

## Processus d'adsorption-déformation dans les matériaux nanoporeux

*Lorsque des molécules hôtes viennent décorer la surface d'un solide (on parle d'adsorption), elles la contraignent et la déforment de manière élastique. Les matériaux nanoporeux dont la surface est très grande (jusqu'à  $1000\sim\text{m}^2/\text{g}$ ) sont particulièrement sensibles à cet effet avec des déformations pouvant atteindre la limite de rupture des solides poreux rigides et modifier de près de 30% le volume de solides poreux mous (aérogels de porosité supérieure à 97%). La compréhension fondamentale des aspects mécaniques et thermodynamiques de ce couplage adsorption-déformation et de son rôle éventuel dans le processus d'évaporation de fluides confinés dans des nanopores (idée originale développée à l'INSPI) fait l'objet d'intenses recherches [1,2]. Celles-ci s'appuient sur les progrès significatifs dans la fabrication de solides nanoporeux structurés et mieux caractérisés, mais se heurtent en premier lieu aux difficultés de mesures des propriétés mécaniques à l'échelle nanométrique de solides anisotropes. Dans ce contexte, les recherches menées à l'INSPI en collaboration avec une équipe de l'ENS [3] viennent d'aboutir pour la première fois à la caractérisation complète des coefficients élastiques d'une matrice nanoporeuse, le silicium poreux, qui est une réalisation à une échelle inhabituelle, nanométrique, d'une structure en nid d'abeille désordonnée. Cette étude révèle également l'existence d'effets de taille finie et d'une forte contribution des effets élastiques de surface à l'énergie du système solide-fluide.*

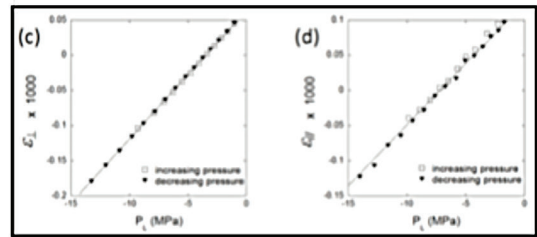
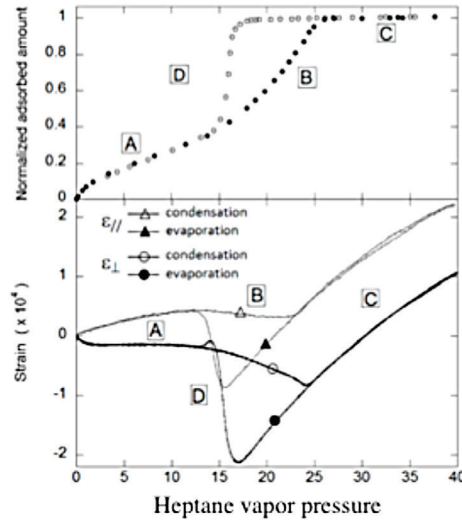
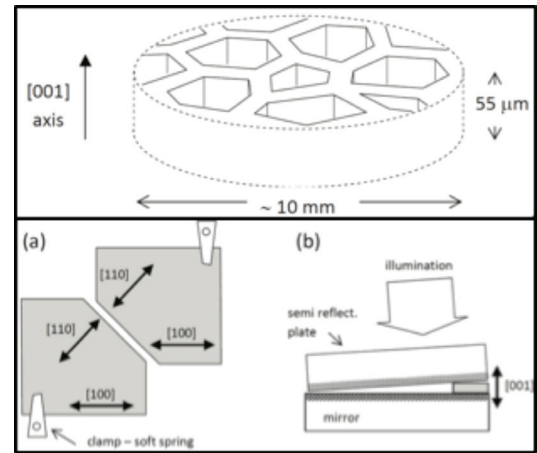
Nos expériences couplées d'optique haute résolution et d'adsorption ont montré la réalité des déformations élastiques ( $\epsilon$ ) des matériaux poreux avec une boucle d'hystérésis dans la même gamme de pression que celle du phénomène d'adsorption [4]. Dans le régime de saturation où les pores sont remplis de liquide à la pression  $PL (< 0)$ , la mesure du module élastique,  $M=dPL/d\epsilon$ , peut fournir le module effectif de la matrice solide, pourvu que l'on connaisse la géométrie des pores. Cependant, pour des matériaux où les pores et les parois sont de taille nanométrique, cette approche soulève des questions fondamentales préalables auxquelles nous avons consacré nos premières recherches.

Premièrement, nos études de dynamique moléculaire indiquent que la contrainte due au liquide confiné dans des nanopores peut être décrite par une simple pression isotrope dans les pores, obtenue par une thermodynamique macroscopique. Ce résultat nous permet de faire le pont avec l'approche macroscopique des poro-mécaniciens et ainsi d'obtenir, pour la première fois, tous les coefficients élastiques, à l'exception du module de cisaillement, du silicium poreux.

Deuxièmement, la comparaison quantitative de ces résultats avec ceux d'une modélisation par éléments finis de la géométrie des pores obtenue par microscopie, nous a permis de montrer que les valeurs des modules élastiques sont cohérentes avec l'image d'une structure en nid d'abeille si l'on suppose que le module d'Young des parois des pores est environ 6 fois plus petit que la valeur du Si bulk. C'est la première fois qu'un tel écart est observé mais il n'est pas complètement surprenant pour des parois d'épaisseur  $\sim 5$  nm ; un facteur 3 a ainsi été rapporté pour des nano-cantilevers de 12 nm d'épaisseur [5].

**Figure 1**

Représentation schématique d'une structure en nid d'abeille désordonnée. Principe des mesures des déformations transverse (a) et longitudinale (b) induites par adsorption dans des membranes poreuses. (a) on mesure l'écart entre les deux membranes en fonction de la pression de vapeur. (b) on utilise la méthode du « coin d'air » et on mesure le déplacement des franges d'interférence en fonction de la pression de vapeur.



**Figure 2**

À gauche : cycles isothermes (18°C) adsorption-désorption et déformations induites, mesurés dans des membranes de silicium poreuses en fonction de la pression de vapeur d'heptane. Lorsque les pores sont remplis de la phase liquide, les forces capillaires induisent des déformations élastiques linéaires, transverse (c) et parallèles (d) à l'axe des pores (en haut).

Ces résultats sont une indication de l'existence d'effets de taille finie et d'une forte contribution des effets élastiques de surface à l'énergie du système solide-fluide. Ils posent désormais la question de savoir si la thermodynamique de l'interface solide déformable-liquide pourrait jouer un rôle important dans le phénomène d'adsorption et le processus d'évaporation en particulier [6,7]. Quelle que soit la réponse, une meilleure compréhension du couplage adsorption-déformation permettra d'anticiper et de contrôler ses conséquences pratiques observées dans de nombreux domaines industriels. On peut citer par exemple la dégradation de la perméabilité hydraulique de membranes minérales développées pour la nanofiltration des polluants des eaux souterraines.

- [1] A. Grosman and C. Ortega, Adsorption, Cavitation and Elasticity in Mesoporous Materials in NonLinear Elasticity and Hysteresis, pp. 27-56, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co, KGaA2014.
- [2] G. Y. Gor, P. Huber and N. Bernstein, Appl. Phys. Rev., 4, 011303 (2017).
- [3] E. Rolley et N. Garroum, LPS de l'ENS.
- [4] A. Grosman, J. Puibasset and E. Rolley, EPL 109, 56002 (2015).
- [5] X. Li, T. Ono, Y. Wang and M. Esahi, Appl. Phys. Lett., 83, 3081 (2003).
- [6] A. Grosman and C. Ortega, Phys. Rev. B, 78, 085433 (2008).
- [7] A. Grosman and C. Ortega, Langmuir, 27, 2364 (2011).

## Référence

"Using capillary forces to determine the elastic properties of mesoporous materials"  
E. Rolley, N. Garroum and A. Grosman  
Phys. Rev. B, 95(6), 064106 (2017)

## Contact

Annie Grosman : Annie.grosman@insp.jussieu.fr