

# Nanoscience et chimie atmosphérique

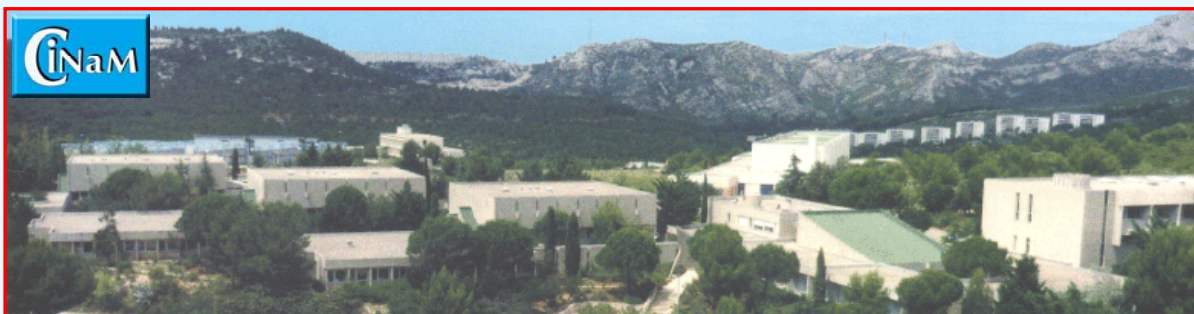
**B. Demirdjian, D. Ferry et J. Suzanne**

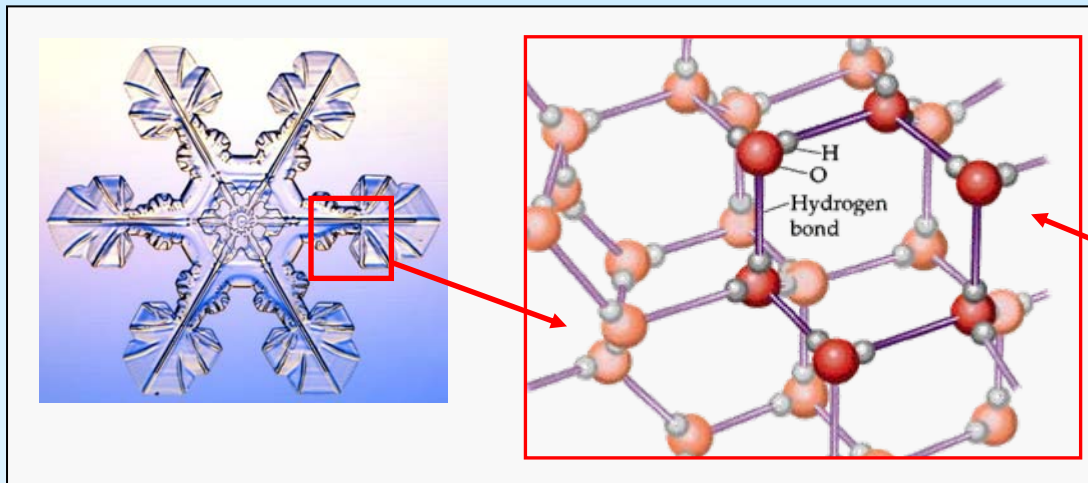
*CINaM / UPR CNRS 3118*

*Campus de Luminy*

*13009 Marseille*

*E-mail: [demirdjian@cinam.univ-mrs.fr](mailto:demirdjian@cinam.univ-mrs.fr)*





**2 thématiques :**

- Réactivité de surface de la glace (nuages)
- Propriétés physico-chimiques des nanoparticules carbonées (suies)

V. Tishkova (doctorante, co-tutelle avec Moscou)

Permanents :  
B. Demirdjian, CR1 CNRS  
D. Ferry, CR1 CNRS

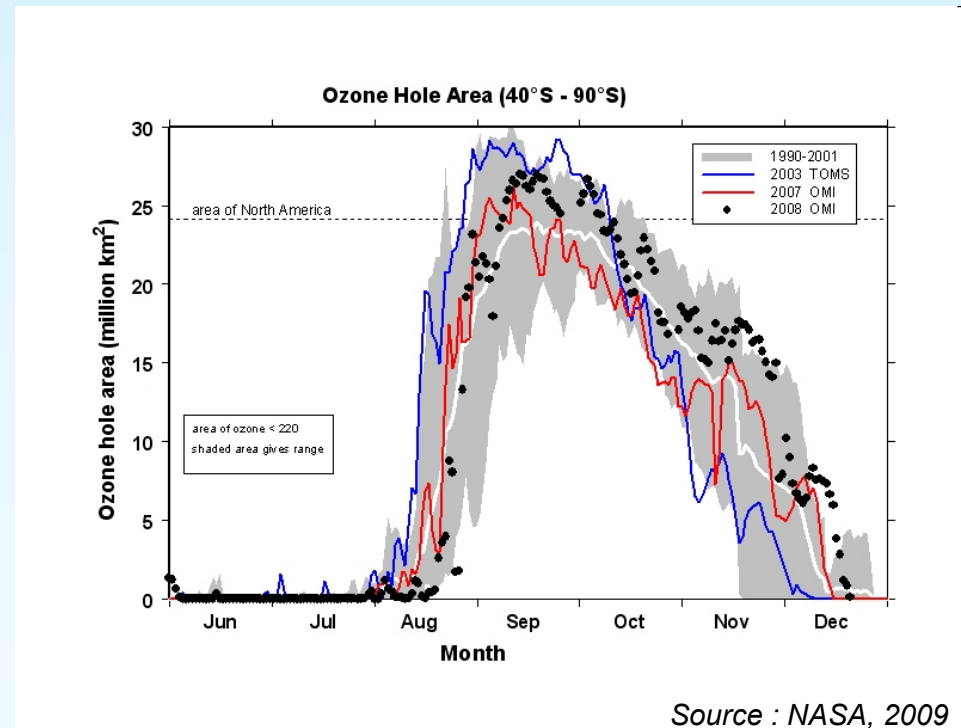
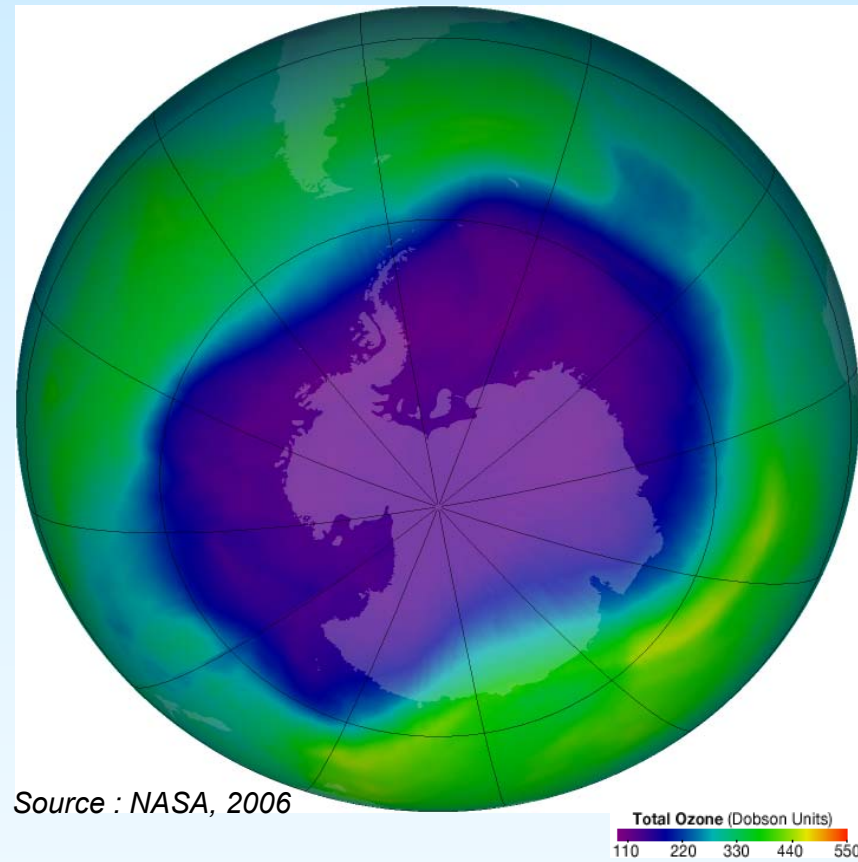
**Environnement  
Climat**



Du 21 au 30 septembre 2006

Surface moyenne du « trou » dans la couche d'ozone

→ la plus grande jamais observée : 27.5 M km<sup>2</sup>.





# Activation des espèces halogénés sur la glace : cas du HCl

👉 Contexte: déplétion de l'ozone stratosphérique polaire

80's : échec des modèles classiques de chimie en phase gazeuse pour expliquer l'amplitude du phénomène



90's : nouvelle hypothèse : rôle clé de la chimie hétérogène dans les nuages stratosphériques polaires

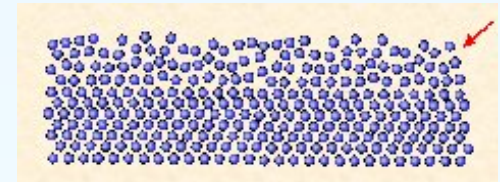
(S. Solomon et al., Nature 321 (1986)755 ; M.B. Mc Elroy et al., Nature 321 (1986) 759 ; M.J. Molina, Atmos. Environ. 25A (1991) 2535)



} efficace si HCl est adsorbé en surface  
 M.J. Molina in  
 « The Chemistry of the Atmosphere: its impact on Global Change », Oxford, United Kingdom 1994

• Plusieurs questions se posent ...

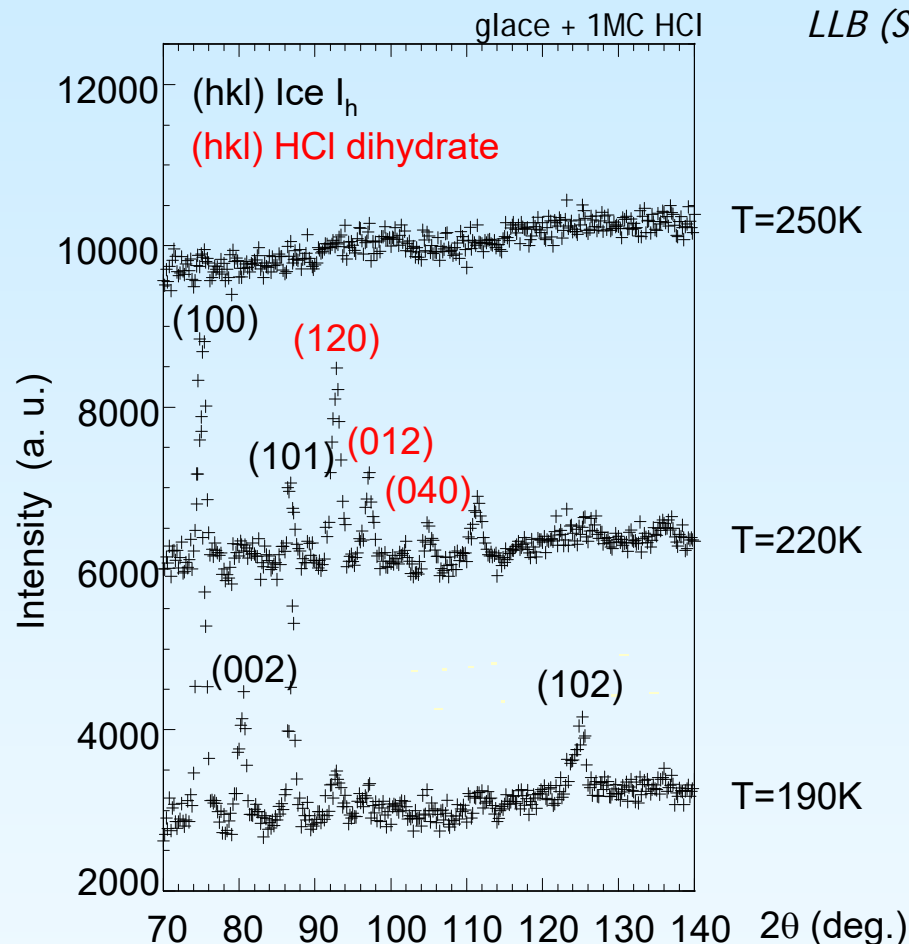
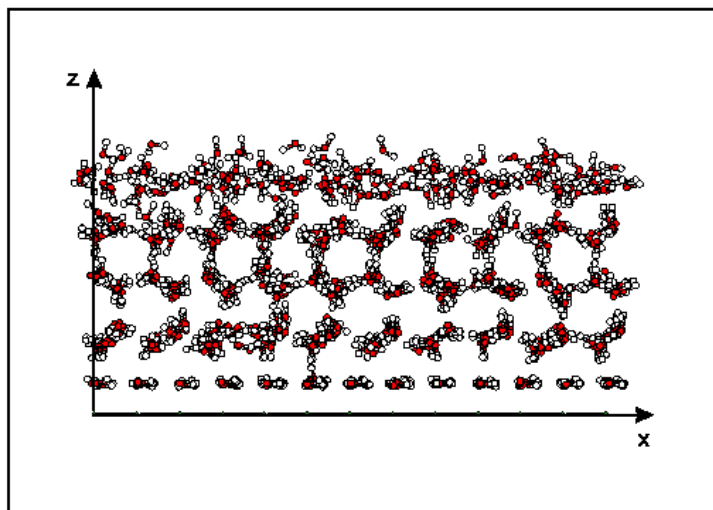
- Que devient la surface de la glace quand on adsorbe HCl ?
- Modification de la structure ? Effet de la température et  $\theta_{\text{HCl}}$  ?
- Existence et rôle d'une couche quasi-liquide ?



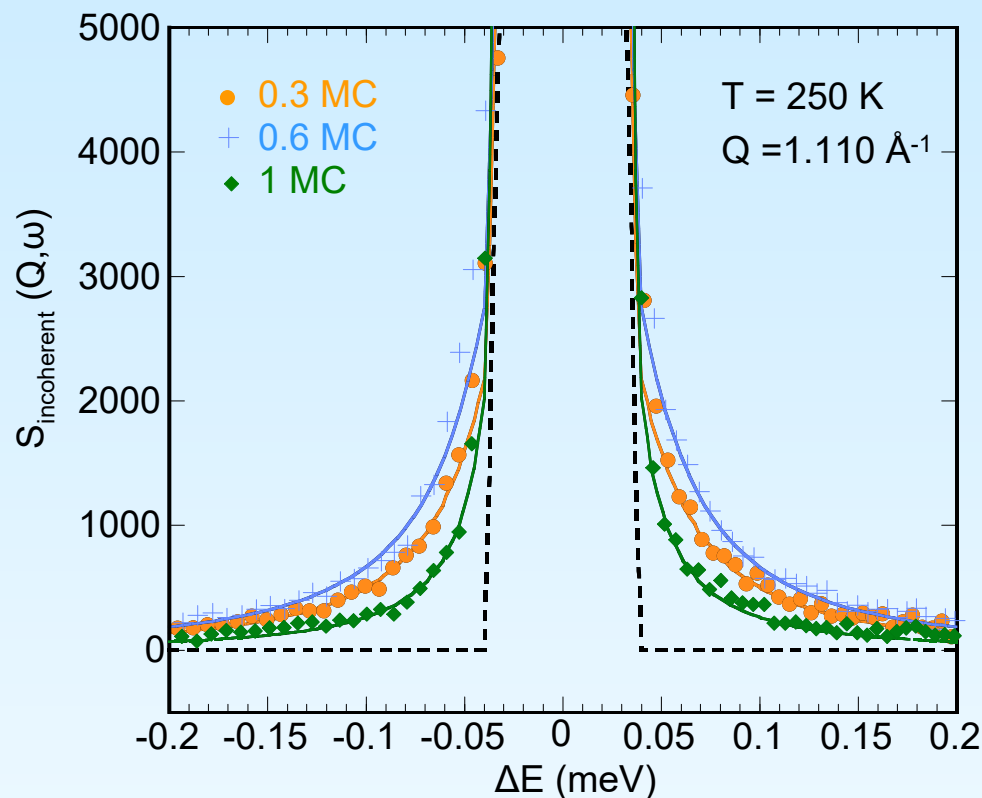
# Etude structurale du système HCl / glace par diffraction de neutrons

Adsorption de H<sub>2</sub>O sur des poudres de MgO (001) (5 bicouches de glace)

T = 190 ; 220 ; 250K,  
 $\theta_{\text{HCl}} = 0,3 ; 0,6 ; 1 \text{ MC}$



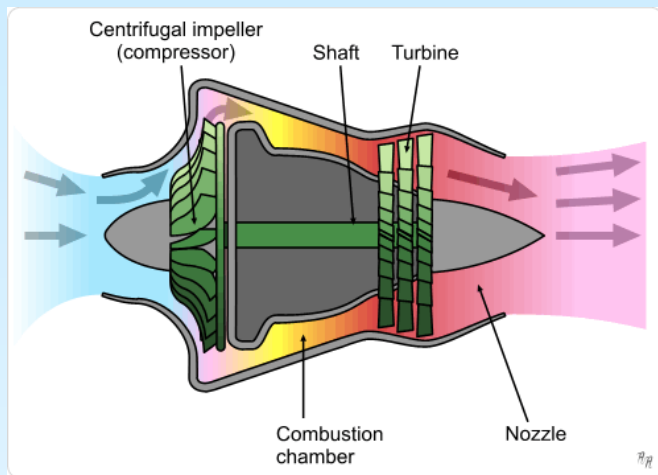
- Augmente le désordre à l'intérieur du film : film amorphe T ≥ 250K
- Pour  $\theta_{\text{HCl}} : 1 \text{ MC}$  : le di-hydrate de HCl existe à  $220 \leq T(\text{K}) \leq 250$
- Pour  $\theta_{\text{HCl}} : 0.3 \text{ et } 0.6 \text{ MC}$  : pas de formation d'hydrate quelle que soit la température



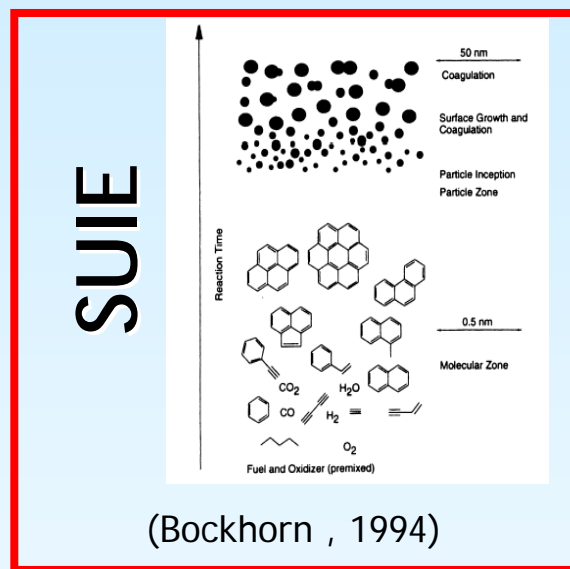
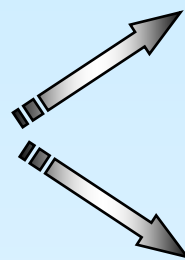
Temperature (K)	190	250	265	270
<u>Film glace pur</u>				
Liquid fraction (%)	0	0	25	35
$D_t$ ( $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	<0.1	<0.1	1.5	1.5
$D_r$ ( $10^{10} \text{ s}^{-1}$ )	0.4	0.4	0.65	1.2
<u>Glace + 0.3 MC HCl</u>				
Fraction liquide (%)	0	30		
$D_t$ ( $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	<0.1	0.8		
$D_r$ ( $10^{10} \text{ s}^{-1}$ )		1.8		
<u>Glace + 0.6 MC HCl</u>				
Fraction liquide (%)	0	45		
$D_t$ ( $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	<0.1	0.8		
$D_r$ ( $10^{10} \text{ s}^{-1}$ )		1.8		
<u>Glace + 1 MC HCl</u>				
Fraction liquide (%)	0	9		
$D_t$ ( $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	<0.1	0.8		
$D_r$ ( $10^{10} \text{ s}^{-1}$ )		0.7		

→ T=190K : pas de préfusion de la glace lors de l'adsorption de HCl

→ La préfusion s'observe à 250 K, (15 K au dessous du film de glace pure)



Emission gas :  
 $H_2O$  ,  $CO$  ,  $CO_2$  ,  $C_xH_y$  ,  $NO_x$  ,  $SO_x...$



- Mécanisme de croissance?
- Distribution en taille?
- Structure ?
- Composition chimique?

Qualité de l'air, santé ?



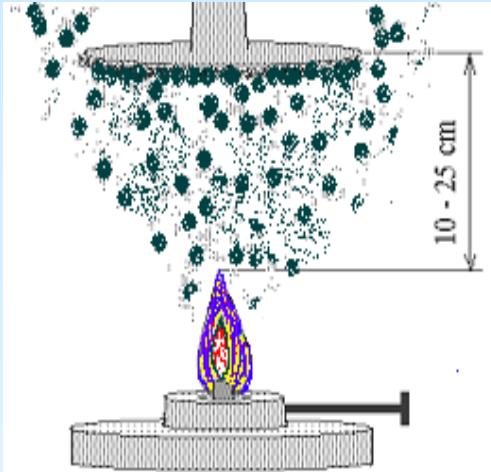
Contrails / cirrus



Interaction eau / suie ?

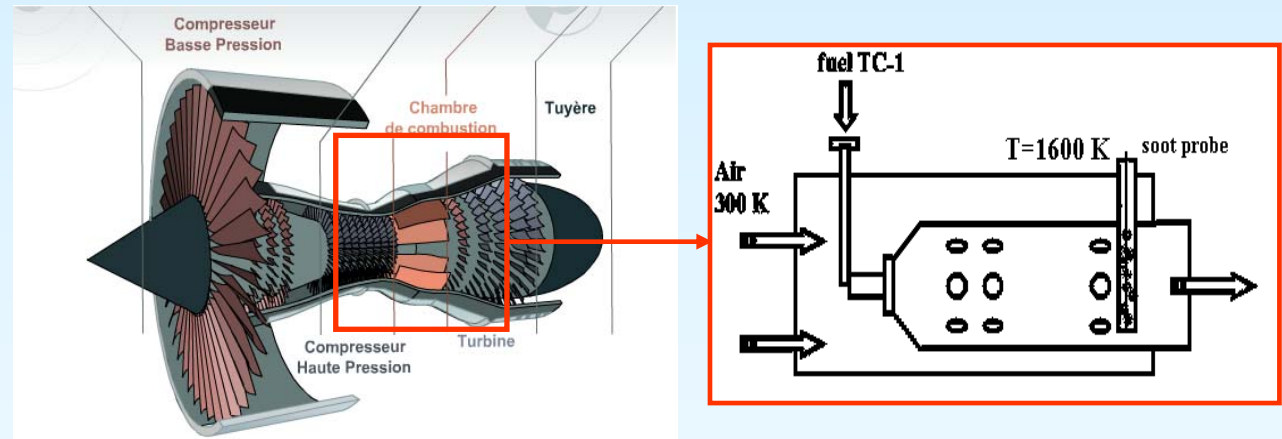
© 2008 | EK Clus

Co-encadrement Thèse V. Tishkova  
Collab. IPC, Moscou



Suie de lampe

## Suie de chambre de combustion (collab. Institut d'Aviation, Moscou)

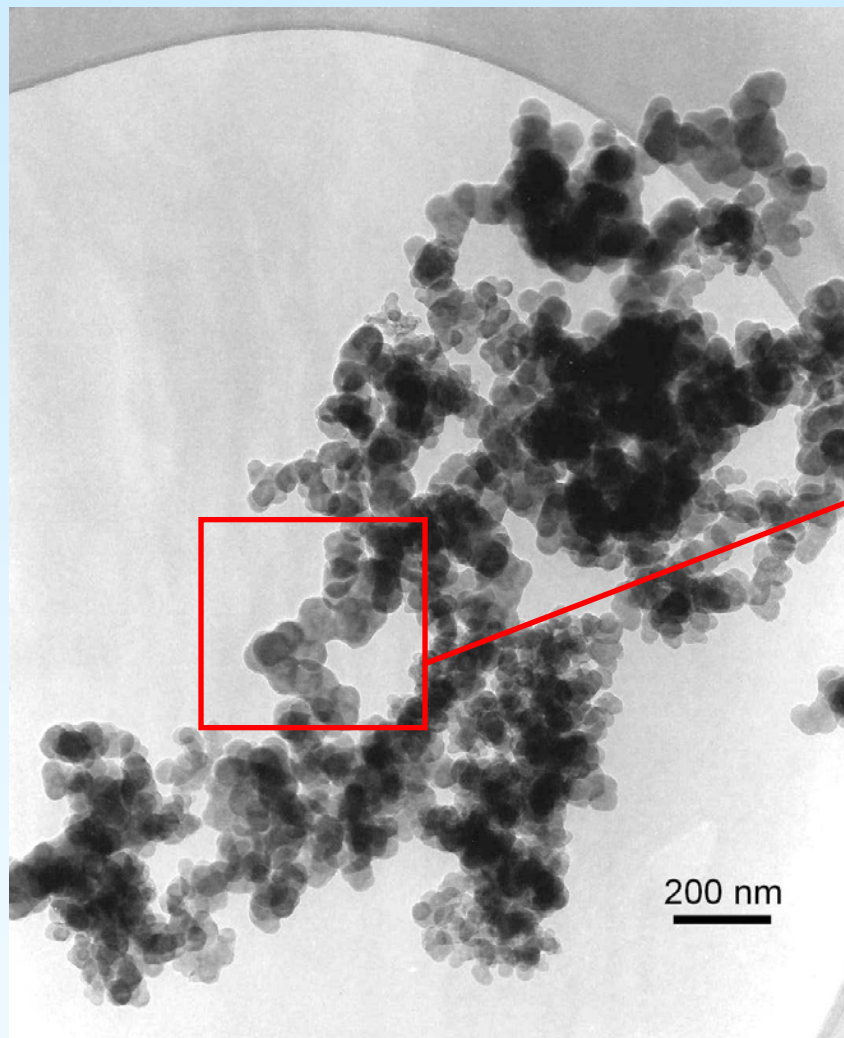


Réacteur d'avion	$T_{inlet}$ (K)	$T_{outlet}$ (K)	Air / fuel ratio	Pression (atm)
D30-KU	300	1250-1450	4 - 4.5	3 - 5

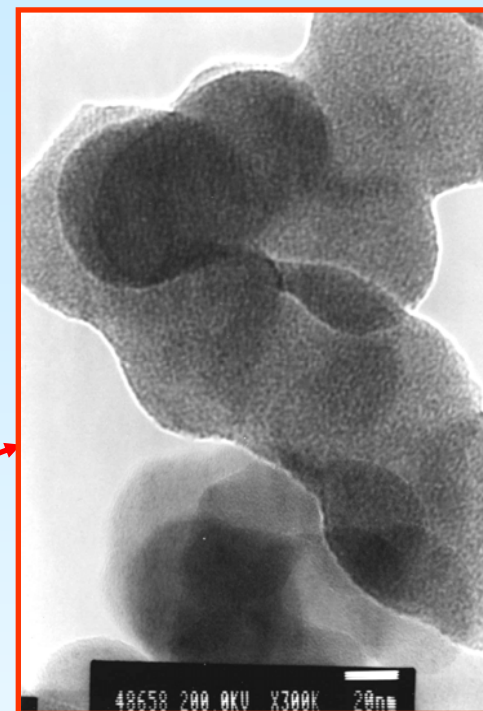
Aviation kerosene TC1 sulfur content:  $1100 \mu\text{g.g}^{-1}$



# Morphologie, structure et composition chimique des suies de lampe



Transmission Electron Microscope : JEOL JEM 2000 FX  
(résolution: 2.8 Å à 200 keV)



Particules sphériques  
↓  
<d > = 55 nm



Anneaux diffus  
↓  
carbone amorphe  
faiblement graph.

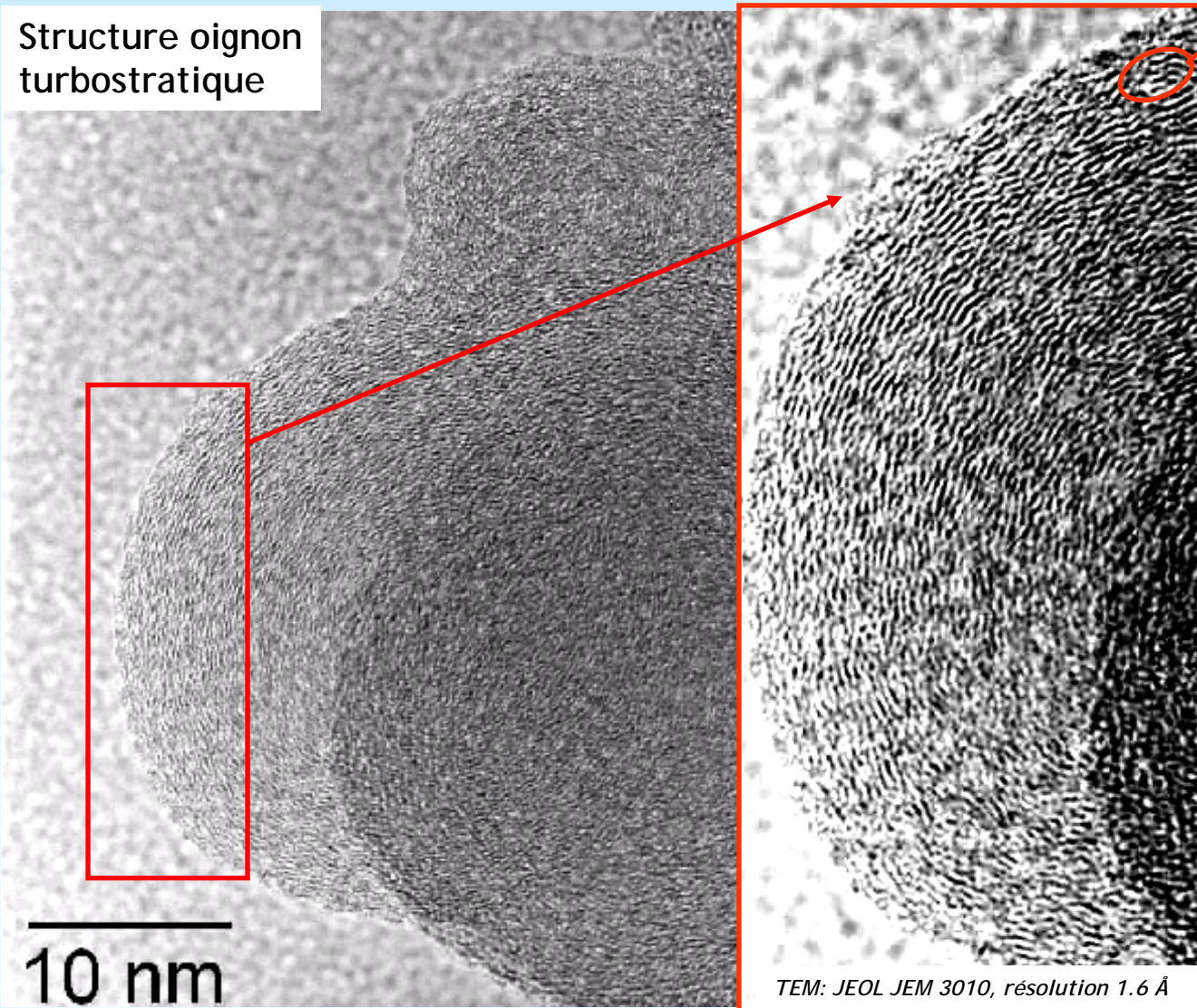
## COMPOSITION CHIMIQUE

*Spectrométrie de rayon X  
TRACOR Serie II*

C : 98,2 % wt.  
O : 1,6 % wt.  
S : 0,2 % wt.

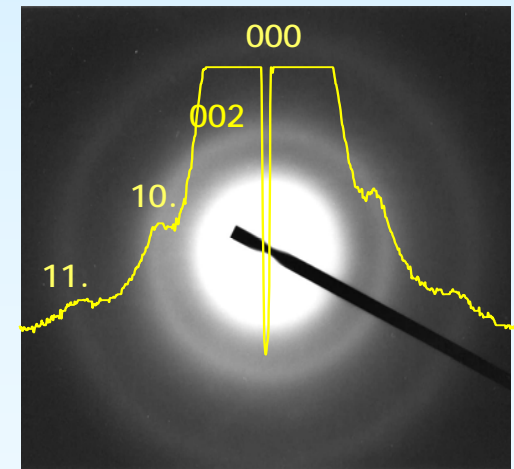
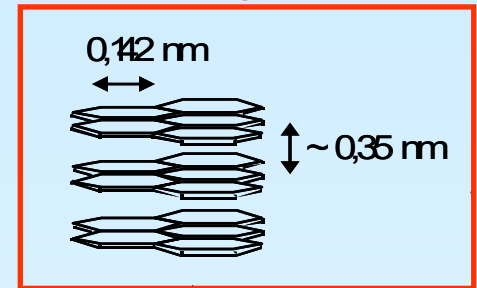


Structure oignon turbostratique



10 nm

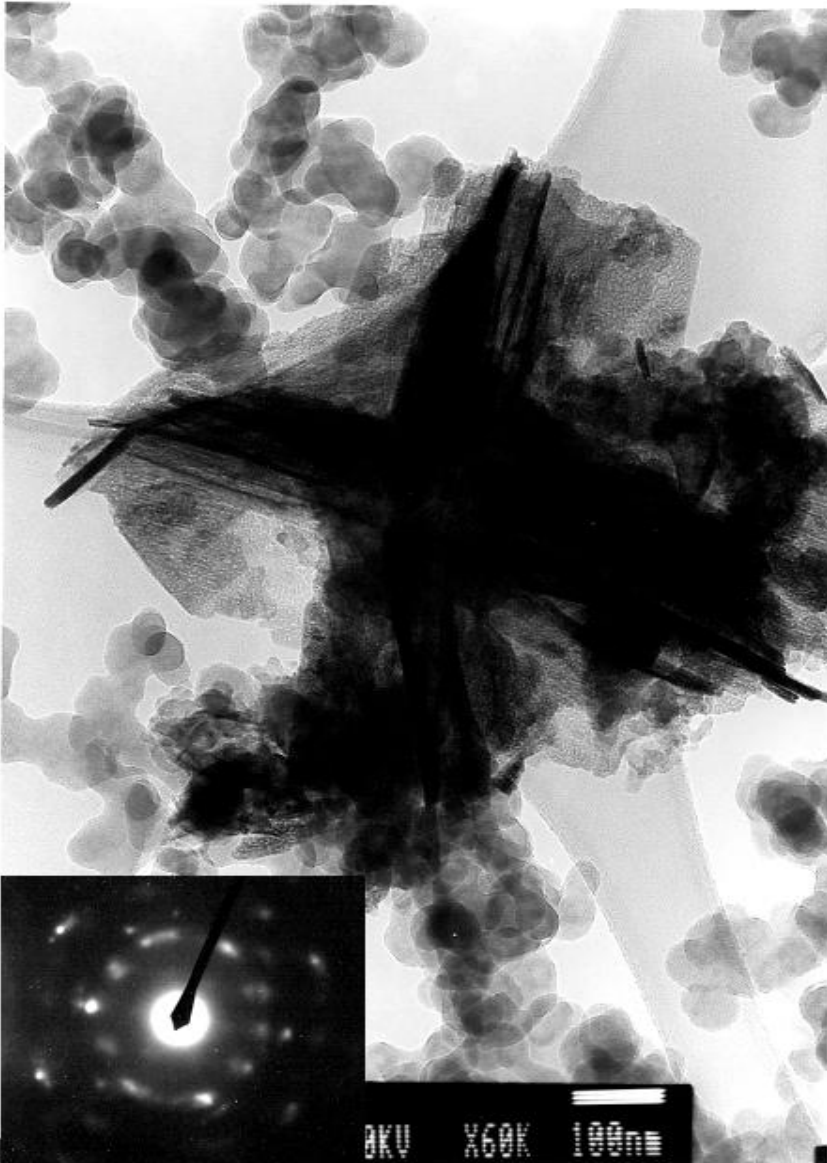
TEM: JEOL JEM 3010, résolution 1.6 Å



- $d_{002} = 3,56 \text{ \AA}$   
(graphite :  $d_{002} = 3,35 \text{ \AA}$ )
- $d_{10.} = 2,33 \text{ \AA}$
- $d_{11.} = 1,30 \text{ \AA}$



absorbance



## Suies de chambre de combustion

	Bandes (cm <sup>-1</sup> )	Hydrophilicité
C=O carbonyle, aliphatique	1673	haute
C=O carbonyle, aromatique	1583	haute
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ion	1355, 1230 1050, 878, 582	haute
Sulfates organiques	1350, 1420	haute

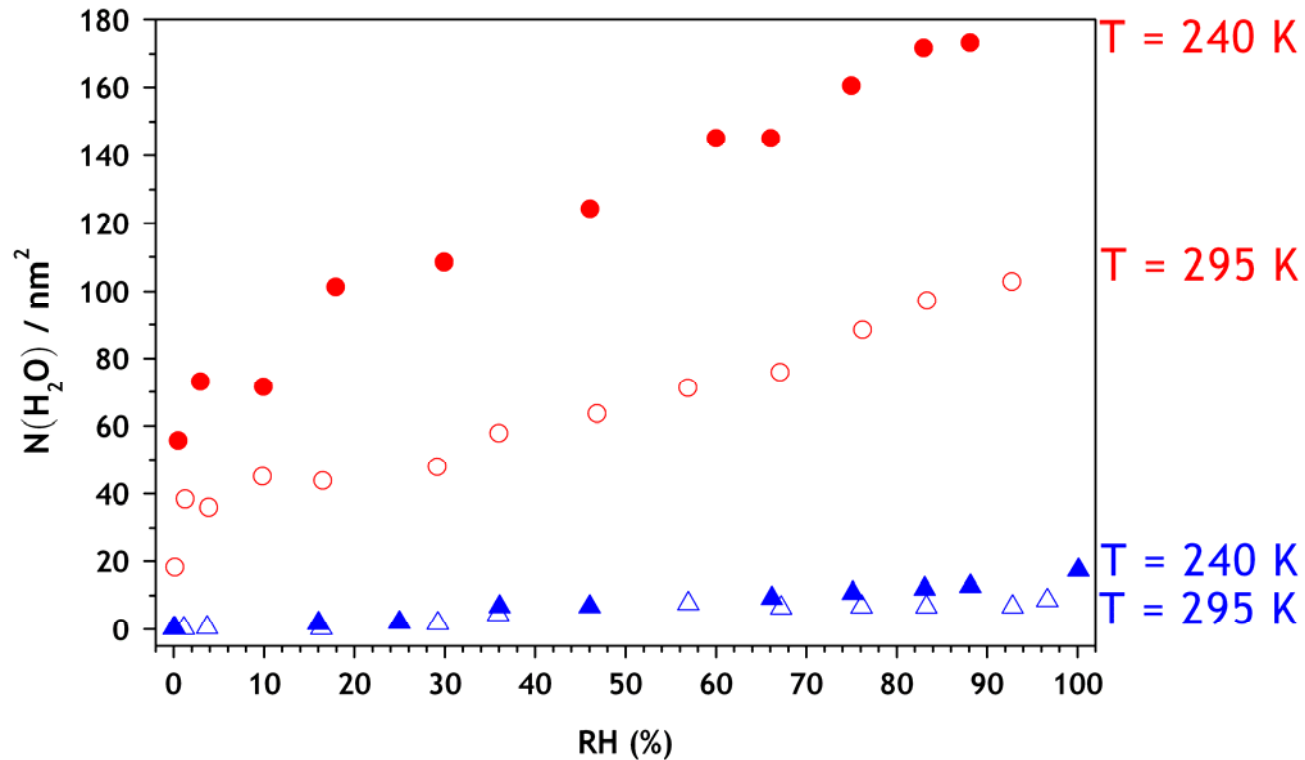
X - TRACOR Serie II)

%)	O (weight %)	Fe (weight %)	S (weight %)
	< 11	33-43	< 2

ie de lampe  
es fonctionnels de surface hydrophiles



# Mesures d'isothermes d'adsorption d'eau (hygroscopicité)



Suie de chambre de combustion

Suie de lampe

- Suie de chambre de combustion adsorbe de grandes quantités d'eau à faible RH et à  $T = 295 \text{ K}$

→ sites actifs de surface (sulfates, carbonyles)

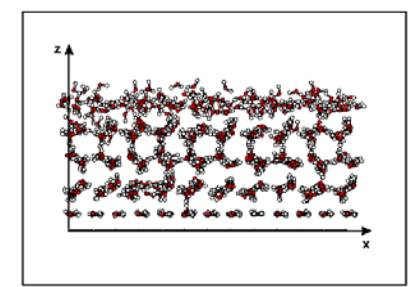
- Adsorption (suie de chambre de combustion)  $\gg$  adsorption (suie de lampe)

→ Suie de lampe relativement hydrophobe (forme de l'isotherme)

→ Fraction d'impuretés responsable de la forte hydrophilicité

- Réactivité de glace / HCl: détermination, à l'échelle moléculaire, la structure et la dynamique du système HCl / glace

→ *informations sur les mécanismes de l'adsorption et de la diffusion du Cl dans cristaux de glace (intérêt pour la communauté des atmosphériciens)*



- Particules de suie: caractérisation des propriétés physico-chimiques des nanoparticules de suie



→ *étape nécessaire pour comprendre les interactions eau/suie et la formation des contrails*

- Membres de l'équipe « Particules atmosphériques et environnement » (doctorants et permanents)
- O.B. Popovicheva, N.M., Persiantseva, N.K. Shonija (Univ Moscou)
- B. Beuneu, I. Mirebeau, R. Kahn, (LLB, Saclay)
- Tous les services communs du laboratoire,  
en particuliers le service de Microscopie Électronique (D. Chaudanson et S. Nitsche)