



Des p'tits trous, des p'tits trous ...et puis des p'tits tubes

Des chercheurs du Laboratoire des Solides Irradiés et de la société PROFILTRA ont mis au point et breveté un procédé de fabrication de membranes filtrantes organiques. Leur structure originale, creuse avec des tubes capillaires, s'adapte aux

Facilement contrôlables, performants et sans produits toxiques, les procédés de séparation membranaire sont couramment appliqués à des domaines allant de la pétrochimie à la purification des gaz ou la dépollution des effluents aqueux. Ces différentes applications font appel à une variété de membranes dont les caractéristiques dépendent de leur structure, de leur porosité, du diamètre des pores ainsi que des propriétés physiques et chimiques de leur matériau. Le moyen de séparation le plus élémentaire, une simple membrane perforée, est ici utilisé comme une matrice pour le "moulage" (à cire perdue) d'un objet dont la structure est bien plus complexe. On aboutit à la fabrication d'une membrane creuse remplie d'espaces et de tubes capillaires qui permet l'écoulement simultané de deux fluides (liquide et/ou gaz). L'écoulement du premier fluide se fait dans le canal du tube capillaire, l'écoulement du deuxième fluide autour des capillaires dans la cavité interne de la membrane creuse. L'obtention de cette membrane creuse à tubes capillaires résulte de trois étapes : "fabrication" de la matrice polymère poreuse, "moulage" du polymère constitutif de la membrane creuse et "sacrifice" de la matrice polymère.

La membrane poreuse initiale est réalisée par des procédés classiques d'irradiation et d'attaque chimique d'un polymère matrice. Une irradiation avec des ions lourds rapides de parcours supérieur à l'épaisseur de la membrane, suivie d'une attaque chimique permet

d'obtenir la formation de pores cylindriques parallèles les uns aux autres, orientés selon la trajectoire incidente des particules. Les membranes matrices que nous utilisons sont en poly(téréphtalate d'éthylène) (PETP). Suivant les conditions de fabrication, l'épaisseur de ces membranes est de 5 à 60 μm , le diamètre des pores est de 0,1 à 10 μm et la densité des pores de 10^4 à $2 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$. La distribution de taille des pores est très étroite. De telles membranes possèdent déjà des propriétés de microfiltration directement liées au diamètre des pores, telles les membranes en poly(fluorure de vinylidène) qui sont utilisées pour filtrer des protéines. Le matériau final est alors appliqué sur toute la surface de la matrice, y compris sur la paroi interne des pores, par polymérisation chimique (figure 1).

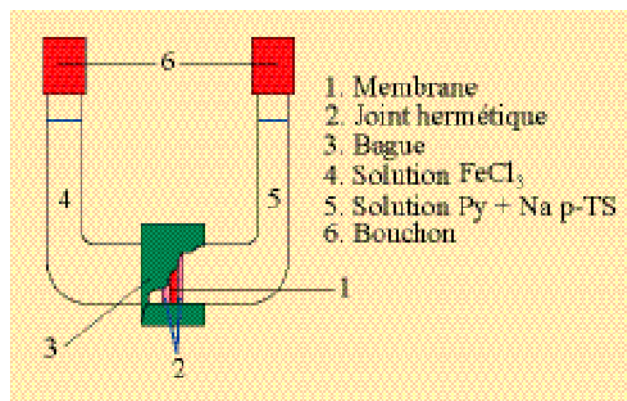


Figure 1 : Du pyrrole au polypyrrole (PPy)

On utilise une cellule avec deux compartiments séparés par la membrane poreuse qui peut être en poly(téréphtalate d'éthylène). L'un des compartiments est rempli avec une solution contenant du pyrrole et un sel de l'acide para-toluène sulfonique (Na p-TS) qui sert d'agent dopant. L'autre compartiment est rempli avec une solution de chlorure ferrique qui est un oxydant. Les deux solutions sont versées simultanément et doivent être de même densité pour que la polymérisation se fasse dans les pores de la membrane.

Nous avons choisi de polymériser du pyrrole par la voie oxydative. Le poly(pyrrole) (PPy) ainsi obtenu est un polymère conducteur et, de plus, l'utilisation de dopants dans la synthèse de ces matériaux fait qu'ils peuvent être utilisés dans d'autres applications parmi lesquelles la séparation. La matrice poreuse initiale est ensuite sacrifiée par dissolution chimique dans une solution très concentrée de soude, ne laissant qu'un " sandwich creux " percé de tubes capillaires : "la membrane creuse" dont une photo obtenue en microscopie électronique à balayage est présentée en figure 2. La membrane a été cassée en deux afin de pouvoir en observer l'intérieur. On y distingue les cylindres de PPy issus de la polymérisation du pyrrole sur les surfaces internes des pores de la membrane hôte initiale. Pour un prix de revient raisonnable, on a ainsi réalisé dans une membrane creuse en polymère, dont l'épaisseur et donc la longueur des capillaires, atteint 10 à 100 μm tandis que leur diamètre interne varie de 0.1 à 5 μm . L'épaisseur de leur paroi est très

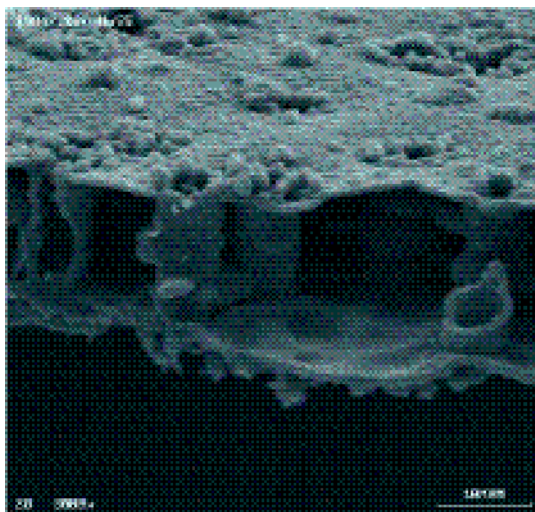


Figure 2 : Photo par microscopie électronique à balayage d'une membrane creuse à tubes capillaires en poly(pyrrole), obtenue après le sacrifice de la membrane hôte. La fracture de la membrane laisse observer sa structure interne. Les deux faces maintiennent en position des nanocapillaires creux, parallèles les uns aux autres et continus. En bas à droite, on distingue un nanocapillaire sectionné. L'émergence des capillaires à la surface de la membrane creuse est également visible.

Séparation : le produit qui sort de la membrane a perdu l'un de ses composants.

Filtration : tamisage du produit qui se fait sous l'action de la pression en fonctions de considérations stériques. Selon la taille décroissante de l'objet à éliminer, on parle de micro-ultra-, nano et hyperfiltration.

Perméation : la séparation se fait sous l'action d'un gradient de concentration, assisté par la température et la pression, par des mécanismes de diffusion.

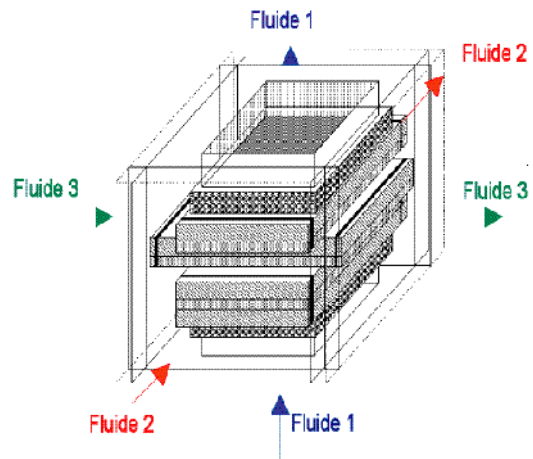


Figure 3 : Schéma d'un module de filtration constitué de l'alternance de membranes creuses et de couches poreuses (dont le rôle est à la fois de distribuer le fluide 1 dans les pores et de créer des zones de turbulence). De préférence, le diamètre des nanocapillaires diminue dans le sens d'écoulement du fluide 1 alors que leur nombre par unité de surface augmente. Cette disposition permet d'avoir un module présentant des caractéristiques plus proches de celles des systèmes capillaires naturels, tels que ceux des poumons ou des reins.

faible (10 à 500 nm) autorisant les phénomènes de diffusion entre l'intérieur des " nanocapillaires " et la cavité interne de la membrane. Ces phénomènes de diffusion se produisent aussi à travers les deux surfaces de la membrane.

Ces membranes sont utilisables classiquement pour un filtrage transversal, mais l'originalité de leur structure permet également de faire circuler de façon orthogonale un second fluide autour des nanocapillaires, dans la partie creuse. De telles membranes peuvent être assemblées pour former des modules complexes de filtration où les capillaires possèdent des orientations différentes les unes des autres permettant la circulation de trois fluides (figure 3). Les chercheurs du LSI et de PROFILTRA ont breveté ces modules combinant ces membranes sous différentes orientations. Les propriétés de ces modules, propriétés de perméation par exemple, sont actuellement à l'étude dans le but de fabriquer des reins artificiels.

Pour en savoir plus :

Brevet n° 97.13567 du 29/10/97

Zhitariuk N. I., Le Moël A., Mermilliod N., Trautman C., NIM B105 (1995) 204.

Ermolaev S. V., Jitariouk N., Le Moël A., NIM B 185 (2001) 184.

Contact :

A. Le Moël 01 69 08 54 85, N. Jitariouk 01 46 05 10 72
jitariouk@profiltra.com; www.profiltra.com

Excitations magnétiques et Supraconductivité

La compréhension de la supraconductivité des oxydes de cuivre supraconducteurs à haute température critique (HT_c) constitue un défi majeur. Pour le relever, nous étudions au LLB l'interconnexion entre leurs propriétés magnétiques et la supraconductivité.

Les oxydes de cuivre HT_c sont caractérisés par un empilement de plans CuO_2 , dans lesquels la supraconductivité prend naissance. Leurs propriétés électroniques et magnétiques sont très dépendantes du nombre moyen d'électrons par atome dans ces plans. Ce nombre peut être changé continûment par dopage (Fig. 1.a). En fonction du dopage, les oxydes de cuivre HT_c passent d'un état isolant antiferromagnétique (AF) à un état métallique. Puis en abaissant la température en dessous d'une température critique T_c , ces composés deviennent supraconducteurs (SC) (Fig. 1.b). Dans l'état AF, les électrons sont localisés sur les sites de cuivre et les spins des électrons sur des atomes voisins sont antiparallèles. Dans l'état métallique ou SC, les électrons sont au contraire mobiles. Dans l'état SC, les électrons s'apparient sous l'effet d'une interaction attractive dont l'origine reste incertaine. Par ailleurs, la phase métallique "normale" présente aussi des comportements singuliers par comparaison avec les métaux usuels. Ces

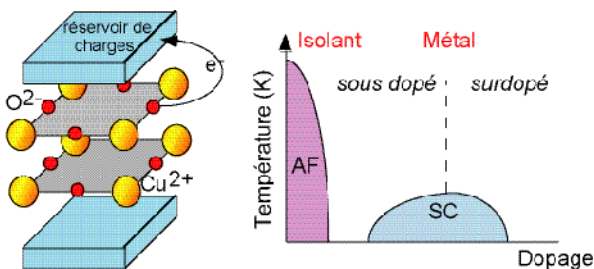


Figure 1 : a) structure cristalline simplifiée des oxydes de cuivre HT_c . Ces oxydes sont caractérisés par un empilement de plans CuO_2 , séparés par d'autres plans atomiques jouant le rôle de réservoirs de charges. Le transfert d'électrons vers ces réservoirs (appelé "dopage") permet de changer le nombre moyen d'électrons par atome dans les plans CuO_2 . b) diagramme de phase générique des oxydes de cuivre HT_c , en fonction du dopage.

comportements pourraient être liés aux propriétés magnétiques de ces systèmes. La diffusion inélastique des neutrons permet l'étude des corrélations magnétiques dans l'espace et le temps (voir encadré). Les mesures dans les supraconducteurs HT_c de formule $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ ont révélé l'existence d'une excitation

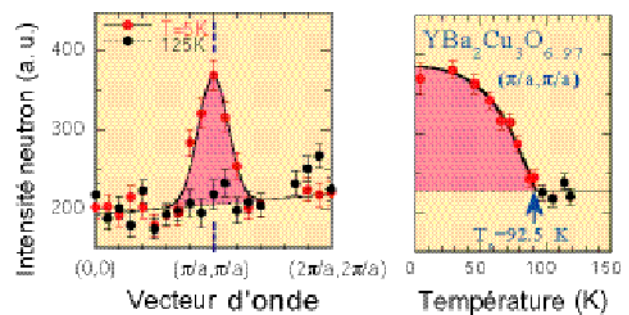
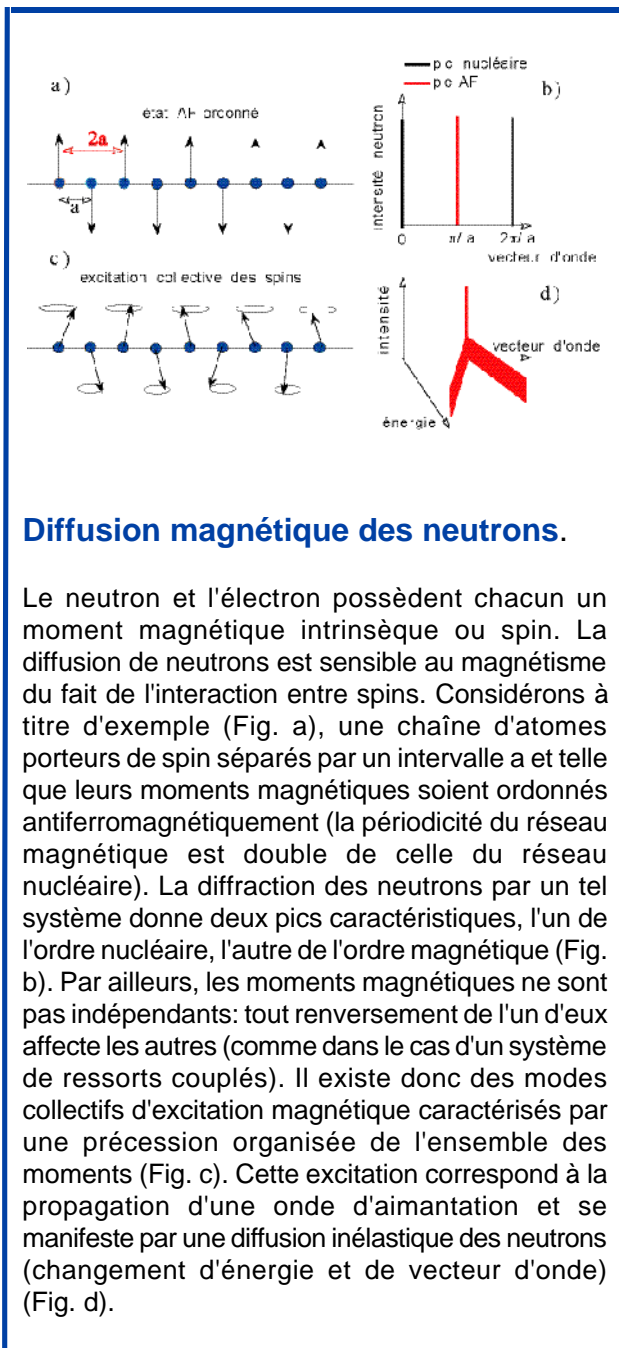


Figure 2 : Variation avec le vecteur d'onde et la température du pic de résonance magnétique, mesurée pour une énergie de 40 meV, dans le composé $YBa_2Cu_3O_{6.97}$. A basse température, dans l'état supraconducteur, le pic de résonance (en rouge) apparaît au vecteur d'onde $Q_{AF}=(\pi/a, \pi/a)$, qui caractérise des corrélations AF entre spins dans les plans CuO_2 . Il disparaît en même temps que la supraconductivité au dessus de $T_c = 92.5 K$.

magnétique nouvelle (Fig. 2). Celle-ci se caractérise par l'apparition d'un pic de diffusion à une énergie de l'ordre de $5 K_B T_c$ et au vecteur d'onde $Q_{AF}=(\pi/a, \pi/a)$; ce vecteur d'onde caractérise les corrélations AF entre spins dans les plans CuO_2 (a étant le paramètre de réseau). Ce pic caractéristique disparaît très précisément à T_c sans changement notable de sa position en énergie. Fait remarquable, une telle excitation magnétique n'a pas d'équivalent dans les supraconducteurs classiques. De plus, nous avons récemment observé ce pic dans une autre famille d'oxydes de cuivre HT_c : les composés $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$. Ce pic dit de "résonance magnétique" est donc une excitation originale spécifique de la supraconductivité dans les oxydes de cuivre HT_c . Au plan théorique, l'apparition de ce pic pourrait traduire le caractère ambivalent du couplage entre les spins des électrons. Cette interaction peut être soit répulsive entre certains électrons, poussant à l'établissement d'un ordre AF, soit attractive entre d'autres électrons, favorisant l'apparition de la supraconductivité. Dans l'état métallique,

ces deux tendances sont en compétition. Le bilan de cette compétition dépend du dopage. Dans l'état SC, le caractère attractif l'emporterait. Toutefois, le caractère répulsif (bien que caché) persiste et se manifeste via des excitations magnétiques collectives : les "excitons de spins". Le pic de résonance magnétique correspond à l'exciton de spin de vecteur d'onde $Q_{AF}=(\pi/a, \pi/a)$. Cette théorie prévoit également une dispersion des excitons magnétiques en fonction de leur vecteur d'onde et de leur énergie propre (Fig.3-droite). Une telle dispersion a récemment été mesurée par diffusion des neutrons (Fig.3-gauche). Les mesures de diffusion des neutrons et leur interprétation théorique mettent en relief le rôle central de l'interaction AF entre électrons dans les oxydes de cuivre HT_c . Cette interaction pourrait piloter à la fois la supraconductivité et les propriétés antiferromagnétiques.



Diffusion magnétique des neutrons.

Le neutron et l'électron possèdent chacun un moment magnétique intrinsèque ou spin. La diffusion de neutrons est sensible au magnétisme du fait de l'interaction entre spins. Considérons à titre d'exemple (Fig. a), une chaîne d'atomes porteurs de spin séparés par un intervalle a et telle que leurs moments magnétiques soient ordonnés antiferromagnétiquement (la périodicité du réseau magnétique est double de celle du réseau nucléaire). La diffraction des neutrons par un tel système donne deux pics caractéristiques, l'un de l'ordre nucléaire, l'autre de l'ordre magnétique (Fig. b). Par ailleurs, les moments magnétiques ne sont pas indépendants: tout renversement de l'un d'eux affecte les autres (comme dans le cas d'un système de ressorts couplés). Il existe donc des modes collectifs d'excitation magnétique caractérisés par une précession organisée de l'ensemble des moments (Fig. c). Cette excitation correspond à la propagation d'une onde d'aimantation et se manifeste par une diffusion inélastique des neutrons (changement d'énergie et de vecteur d'onde) (Fig. d).

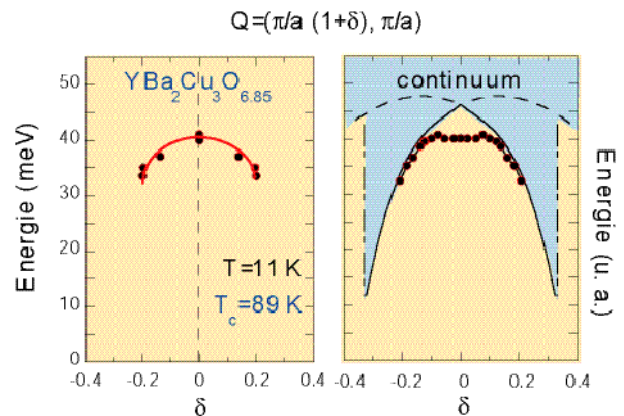


Figure 3 : Prédiction théorique de la dépendance en vecteur d'onde et en énergie des excitons de spins (en rouge) dans l'état supraconducteur des oxydes de cuivre HT_c (droite). Mesure de cette dispersion par diffusion inélastique de neutrons dans le composé $YBa_2Cu_3O_{6.85}$ (gauche).

Pour en savoir plus :

P. Bourges, Y. Sidis, H. F. Fong, L. P. Regnault, J. Bossy, A. Ivanov, B. Keimer, The spin excitation spectrum in $YBa_2Cu_3O_{6.85}$, Science 288, 1234, (2000).

F. Onufrieva et P. Pfeuty, Spin dynamics of a two-dimensional metal in a superconducting state : Application to the high- T_c cuprates Physical Review B, 65, 64515 (2002)

Contacts :

Y. Sidis - sidis@llb.cea.fr
 tél. : 01 69 08 96 85
 A. Menelle - menl@llb.saclay.cea.fr
 tél. : 01 69 08 96 99 ou 01 69 08 90 20
 fax : 01 69 08 82 61

Phases magazine

La lettre du DRECAM et du SPhT

Directeur de la Publication : L. Laurent

Comité A de Rédaction :

L. Barbier (SPCSI), E. Berthoumieux (LPS), N. Betz (LSI),
 D. Colson (SPEC), O. Dauchot (SPEC), M. Gingold (SPhT),
 A. Menelle (LLB), M. Poirier (SPAM), H. Rothard (CIRIL),
 E. Soulié (SCM)

Réalisation : B. Pigeaud, C. Verneyre

Impression : Impact Graphic

ISSN N°1276-8650 Dépôt légal 4ème trimestre 1997.