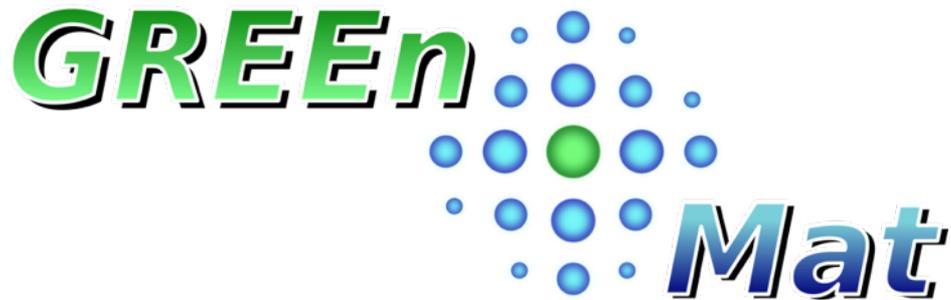




Université  
de Liège



# Caractérisation et stabilisation des nanopoudres



## GREENMAT

Group of Research in  
Energy &  
Environnement from  
MATerials

## CARE $\mu$

Celule d'Appui à la  
Recherche et à  
l'Enseignement en  
Microscopie



# GREEN Mat

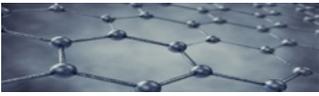
2 académiques

2 scientifiques

5 post-docs

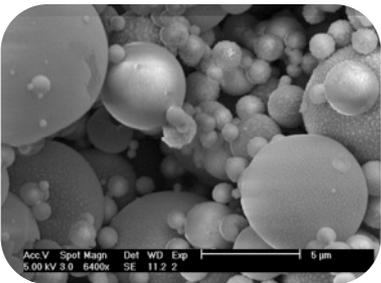
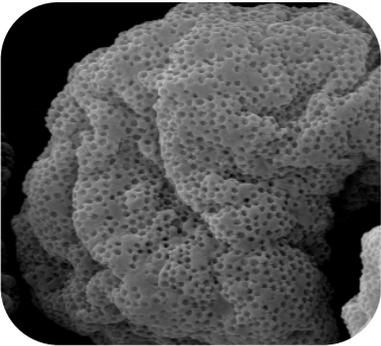
13 doctorants

4 techniciens



# OXIDES MOX

## MATERIALS



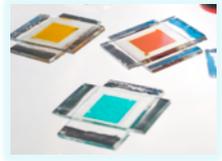
## (NANO)POWDERS

## (NANO)COATINGS



# APPLICATIONS: ENERGY / ENVIRONMENT / HEALTH

# RESEARCH TOPICS



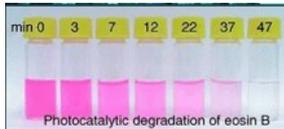
Dye-sensitized solar cells



Water-splitting oxides



Electrochromic oxides



Photocatalytic oxides



Li-ion batteries  
intercalation materials

→ (mesoporous) *thin films*

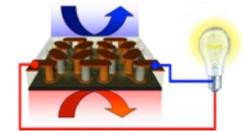
*spin-coating, dip-coating, spray coating*

Supraconducting oxides

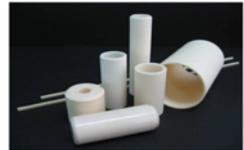


Magneto-resistive oxides

Thermoelectric oxides



Structural ceramics



Valorization of byproducts/  
Recycling



« Bio/Health » research

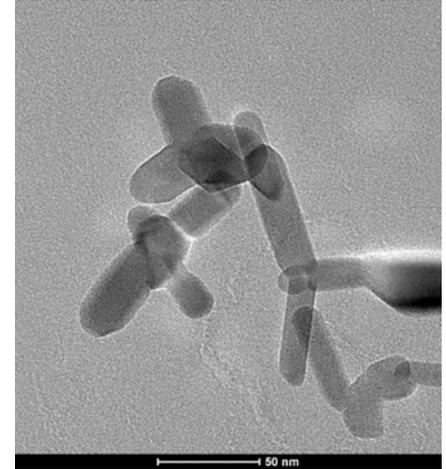
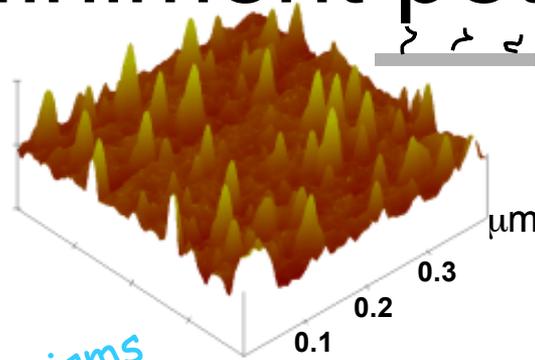
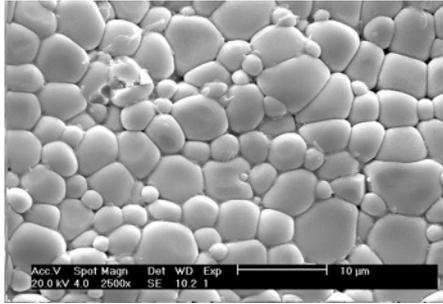


→ *powders, sintered bulks, ..*



- |   |      |
|---|------|
| 1 microscope électronique à balayage      | SEM  |
| 1 microscope électronique environnemental | ESEM |
| 1 microscope électronique à transmission  | STEM |
| 3 microscopes à force atomique            | AFM  |
| 1 microscope confocal multiphotons        |      |
| + outils analytiques (spectros)           |      |

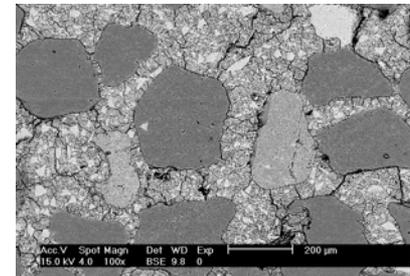
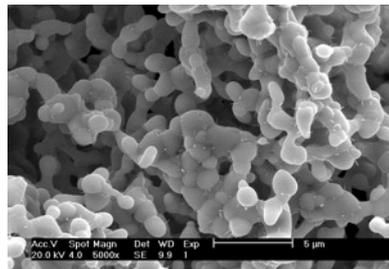
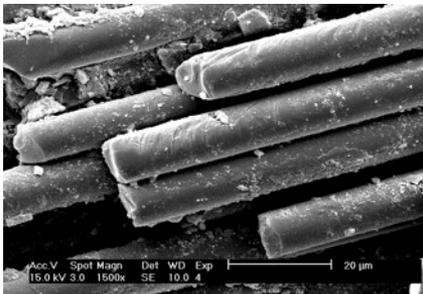
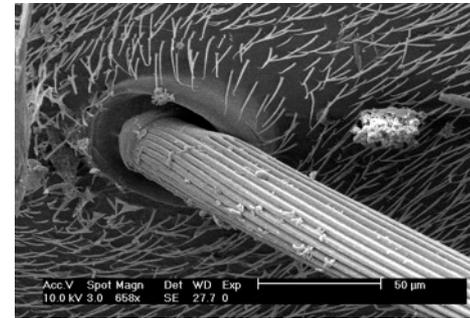
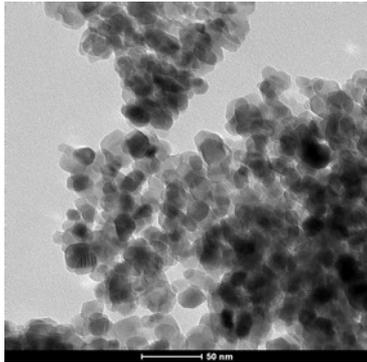
# Voir l'infiniment petit



Cells  
Tissues  
Micro-organisms

Biomaterials  
Fibers  
Polymers

Metals  
Minerals  
Ceramics  
Thin films





# OUTLINE

- Détermination de taille des particules
  - Granulométrie laser
  - Diffraction des rayons X (XRD)
  - Imagerie
    - Microscopie électronique à transmission (TEM)
    - Microscopie à force atomique (AFM)
- Stabilisation des nanopoudres
  - En solution
  - À l'état solide



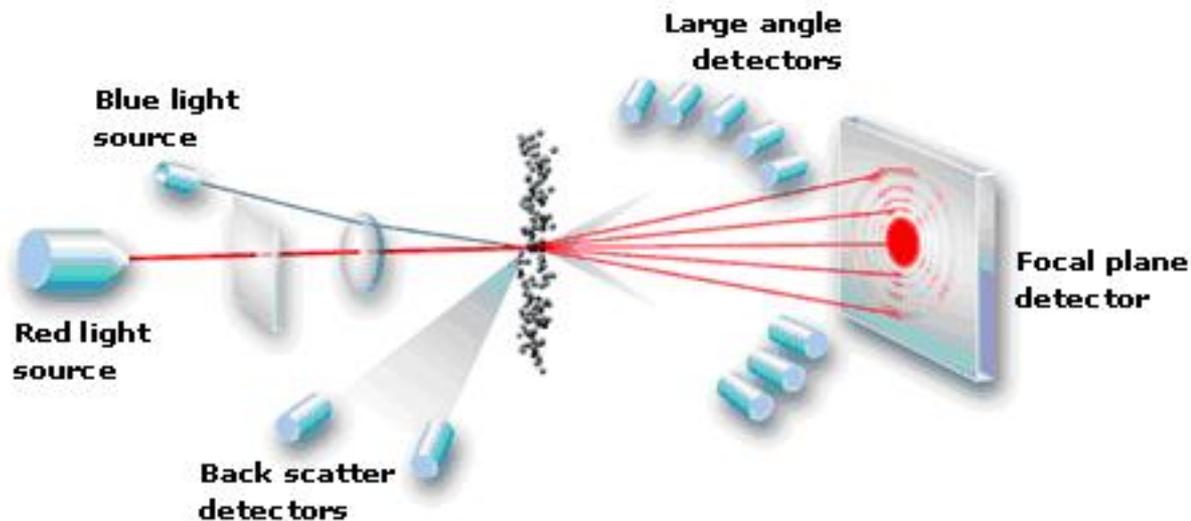
# Détermination de taille des nanoparticules



# 1. Granulométrie

# Principe:

## diffraction d'un laser par les particules = f ( taille)

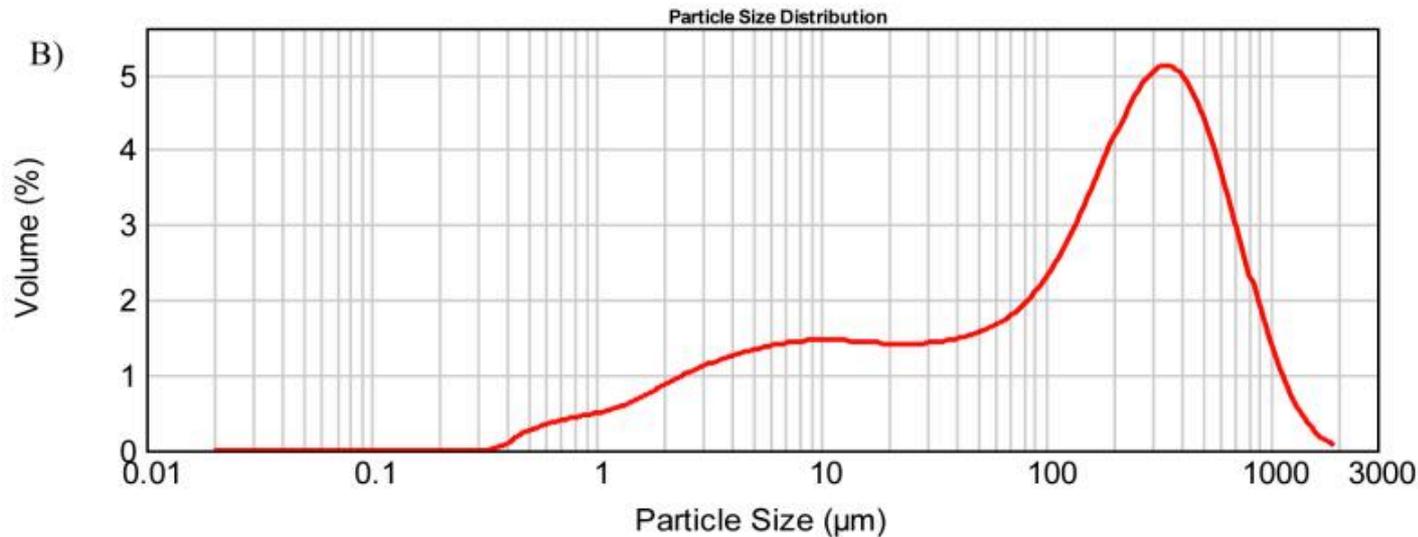


- Sur poudre sèche
- Sur suspension
- L'indice de réfraction doit être connu

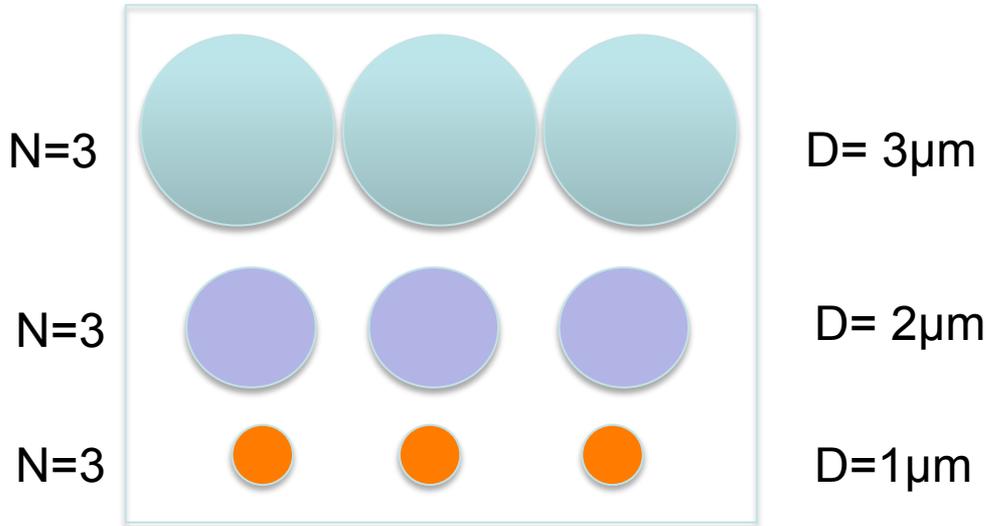


# Présentation des résultats

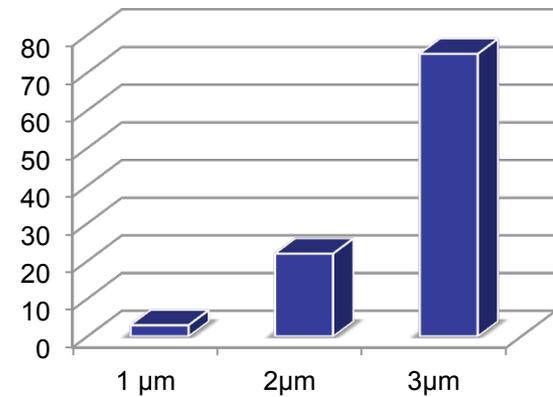
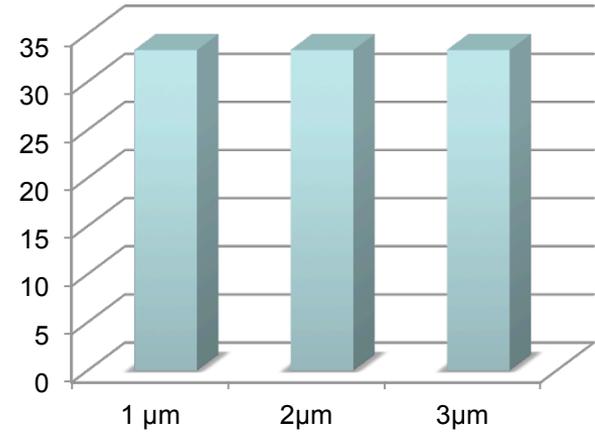
Distribution **en volume**,  
+Rayon de la sphère équivalente!



# Distribution en nombre vs. Distribution en volume



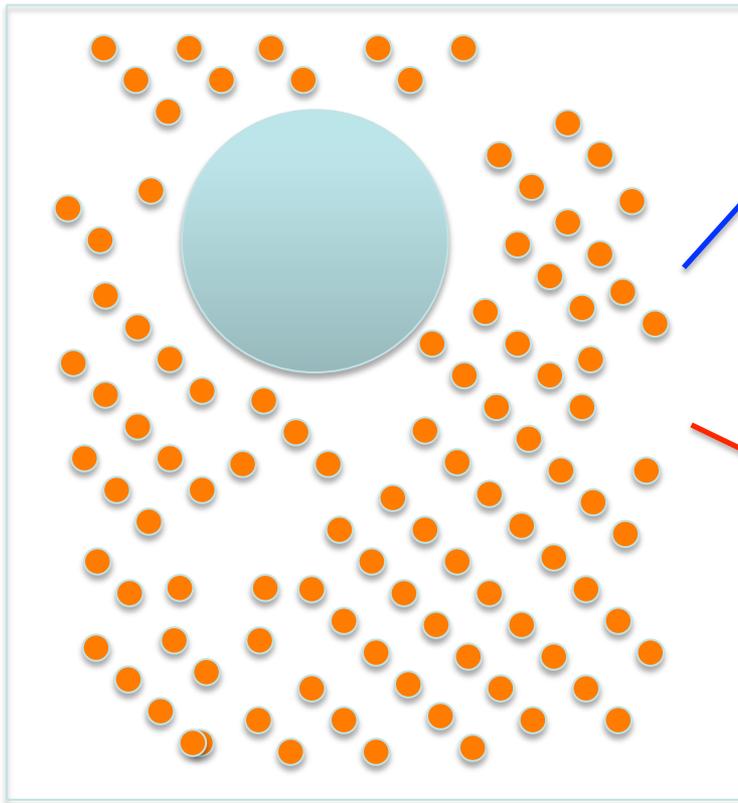
En nombre



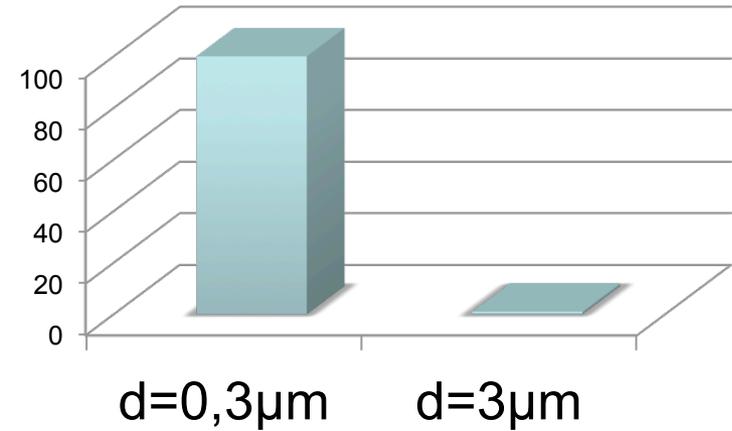
En volume

**ATTENTION!**

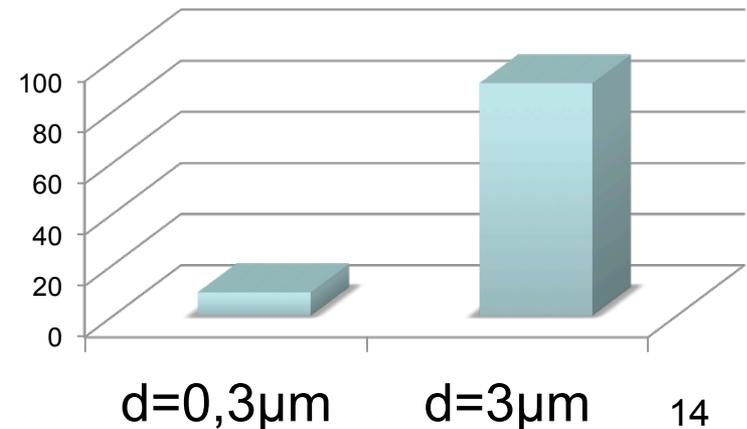
Une seule grosse particule  
peut déplacer la distribution  
vers les grandes tailles

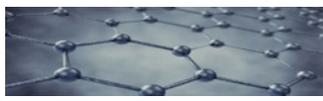


**distribution en nombre (%)**



**distribution en volume (%)**





## 2. Diffraction des rayons X

## LARGEUR DES RÉFLEXIONS ET FORMULE DE SCHERRER

La **largeur à mi-hauteur (FWHM)** – Full Width at Half-Maximum) d'une réflexion résulte d'une contribution instrumentale et de contributions provenant de l'échantillon.

La contribution liée à la taille des cristallites peut être approximée par la **formule de Scherrer** :

$$\text{FWHM}_{\text{cr}} = k \cdot \lambda / (\varepsilon \cos\theta)$$

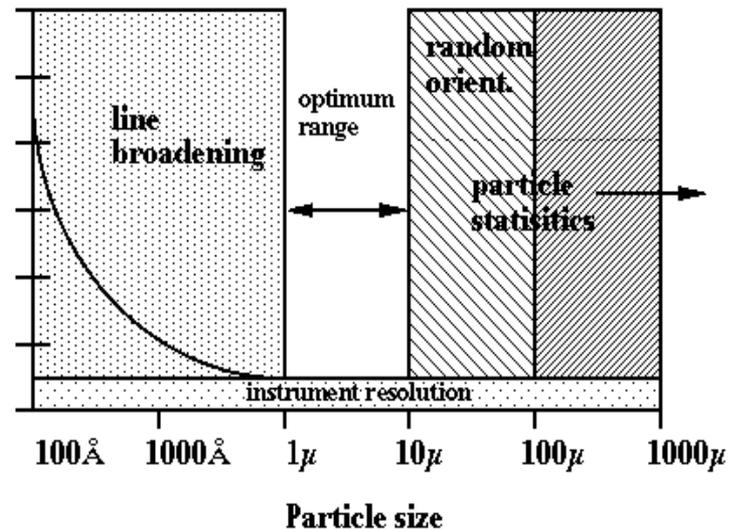
où  $\text{FWHM}_{\text{cr}}$  (en radians !) est la largeur à mi-hauteur,

$\lambda$  est la longueur d'onde RX,

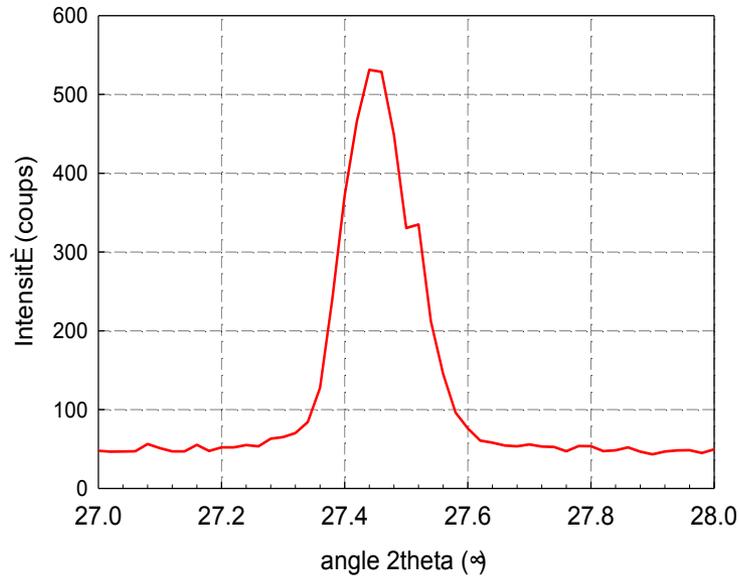
$k$  est la "constante de Scherrer" = 0.89 (valeur la plus utilisée)

$\varepsilon$  est la "taille de cristallite" apparente.

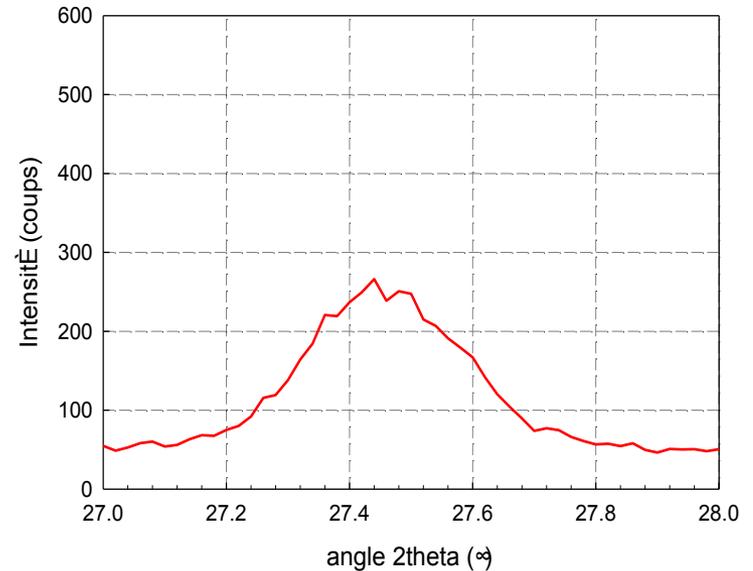
**Une petite taille de cristallites se marque donc par un élargissement significatif des réflexions :**



# Réflexion principale du TiO<sub>2</sub> Rutile, même aire sous le pic dans les 2 cas, mêmes échelles



Taille des cristallites  
70 nm



Taille des cristallites  
25 nm



### 3. Imagerie microscopique



# grossissements

Optique: 1000x ( 1  $\mu$ m)

SEM: 100.000x (10nm)

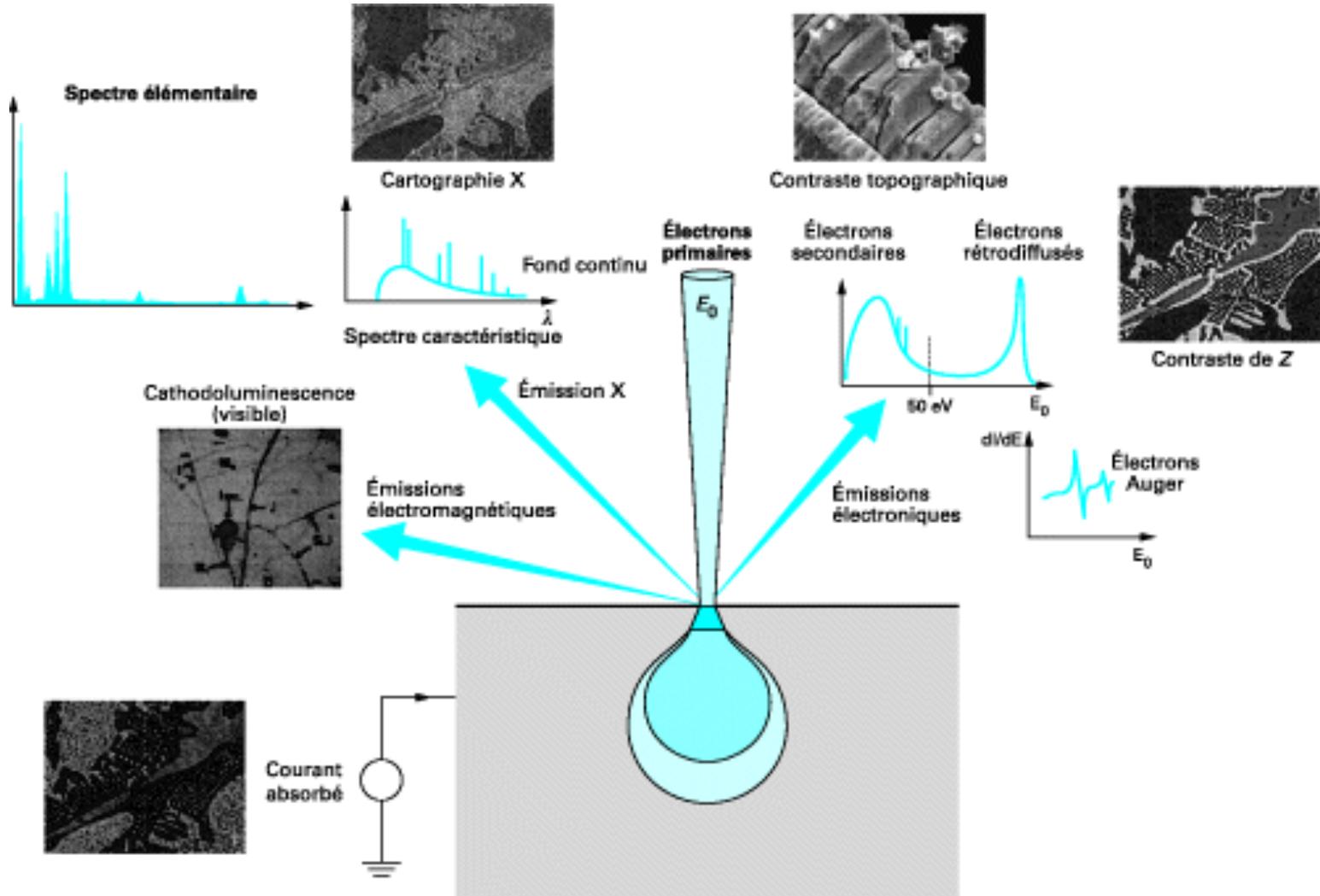
TEM: 1.000.000x (1 nm)

AFM : 100.000x ( 10 nm)

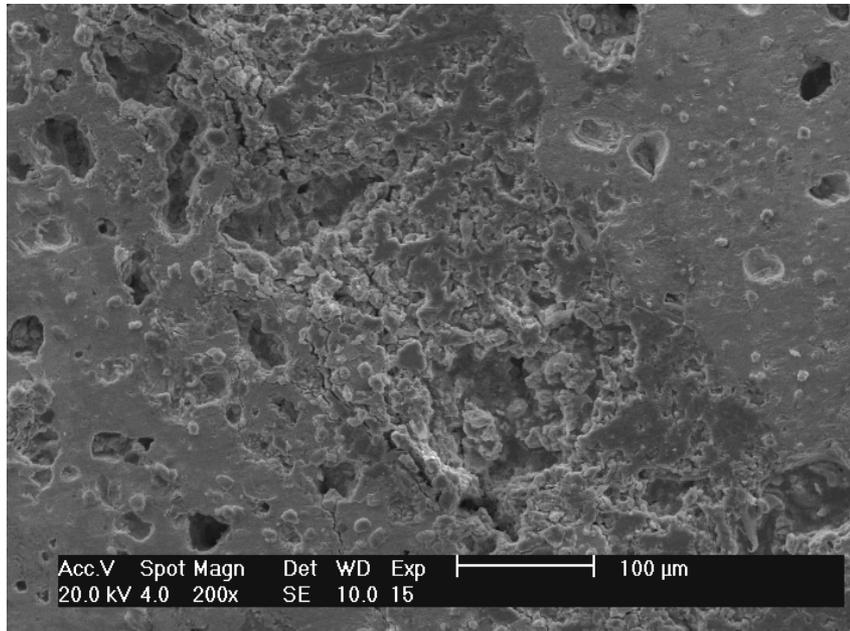


# Microscopie électronique à balayage

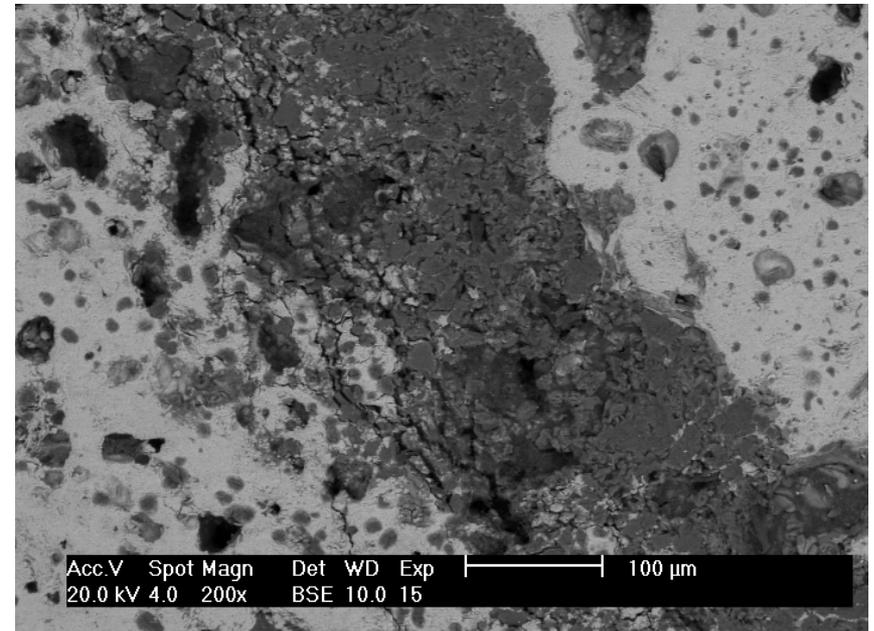
# Interactions électron-matière



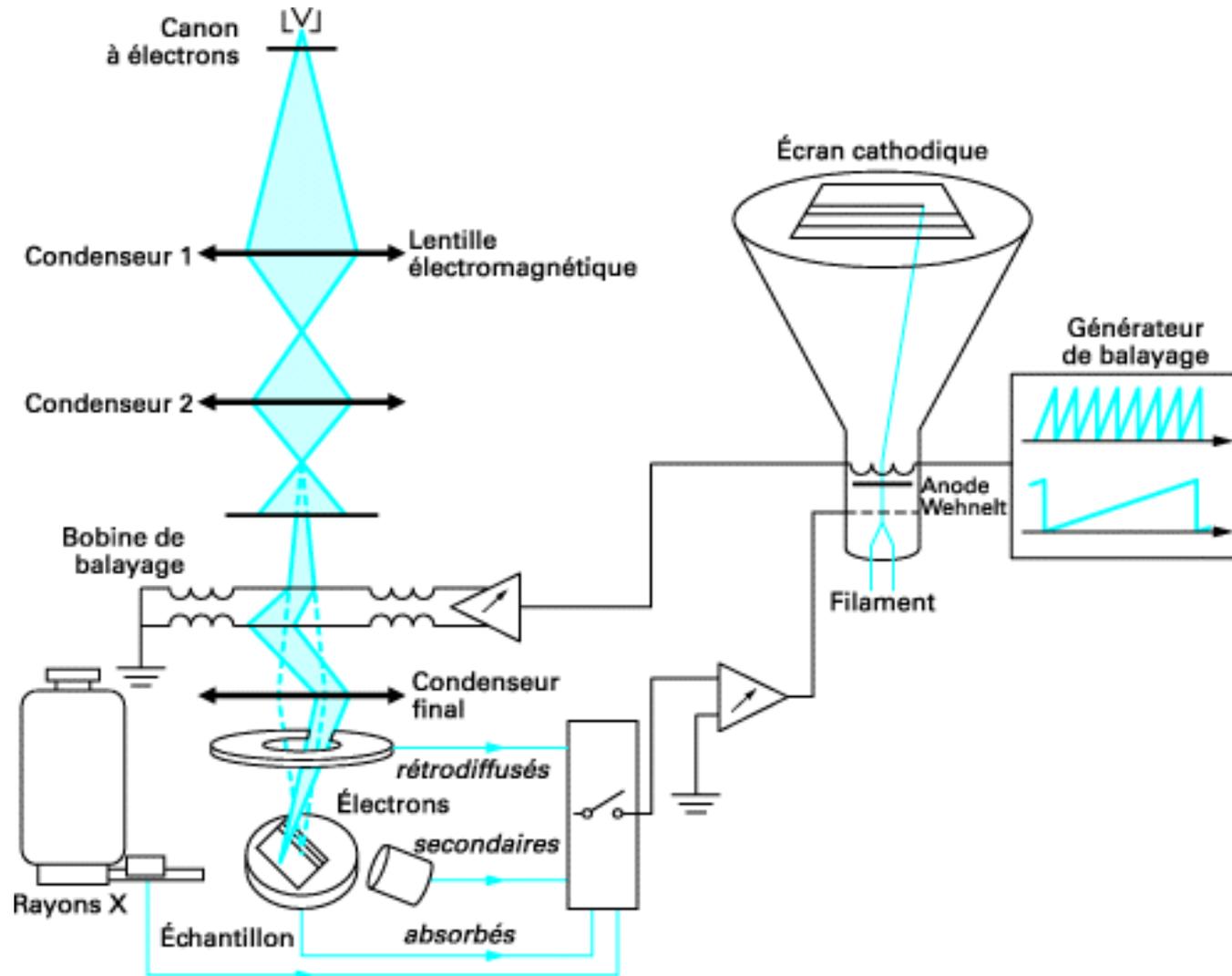
# Image SE topographie

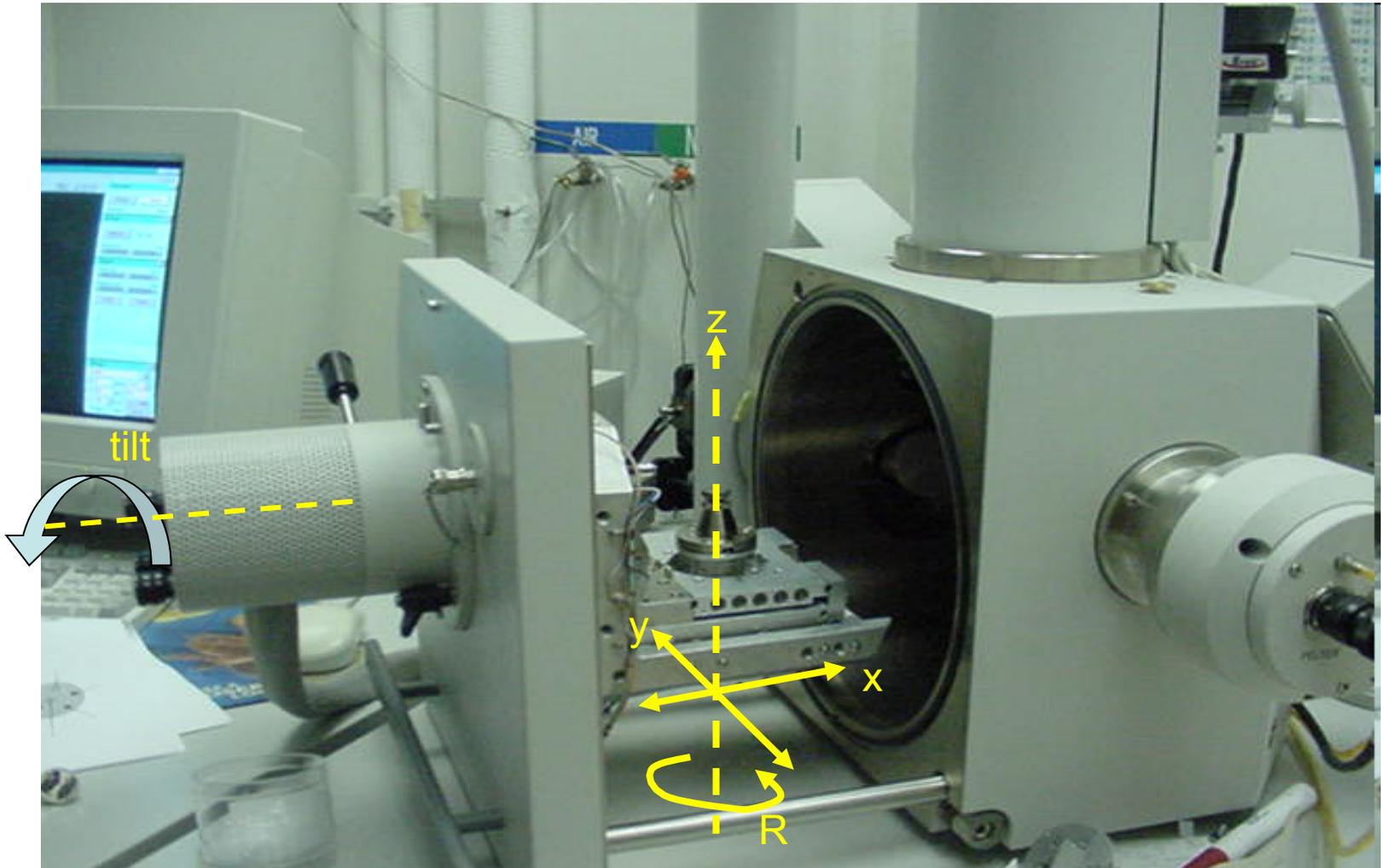


# Image BSE Composition

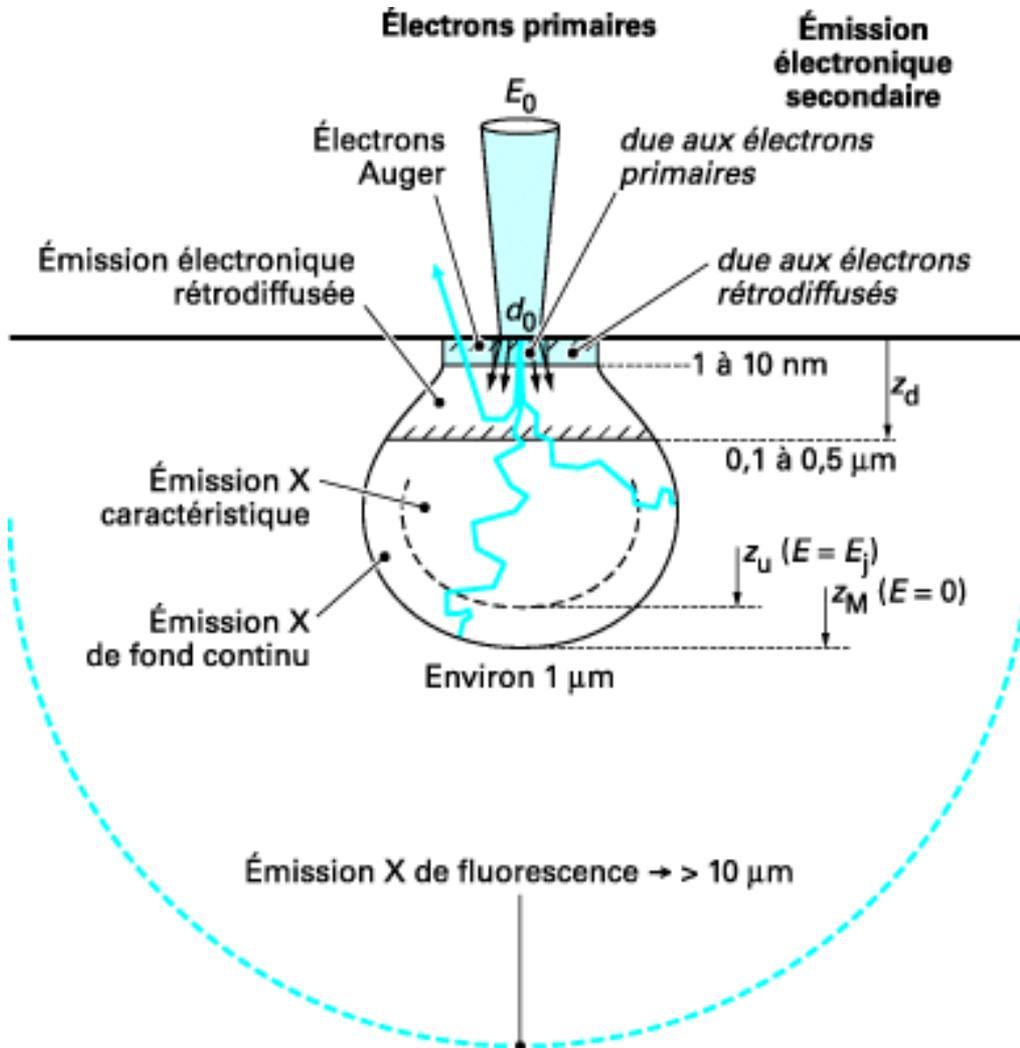


# SEM: schéma général





# Emission et résolution spatiale

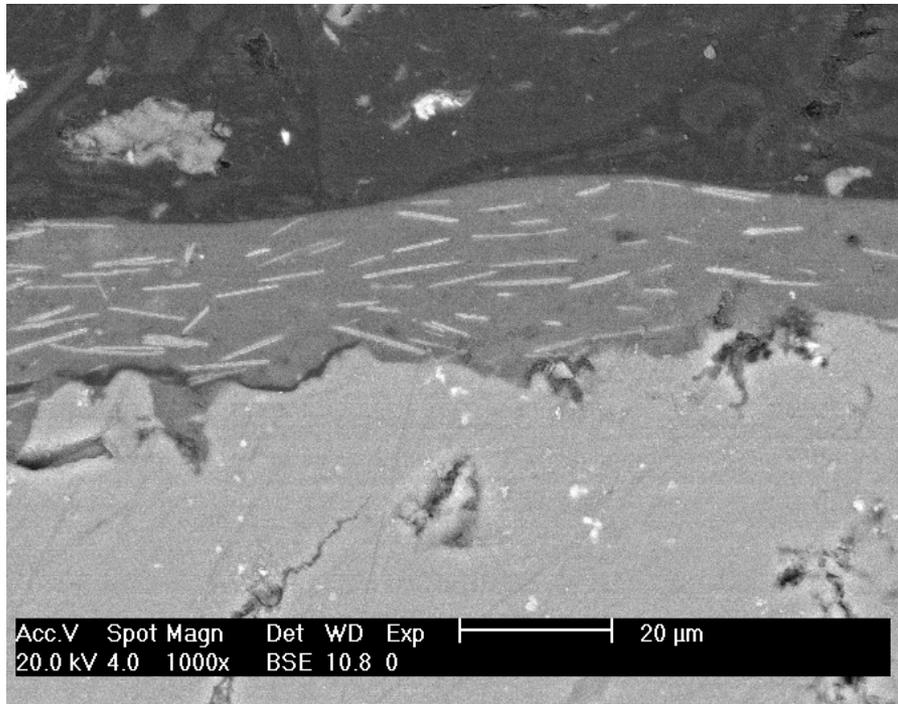


- $d_0$  diamètre du faisceau électronique incident
- $E_j$  énergie d'ionisation du niveau électronique  $j$
- $z_d$  profondeur de « complète diffusion » (profondeur limite de l'émission rétrodiffusée)
- $z_u$  profondeur de pénétration utile (définie par  $E = E_j$ )
- $z_M$  profondeur de pénétration totale (définie par  $E = 0$ )

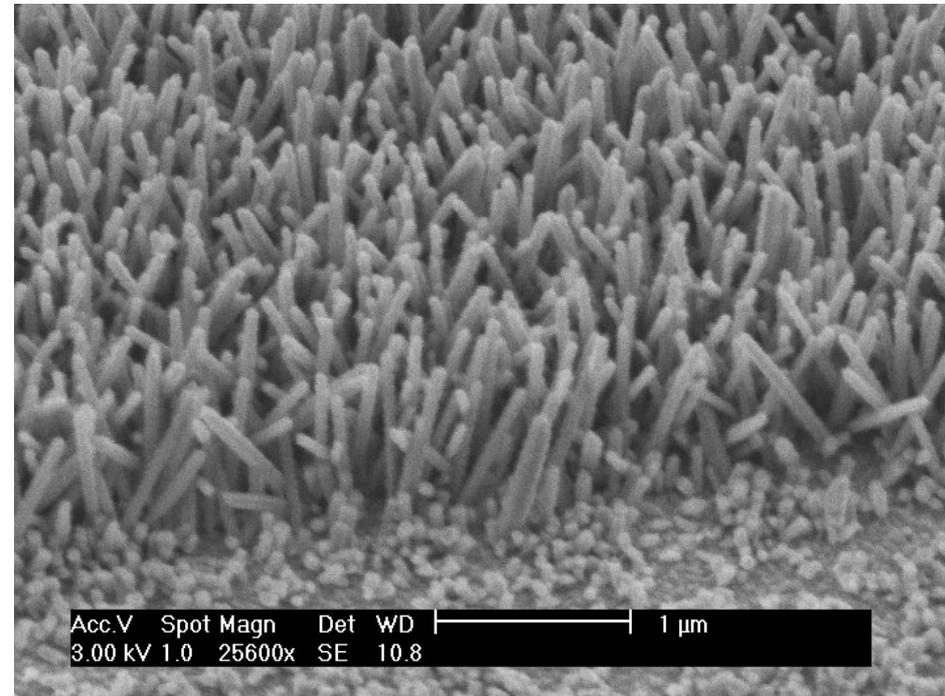
# Emission et résolution

- **SE**: petite zone de quelques  $\text{nm}^3$  proche de l'impact
- **BSE**: zone plus large et plus profonde,  $10^4$  à  $10^6 \text{ nm}^3$
- **Rayons X**: volume de +/-  $1 \mu\text{m}^3$
- **!! Très influencées par kV !!**

# SEM: Imagerie de surface



Section polie

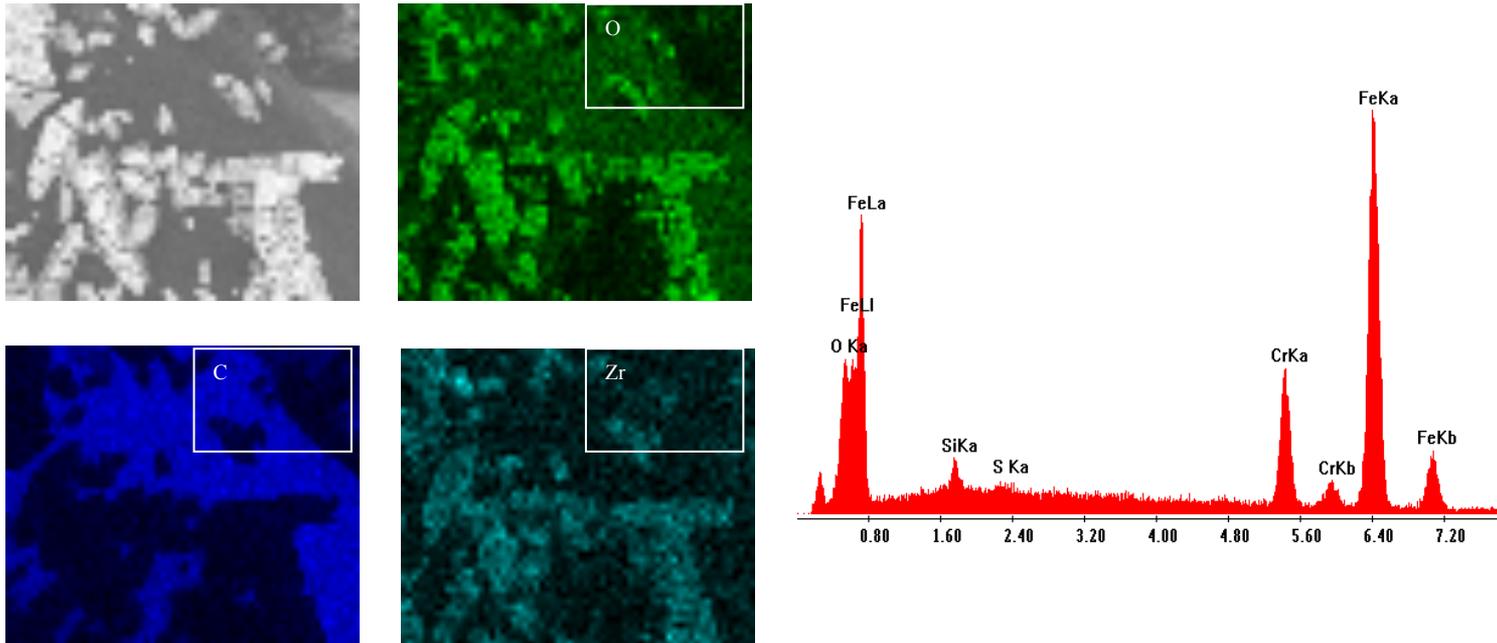


Tapis de nanofils de ZnO



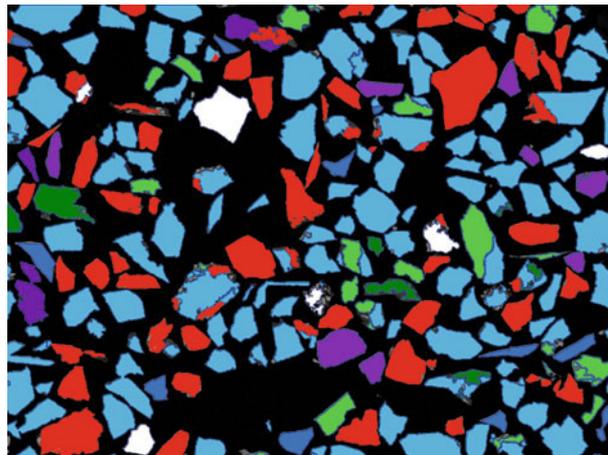
# Outils analytiques couplés au SEM

# Analyse et cartographie élémentaire basée sur l'émission de RX (EDX)

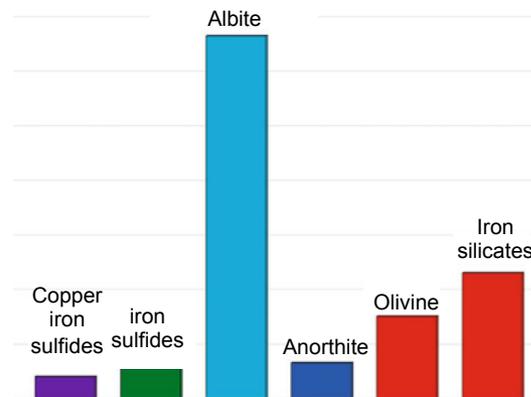


EDX analysis: left: mapping of elements O, C, Zr. Right: EDX spectrum of stainless steel

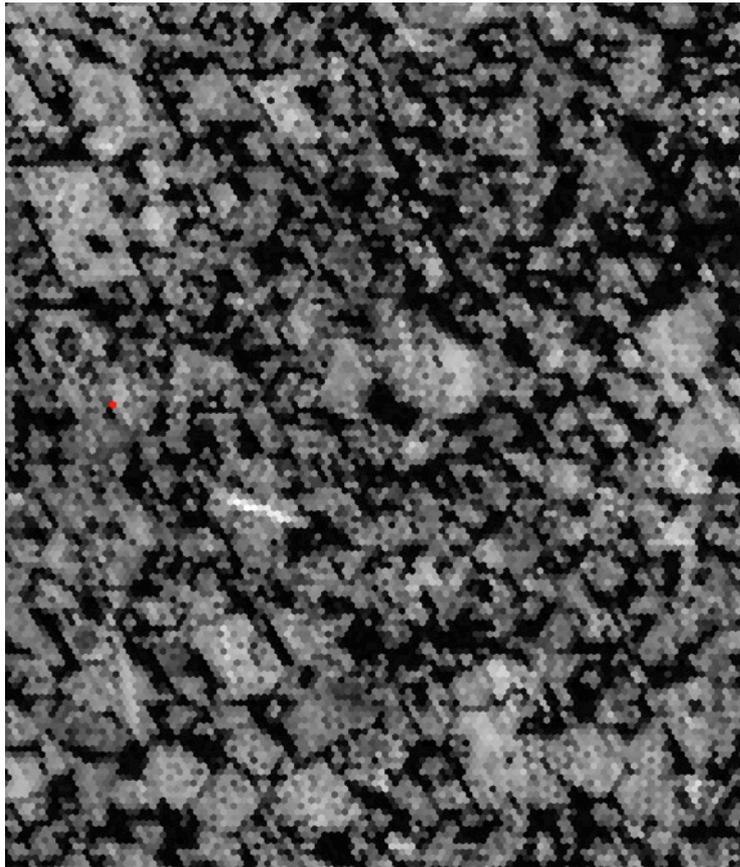
# Analyse automatisée de particules reconnaissance morphologique couplée à la composition élémentaire



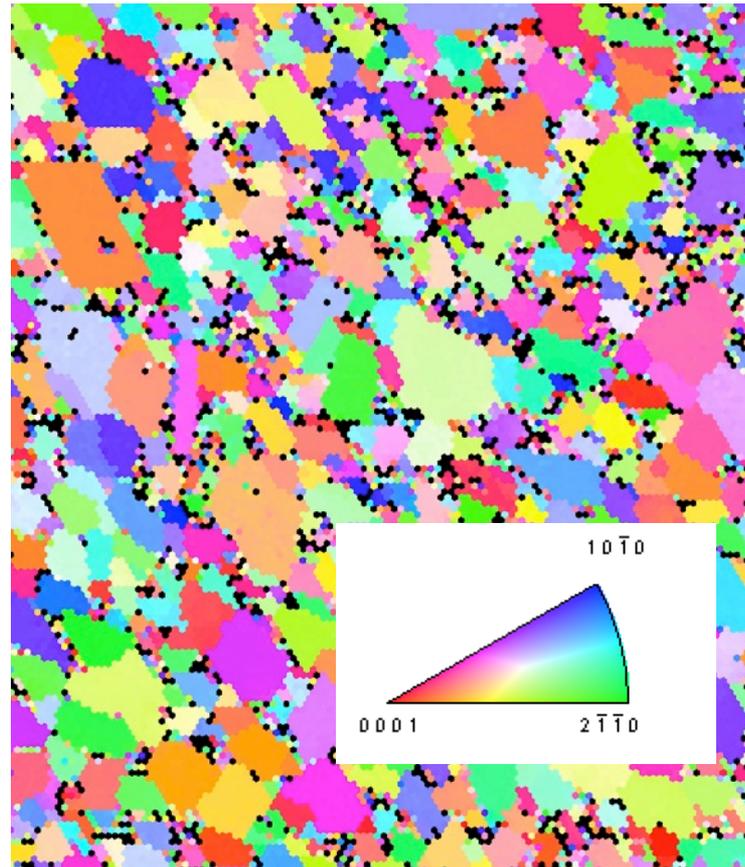
PARTICLE ANALYSIS



# Orientation cristallographique



37.50  $\mu\text{m}$  = 25 steps IQ 7.55...539.266



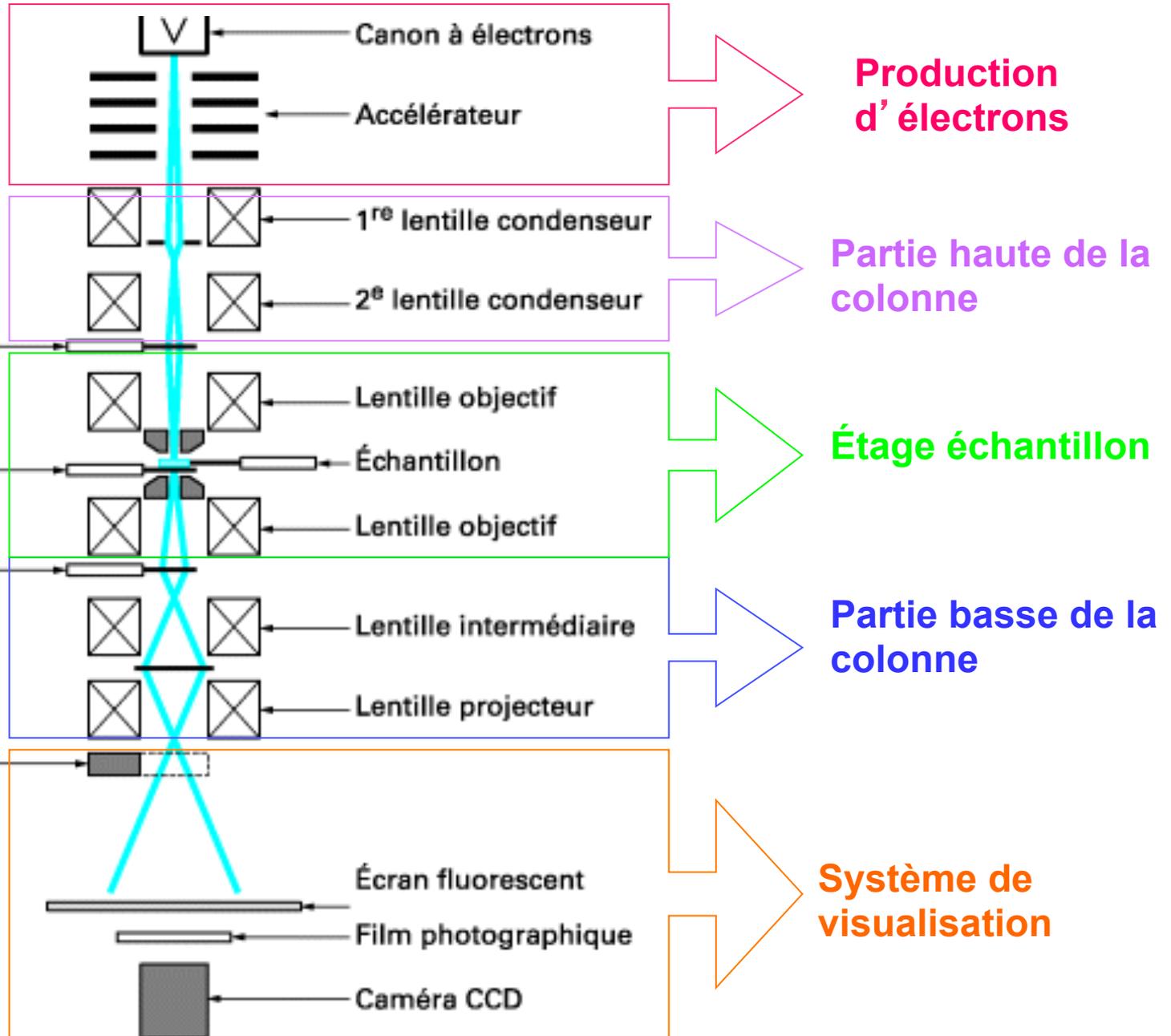
37.50  $\mu\text{m}$  = 25 steps IPF [001]

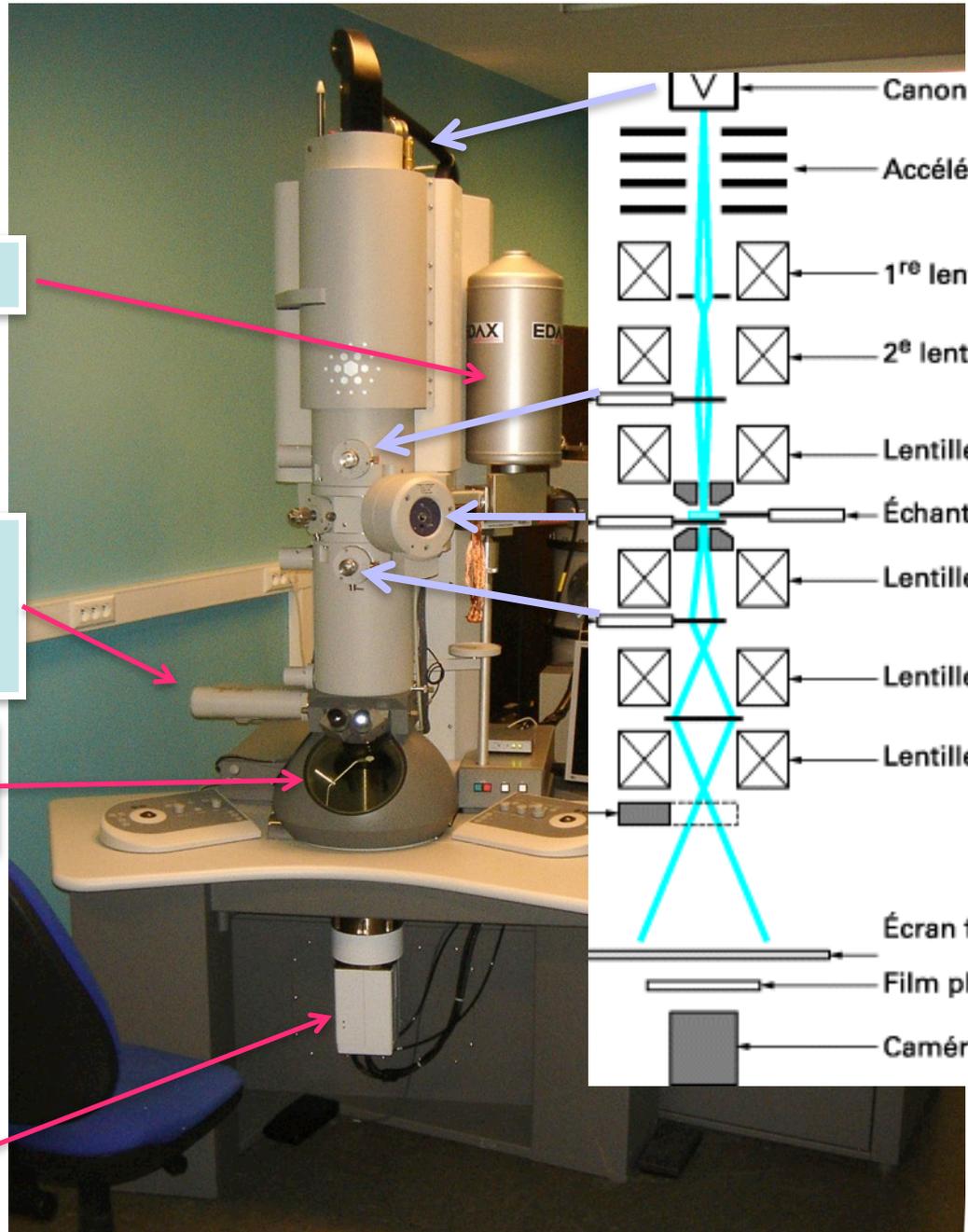
Co-WC ceramic composite with random grain orientation



# Microscopie électronique à transmission

**Systeme  
optique**





Canon à électrons

Accélérateur

1<sup>re</sup> lentille condenseur

2<sup>e</sup> lentille condenseur

Lentille objectif

Échantillon

Lentille objectif

Lentille intermédiaire

Lentille projecteur

Écran fluorescent

Film photographique

Caméra CCD

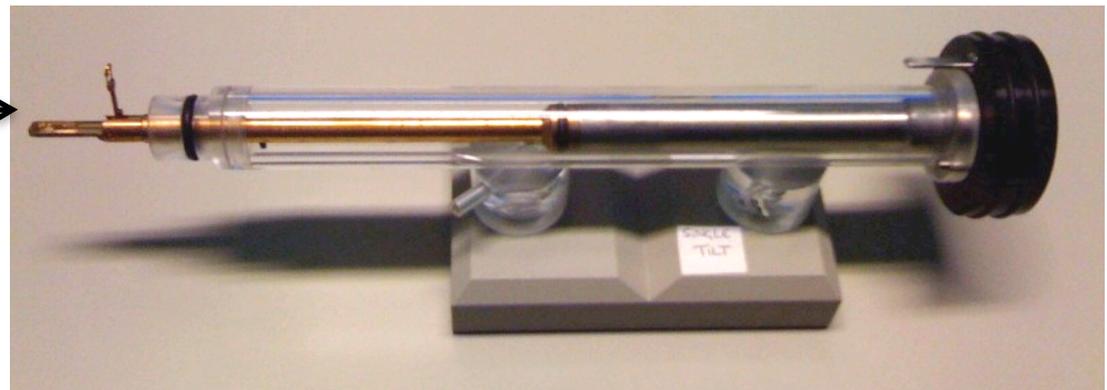
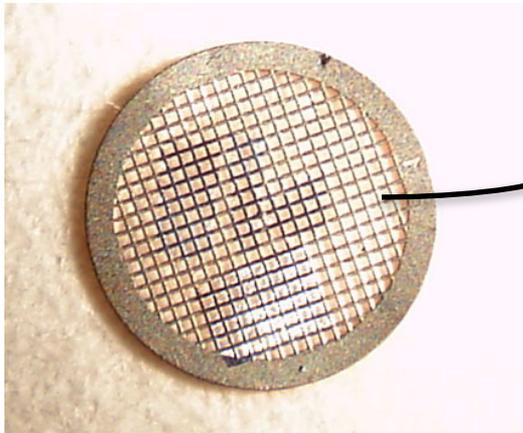
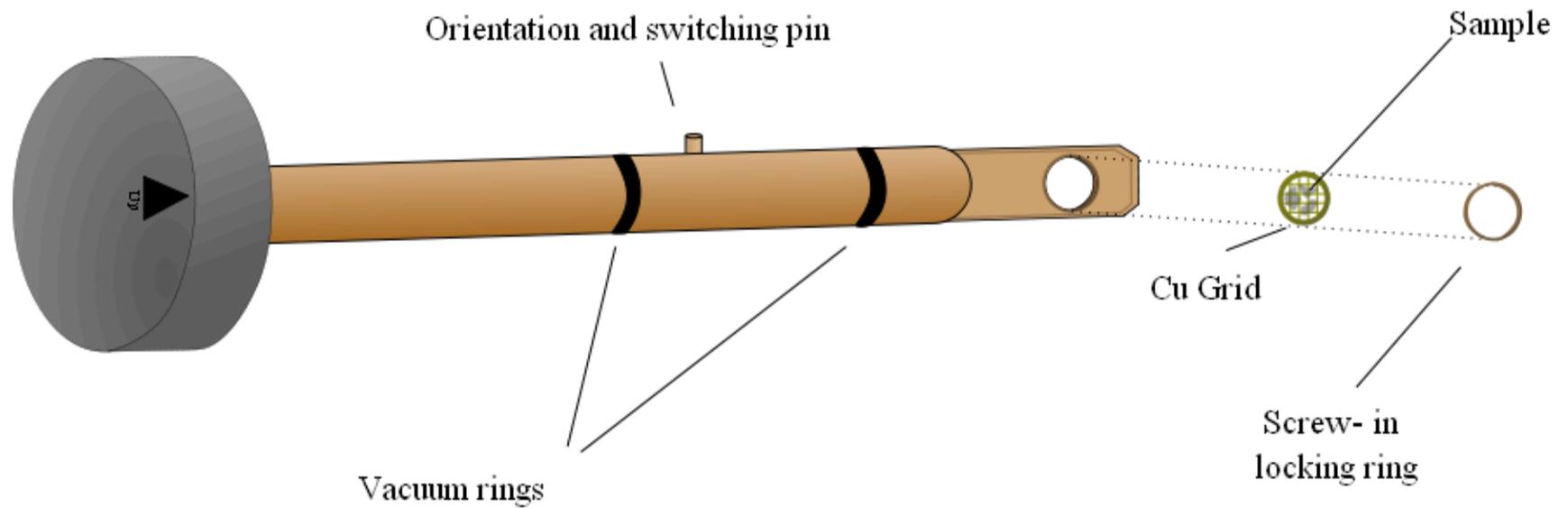
Décteur RX (EDX)

Décteur à semiconducteur (HAADF (STEM))

Écran fluo (dans hublot)

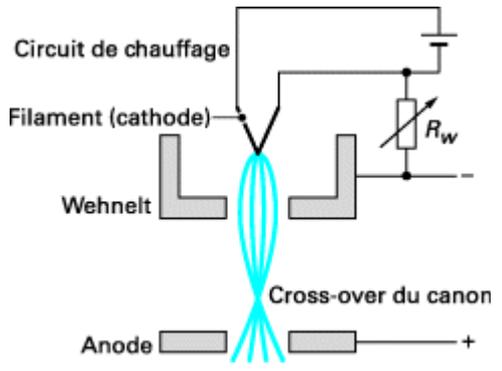
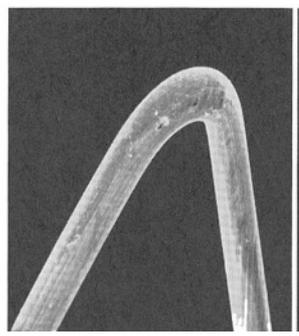
Caméra CCD

# 3.4. Pompes et porte-échantillons

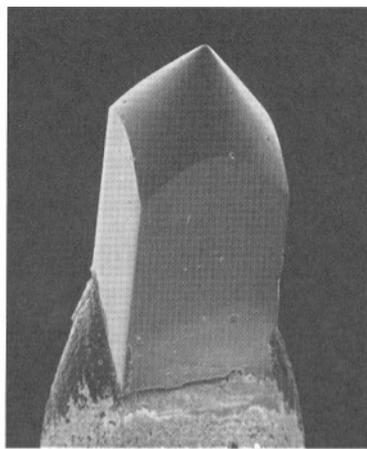


# Comment produire des électrons ?

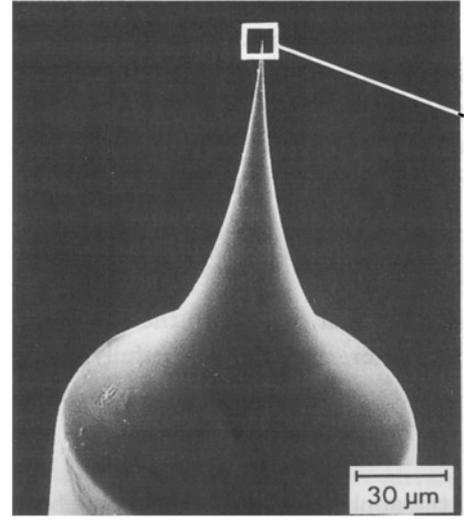
Filament de W



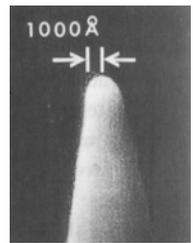
Monocristal LaB6



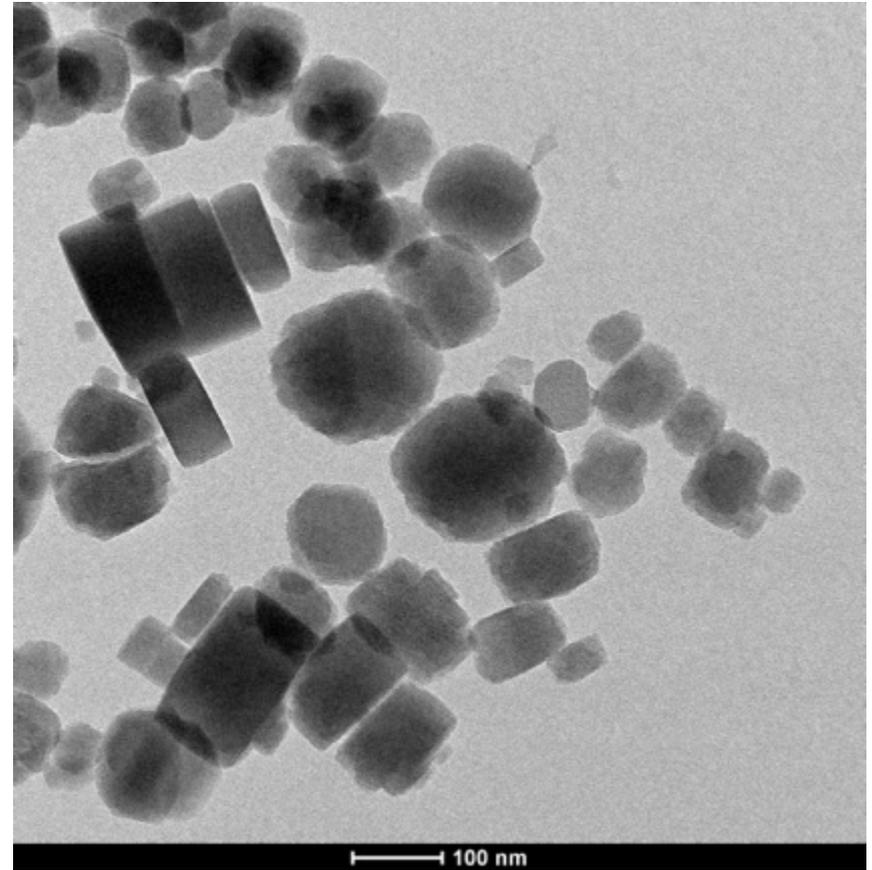
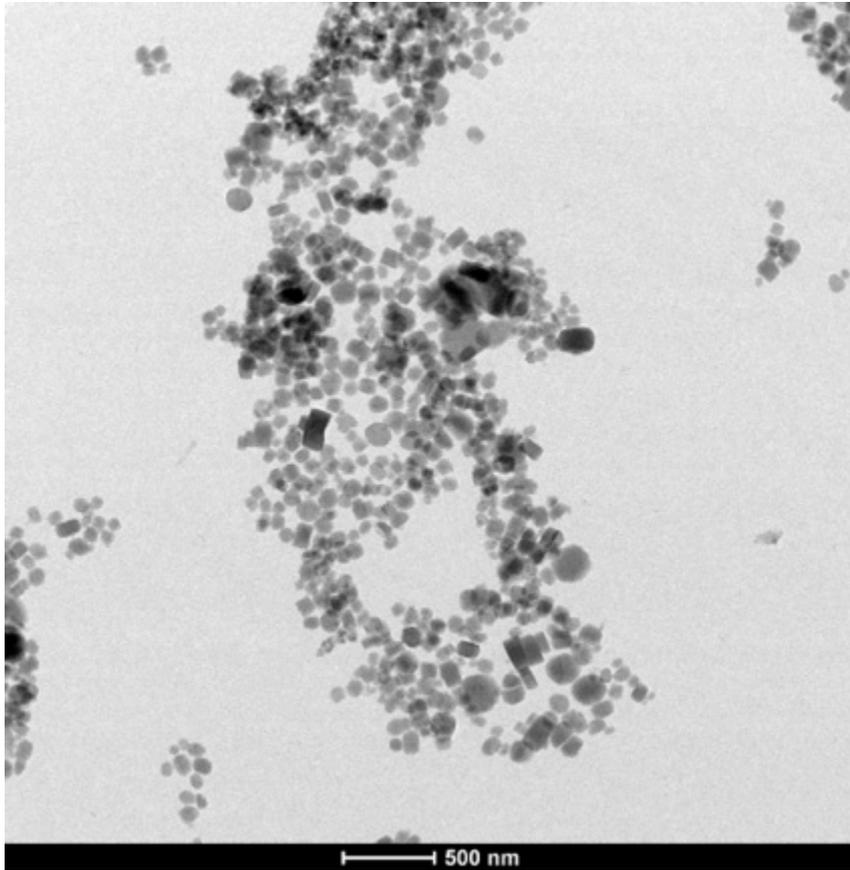
Canon à émission de champs FEG

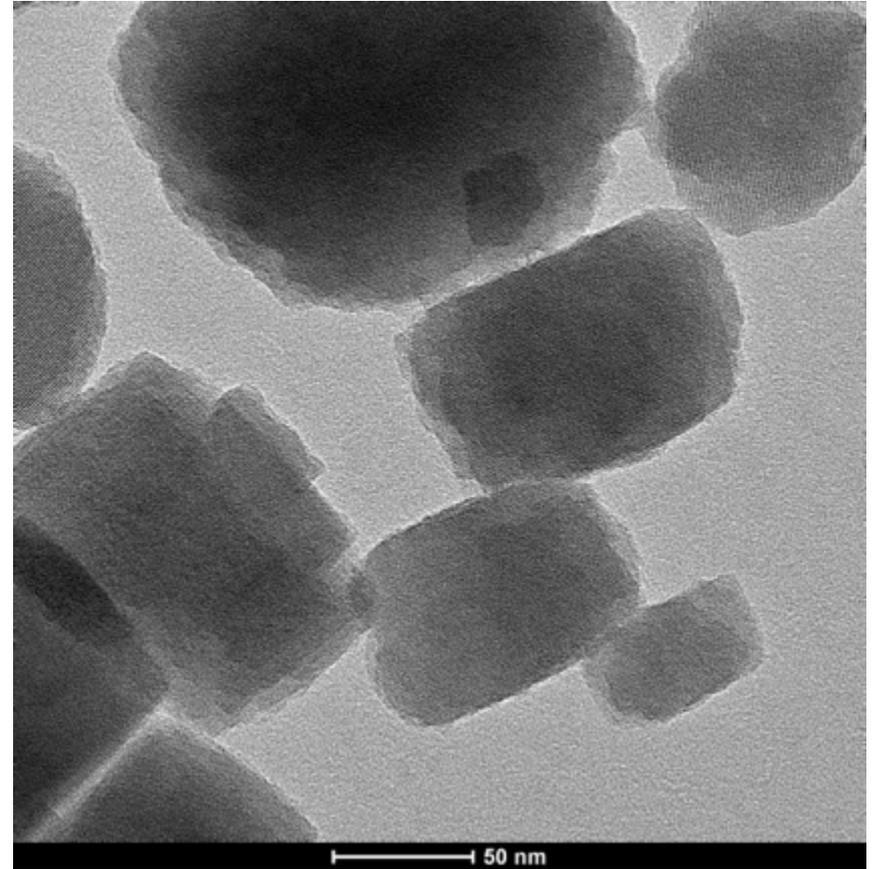
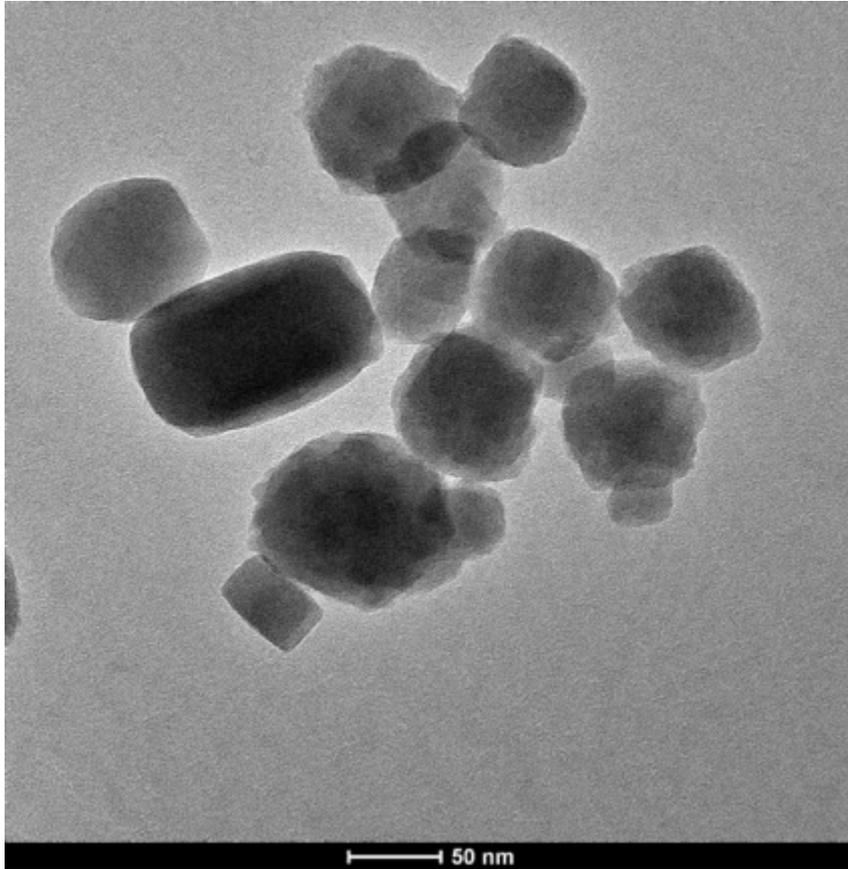


Extraction par effet tunnel grâce à un champ électrique intense ( 3-7kV)



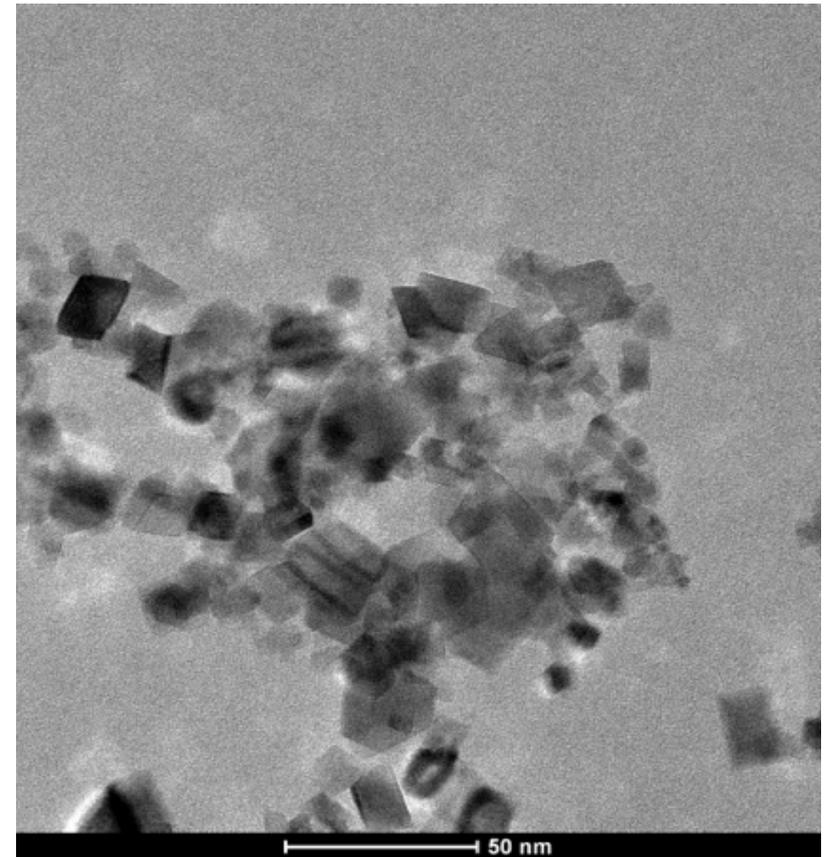
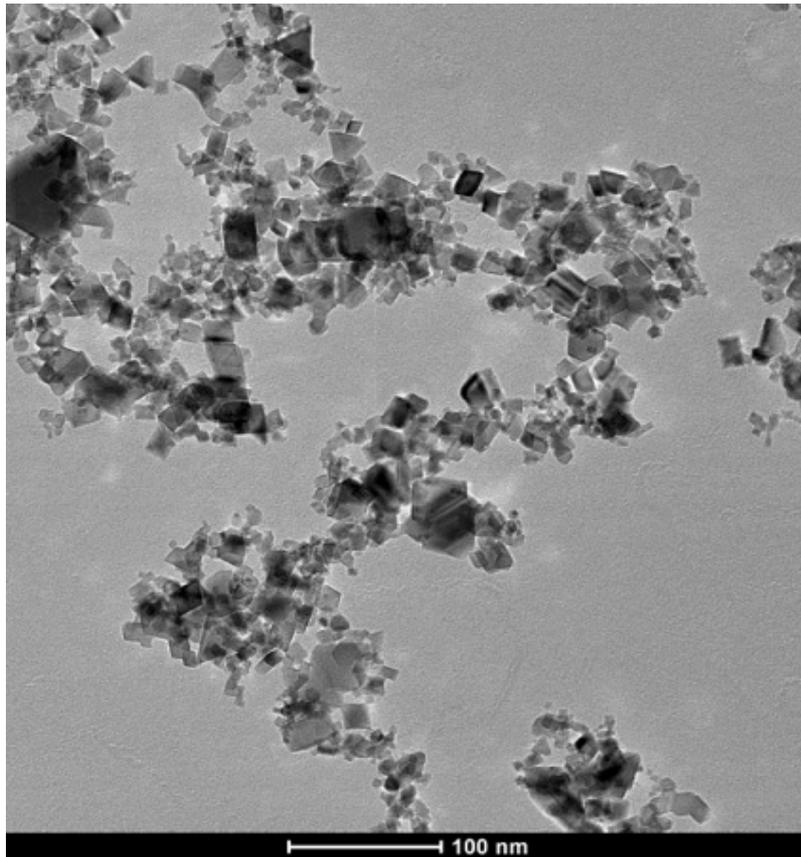
Canons thermo-électroniques





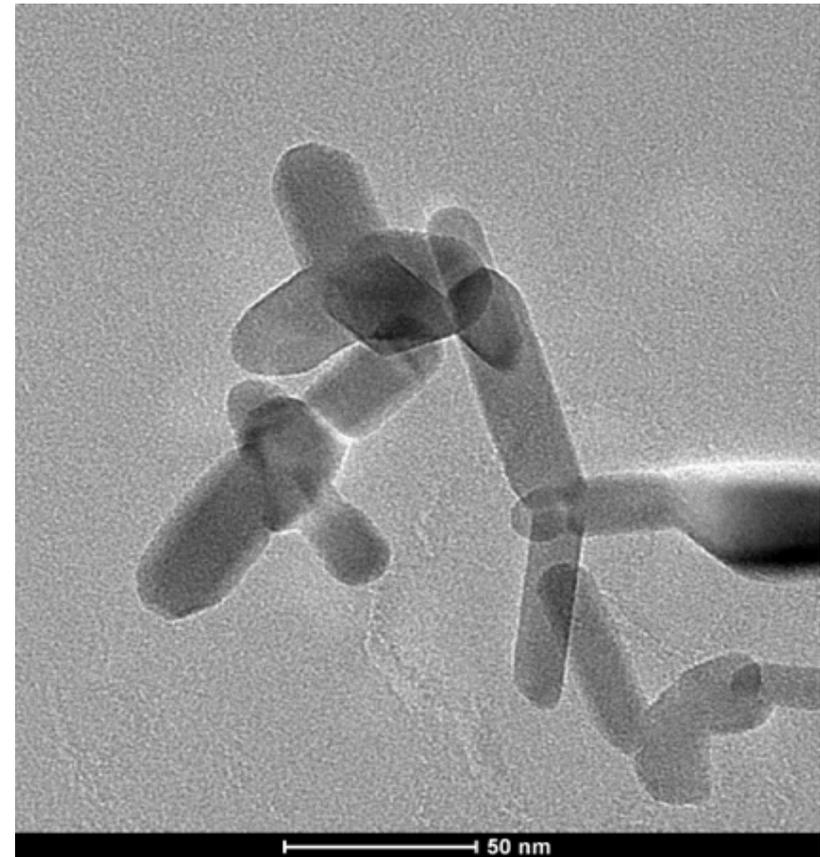
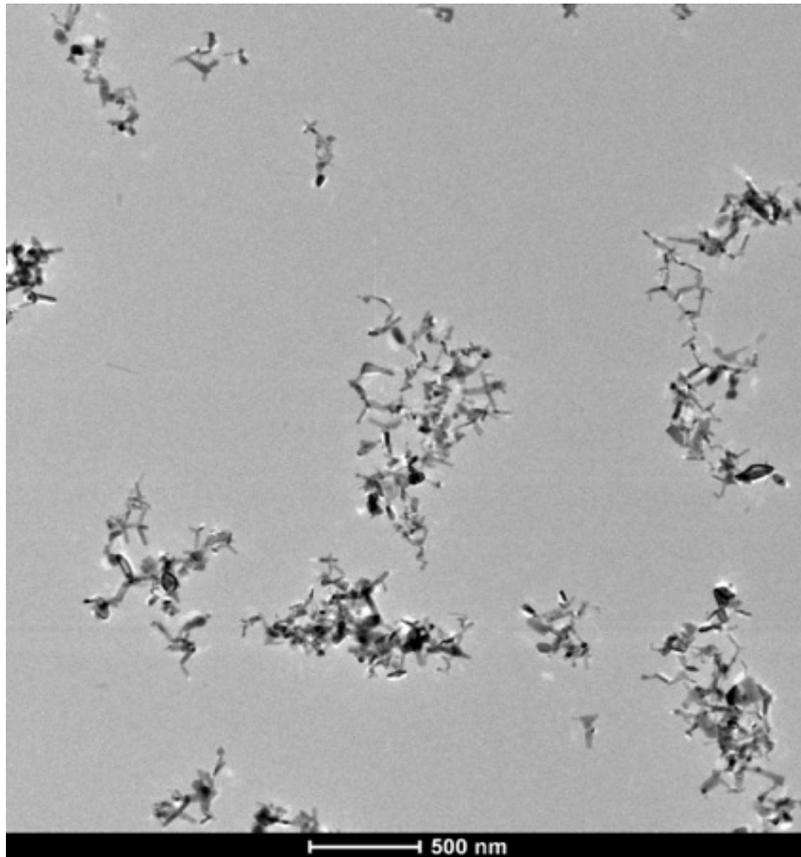


## Nano- CeO<sub>2</sub>



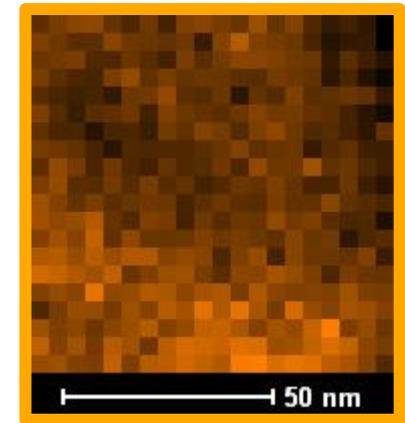
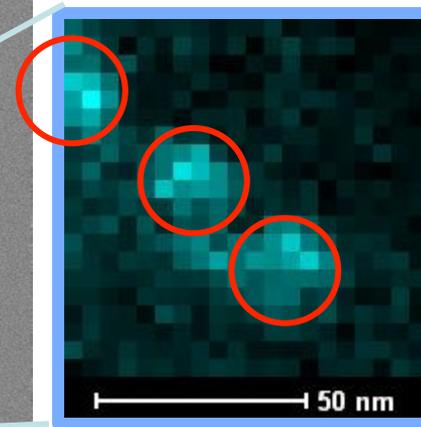
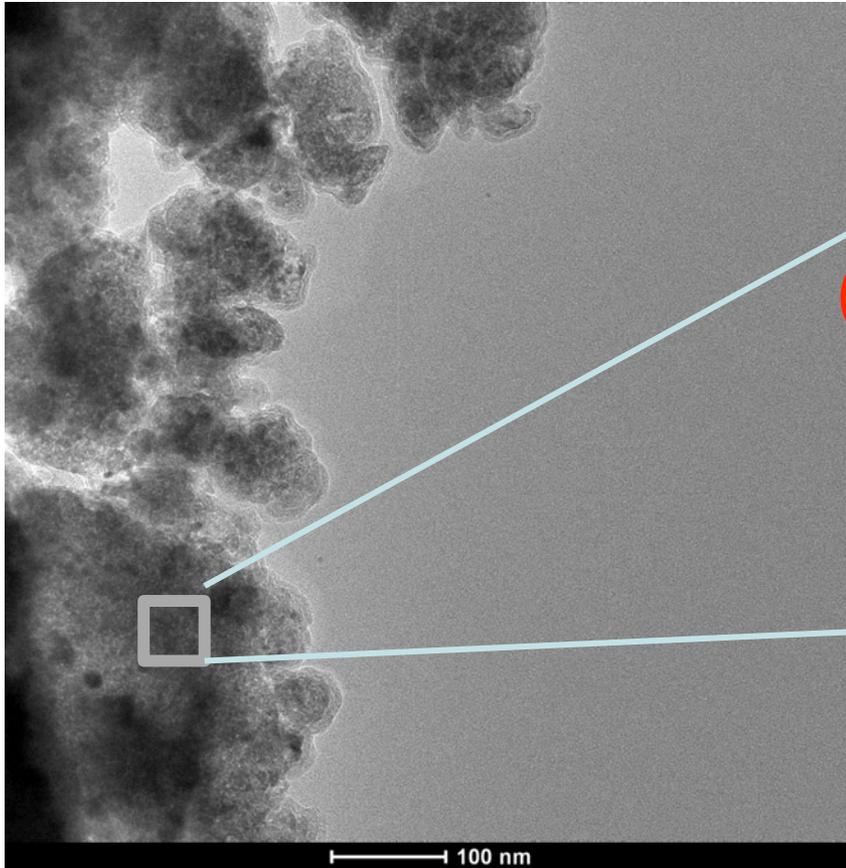


# Nano- ZnO



• Elemental mapping in STEM

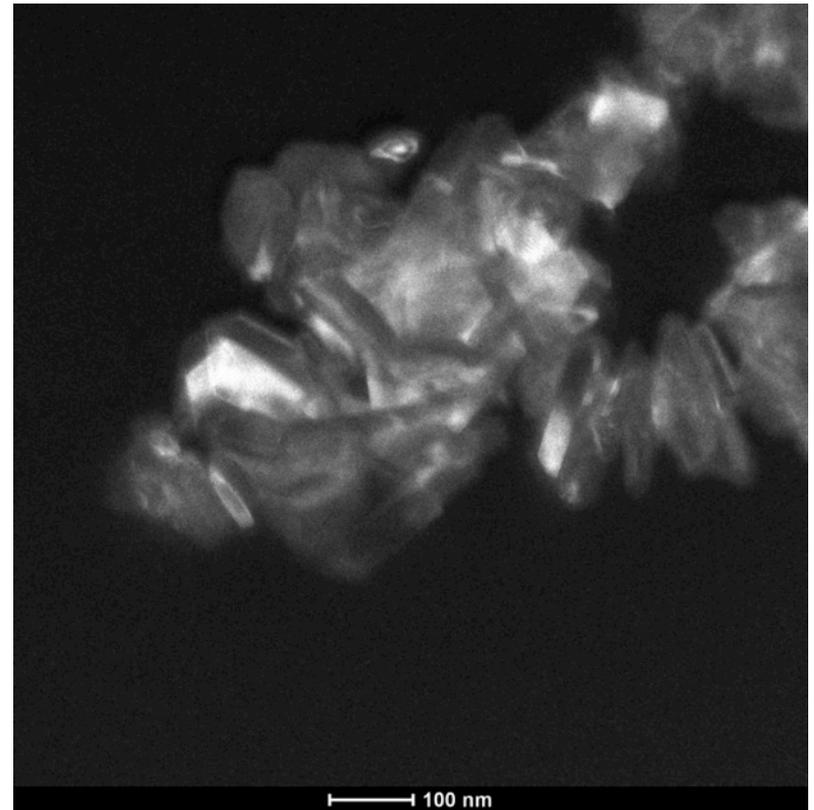
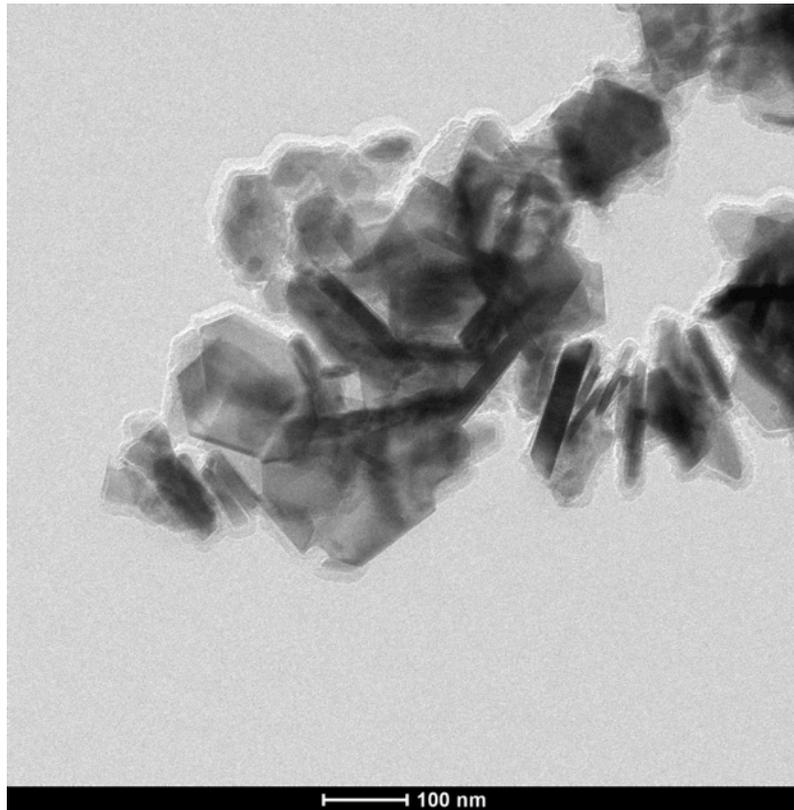
Looking for silver nanoparticles in TiO<sub>2</sub> matrix: lack of TEM contrast



Mapping of Ag    Mapping of Ti

# Bright Field

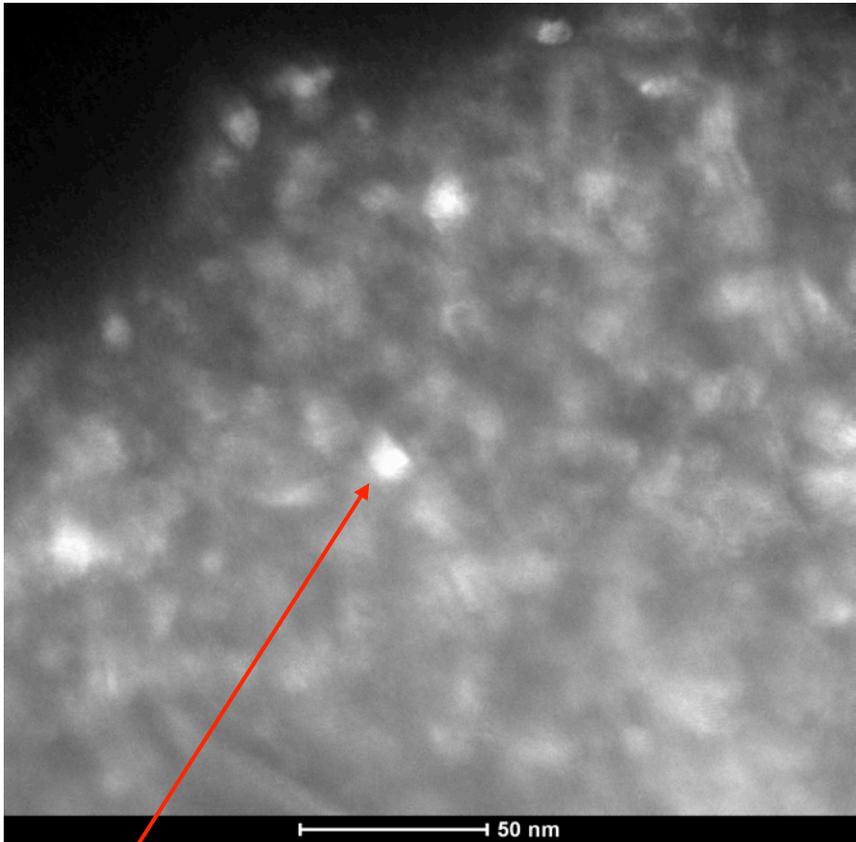
# Dark Field



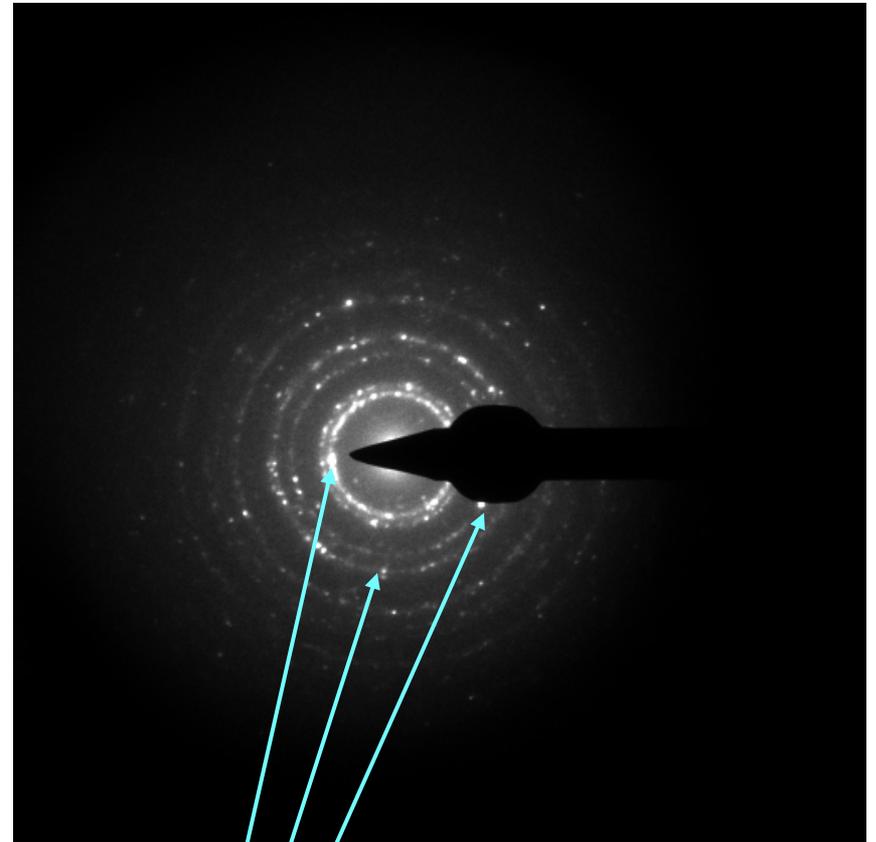
Attention! Le DF n'est pas le négatif du BF!

# • Detecting the nucleation (before XRD)

*by Dark-Field imaging and electron diffraction*



Nuclei size < 10 nm

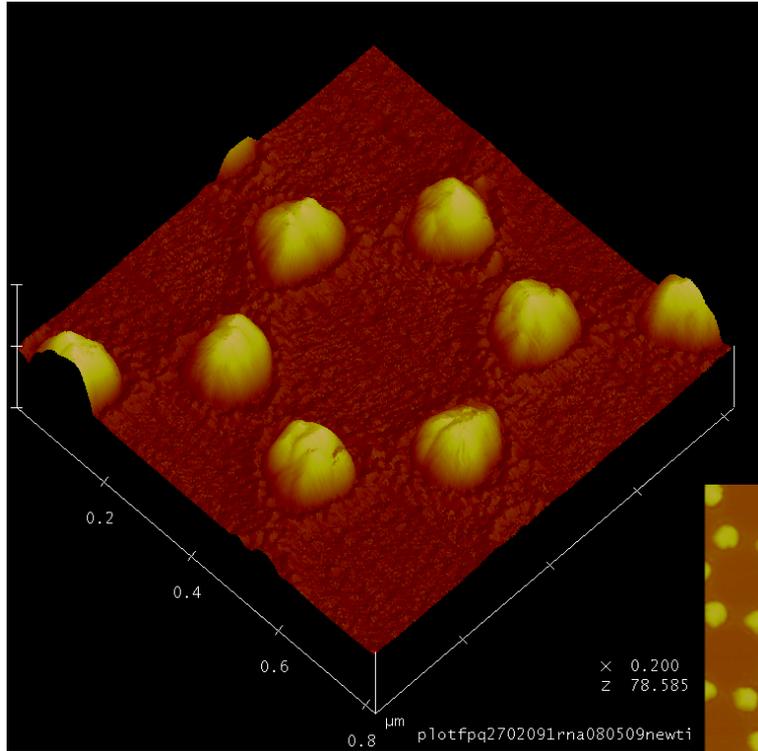


Spots indicate crystallization

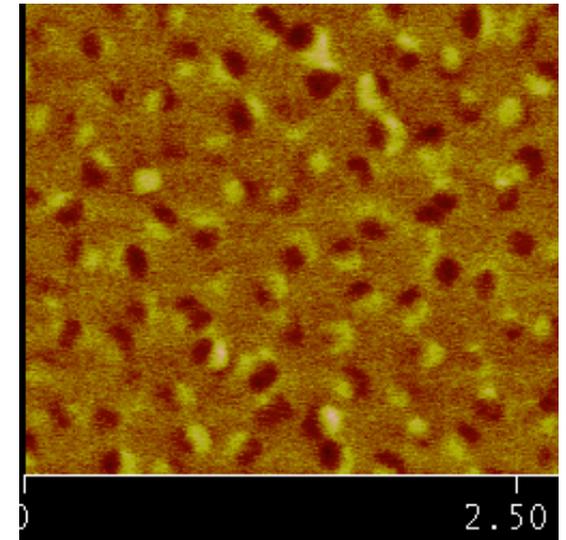
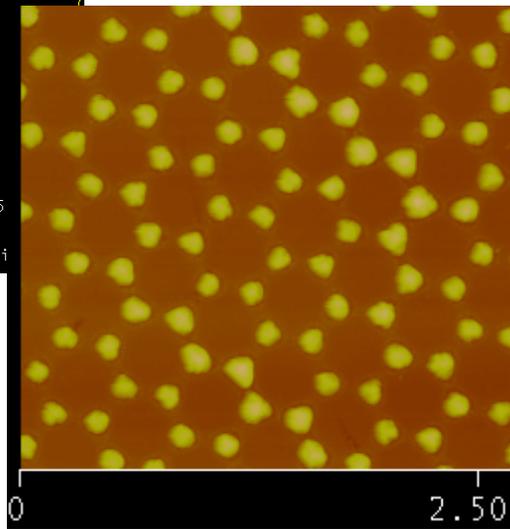


# Microscopie à force atomique

• Atomic Force Microscopy with magnetic mapping option



Vizualisation of magnetic field loops in nanoplots





# Stabilisation de nanopoudres



# 1. En suspension

## Ex: $\text{TiO}_2$

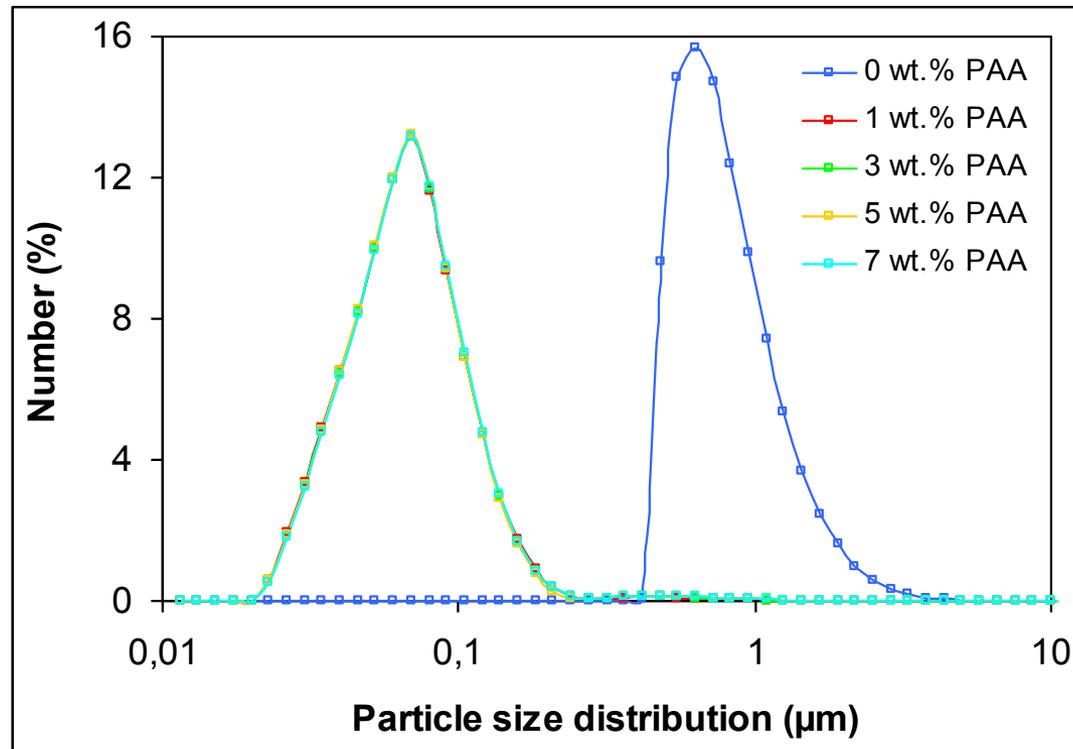
Powder : P25  $\text{TiO}_2$  from *Degussa*<sup>TM</sup>

Dispersant : Polyacrylic acid (PAA) (35 wt.%  
*in water*)

Medium of dispersion : High purity (MilliQ)  
water

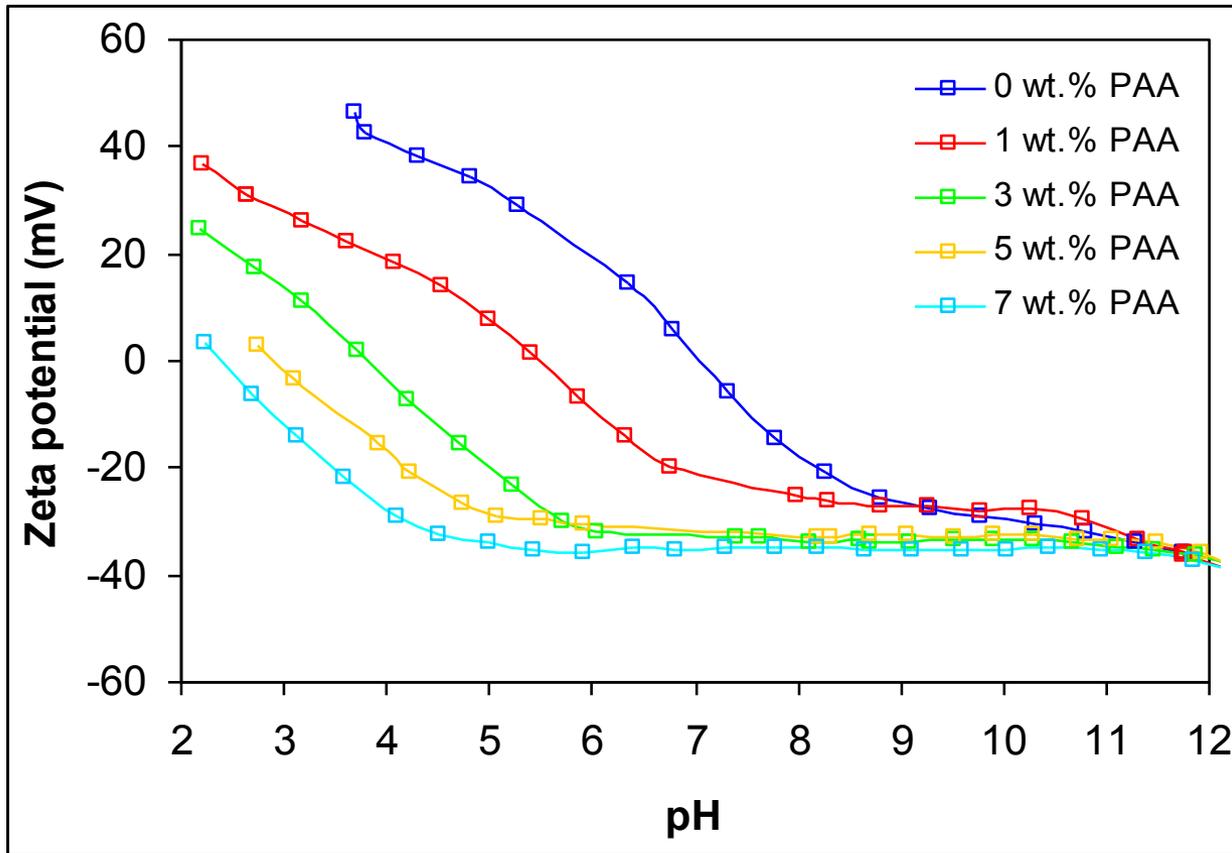


# Particle size distribution measurements (5 wt.% TiO<sub>2</sub> suspensions)



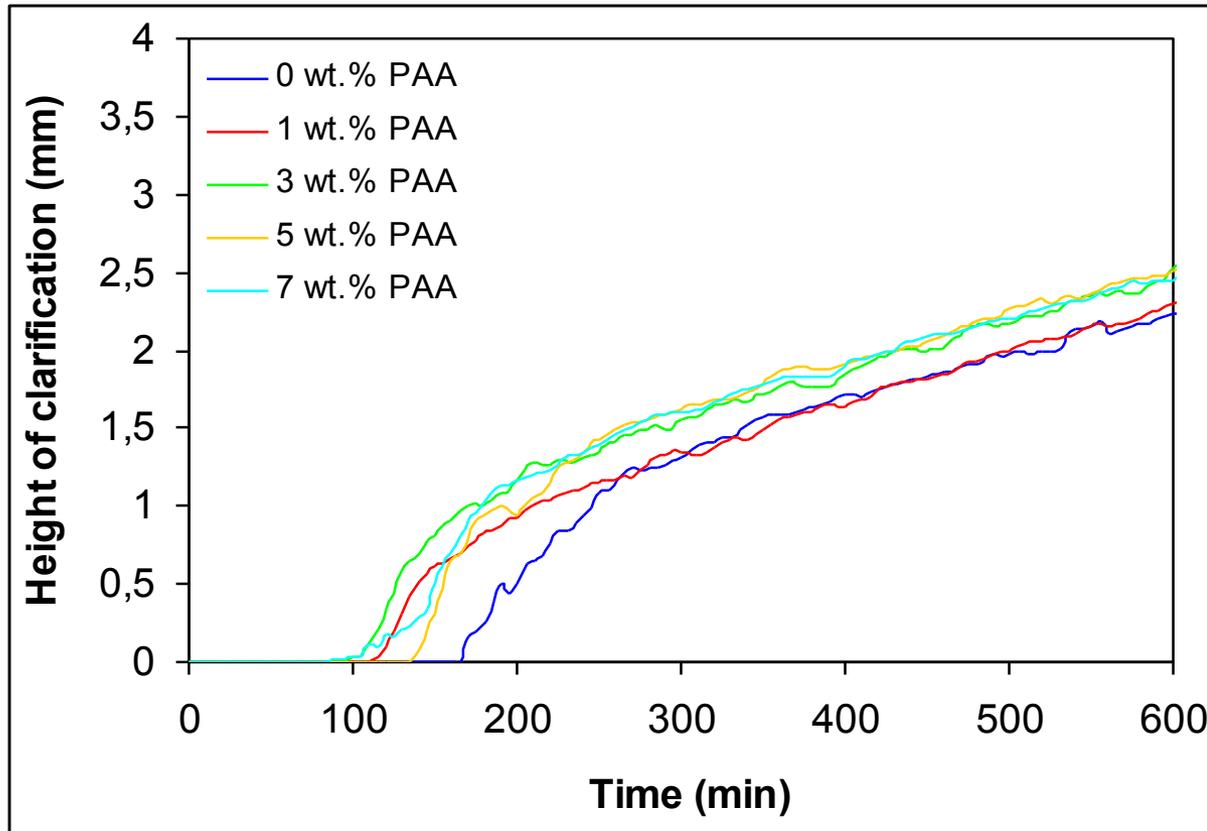


## Zeta potential measurements (5 wt.% TiO<sub>2</sub> suspensions)



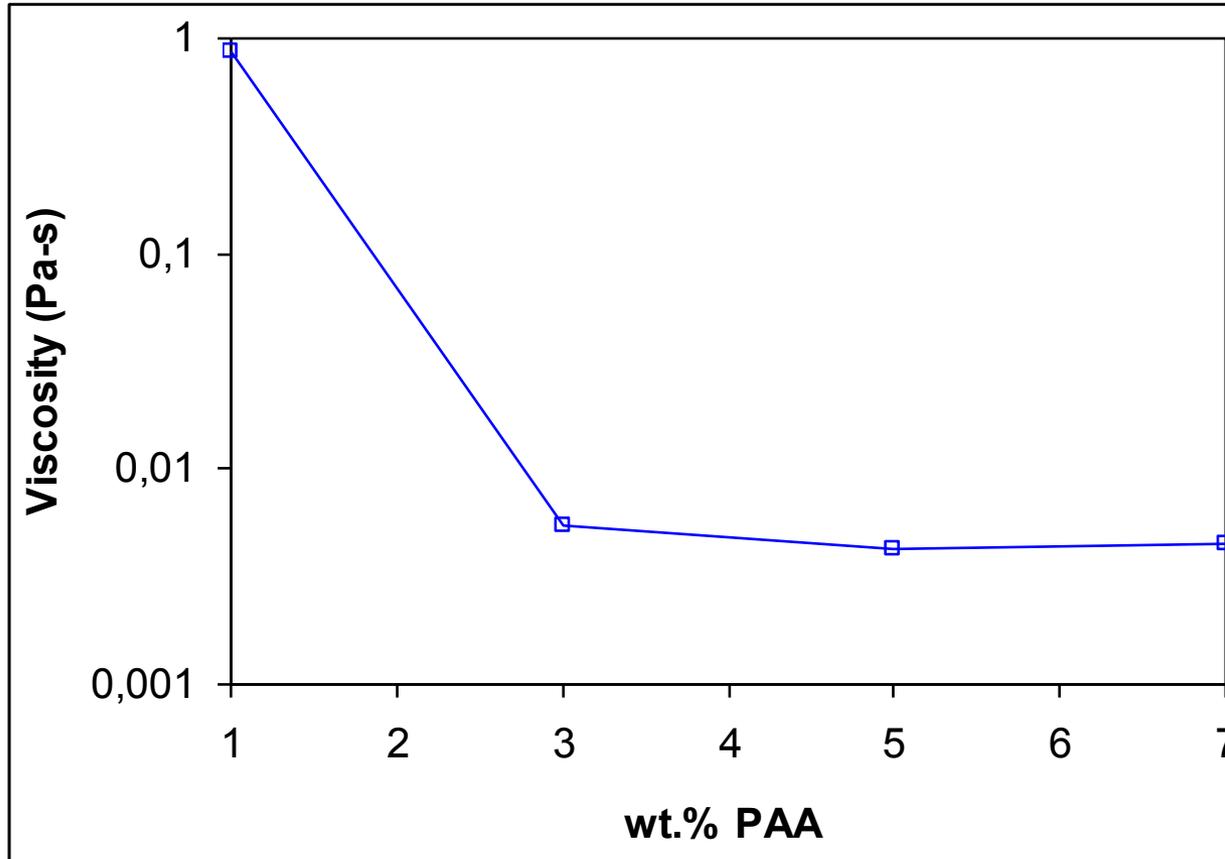


## Sedimentation measurements (0.5 wt.% TiO<sub>2</sub> suspensions)





## Viscosity measurements (25 wt.% TiO<sub>2</sub> suspensions)





## 2. À l'état solide

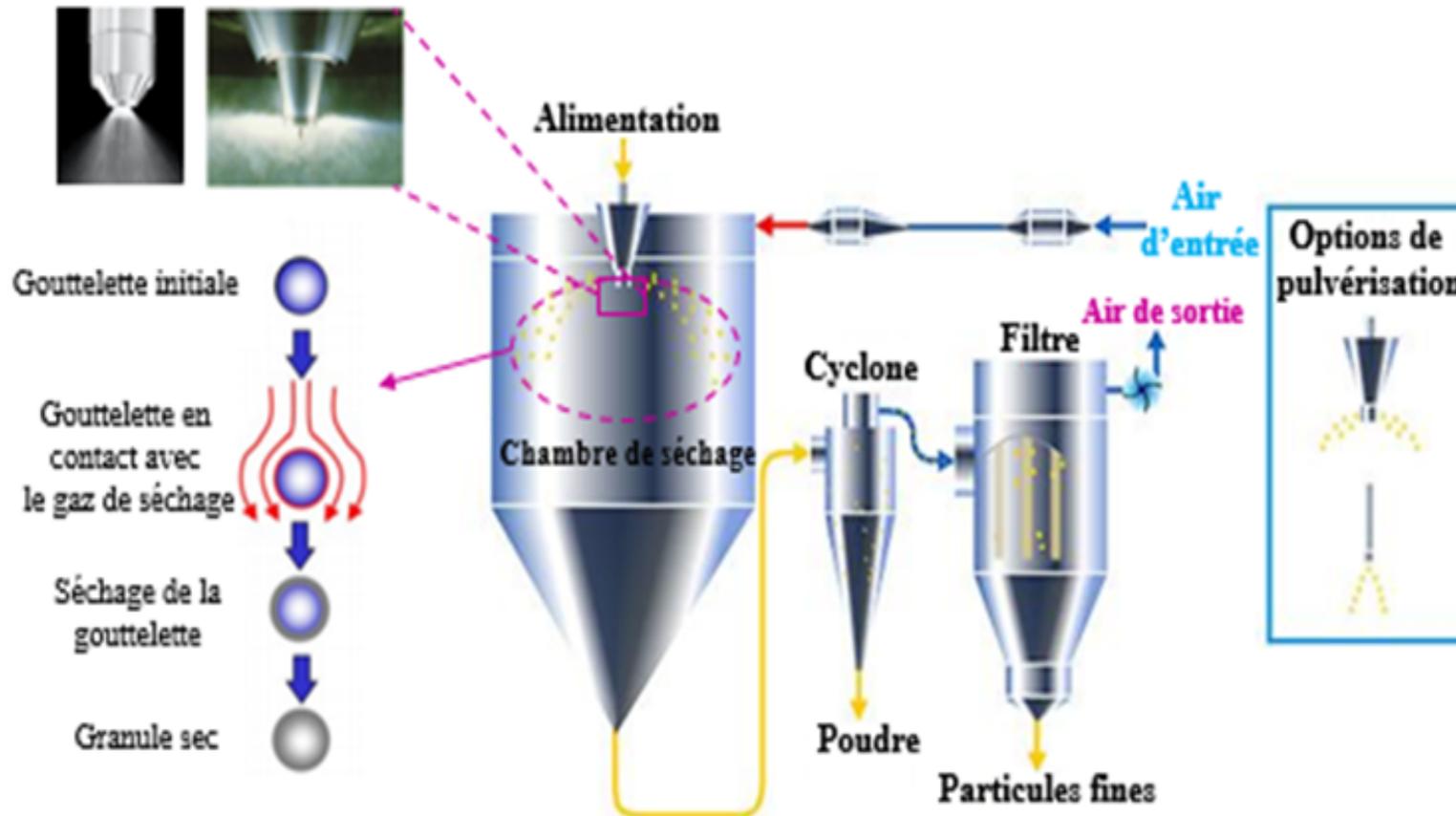
### Ex: Atomisation-Spray-drying

Technique de production de poudres agglomérées à partir de nanopoudres:

- amélioration de la manipulation des nanopoudres (écoulement facilité, stockage, réactivité,...)
- accroissement de la sécurité et réduction des risques (particules microniques)
- amélioration de l'incorporation, de la dispersion et de l'homogénéisation dans les mélanges

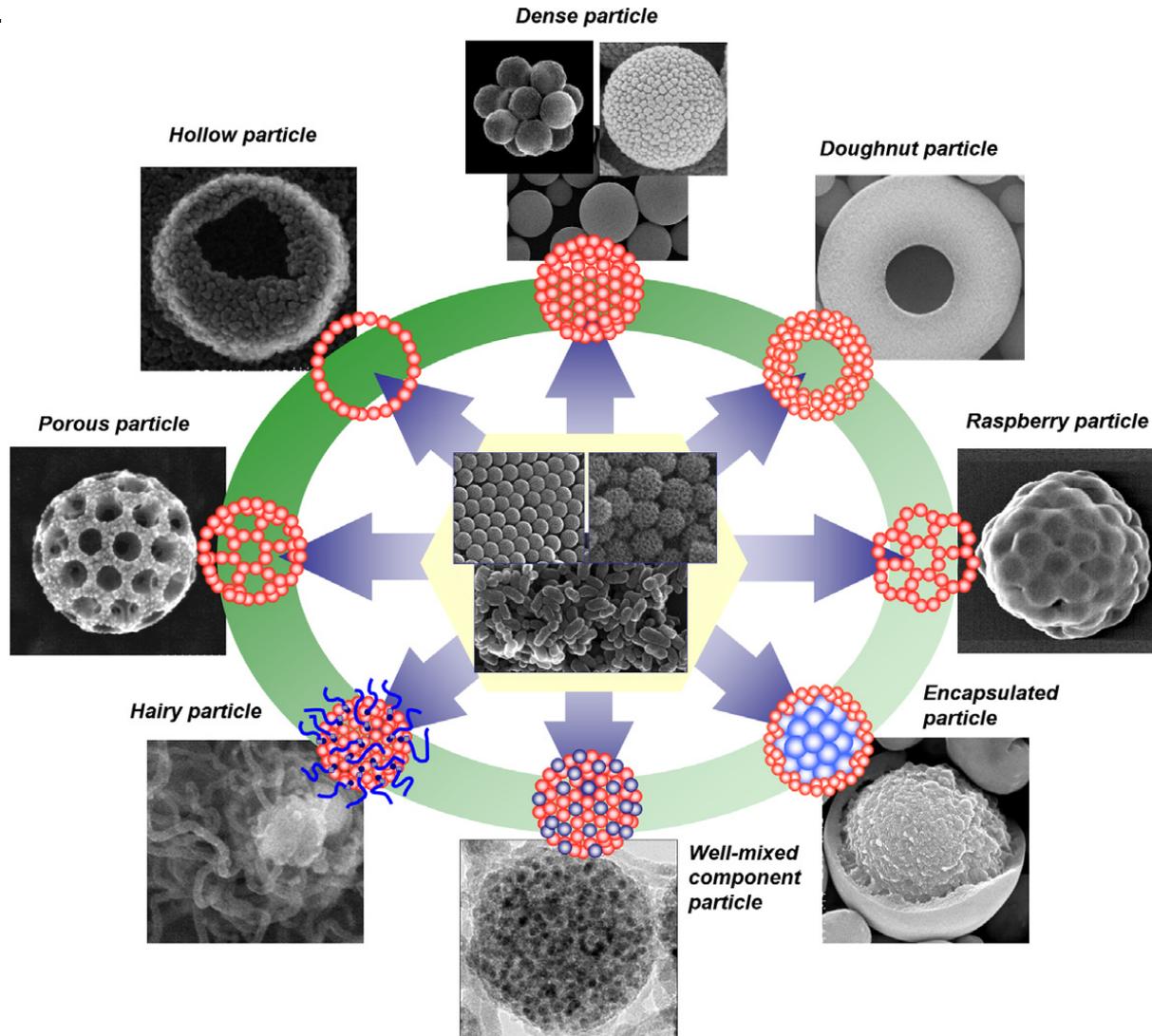


# Principe

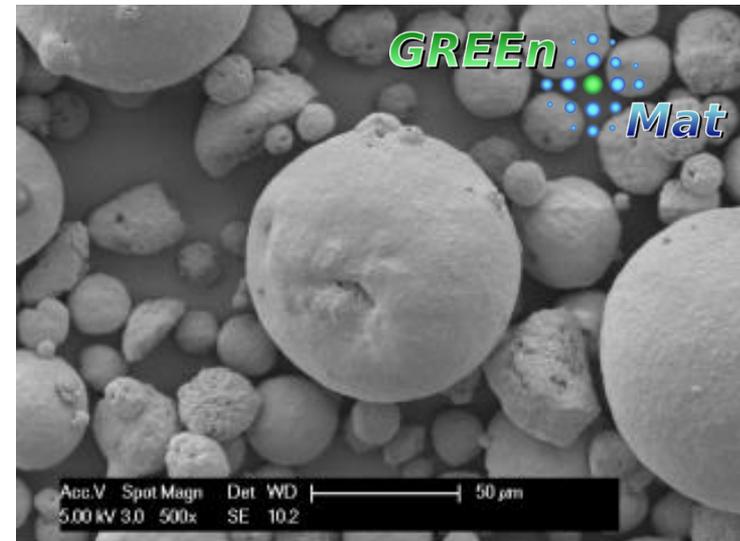
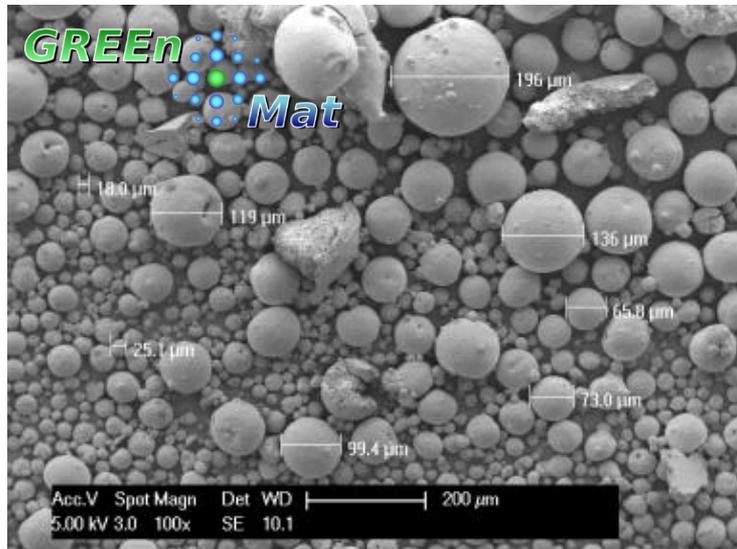
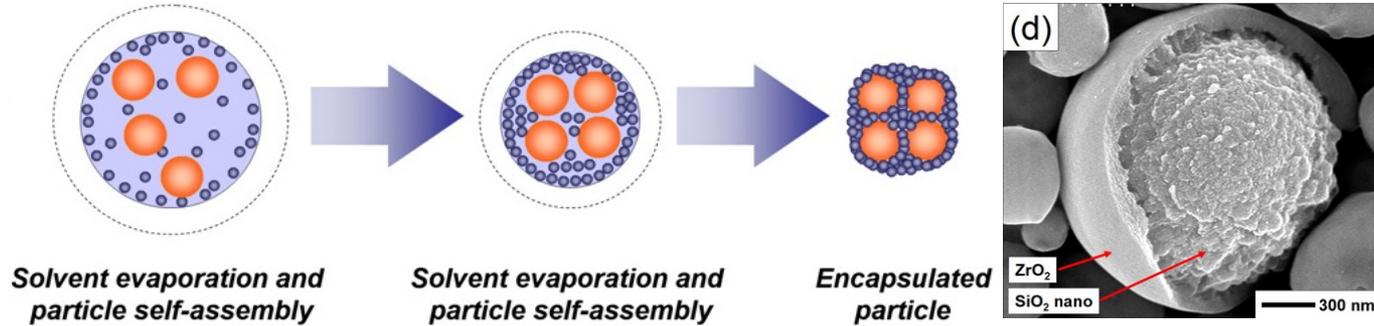




L'atomisation permet une grande liberté dans la mise en forme de particules en jouant sur la composition de la suspension (particules nanométriques, submicroniques et microniques, incorporation d'additif organiques, d'agents porogène,...).

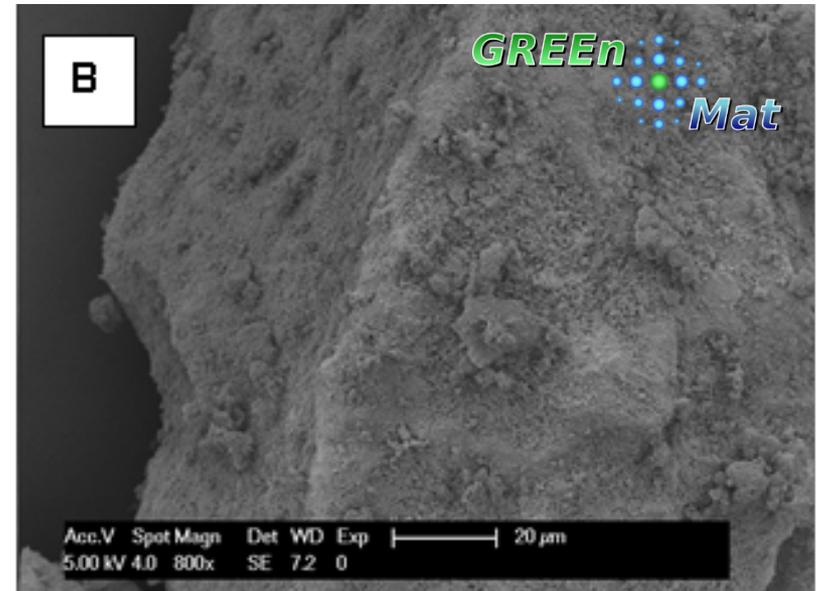
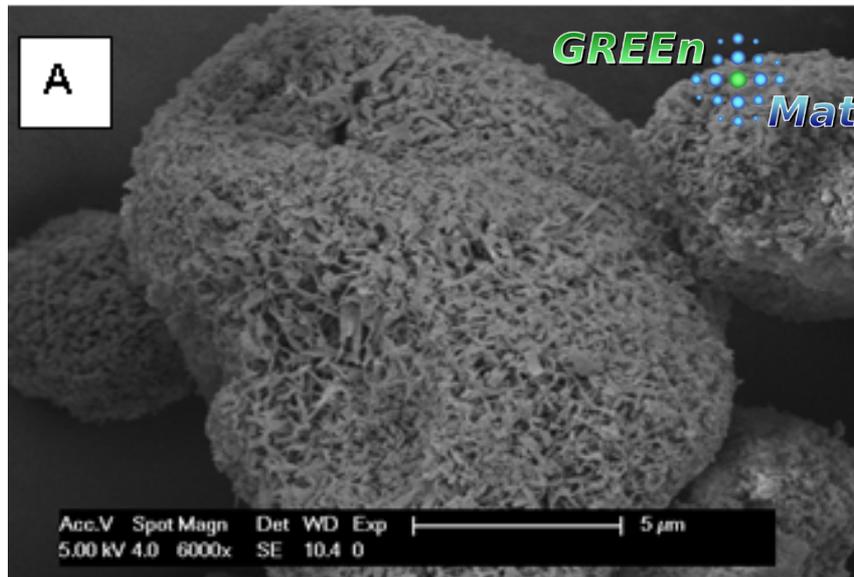
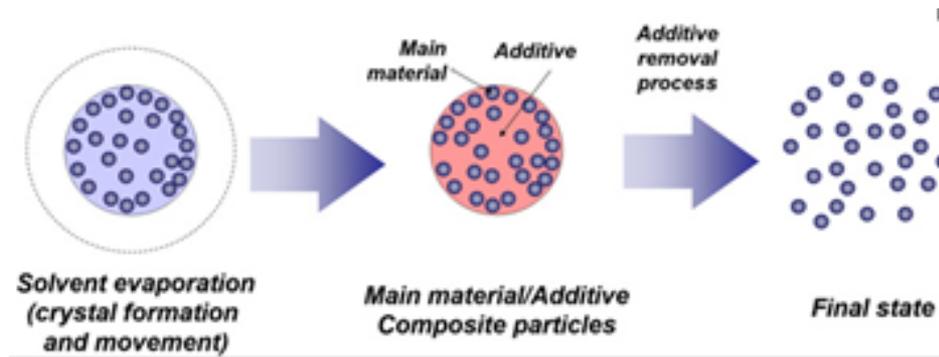


## Encapsulation de nanoparticules



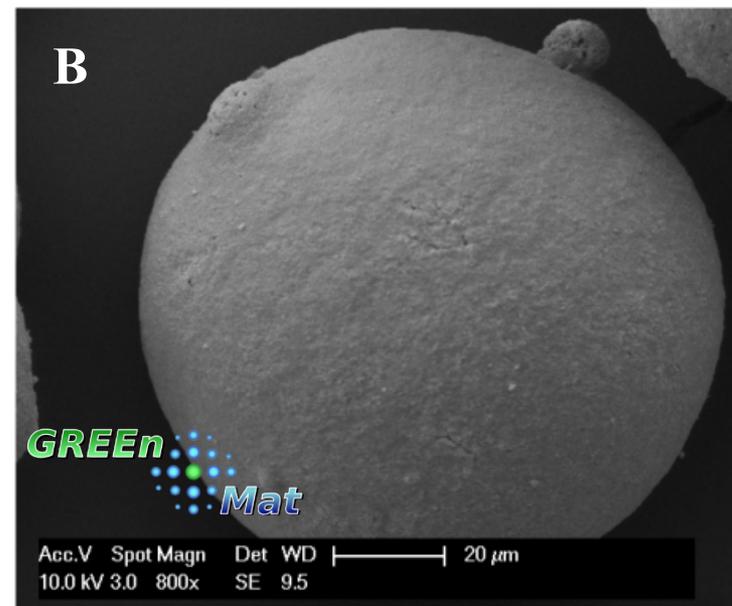
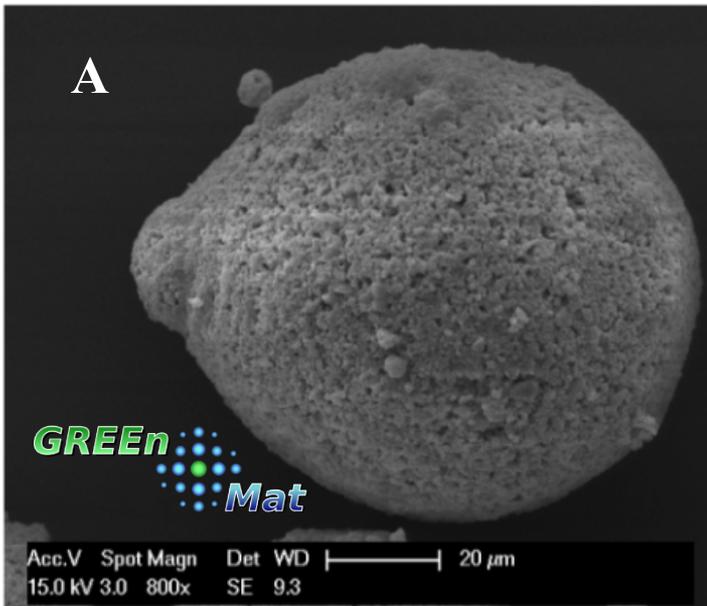
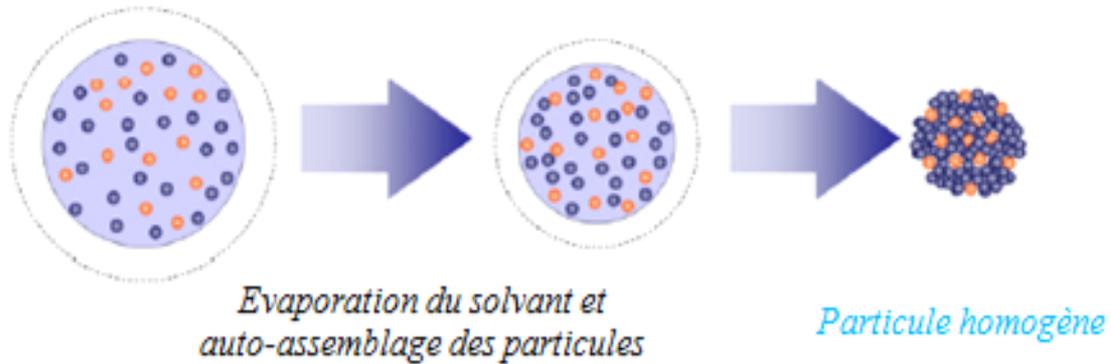
Nanoparticules recouvertes d'une couche de protectrice afin de garantir leur cohésion et leur résistance lors de leur utilisation dans un procédé industriel de type lit d'air fluidisé

# Agglomération de nanoparticules et dispersion dans une matrice



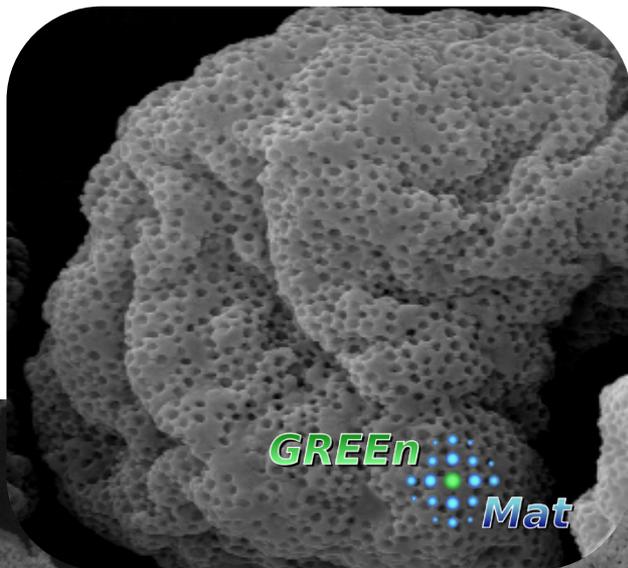
Synthèse de nanoparticules de lactose (A) (laboratoire GREENMat) permettant le recouvrement homogène et la modification de la surface de particules microniques après mélange. Application thérapeutique.

# Agglomération de nanoparticules et réalisation de compositions mixtes homogènes

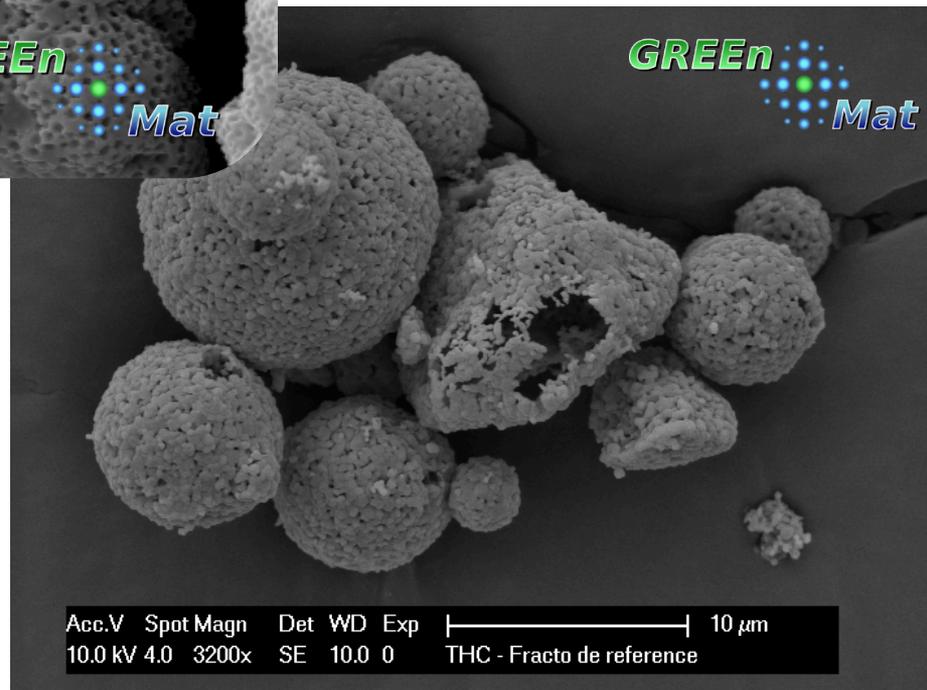


(A) Mélange silice submicronique/alumine nanométrique-  
(B) mélange silice nanométrique/alumine nanométrique

# Synthèse, mise en forme de nanoparticules et contrôle de la porosité des granules



$\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$



Composés pour cathode mis en forme par atomisation avec agent porogène et synthétisés par voie solide.  
Laboratoire GreenMat



# Merci de votre attention

Contacts:

[rcloots@ulg.ac.be](mailto:rcloots@ulg.ac.be)

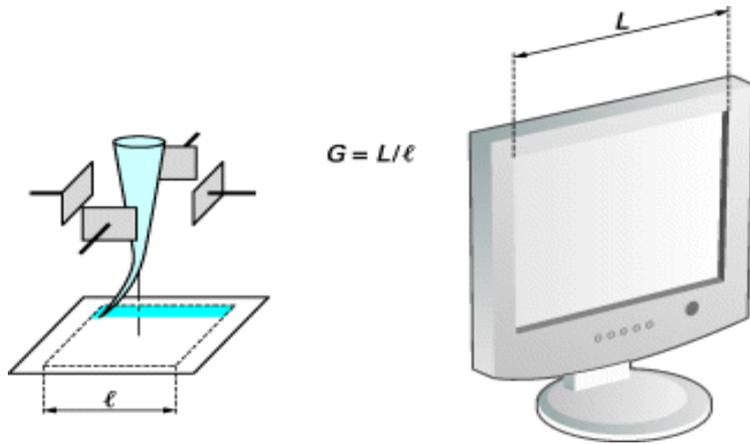
[Pierre.colson@ulg.ac.be](mailto:Pierre.colson@ulg.ac.be)

[catherine.henrist@ulg.ac.be](mailto:catherine.henrist@ulg.ac.be)

[Frederic.boschini@ulg.ac.be](mailto:Frederic.boschini@ulg.ac.be)

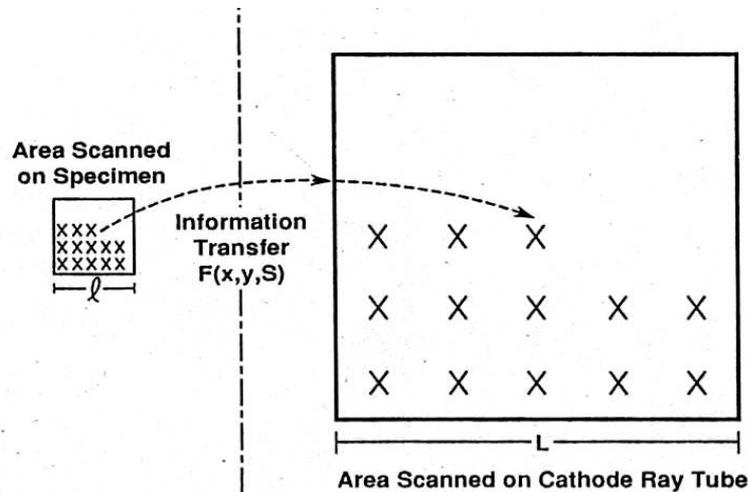
# Dias supplémentaires

# 3.3. Grandissement en SEM



Grandissement =

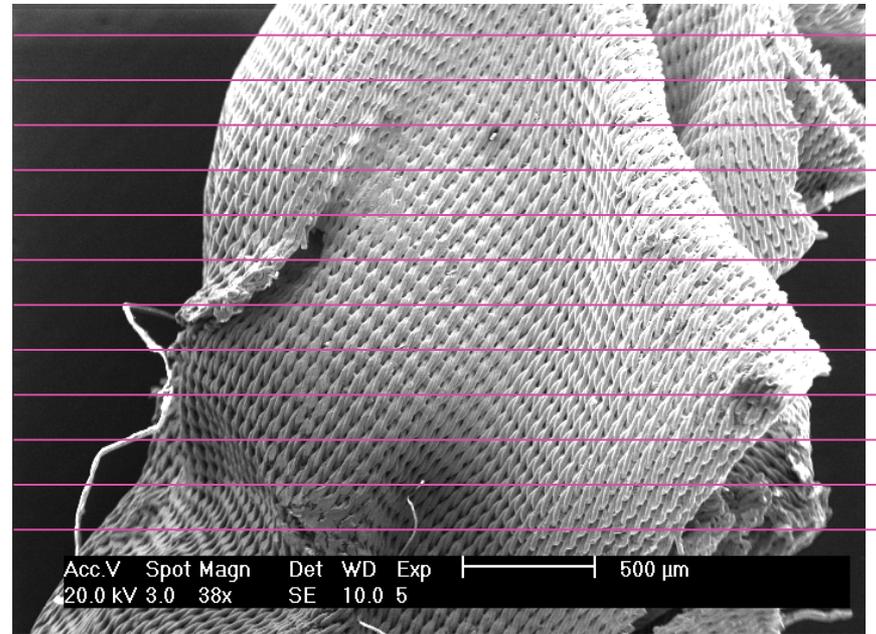
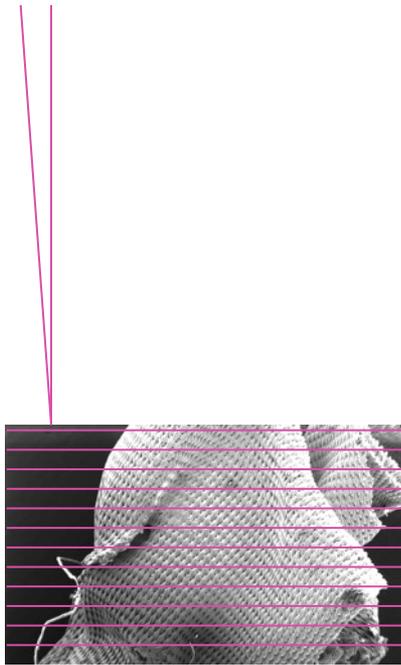
$$\frac{\text{surface balayée}}{\text{surface affichée (écran)}}$$



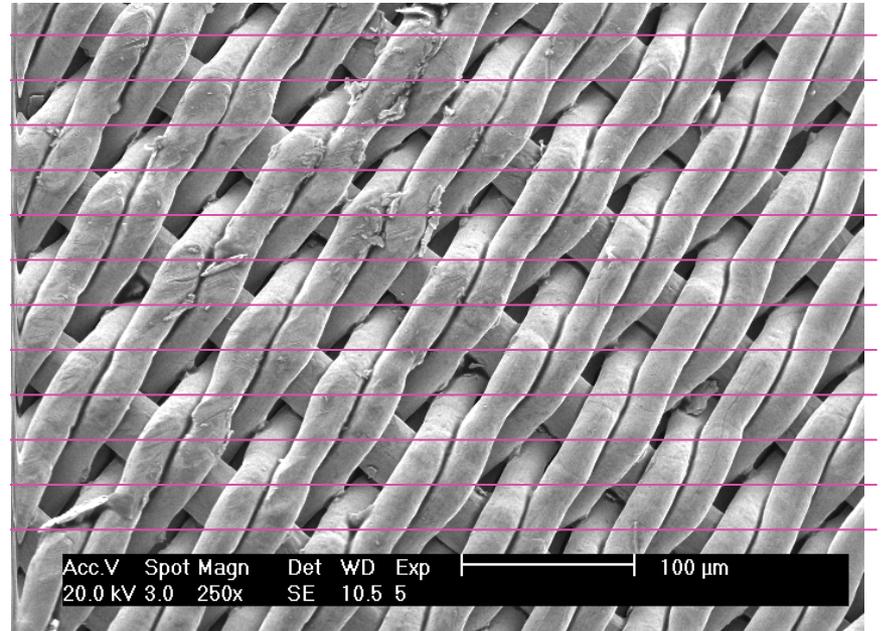
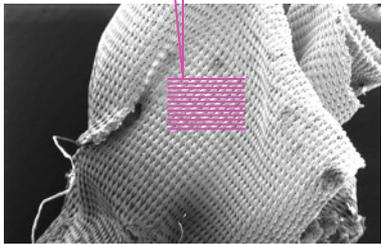
!! Pas de lentille entre l'objet et l'image !

La résolution dépend uniquement de la taille du faisceau (spot size)

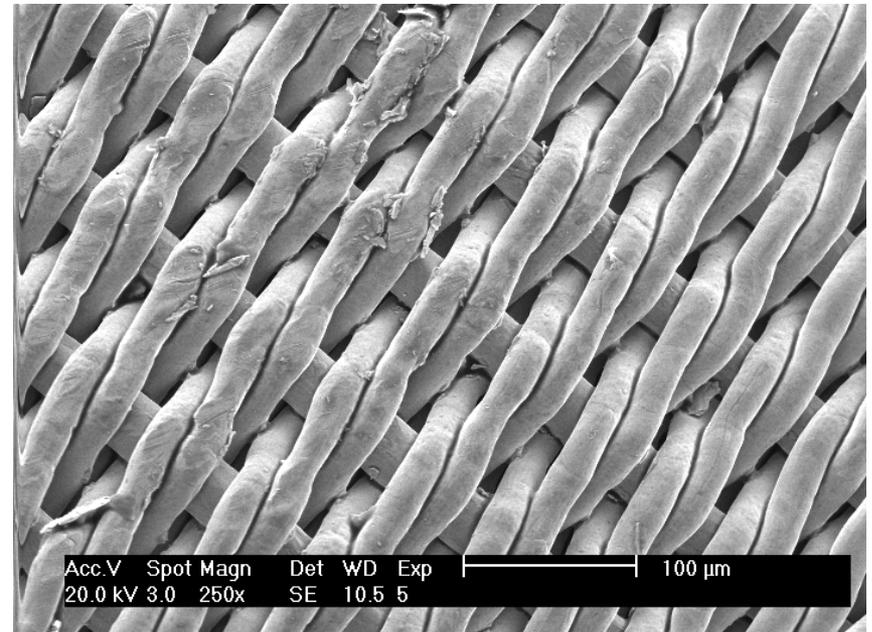
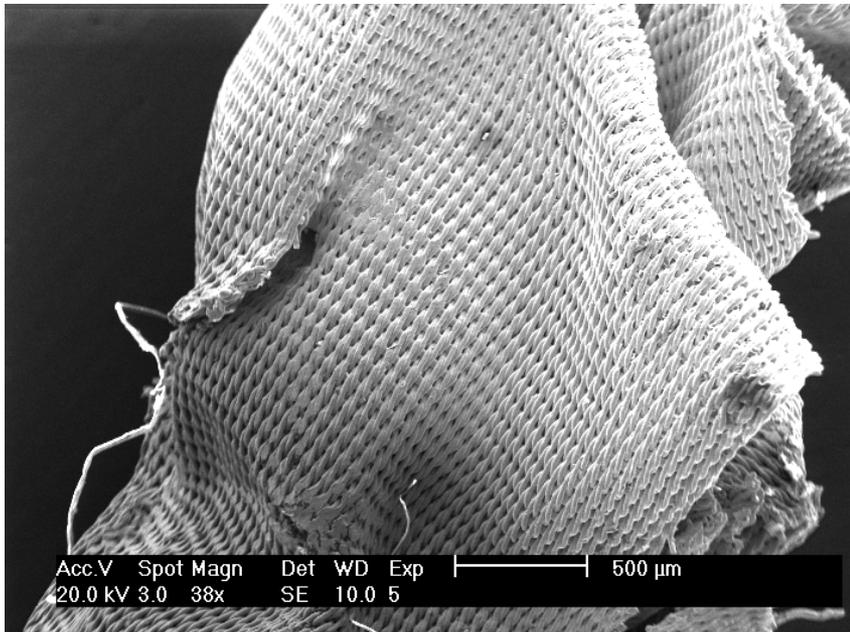
# 3.3. Grandissement en SEM



# 3.3. Grandissement en SEM



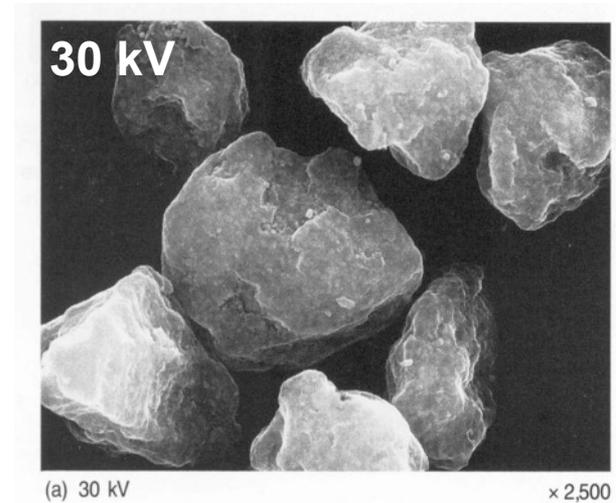
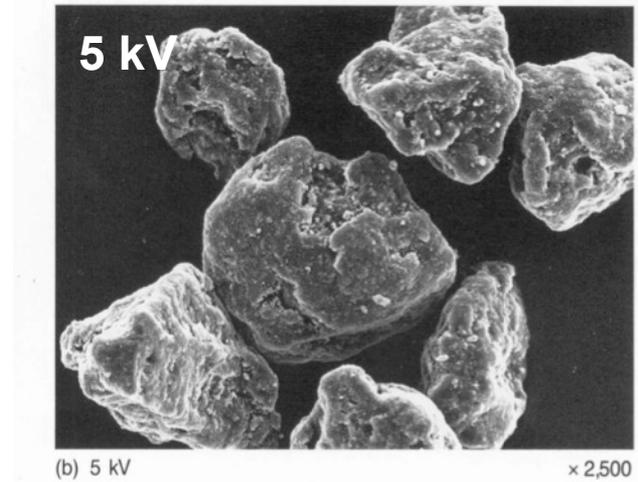
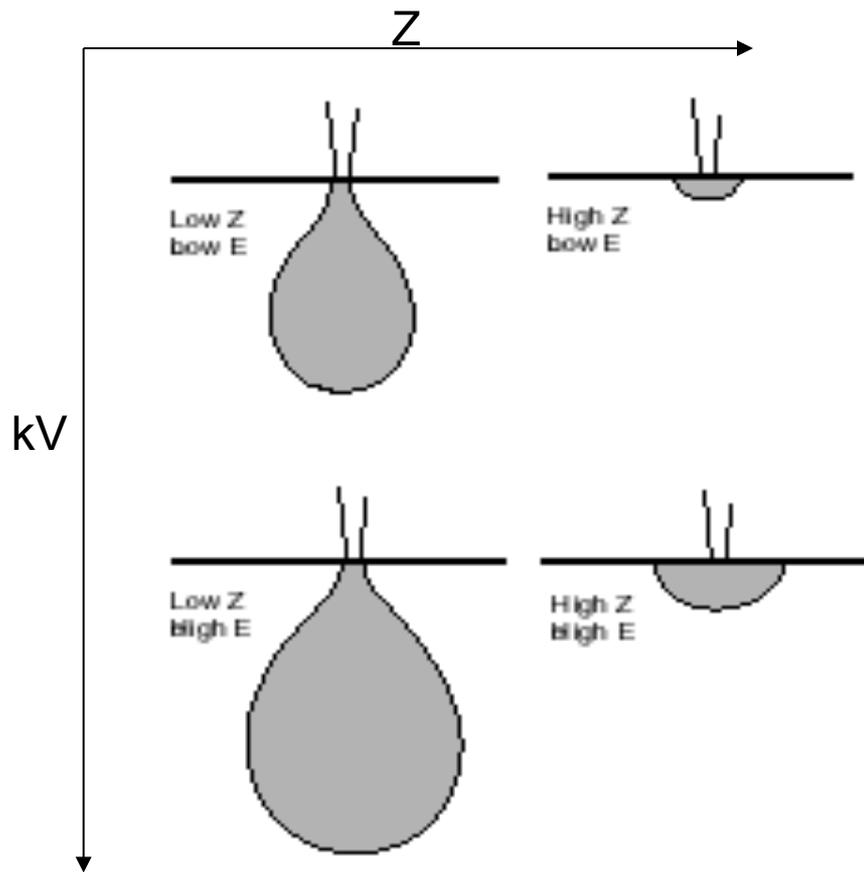
# 3.3. Grandissement en SEM



## 3.4. Choix des paramètres

- KV
- Vitesse de balayage
- Distance de travail ( WD)
- Taille de sonde ( spot size)

# Tension d'accélération



# Tension d'accélération

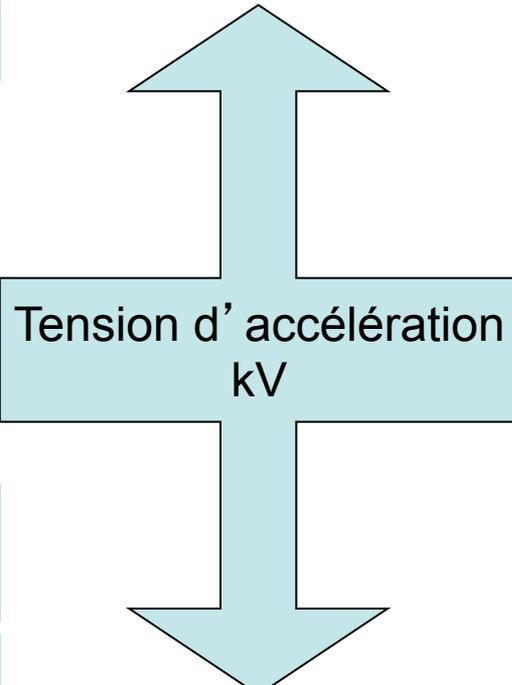
Plus de signal

$\lambda \downarrow$  donc résolution  $\uparrow$

Plus de détails de surface

Moins d'effet de charge

Moins de détérioration



Tension d'accélération  
kV

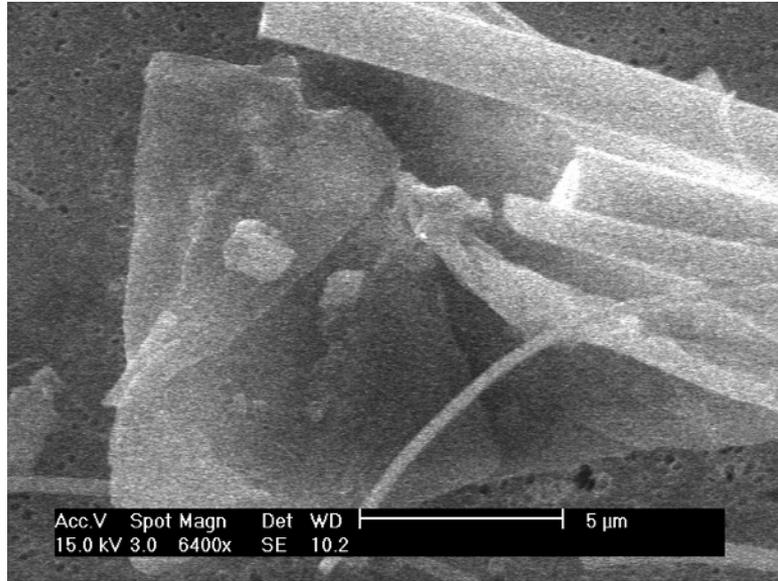
Moins de détails de surface

Plus d'effet de charge

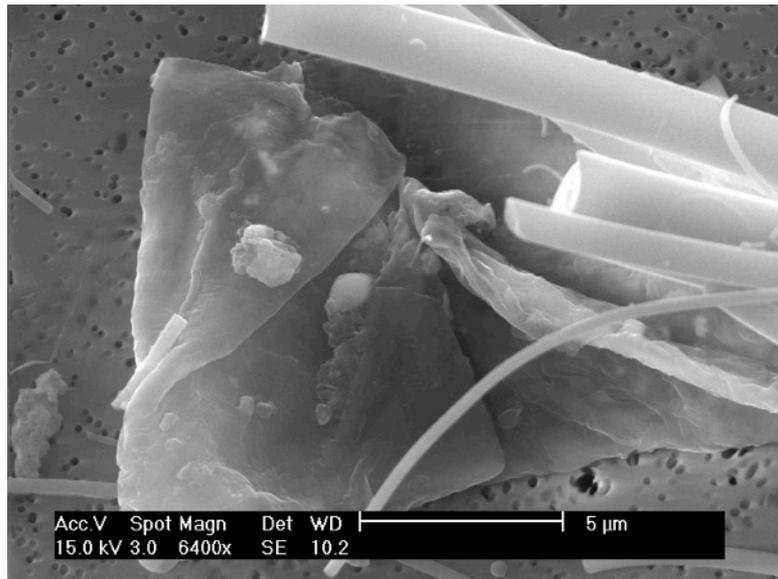
Plus de détérioration

$\lambda \uparrow$  donc résolution  $\downarrow$

Moins de signal

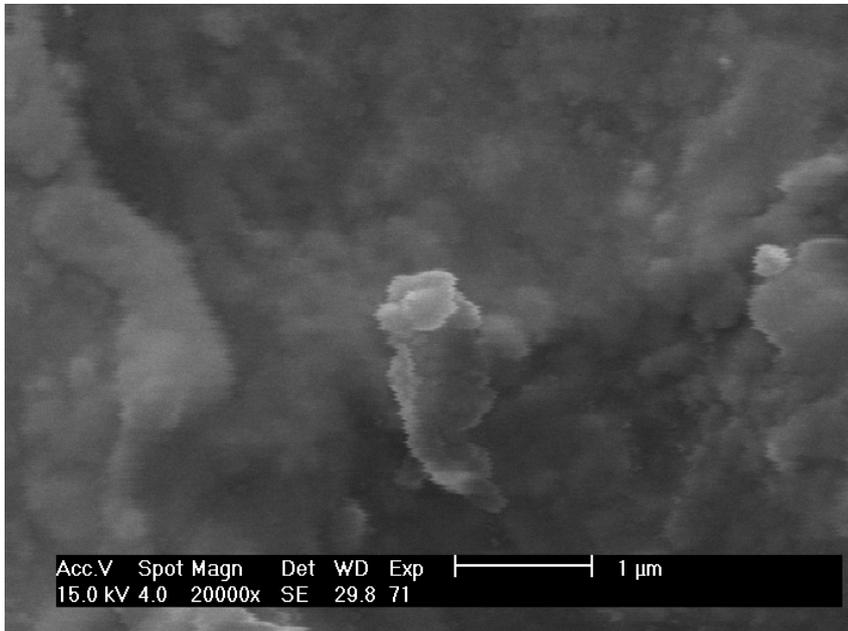


Balayage rapide  
Image bruitée

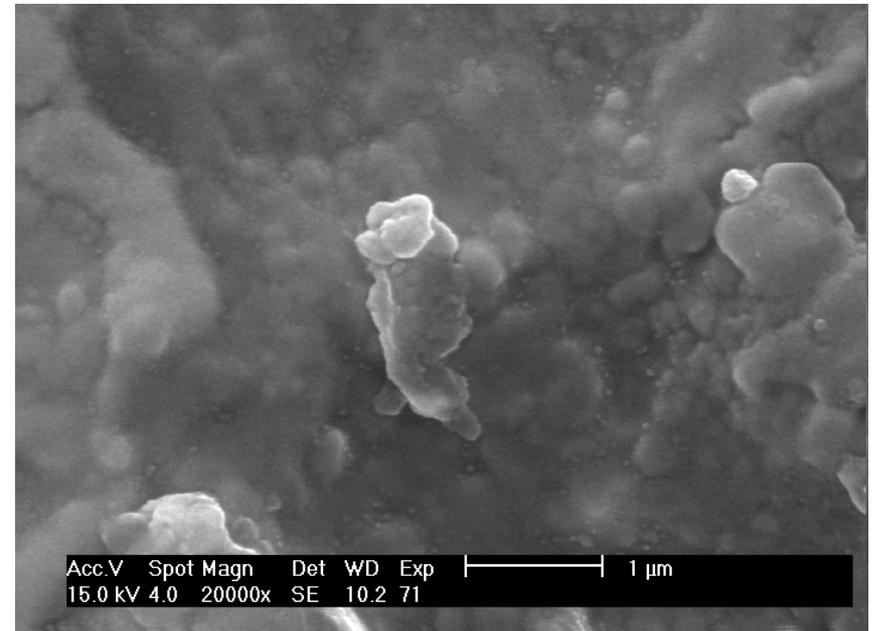


Balyage très lent  
Augmentation du  
rapport signal/bruit

# Distance de travail



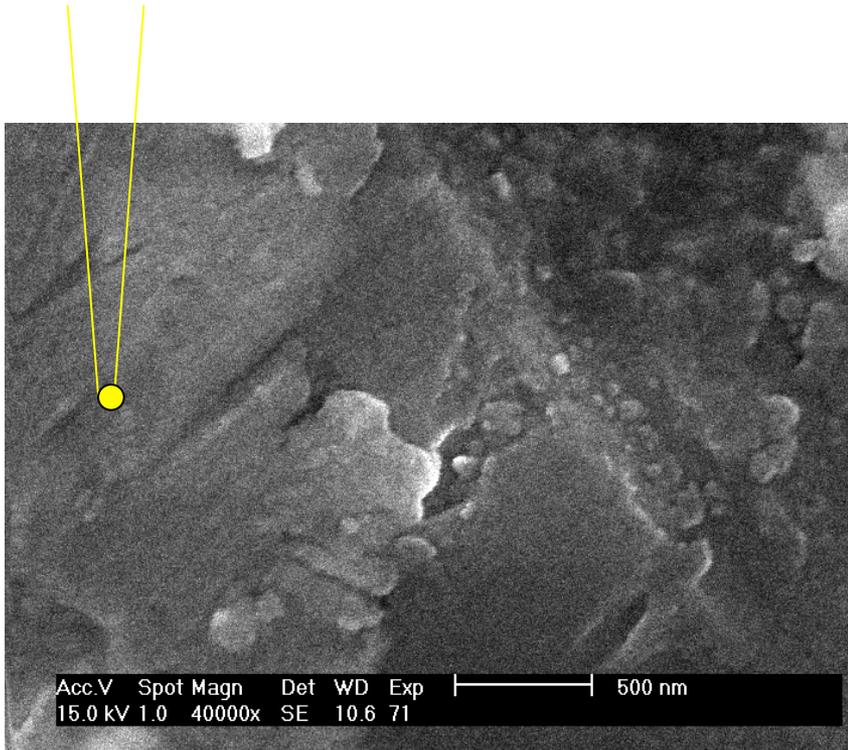
WD= 30mm



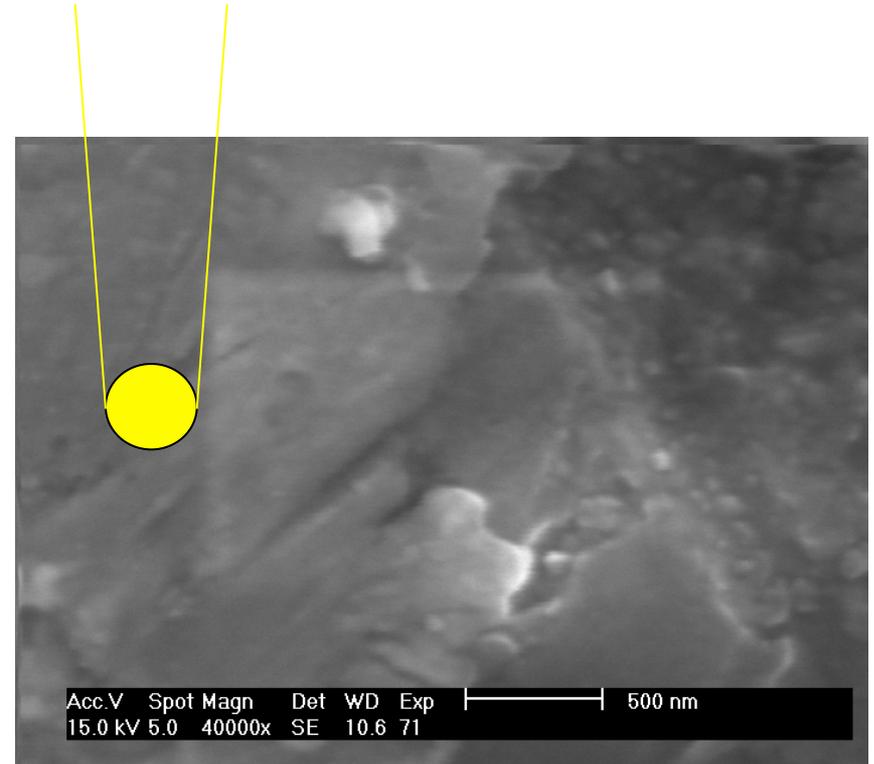
WD= 10 mm

Meilleure résolution!

# Taille de sonde (spot size)



Spot petit: résolution élevée mais peu de signal ( image bruitée)



Spot large: beaucoup de signal ( peu de bruit) mais mauvaise résolution