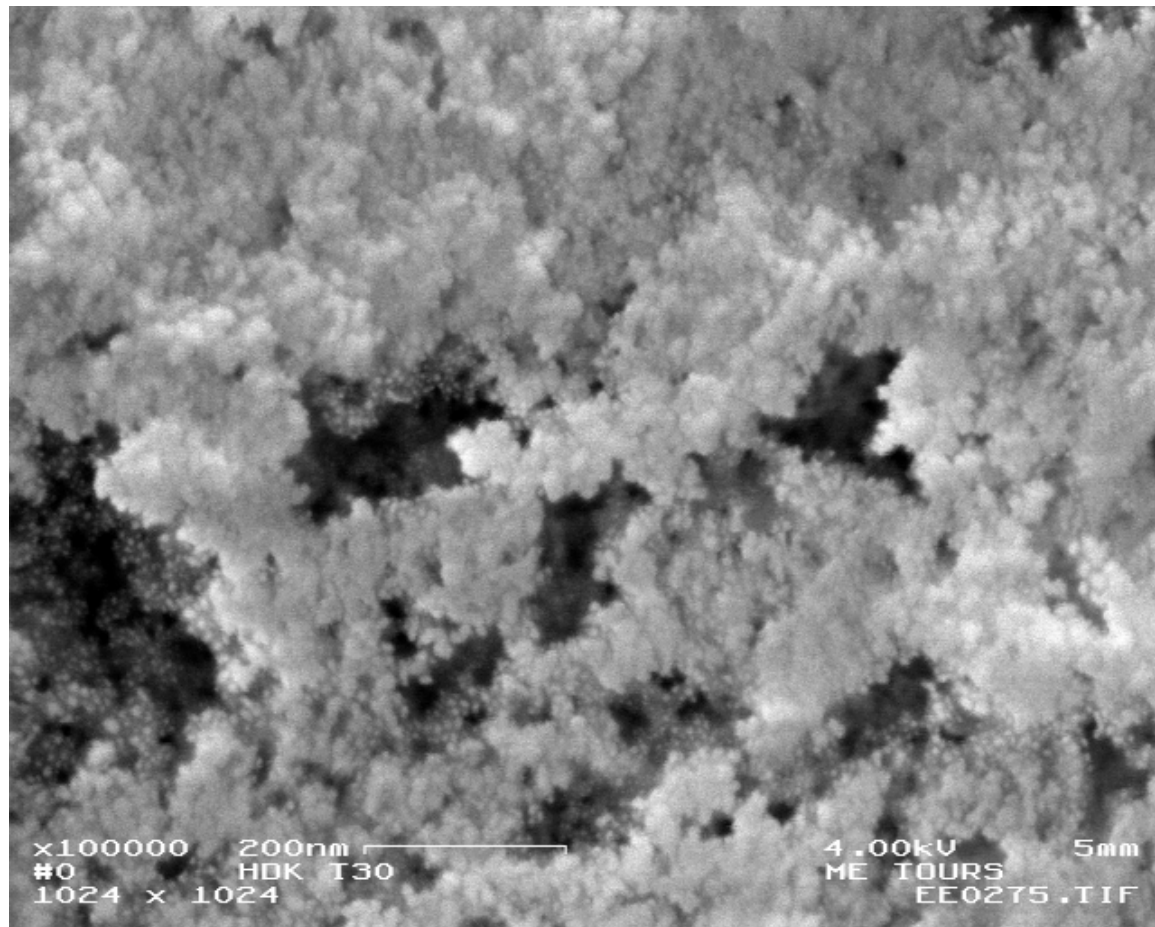
Silice granulaire (hydrophile)

MEB FEG (LEO GEMINI) \Rightarrow Limite d'observation : $\times 100\,000$

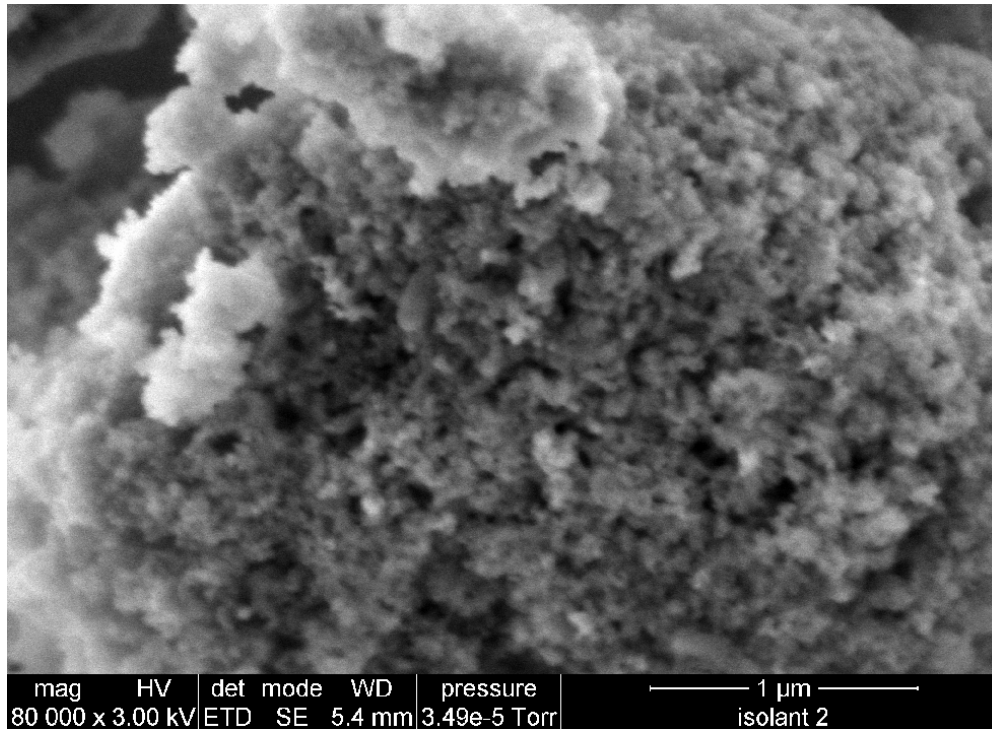
HDK T30

(Échantillons
métallisés)

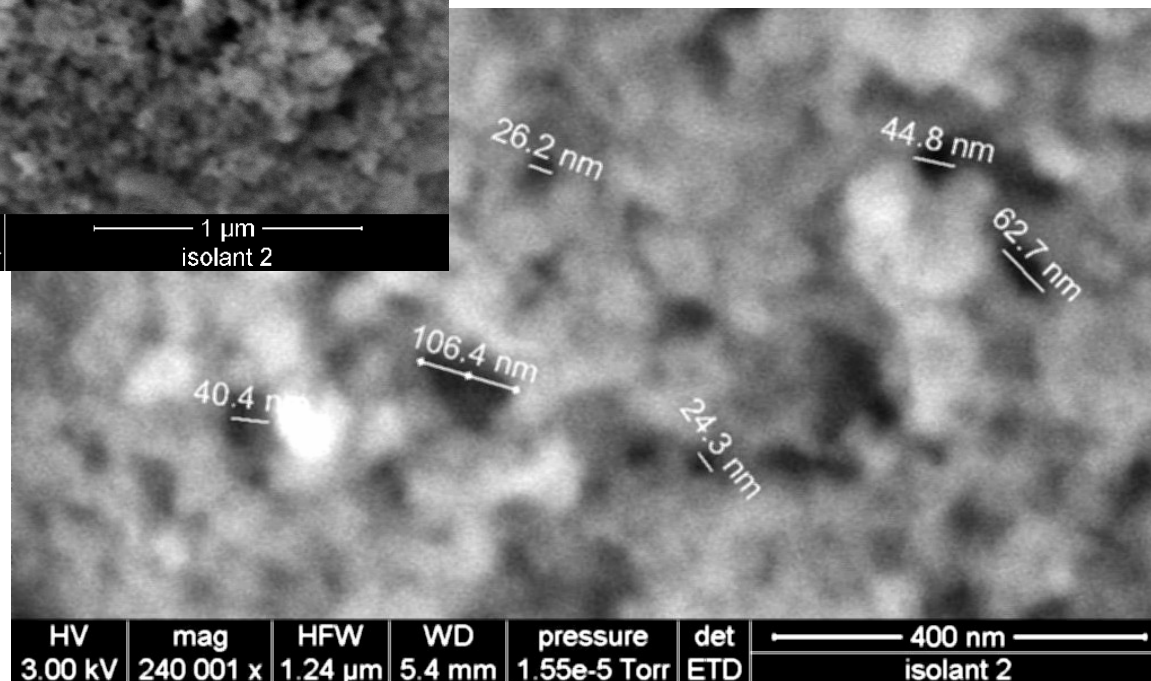
Pas d'apport de la
métallisation



Résultats et difficultés : Examen ESEM Silice granulaire (hydrophile)

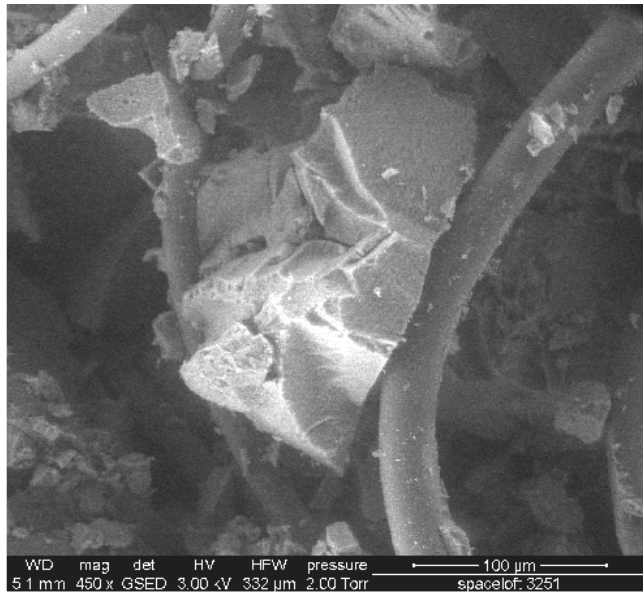


Images mal résolues :
vibrations de la
structure

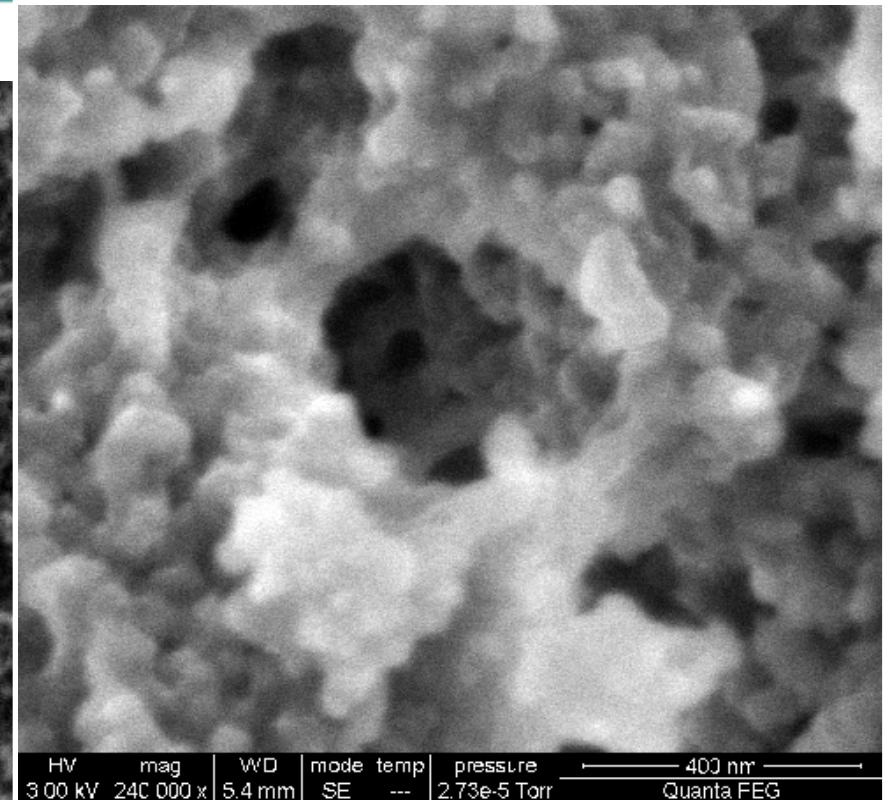
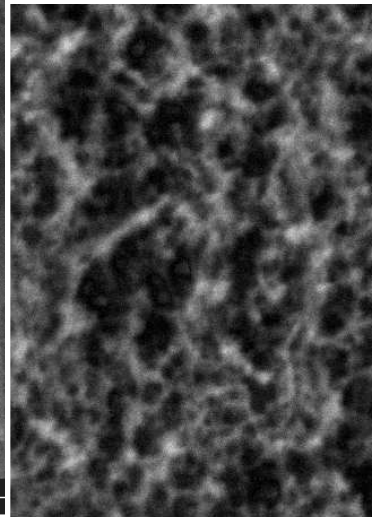


Résultats et difficultés : Examen ESEM

Couverture aérogel Spaceloft (hydrophobe)



Images
mal
résolues



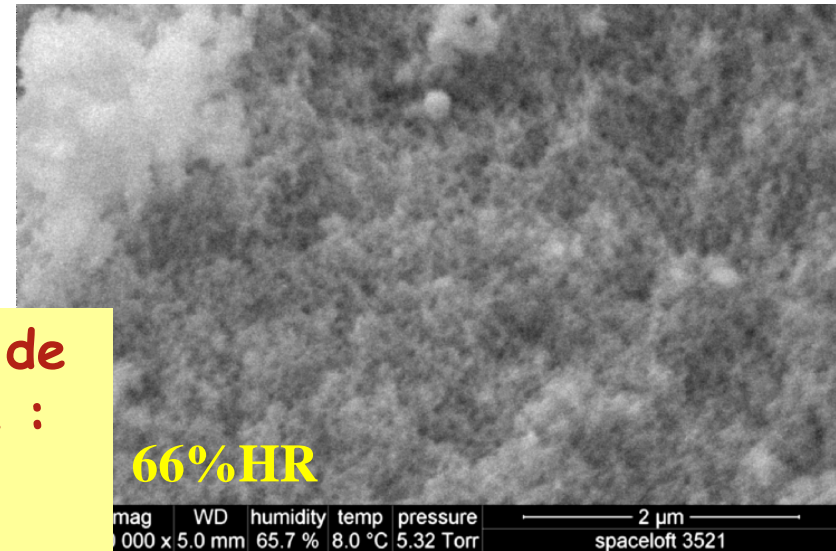
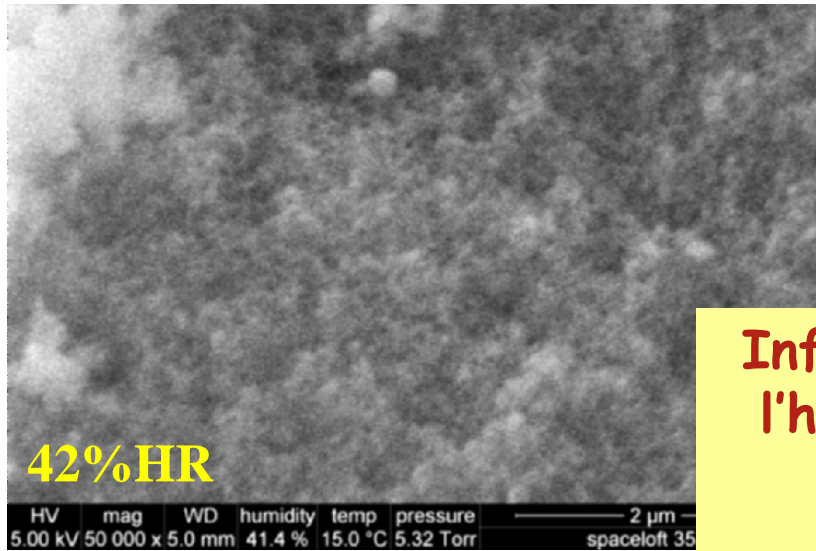
Pores
intermédiaires
représentatifs



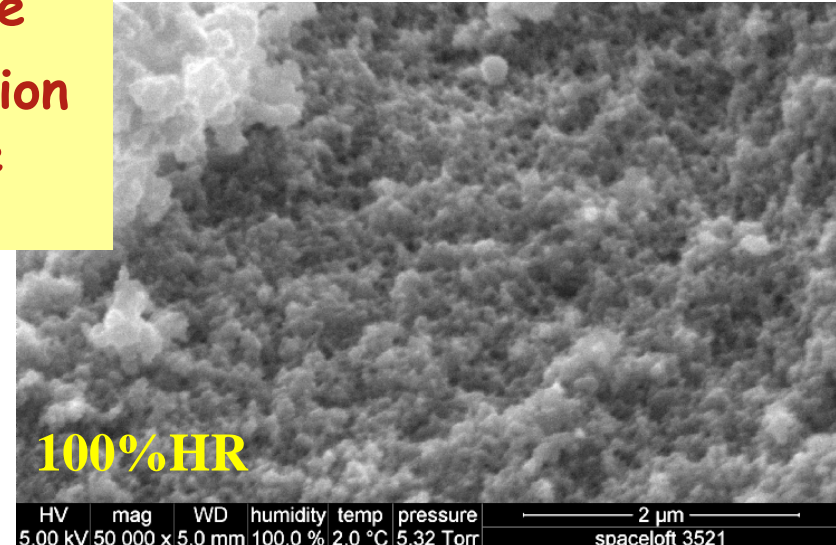
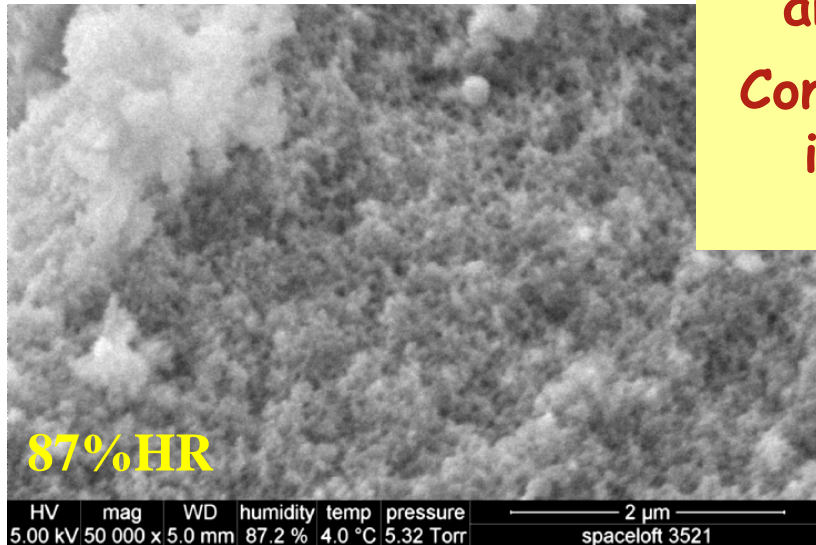
Résultats et difficultés :

Examen ESEM

Couverture aérogel Spaceloft (hydrophobe)

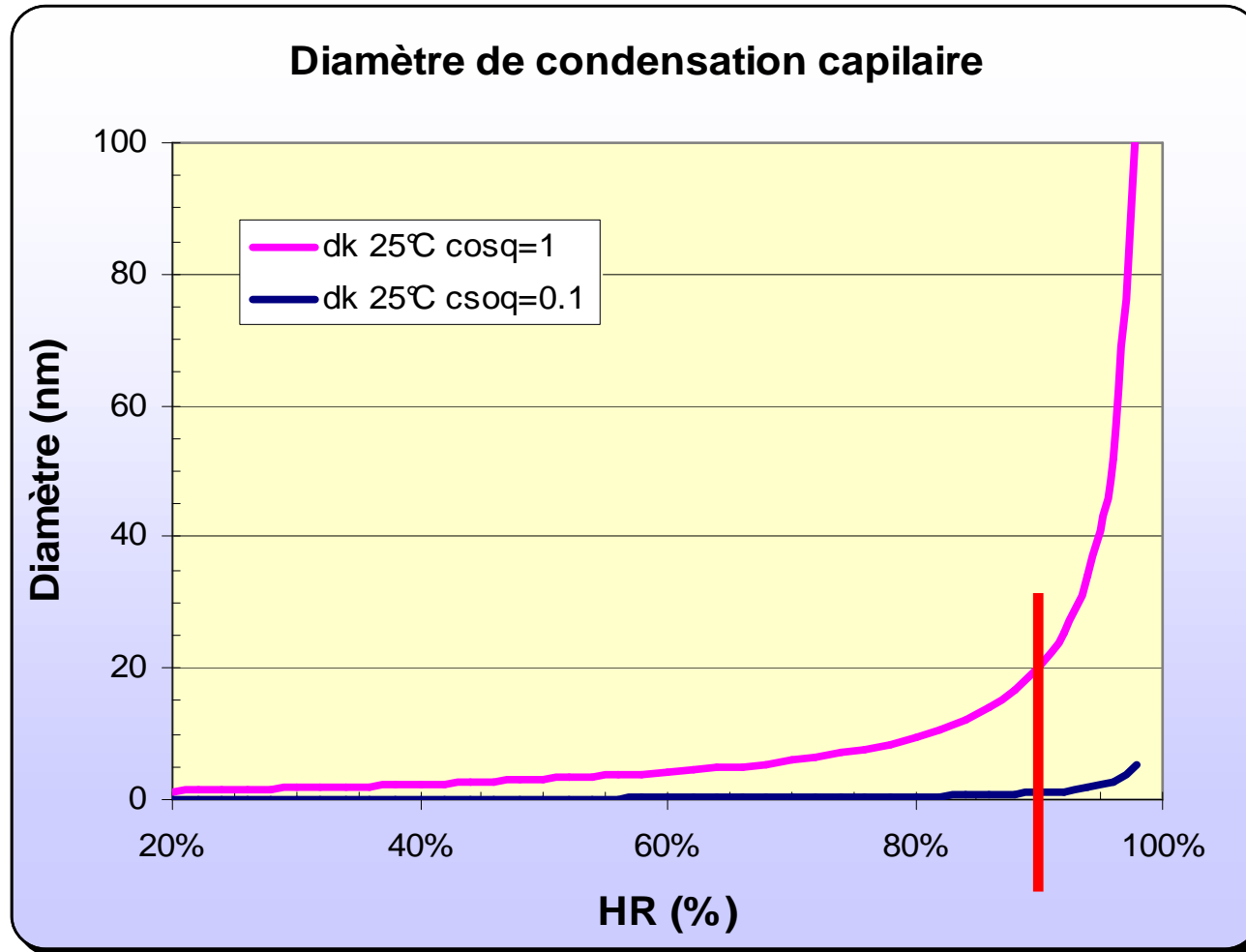


Influence de l'humidité :
Image améliorée
Condensation invisible



Résultats et difficultés : Examen ESEM

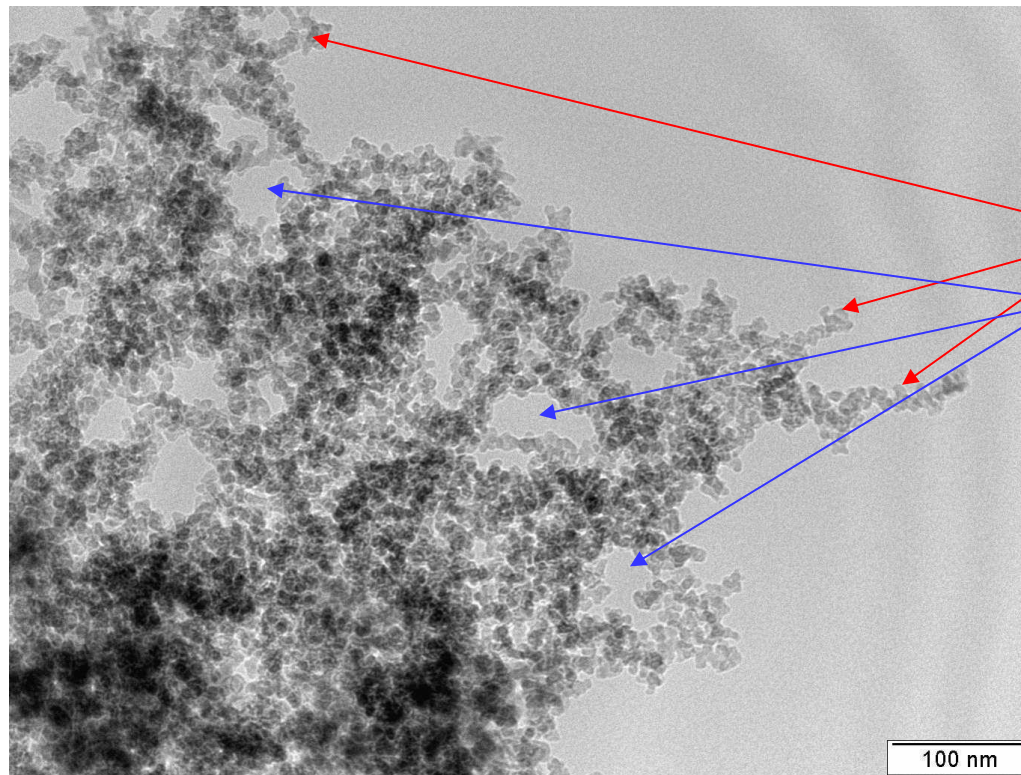
Influence de l'humidité : Condensation invisible



Résultats et difficultés : Examen MET

Silice granulaire

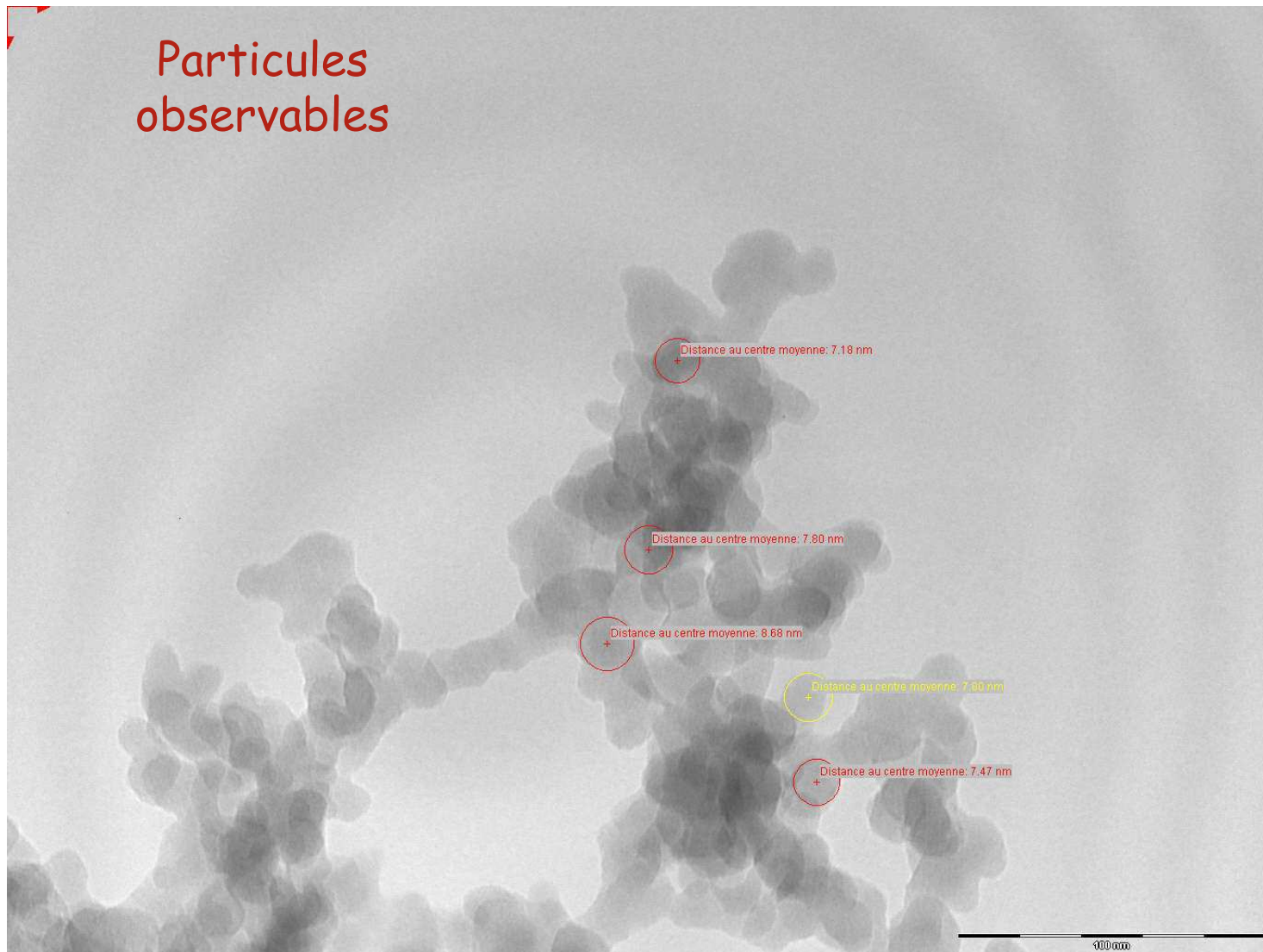
HDK T30
Tailles de
particules
10-20 nm



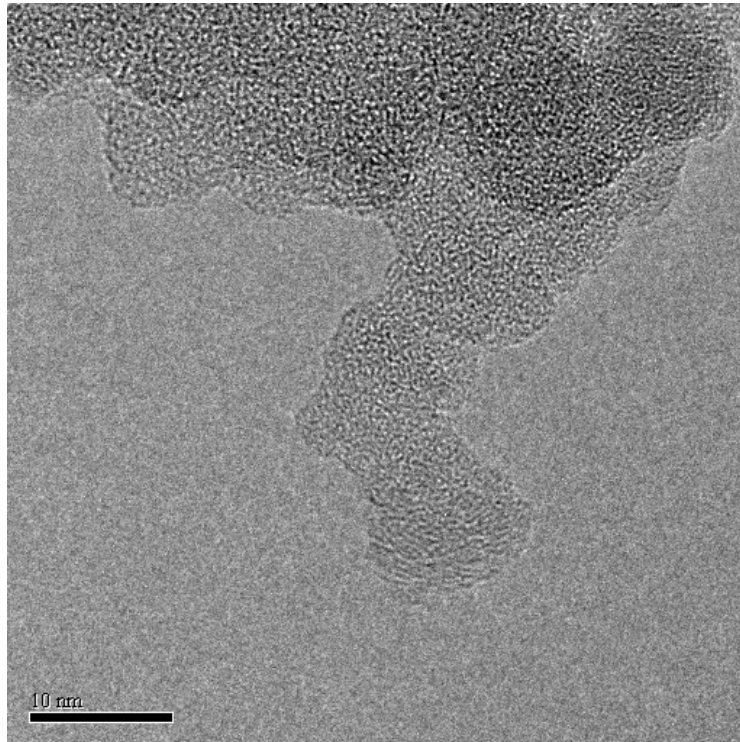
Dendrites et
porosités
formées lors de
la focalisation

➡ Réorganisation des agglomérats sous le faisceau

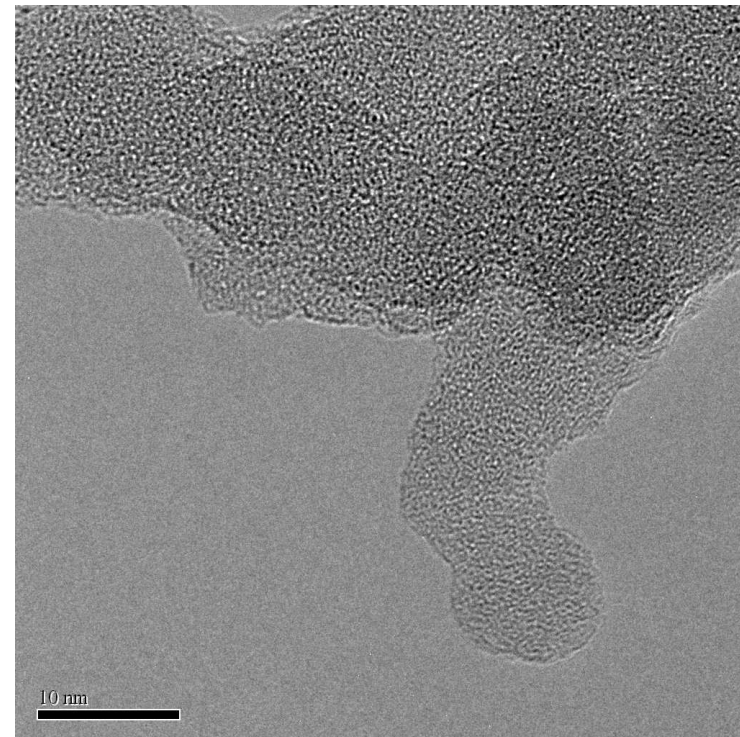
Particules
observables



➡ Modification de la matière à plus fort grossissement

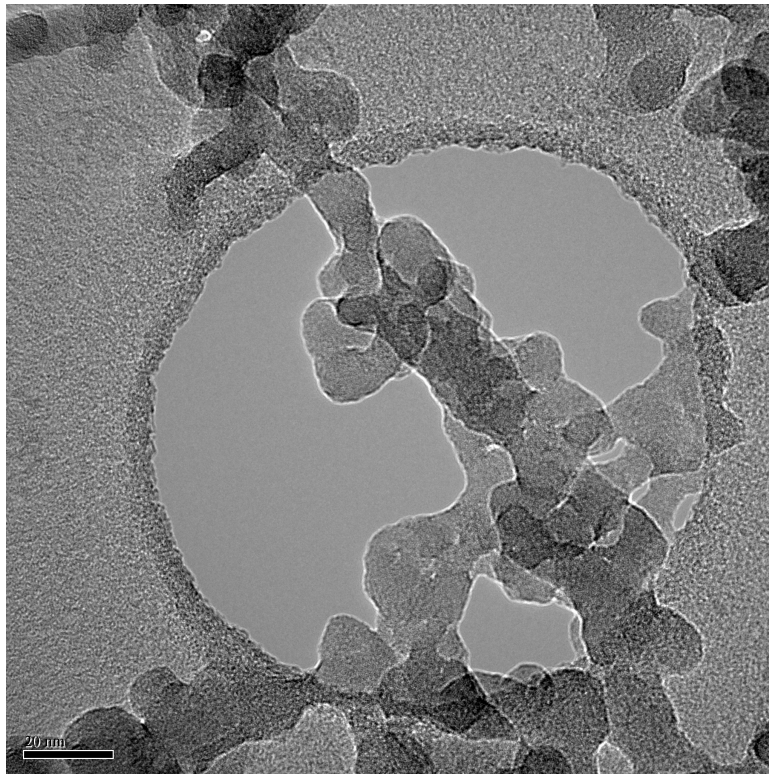


Avant

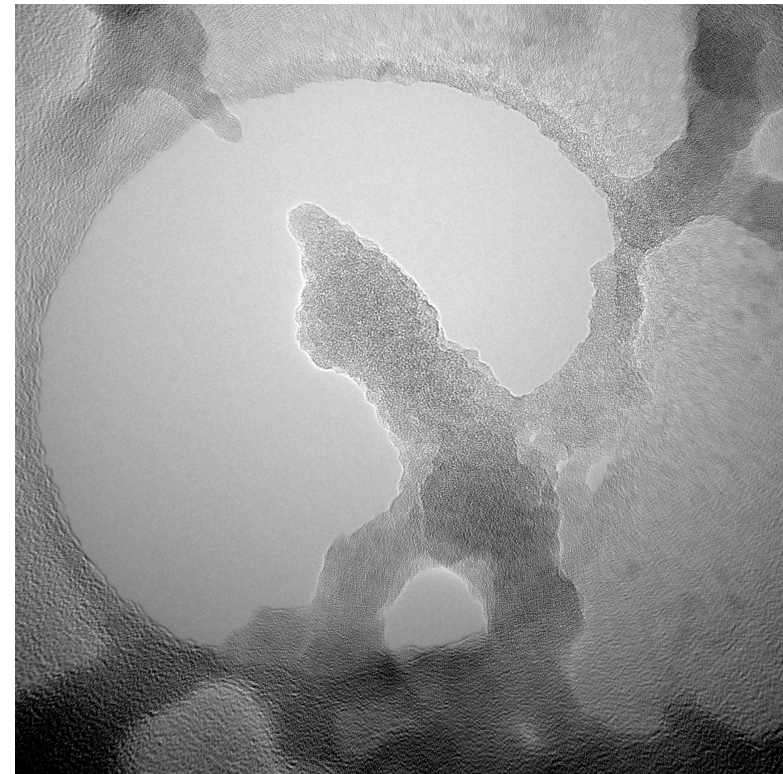


Après

➡ Modification de la matière à plus fort grossissement

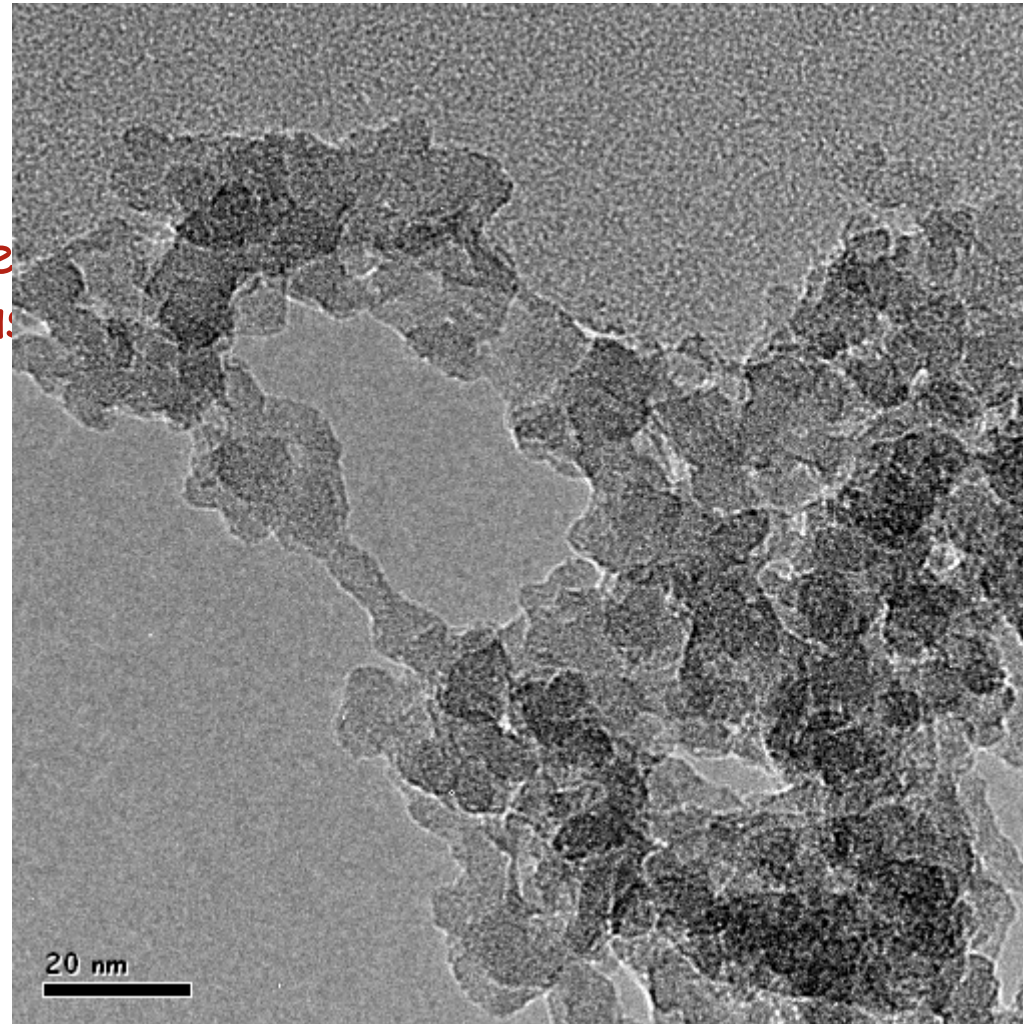


Avant



Après

- Modification de la matière à plus fort grossissement



Vitesse réelle × 5

Résultats et difficultés : Impact d'un vieillissement thermohydrrique ?

Etat de l'art

- Possibilité d'une évolution microstructurale lente
 - Supposition de mécanismes réactionnels avec la vapeur d'eau adsorbée

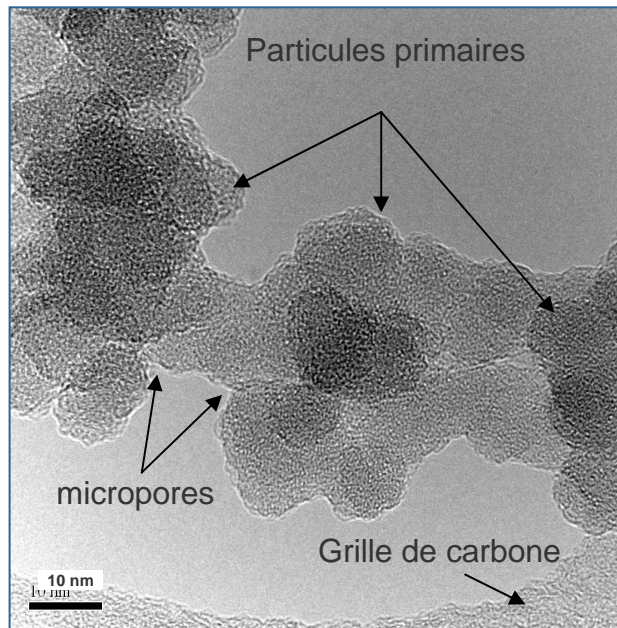
Etude de vieillissement

- Objectif : évaluer la stabilité physico-chimique de silices commerciales en vieillissement climatique accéléré (T et HR variables)
- ✓ Diminution de l'aire spécifique :
 - HDK T30 (pyrogénée), $273 \text{ m}^2.\text{g}^{-1} \rightarrow 220 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ en 200 jours
 - Sipernat 500LS (précipitée), $435 \text{ m}^2.\text{g}^{-1} \rightarrow 170 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ en 120 jours
- ✓ Diminution du volume de microporosité

Résultats et difficultés : Impact d'un vieillissement thermohydrique ?

Optimisation de l'observation

- Autolimitation du grossissement d'observation
- Diminution de la densité d'électrons
- Privilégier les observations en proximité du support conducteur (évacuation des charges)

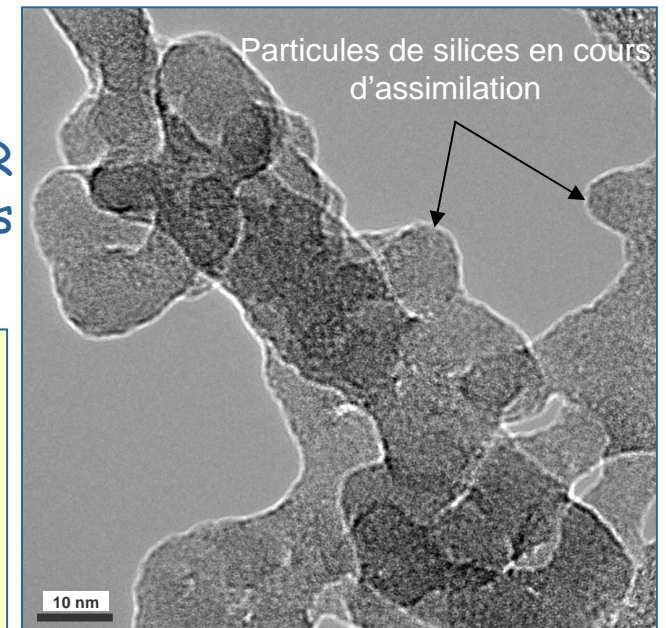


HDK T30

← non vieillie

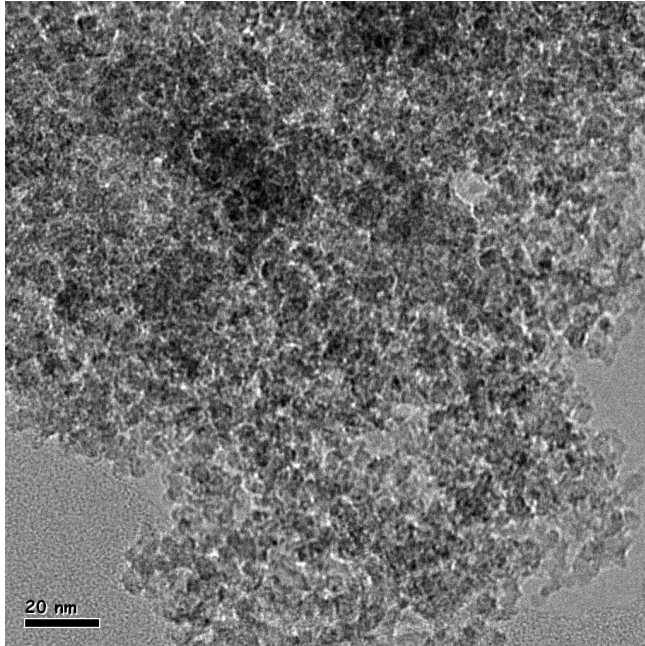
60°C-80%HR
200 jours →

- ✓ Disparition du caractère individuel des particules originales au profit d'éléments plus importants
- ✓ Lissage des surfaces



Résultats et difficultés : Impact d'un vieillissement thermohydrique ?

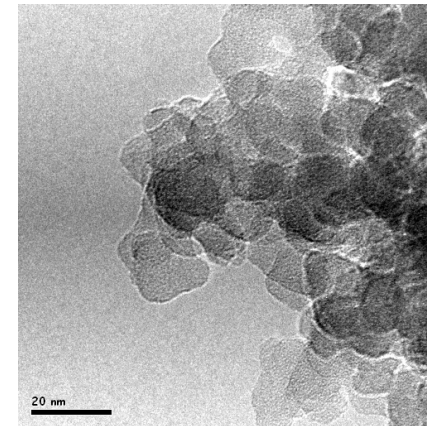
non vieillie



Sipernat 500LS

60°C-80%HR 120 jours

Taille estimée
2-5 nm
(*matériau*
extrêmement
Instable)



✓ **Évolution semblable à HDK T30**

- Le comportement lors de l'observation diffère d'une silice à une autre
- L'hypothèse de la formation des objets de tailles plus importantes par le faisceau d'électrons reste effective

Technique complémentaire

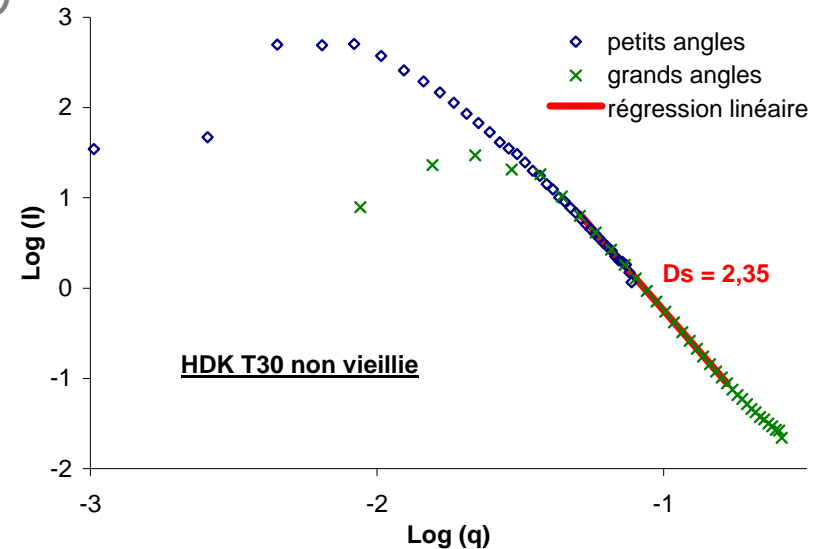
Confirmation de l'exactitude des observations par diffusion centrale de neutrons

Mesure de la dimension fractale de surface (D_s)

$D_s = 2$: surface lisse

$D_s > 2$: surface rugueuse

Durée de vieillissement à 60°C-80%HR	0 jour	50 jours	200 jours
D_s	2,35	2,30	2,23



$D_s \searrow$ avec vieillissement : confirmation du lissage des particules

Conclusion 1) Méthodes

Particules : forme, diamètre état de surface	✓ ✗	Dégâts thermiques et d'irradiation
Arrangement particules	✓ ✗	Dégâts thermiques, électriques
Diamètre des pores nano	✓	Images mal résolues
Diamètre des pores micro	✗	Il faudrait « figer » la structure
Fibres : nature et diamètre	✓	
Opacifiant : nature et diamètre	✓	
<u>Localisation des condensations</u>	✗	Condensation à trop petite échelle

Conclusion 2) Résultats

Influence du vieillissement

- Disparition du caractère individuel des particules originales au profit d'éléments plus importants
- Lissage des surfaces
- Grossissement possible des particules

- Attention : comportement à l'observation différent d'une silice à l'autre

Merci de votre attention

