



Suivi in situ de la genèse des matériaux par relaxométrie RMN : application aux catalyseurs

Vincent Gex

► To cite this version:

Vincent Gex. Suivi in situ de la genèse des matériaux par relaxométrie RMN : application aux catalyseurs. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012. Français. NNT : 2012PAO66394 . tel-00829405

HAL Id: tel-00829405

<https://theses.hal.science/tel-00829405>

Submitted on 3 Jun 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université Paris VI Pierre et Marie Curie

École Doctorale de Physique et Chimie des Matériaux

Spécialité : **Chimie**

Présentée par

Vincent Gex

SUIVI *IN SITU* DE LA GENÈSE DES MATÉRIAUX PAR RELAXOMÉTRIE RMN – APPLICATION AUX CATALYSEURS

Soutenue le 26 octobre 2012 devant le Jury composé de :

Antoine Gédéon	Université Pierre et Marie Curie	Président
Sandrine Garrault-Gauffinet	Université de Bourgogne	Rapporteur
Geneviève Guillot	Université Paris-Sud	Rapporteur
Henri Van Damme	École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles	Directeur de thèse
Anne-Agathe Quoineaud	IFP Énergies nouvelles	Membre Invité
Christophe Pichon	IFP Énergies nouvelles	Membre Invité
Didier Espinat	IFP Énergies nouvelles	Membre Invité
Marc Fleury	IFP Énergies nouvelles	Membre invité

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au sein de la Division Physique et Analyse de l'IFP Énergies nouvelles. À ce titre, je remercie Thierry Bécue, Directeur de Division Physique et Analyse, et Christophe Pichon, Chef du Département Caractérisation des Matériaux, pour leur accueil et m'avoir donné l'opportunité de m'investir dans un sujet de recherche passionnant et complexe.

Je remercie Antoine Gédéon pour avoir accepté d'être président du jury de ce travail de thèse, Geneviève Guillot et Sandrine Gauffinet-Garrault d'avoir accepté d'être rapporteurs.

Je tiens à remercier particulièrement Henri Van Damme, directeur de thèse, et Anne-Agathe Quoineaud, promoteur IFPEN, pour avoir encadré ce travail. Leurs profondes implications, leurs conseils avisés et leurs savoirs ont contribué à la réussite de ce projet. Marc Fleury a souvent été présent pendant ses trois années. Un grand merci pour ses nombreux conseils, ses formations en RMN, son implication et son soutien.

Je n'oublie pas de remercier Mathieu Gilbert Vidalie et Laetitia Blanchon pour les diverses formations reçues et pour les expériences qu'ils ont réalisées. Leur aide fut très précieuse.

Un grand merci aux ingénieurs : Malika Boualleg, Mathieu Digne, Renaud Revel, Mathieu Michau pour leur participation aux longues réunions d'avancement de thèse.

Merci à ceux avec qui j'ai eu la chance de travailler :

- Michael Legast, Nicolas Girod, Nathalie Crozet et Jean Ouvry pour les nombreuses analyses texturales,
- Celine Bouvry, Elodie Comte, Florence Del Toso, Olivier Lafon et Thierry Poussereau pour leur disponibilité et le prêt de matériel,
- Anne-Sophie Gay, Nicolas Brodusch pour leur qualité de photographe et leur interprétation des contrastes,
- Isabelle Cléménçon, Frederic Filali et Christelle Legens pour les acquisitions et les discussions sur la DRX effectuées sur la boehmite,
- Nicolas Bats, Alexandra Chaumonnot et Michel Thomas pour leurs échantillons et leurs discussions,
- André Courbière pour la conception parfaite de ses tiges de téflon,
- Dr Thierry Guiheneuf pour avoir résolu de nombreux problèmes au niveau du spectromètre.

Je pense bien sûr à Virginie Moizan-Basle, Yannick Blouet, Veronique Lefebvre, Edwige Marmet, Sylvie Massot, Florent Moreau, Geneviève Phoeung, Anne-Lise Taleb, Christian Tracol avec qui j'ai plus ou moins travaillé, mais qui ont partagé avec moi de très nombreux et bons repas.

Mes collègues du laboratoire RMN-IR : Emmanuelle Sorbier, Emanuel Soyer, Séverine Artero et Laurent Lemaitre. Ils ont toujours été très disponibles pour m'assurer de bonnes conditions

de travail. Leur professionnalisme et leur sympathie me permettent de garder un souvenir mémorable de ces trois ans.

Merci aux thésards : Christophe, Marie, Laure, Vincent, Thomas, Charles Jeremy, Fabien, Badaoui, Jeremy, Élisabeth, Véronique, Julie, Amélie, Thibault, Déborah, Camille, Alban... Leur amitié et les nombreuses sorties ont contribué à l'enchantement de ces trois dernières années. Bon courage à ceux qui n'ont pas encore fini et bonne chance aux autres.

J'adresse également des remerciements à tous ceux que j'ai oubliés et qui ont partagé un petit moment fort convivial autour d'une bonne tasse de café le matin.

Je termine par des remerciements dédiés à ma fiancée, ma famille et mes amis. Merci tout simplement pour avoir été là et m'avoir soutenu.

Table des matières

REMERCIEMENTS	1
TABLE DES MATIERES	3
TABLE DES FIGURES	7
TABLE DES TABLEAUX	13
INTRODUCTION	15
CHAPITRE I : APPORT DE LA RELAXOMETRIE RMN POUR LA CARACTERISATION DE L'AIRE INTERFACIALE DE MEDIA POREUX	21
1 Les matériaux poreux : définitions et caractérisation de la porosité	21
1.1 Les principales techniques de caractérisation de la porosité	22
1.2 Méthode des isothermes d'adsorption	22
1.3 La relaxation RMN du proton comme outil de caractérisation multi échelle de la porosité	23
2 Schématisation des matériaux poreux ou non poreux en solution aqueuse	24
3 Principe de la relaxation magnétique nucléaire du proton	25
3.1 Description de la récupération de la composante longitudinale M_z	26
3.2 Description de la décroissance de la composante transverse $M_{x,y}$	27
3.3 Outils expérimentaux de mesure de temps de relaxation T_1 et T_2	27
3.3.1 La séquence inversion-récupération	27
3.3.2 La séquence d'échos de spins CPMG	28
4 Relation entre les temps de relaxation et l'aire interfaciale pour un liquide dans un matériau poreux	29
4.1 Notion de régimes de diffusion rapide et de diffusion lente	29
4.2 Détermination de l'aire interfaciale et de la taille moyenne de pore dans le cas de régime de diffusion rapide	31
4.3 Traitement du signal par transformée inverse de Laplace : choix de la méthode mathématique MEA pour déterminer les temps de relaxation $T_{1,2}$	32
5 Apports de la relaxométrie RMN pour le suivi dynamique de la genèse de particules poreuses	33
CHAPITRE II : CARACTERISTIQUES DES MATERIAUX ETUDIES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES RMN	37
1 Caractéristiques physico-chimiques des solides poreux modèles étudiés	38
1.1 Matériaux amorphes présentant une mésoporosité et une macroporosité : Cas de la Boehmite et de l'alumine γ	38
1.1.1 Cas de la boehmite	38
1.1.2 Cas des alumines γ	38
1.2 Les matériaux mésoporeux à porosité hiérarchiquement organisée	39
1.2.1 Cas du matériau MCM-48	39
1.2.2 Cas du matériau SBA-15	40
1.3 Cas des solides microporeux cristallisés : les zéolithes	40
1.3.1 La zéolithe LTA	41
1.3.2 La zéolithe faujasite	41

1.3.3 Zéolithes mordénites de type structural MOR	41
1.3.4 Zéolithes bêta de type structural BEA	41
1.3.5 Zéolithes de type structural MFI	41
1.4 Caractéristiques texturales des matériaux poreux étudiés	42
1.5 Préparation des échantillons de validation	44
2 Conditions opératoires de synthèse de boehmite par la méthode swing pH.	44
3 Détermination de la surface spécifique par physisorption d'azote	47
4 Description de l'appareillage	48
5 Conditions d'étude des particules macro et mésoporeuses	49
5.1 Conditions analytiques de mesure des temps de relaxation transversale	49
5.2 Conditions analytiques pour la validation de la méthode	50
5.2.1 Cas de poudres hydratées	50
5.2.2 Particules en solution	50
5.3 Optimisation pour le suivi dynamique de la synthèse de particules macro et mésoporeuses	51
5.3.1 Synthèse de boehmite par swing pH	51
6 Cas spécifique de particules microporeuses : conditions analytiques de mesure des temps de relaxation longitudinale	52
6.1 Cas de poudres hydratées	52
6.2 Particules en solution	52
7 Traitement mathématique	53
8 Problématique de la sédimentation des particules en solution	56
8.1 Mise en place du système d'agitation	56
8.2 Etude statistique de la méthode	58
9 Exploitation des temps de relaxation pour un suivi de l'aire interfaciale développée	59

CHAPITRE III : VALIDATION DE L'APPROCHE PAR RELAXOMETRIE RMN : CARACTERISATION DE PARTICULES POREUSES POLYDISPERSES EN SOLUTION AQUEUSE

	61
1 Vérification des conditions préalables pour la validation	62
1.1 Détermination des temps de relaxation transversale $T_{2,s}$ des solides	62
1.2 Détermination de l'épaisseur de la couche d'eau interfaciale λ	63
1.3 Vérification de la condition de régime de diffusion rapide	65
2 Validation de la méthode pour des particules poreuses en solution aqueuse	66
3 Evaluation de la sensibilité de la méthode : Impact du confinement et des propriétés de surface	67
3.1 Etude des courbes de distribution des temps de relaxation T_2	67
3.2 Etude des taux de relaxation R_2	69
4 Cas spécifique des matériaux macroporeux et microporeux	70
4.1 Cas des matériaux macroporeux	70
4.2 Limitation de la mesure des temps T_2 pour les matériaux microporeux	72
5 Conclusion	75

CHAPITRE IV : DEVELOPPEMENT DE LA SEQUENCE « FAST T_1 » COMME ALTERNATIVE POSSIBLE POUR UN SUIVI DYNAMIQUE DE LA GENESE DE PARTICULES MICROPOREUSES.

	77
1 La séquence FAST T_1	77
1.1 Description de la séquence	77
1.2 Validation de la séquence « Fast T_1 », comparaison avec la séquence de référence	80
1.3 Influence des caractéristiques physico-chimiques des zéolithes sur les temps de relaxation	81
1.4 Utilisation pour le suivi dynamique de la formation de particules microporeuses	83
2 La relaxation RMN comme sonde locale de l'état de surface	83
2.1 Zéolithes faujasites Y et X de type structural FAU :	83
2.2 Zéolithes mordénites de type structural MOR :	86
2.3 Zéolithes bêta de type structural BEA :	89
2.4 Zéolithes de type structural MFI :	92
2.5 Zéolithes de type structural LTA :	95
3 Conclusion : Apport de la séquence FAST T_1 pour l'étude de matériaux microporeux	97

CHAPITRE V : ÉTUDE *IN SITU* DE LA SYNTHÈSE DE MATERIAUX MESOPOREUX PAR RELAXOMETRIE RMN

	99
--	-----------

1 Synthèse de boehmite par swing pH	100
1.1 Principe de formation des particules de boehmite	100
1.2 Synthèse de boehmite développée par T. Ono [3]	101
2 Suivi <i>in situ</i> de la formation de boehmite	102
2.1 Evolution de la taille des particules	103
2.2 Évolution de la quantité de particules formées	105
2.2.1 Vérification de l'hypothèse de la concentration	105
2.2.2 Suivi pendant la synthèse	107
2.2.3 Evolution de l'aire interfaciale développée	108
3 Processus de Nucléation / Croissance des particules	113
3.1 Focus sur la nucléation : ajout d'un seul précurseur contenant de l'aluminium en milieu acide	113
3.2 Focus sur la croissance : ajout d'un seul précurseur contenant de l'aluminium en milieu basique	115
3.3 Comparaison avec une synthèse de type gel	115
4 Influence des conditions opératoires sur l'aire interfaciale développée	116
4.1 Rôle du pH sur le taux de relaxation de surface	116
4.2 Influence du temps de mûrissement	118
5 Conclusion	119
Mécanisme de synthèse de la boehmite swing pH	120
 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	 123
 VERS UN MODELE D'AGREGATION	 126
 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	 131
 ANNEXE 1 : CONDITIONS D'ANALYSES ET AVANTAGES / INCONVENIENTS DES TECHNIQUES DE CARACTERISATION DE LA POROSITE	 137
 ANNEXE 2 : PRINCIPES DE LA RELAXATION RMN	 139
1 Etat de spin nucléaire	139
2 L'effet Zeeman et niveaux d'énergie	139
3 Précession de spin	140
4 RMN pulsée	141
 ANNEXE 3 : PRINCIPE DE L'ALGORITHME MEA POUR L'APPLICATION DE LA TRANSFORMEE DE LAPLACE INVERSE	 143
1 Sans hypothèse sur le nombre de composantes	143
2 Avec hypothèse sur le nombre de composantes	143
 ANNEXE 4 : SEQUENCE SUR MARAN + PARAMETRES SPECTRO	 145
1 Séquence d'impulsions CPMG	145
2 Séquence d'impulsions Inversion-Récupération	147
 ANNEXE 5 : PROGRAMME ET CYCLAGE DE PHASE DE LA SEQUENCE D'IMPULSION FAST T₁	 149
1 Programme de la séquence	149
2 Cyclage de phase	151
 ANNEXE 6 : SOLIDES MICROPOREUX MODELES	 153

Table des figures

Figure 1 : Schématisation de la réaction de catalyse hétérogène.....	15
Figure 2 : Représentation de la formation de particules en solution.....	16
Figure 3 : Principales techniques d'analyse de la porosité.....	22
Figure 4 : Ordres de grandeur des temps de relaxation T_2 du proton de l'eau pour différents états.	23
Figure 5 : Schéma du cortège de solvation d'une particule non poreuse (a) et d'une particule poreuse (b) en solution.....	24
Figure 6 : Représentation du phénomène de relaxation magnétique nucléaire qui se traduit par un mouvement de précession libre et de relaxation de l'aimantation vers son état d'équilibre thermodynamique (dans le cas d'un spin $\frac{1}{2}$ tel que le proton)	25
Figure 7 : Récupération de la composante longitudinale $M_z(t)$ de l'aimantation des protons de l'eau libre dans un mélange complexe de particules poreuses en fonction du temps RMN	26
Figure 8 : Décroissance de la composante transverse $M_{x,y}(t)$ de l'aimantation des protons de l'eau libre dans un mélange complexe de particules poreuses en fonction du temps RMN	27
Figure 9 : (a) Séquence inversion-récupération (b) Evolution de l'aimantation longitudinale en fonction du temps τ entre les impulsions π et $\pi/2$	28
Figure 10 : a) Séquence CPMG (b) Evolution de l'aimantation transversale en fonction du temps τ	28
Figure 11 : Evolution de l'aimantation transversale en fonction du temps τ d'écho en présence d'inhomogénéités (trait pointillé) et sans inhomogénéités (trait plein) du champ magnétique B_0	29
Figure 12 : Apport potentiel de la relaxométrie RMN pour le suivi dynamique de la genèse de particules poreuses.	34
Figure 13 : Obtention des temps de relaxation des protons dans le volume (T_{2B}) et $T_{2mesuré}$ à partir des distributions d'un échantillon de boehmite issues du calcul à l'aide du logiciel MEA [36].....	35
Figure 14 : Représentation schématique de l'évolution des particules de boehmite au cours d'une synthèse swing pH []	45
Figure 15 : Description de la synthèse	45
Figure 16 : Les transformations de la boehmite en présence d'eau en fonction du pH et de la température	47
Figure 17 : Schéma réactionnel de la synthèse de boehmite par swing pH.....	47

Figure 18 : spectromètre Maran Ultra 0,54T	49
Figure 19 : Distributions de temps de relaxation T_2 d'un échantillon d'une synthèse de boehmite par la méthode swing pH. La courbe en bleu représente la distribution de temps de relaxation obtenue à l'aide de la première méthode (sans hypothèse sur le nombre de composantes) et la courbe en noire est la distribution obtenue par la deuxième méthode (avec hypothèse sur le nombre de composantes).....	54
Figure 20 : Distributions de temps de relaxation T_2 d'un échantillon de boehmite à $C=50$ g/L avec $NS=4$ et $SI=1$ à gauche et $NS=10000$ et $SI=10$ à droite.....	55
Figure 21 : Tige d'agitation et tube RMN	56
Figure 22 : Distributions de temps de relaxation T_2 de l'eau à $T=25^\circ\text{C}$ avec agitation (à gauche) et sans agitation (à droite).....	57
Figure 23 : Exemple de distribution de T_1 obtenue avec la zéolithe Y-2 à $C=50$ g/L avec agitation (en rose) et sans agitation (en bleu) à $T=25^\circ\text{C}$	57
Figure 24 : Etude de la linéarité des taux R_2 ($=1/T_2$) en fonction de la concentration en boehmite en solution en agitation à $\text{pH}=9$ et à $T=60^\circ\text{C}$	59
Figure 25 : Distributions des temps de relaxation T_2 des matériaux solides à $T=25^\circ\text{C}$	62
Figure 26 : Comparaison relaxométrie RMN et physisorption d'azote. Les alumines sont représentées en rose. Les silices sont représentées en bleu. La zéolithe NaY est le point vert. La droite bleue correspond à la droite de parité.	67
Figure 27 : Distributions des temps de relaxation T_2 à $T=25^\circ\text{C}$ des matériaux étudiés à $C=50$ g/L, sauf pour la MCM-48 et la Si-SBA qui sont à $C=25$ g/L.....	68
Figure 28 : Variation des taux de relaxation RMN en fonction de la surface spécifique BET à $T=25^\circ\text{C}$. Les boehmites et alumines sont représentées en rose. Les silices sont représentées en bleu. La zéolithe NaY est le point vert.	70
Figure 29 : Distributions des temps de relaxation T_2 à $T=25^\circ\text{C}$ de l'eau (en bleu) et d'une alumine- α à $C=25$ g/L (en rose)	71
Figure 30 : Décroissance du signal RMN du proton dans une poudre hydratée de LTA avec une séquence CPMG. L'axe des abscisses est en échelle logarithmique.....	72
Figure 31 : Décroissance du signal RMN du proton dans une solution de boehmite à 50 g/L avec une séquence CPMG. L'axe des abscisses est en échelle logarithmique.....	73
Figure 32 : Courbe d'aimantation d'une poudre de LTA obtenue après une séquence d'impulsions CPMG et le signal simulé de la distribution 1 du logiciel MEA (en bleu). L'axe des abscisses est en échelle logarithmique.....	74
Figure 33 : Séquence Fast T_1	79
Figure 34 : Comparaison des temps de relaxation longitudinaux obtenus à l'aide d'une séquence inversion-récupération et de la séquence Fast T_1 pour des échantillons à 50g/L macro et mésoporeux en rose, microporeux en vert et des solvants en noir.....	80
Figure 35 : Distributions des temps de relaxation T_1 de zéolithes avec un nombre d'aluminium identique à iso concentration ($C=50$ g/L)	82
Figure 36 : Distributions de temps de relaxation T_1 de poudres hydratées de zéolithes de type faujasite	84
Figure 37 : Distributions des temps de relaxation T_1 de zéolithes type FAU mises en solution dans l'eau à $C=50$ g/L.....	85

Figure 38 : Représentation du nombre d'aluminium par maille en fonction des faujasites (à gauche) et des taux de relaxation en fonction du nombre d'aluminium par maille (à droite)	86
Figure 39 : Distributions de temps de relaxation T_1 de poudres hydratées de zéolites de type mordénite	87
Figure 40 : Distributions des temps de relaxation T_1 de zéolites de type MOR mises en solution dans l'eau à $C=50$ g/L.....	88
Figure 41 : Représentation du nombre d'aluminium par maille en fonction des mordénites (à gauche) et des taux de relaxation en fonction du nombre d'aluminium par maille (à droite)	89
Figure 42 : Distributions des temps de relaxation T_1 de poudres hydratées de zéolites type béta.....	90
Figure 43 : Distributions des temps de relaxation T_1 de zéolites de type béta mises en solution dans l'eau à $C=50$ g/L.....	91
Figure 44 : Représentation du nombre d'aluminium par maille en fonction des zéolites de type béta (à gauche) et des taux de relaxation en fonction du nombre d'aluminium par maille (à droite).....	92
Figure 45 : Distributions des temps de relaxation T_1 de poudres hydratées de zéolites type ZSM-5	93
Figure 46 : Distributions des temps de relaxation T_1 de zéolites type MFI mises en solution dans l'eau	94
Figure 47 : Représentation du nombre d'aluminium par maille en fonction des MFI (à gauche) et des taux de relaxation en fonction du nombre d'aluminium par maille (à droite)	94
Figure 48 : Distributions des temps de relaxation T_1 de poudres hydratées de zéolites type LTA.....	95
Figure 49 : Distributions des temps de relaxation T_1 de zéolites type LTA mises en solution dans l'eau à $C=50$ g/L.....	96
Figure 50 : Représentation du nombre d'aluminium par maille en fonction des LTA (à gauche) et des taux de relaxation en fonction du nombre d'aluminium par maille (à droite)	97
Figure 51 : Répartition poreuse = $f(\text{nombre de swings})$ [3]	101
Figure 52 : Distributions de T_2 à pH basique d'une synthèse de boehmite par swing pH à $T=60^\circ\text{C}$ sous agitation. Les chiffres indiqués sur les courbes correspondent aux valeurs moyennes des temps de relaxation T_2	103
Figure 53 : Taille moyenne des particules de boehmite par granulométrie laser. Les losanges en bleu représentent le diamètre moyen en volume et les carrés en rose le diamètre moyen en nombre	104
Figure 54 : Spectre RMN de ^{27}Al obtenu par une séquence simple à une impulsion d'un échantillon liquide de boehmite en phase acide obtenu à 14,1T.....	106
Figure 55 : Aire des distributions de T_2 en fonction de la concentration	108
Figure 56 : Représentation des moyennes de R_2 en fonction de la concentration en boehmite à $T=60^\circ\text{C}$ – agitation mécanique. Les carrés roses indiquent le taux de relaxation pour un swing à pH acide. Les losanges bleus indiquent le taux de relaxation pour un swing à pH basique.	109

- Figure 57 : Variation de la surface en fonction de la concentration de boehmite. Les points en rose correspondent à des valeurs des rapports S/V d'un échantillon acide et les points en bleu à des échantillons analysés à pH basique..... 110
- Figure 58 : Variation de la surface spécifique en fonction du nombre de swings. Les points en rose correspondent à des S_{RMN} d'un échantillon acide et les points en bleu à des échantillons analysés à pH basique. Les droites noires représentent les droites de régression linéaire. 111
- Figure 59 : Comparaison des surfaces spécifiques (pH basique) en fonction du nombre de swings. La courbe en rouge représente les valeurs de surfaces spécifiques données par T. Ono. Les losanges vides en bleu représentent les surfaces spécifiques obtenues par physisorption d'azote. Les losanges pleins en bleu montrent les valeurs obtenues par RMN. 112
- Figure 60 : Représentation schématique de l'évolution des particules de boehmite au cours d'une synthèse swing pH..... 113
- Figure 61 : Variation des valeurs de R_2 en fonction de la quantité d'aluminium introduite pour une synthèse de boehmite par swing pH utilisant de la soude et du sulfate d'aluminium. Les carrés représentent les valeurs de R_2 à pH acide et les losanges les valeurs de R_2 à pH basique. Les symboles pleins correspondent aux valeurs de R_2 pour une synthèse de boehmite par swing pH utilisant du sulfate d'aluminium et de la soude. Les symboles creux correspondent aux valeurs de R_2 pour une synthèse utilisant de l'aluminate de sodium et du sulfate d'aluminium 114
- Figure 62 : Variation des valeurs de R_2 pour une synthèse de boehmite par swing pH utilisant de l'acide sulfurique et de l'aluminate de sodium. Les carrés représentent les valeurs de R_2 à pH acide et les losanges les valeurs de R_2 à pH basique. Les symboles pleins correspondent aux valeurs de R_2 pour une synthèse de boehmite swing pH utilisant de l'aluminate de sodium et de l'acide sulfurique. Les symboles creux correspondent aux valeurs de R_2 pour une synthèse utilisant de l'aluminate de sodium et du sulfate d'aluminium 115
- Figure 63 : Variation des valeurs de R_2 pour une synthèse de boehmite par swing pH utilisant de l'acide sulfurique et de l'aluminate de sodium. Les valeurs des taux de relaxation en milieu basique sont représentés par les losanges bleus et les valeurs des taux de relaxation en milieu acide par les carrés roses..... 116
- Figure 64 : Schéma du protocole expérimental de la redispersion en solution d'échantillons de boehmite obtenue après une synthèse swing pH..... 117
- Figure 65 : Comparaison de la méthode BET avec la méthode de relaxométrie RMN. Les points en bleu correspondent à des échantillons prélevés lors d'une synthèse de boehmite par swing pH. Les points en rose correspondent à des poudres de boehmite lavées et redispersées dans l'eau. La ligne bleue représente la droite de parité. Le chiffre correspond au numéro du swing et le B à la phase basique..... 117
- Figure 66 : Distributions des temps de relaxation d'un échantillon acide (à gauche) et basique (à droite) pour deux synthèses avec un temps de mûrissement de 5 min (en bleu) et de 15 min (en rose) 118
- Figure 67 : Exemples d'agrégats, de sphères, de fibres ou de plaquettes, dont la surface spécifique et la taille moyenne de pores sont indépendantes de la taille de l'agrégat 127
- Figure 68 : Exemples d'objets dont la surface spécifique est indépendante de la taille de l'objet, mais dont la porosité et la taille moyenne de pores augmente avec la taille de l'objet. Les objets sur le cliché de gauche sont des agrégats de particules de silice de précipitations.

L'objet de droite est une boule de papier froissé, montré en coupe. On peut en imaginer la version « agrégat » en remplaçant la feuille qui a été froissée par un « patch-work » de timbres postes par exemple. La structure d'un agrégat réel de particules de boehmite possédant des propriétés analogues reste à imaginer, sur un mode voisin	128
Figure 69 : Orientation des spins en l'absence d'un champ magnétique (à gauche) et en présence d'un champ magnétique (à droite).....	140
Figure 70 : Diagramme des niveaux d'énergie pour le noyau ^1H	140
Figure 71 : Mouvement de précession de Larmor	141
Figure 72 : Représentation d'une FID après une impulsion de $\pi/2$ (basculement de l'aimantation de 90°C)	142
Figure 73 : Séquence d'impulsions CPMG	145
Figure 74 : Exemple de courbe d'aimantation CPMG mal paramétrée. La courbe rouge correspond à la décroissance de l'aimantation. La courbe rose correspond au signal du bruit. L'axe des abscisses est en échelle logarithmique	146
Figure 75 : Séquence d'impulsions Inversion-Récupération.....	147
Figure 76 : Chemin de cohérence de la séquence Fast T_1	151

Table des tableaux

Tableau 1 : Principaux algorithmes permettant de réaliser la transformée de Laplace inverse du signal, leurs avantages et inconvénients.	33
Tableau 2 : Matériaux étudiés dans le chapitre III.....	42
Tableau 3 : Matériaux microporeux (zéolithes) étudiés dans le chapitre IV	43
Tableau 4 : Récapitulatif d'une synthèse de boehmite par swing pH	46
Tableau 5 : Conditions opératoires pour des poudres hydratées.....	50
Tableau 6 : Conditions opératoires pour des particules en solution à C=25 g/L	50
Tableau 7 : Conditions opératoires pour des particules en solution à C=50 g/L	51
Tableau 8 : Conditions analytiques d'une analyse de relaxométrie RMN pour une séquence CPMG à T=60°C pour des concentrations allant de C=0,10 g/L de boehmite à C=30 g/L.	51
Tableau 9 : Conditions opératoires pour des poudres hydratées via la séquence inversion-récupération.....	52
Tableau 10 : Conditions opératoires pour des échantillons analysés via la séquence inversion-récupération.....	53
Tableau 11 : Conditions opératoires pour des échantillons analysés via la séquence Fast T ₁ ...	53
Tableau 12 : Répétition de la mesure des taux R ₂ (=1/T ₂) pour différentes concentrations de boehmite.....	58
Tableau 13 : Epaisseur de couche d'eau λ en fonction du pH pour des matériaux en solution à 50 g/L excepté la Si-SBA et la MCM-48 qui sont à 25 g/L	64
Tableau 14 : Vérification de l'échange chimique pour des matériaux en solution à 50 g/L	66
Tableau 15 : Détermination des concentrations par RMN 156 MHz	107
Tableau 16 : Les isotopes les plus courants observables en RMN avec leur valeur de spin et leur abondance naturelle	139
Tableau 17 : Données théoriques et expérimentales des zéolithes étudiées	153

Introduction

L'utilisation du pétrole comme source énergétique est devenue un enjeu économique majeur durant le dernier siècle. À ce jour, les procédés catalytiques de raffinage du pétrole brut sont en permanente amélioration afin de produire des carburants toujours plus propres malgré la diminution de la quantité et de la qualité des bruts. Dans ce cadre, la maîtrise des performances catalytiques est un enjeu stratégique qui a pour objectifs principaux (i) l'amélioration des performances des procédés de raffinage en termes de qualité de produits et de rentabilité économique, (ii) l'adaptation des produits finis aux contraintes environnementales et sociétales (par exemple les carburants "zéro soufre" ou les spécifications concernant la teneur en composés aromatiques).

La plupart des procédés de raffinage mettent en jeu des catalyseurs hétérogènes. Une réaction de catalyse hétérogène peut être schématisée par cinq étapes clés, comme représenté sur la Figure 1 :

- la diffusion du réactif vers le site actif,
- l'adsorption sur le site actif,
- la réaction chimique,
- la désorption,
- la diffusion du produit hors de la porosité du catalyseur.

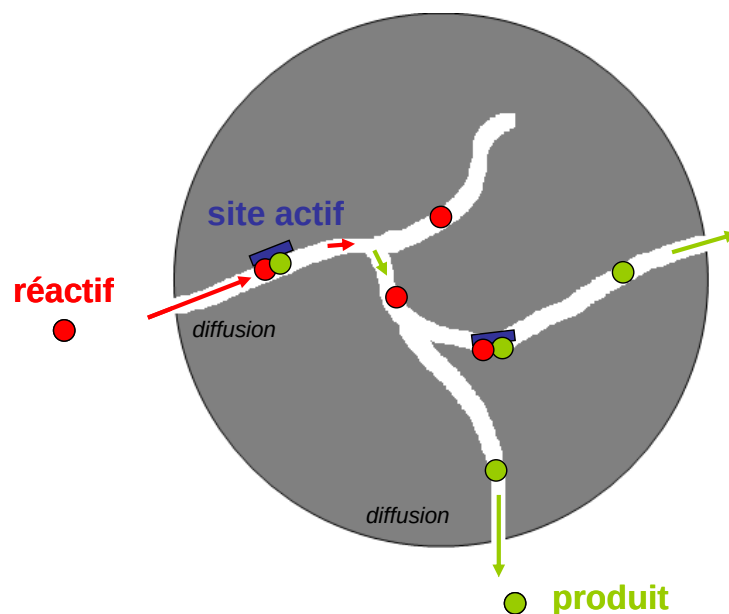


Figure 1 : Schématisation de la réaction de catalyse hétérogène

Plusieurs leviers peuvent être identifiés pour l'amélioration et le développement des catalyseurs hétérogènes :

- l'optimisation du site actif : connaissance du site actif et compréhension des mécanismes réactionnels,
- l'optimisation des propriétés de transports des réactifs et des produits : connaissance des paramètres texturaux influençant les performances catalytiques de façon à ajuster le temps de diffusion des réactifs et des produits à l'intérieur des pores dans le but de contrôler que l'ensemble des sites actifs soient impliqués dans la réaction chimique et/ou de contrôler la sélectivité de la réaction.

Chacun de ces paramètres est à ajuster au cas par cas en fonction du procédé catalytique visé, c'est-à-dire en fonction de la nature des réactifs et des produits impliqués et de la réaction chimique mise en jeu.

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à la partie support d'un catalyseur hétérogène pour lequel la maîtrise des paramètres texturaux au moment de la synthèse est primordiale.

La synthèse de matériaux en solution peut être modélisée par trois étapes élémentaires :

- la nucléation (ou germination) : c'est l'étape au cours de laquelle des germes de particules vont apparaître dans la solution. On parle de nucléation primaire lorsqu'il s'agit de la formation de germes consécutive à la condensation dans la solution des espèces moléculaires précurseurs du solide, et de nucléation secondaire lors de la formation de nouveaux germes dans une solution contenant déjà des cristaux de même nature que les germes,
- la croissance : c'est l'étape au cours de laquelle la taille des germes formés va augmenter,
- la maturation : c'est l'étape au cours de laquelle les particules primaires qui ont atteint une taille critique s'agrègent pour former des agrégats par l'intermédiaire de ponts chimiques. Les agrégats vont ensuite s'agglomérer pour former des agglomérats par liaisons physiques de type Van der Waals.

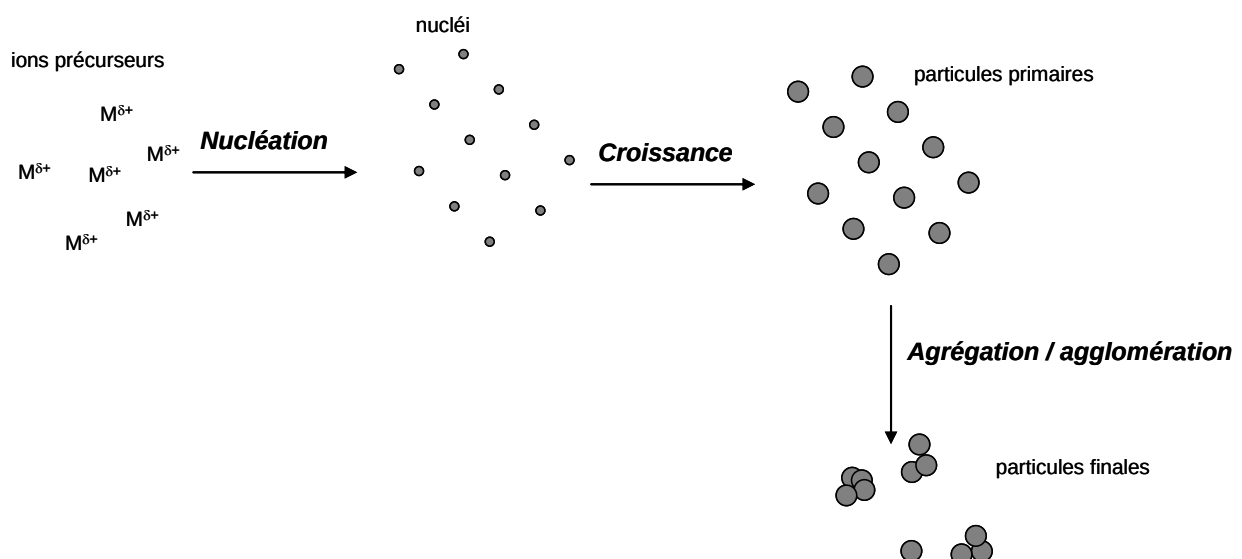


Figure 2 : Représentation de la formation de particules en solution

Au final, la formation de particules conduit à l'apparition d'une aire interfaciale, ou encore aire interfaciale spécifique lorsqu'elle est ramenée par unité de matière précipitée, accessible ou non à l'eau (ou à un autre solvant selon le milieu de synthèse) au cours de la synthèse et aux molécules de réactif lors de la réaction chimique.

En plus de la nucléation et de la croissance des particules/agrégats de la boehmite, il existe d'autres phénomènes :

- Le mûrissement d'Ostwald [1] est un processus de dissolution des plus petites particules (la solubilité étant inversement proportionnelle à la taille). Ce phénomène a pour conséquence une diminution du nombre total de cristaux et une augmentation de la taille moyenne des particules. La distribution en taille des cristaux est plus étroite, ce qui réduit la largeur des distributions des temps de relaxation,
- La brisure est un processus au cours duquel les agglomérats, voire les agrégats, se cassent en plusieurs morceaux sous l'effet du cisaillement ou de chocs intervenant entre cristaux ou entre cristaux et parois solides. C'est un phénomène purement mécanique qui ne dépend pas de la sursaturation et qui provoque une modification de la morphologie et de la taille des particules. La brisure entraîne l'augmentation de la polydispersité en taille des cristaux, impliquant une augmentation en largeur des distributions de T_2 . Malheureusement la brisure ne pourra pas être étudiée indépendamment de l'agglomération ou du mûrissement d'Ostwald, ces phénomènes évoluant en même temps.

Il existe d'autres évolutions de la suspension comme le vieillissement des particules ou la coagulation, mais ces phénomènes ont des cinétiques très lentes et sont négligeables devant les principales évolutions déjà citées. L'ensemble de ces phénomènes aboutit à la structure désirée du matériau/catalyseur.

Plusieurs techniques analytiques simples à mettre en œuvre (adsorption d'une molécule sonde (cas des isothermes d'adsorption), intrusion de mercure (cas de la porosimétrie)) permettent de caractériser les paramètres texturaux des particules. En complément, au cours de la dernière décennie, les progrès technologiques ont permis l'émergence de nouvelles méthodes de caractérisation des matériaux poreux comme, par exemple, les techniques d'imagerie qui permettent une cartographie en trois dimensions du réseau poreux et renseignent sur la connectivité du réseau poreux. On peut citer par exemple la micro-tomographie X, la technique de sonde ionique focalisée couplée à la microscopie électronique à balayage (FIB-SEM), la tomographie électronique, l'imagerie par résonance magnétique et plus récemment la microscopie rayons X (TXM). Outre la difficulté de mise en œuvre (accès aux équipements, coût important), ces techniques sont menées post-mortem après filtration et séchage voire calcination des particules, et ne peuvent être mises en œuvre pour un suivi dynamique d'une synthèse de matériaux.

L'enjeu de ce travail de thèse est de disposer d'un outil de caractérisation capable de suivre en continu la formation de particules de matériaux poreux inorganiques. Il s'agit de disposer d'un outil donnant accès à un suivi dynamique de l'aire interfaciale développée par les particules en solution qui donne accès à la taille et à la surface spécifique des particules. Notre choix s'est porté sur la spectroscopie RMN et plus particulièrement sur l'étude des temps de relaxation du

proton dans la mesure où cette technique est rapide, non invasive, aisée à mettre en œuvre et ne nécessite pas de préparation préalable pouvant induire des modifications texturales.

Les travaux de cette thèse s'appuient en grande partie sur l'étude préliminaire menée par P. Flauder [2] concernant des particules de silice colloïdales et des particules d'oxyde de palladium. Au cours de son travail de thèse, il a élaboré un outil, basé sur des mesures de relaxométrie RMN, capable de suivre la formation de particules sphériques, non poreuses et monodisperses en taille. P. Flauder a ainsi pu mettre en évidence que la mesure des temps de relaxation RMN est un outil particulièrement efficace pour fournir une mesure non-invasive et en conditions dynamiques des paramètres caractéristiques des particules colloïdales formées (particules de silice et particules d'oxyde de palladium) tels que :

- l'aire interfaciale développée par les particules formées,
- un taux d'agrégation compacte et d'agrégation par percolation formant des gels,
- le suivi dynamique de la synérèse d'une seconde phase et de la sédimentation.

Toutefois, l'étude menée par P. Flauder s'est limitée à l'application de la relaxométrie RMN pour des cas simples : des particules colloïdales, sphériques, non poreuses et monodisperses en taille.

L'objectif principal de notre étude est d'étendre la méthodologie, basée sur la mesure des temps de relaxation RMN, à l'étude de mélanges complexes : le suivi in situ de la genèse de particules poreuses et polydisperses en taille et en morphologie. Certains systèmes peuvent développer de grandes surfaces spécifiques et donc un réseau très microporeux.

Notre démarche s'est appuyée sur deux axes :

- Tout d'abord, une validation de la méthode présentée par P. Flauder à l'aide de solides modèles poreux parfaitement caractérisés en termes de tailles de particules et de surface spécifique (c'est-à-dire d'aire interfaciale spécifique). Cette validation permettra de comprendre le mode d'organisation de la microstructure sur une large gamme de taille de pores (de quelques angströms à quelques centaines de nanomètres),
- Ensuite, l'application de cette méthode sur un suivi de formation d'un matériau mésoporeux : la synthèse de boehmite par swing pH.

Le premier chapitre est consacré à une présentation de la méthodologie RMN basée sur la mesure des temps de relaxation et utilisée par P. Flauder pour son étude de particules colloïdales. Nous reviendrons plus particulièrement sur les apports de cette technique pour la compréhension de la microstructure des particules et la caractérisation des propriétés texturales.

Après un deuxième chapitre consacré à la présentation des conditions expérimentales RMN de relaxométrie, dans les chapitres III, IV et V, nous nous sommes attachés à valider l'outil de relaxométrie RMN à l'aide de l'étude d'une série cohérente de matériaux modèles et en

confrontant les résultats obtenus à ceux d'une technique de référence : la physisorption d'azote. Ces solides ont été choisis parce qu'ils présentent des tailles de particules différentes et une gamme étendue de tailles de pores :

- domaines macro- et mésoporeux non organisés dans le cas des matériaux amorphes de type boehmites ou oxydes d'aluminium,
- domaines mésoporeux structurés dans le cas des solides de type oxydes de silicium hiérarchiquement organisés,
- et finalement domaines microporeux organisés pour des solides cristallisés de type zéolithique.

La première partie de notre étude, présentée dans le chapitre III, permettra de mettre en évidence les potentialités de la relaxométrie RMN pour l'optimisation de la synthèse de matériaux poreux très largement utilisés comme supports des catalyseurs hétérogènes, mais aussi de voir les limites de cette technique lorsque l'on étudie des matériaux microporeux. Pour cela, nous avons développé une nouvelle séquence RMN nommée "*FAST T₁*" qui permet un suivi de la formation de particules microporeuses par relaxométrie RMN. Cette séquence et sa validation sont exposées dans le chapitre IV.

Enfin, le chapitre V est consacré à l'application de l'outil RMN pour le suivi en continu de la formation de particules de boehmite dans le cadre d'une synthèse par swing pH [3]. Cette synthèse, présentée par T. Ono [3], consiste à alterner l'ajout de précurseurs d'aluminium à des pH acides et basiques successivement.

La confrontation des mesures des temps de relaxation RMN du proton et des mesures de surface spécifique par physisorption d'azote, nous montre les potentialités de cette approche pour sonder l'évolution du réseau poreux, et par la suite le contrôle continu des propriétés d'usage du matériau final. L'ensemble de la démarche expérimentale présentée dans cette thèse peut s'appliquer à d'autres matériaux poreux.

Chapitre I : Apport de la relaxométrie RMN pour la caractérisation de l'aire interfaciale de media poreux

Ce chapitre a pour but d'expliciter l'outil RMN basé sur la mesure des temps de relaxation pour la caractérisation en conditions dynamiques de la formation des particules de matériaux poreux à texture complexe. La méthode choisie donne accès à la quantité de particules formées et aux paramètres texturaux (aire interfaciale) des particules. De plus, les mesures peuvent être menées en continu.

Nous verrons dans ce chapitre que la valeur moyenne des temps de relaxation T_1 ou T_2 peut s'écrire comme une fonction de la surface spécifique des particules S_{RMN} (surface par unité de masse), de la masse volumique de l'oxyde, de l'épaisseur λ d'une couche d'eau liée en surface et enfin de leur concentration C .

1 Les matériaux poreux : définitions et caractérisation de la porosité

Nous définissons les matériaux poreux comme étant des systèmes polyphasiques dont l'une des phases est solide, et présentant une aire interfaciale d'échange avec la seconde phase (liquide ou gazeuse). La phase solide peut être définie comme étant un ensemble d'atomes ou de molécules ayant une mobilité restreinte. La porosité caractérise l'ensemble des cavités ou interstices connectés ou non ; elle correspond au volume total occupé par les vides d'un matériau divisé par le volume total de solide. A titre d'exemple, un empilement de billes constitue un milieu poreux grâce à la présence d'un chemin de percolation solide. En revanche, une suspension colloïdale, pourtant constituée d'une phase solide et d'une phase liquide, ne constitue pas un milieu poreux par absence de ce chemin de percolation.

Selon la nomenclature IUPAC, on classe les solides poreux en trois catégories selon la taille des pores :

- les solides microporeux qui présentent des tailles de pores inférieures à 2 nm, l'exemple le plus connu étant celui des zéolithes,
- les solides mésoporeux pour lesquels les tailles de pores sont comprises entre 2 et 50 nm,
- les solides macroporeux lorsque la taille des pores dépasse 50 nm.

1.1 Les principales techniques de caractérisation de la porosité

Différentes techniques expérimentales permettent de caractériser finement la structure poreuse (Figure 3). Pour un suivi dynamique de la formation de particules solides poreuses, leur application peut être limitée soit par leur mise en pratique (difficulté de mise en œuvre, préparation préalable de l'échantillon, coût et accès à l'équipement analytique), soit par la mesure elle-même (résolution, échelle). Les conditions d'analyses, les avantages et inconvénients des principales techniques de caractérisation de la porosité sont présentés en Annexe 1.

Dans cette partie, nous avons choisi de ne présenter que la méthode des isothermes d'adsorption, celle-ci étant utilisée comme méthode de référence lors de l'étape de validation de l'outil analytique de relaxométrie RMN et la technique de relaxation RMN qui fera l'objet d'un paragraphe détaillé.

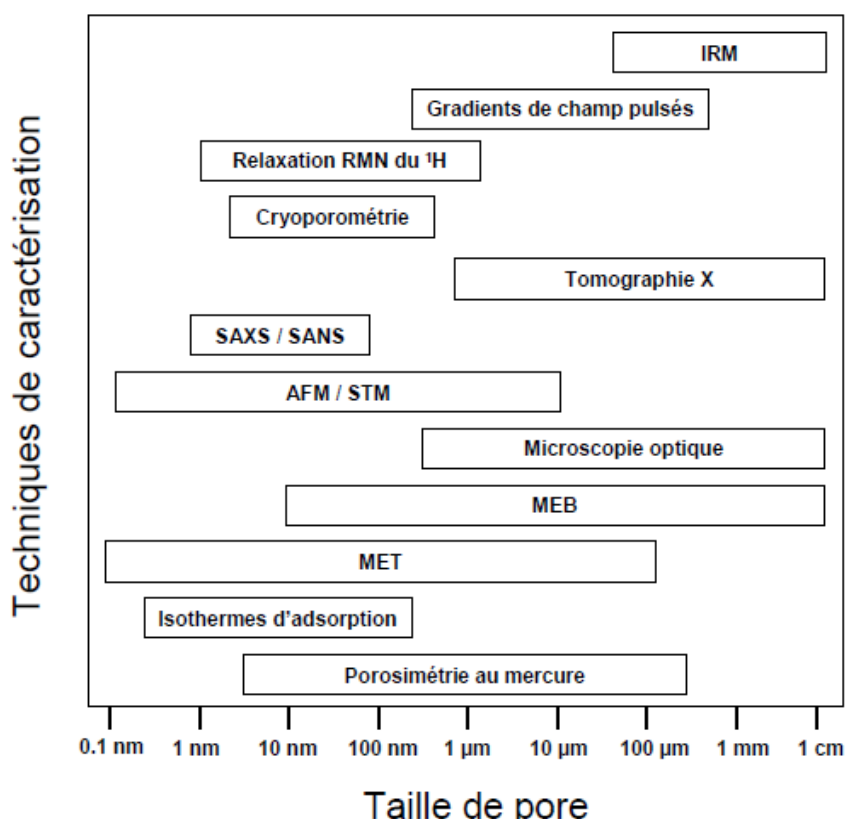


Figure 3 : Principales techniques d'analyse de la porosité

1.2 Méthode des isothermes d'adsorption

Cette méthode consiste à mesurer la quantité de molécules adsorbées par un échantillon à température constante : il s'agit de l'adsorption de molécules organiques en solution, ou plus généralement de l'adsorption d'un gaz (tel que l'azote, le dioxyde de carbone, l'hydrogène) par augmentation progressive de la pression dans une enceinte contenant un échantillon parfaitement sec.

La méthode la plus répandue est basée sur l'adsorption physique d'azote à basse température et repose sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller [4] largement connus sous les initiales BET. La méthode de physisorption d'azote permet de déterminer la surface spécifique d'un

solide (aire interfaciale par unité de masse), les hypothèses de calcul étant le nombre de couches adsorbées, l'encombrement surfacique de la molécule de gaz utilisé. Cette méthode donne aussi accès à la distribution de tailles de pores et permet de décrire la porosité fine du matériau (pour des tailles inférieures à 200 nm) à partir de l'équation de Kelvin qui contrôle la condensation capillaire [5, 6].

La principale limitation de cette méthode est qu'elle nécessite une étape préalable de séchage sous vide poussé (vide secondaire de l'ordre de 10^{-6} mbar) réalisée dans le but d'extraire toutes les molécules adsorbées afin que l'ensemble de la porosité soit accessible. Un séchage insuffisant ne permet pas l'accès à l'ensemble du réseau poreux et peut entraîner une sous-estimation du volume adsorbé et donc de la surface spécifique totale de l'échantillon ; au contraire, un séchage trop important peut induire des modifications irréversibles de la microstructure étudiée (retrait, resserrement du réseau, microfissures, déshydratation, changement de phase, ...).

Outre les conséquences sur les propriétés texturales de l'échantillon du prétraitement thermique, cette méthode n'est pas applicable pour caractériser l'aire interfaciale (et donc la surface spécifique) de particules en suspension.

1.3 La relaxation RMN du proton comme outil de caractérisation multi échelle de la porosité

La relaxation magnétique du proton est une technique de caractérisation non perturbante, facile à mettre en œuvre et applicable à une large gamme de matériaux et de structures poreuses. Cette technique est largement utilisée pour l'étude de la dynamique des fluides dans les média poreux [7], [13] lorsque les mesures sont réalisées à champ magnétique variable et permet l'étude du confinement poreux [14], [18] pour des mesures à champ magnétique constant. Elle donne accès à une mesure quantitative des caractéristiques physiques du réseau poreux.

Les principes de base de la RMN sont rappelés en Annexe 2. Le signal de relaxation est caractérisé par des temps de relaxation notés T_1 et T_2 associés respectivement aux pertes énergétiques entre les protons et le milieu environnant, et au déphasage entre protons. Ils seront présentés plus précisément dans la partie 3.1 de ce chapitre.

Ces temps de relaxation T_1 et T_2 représentent le temps de vie du signal RMN après une excitation magnétique, ils sont sensibles au confinement poreux et à la dynamique de l'eau. Plus le confinement est important, plus la relaxation est rapide et donc plus les temps de relaxation sont faibles comme représenté sur la Figure 4 pour les temps de relaxation T_2 .

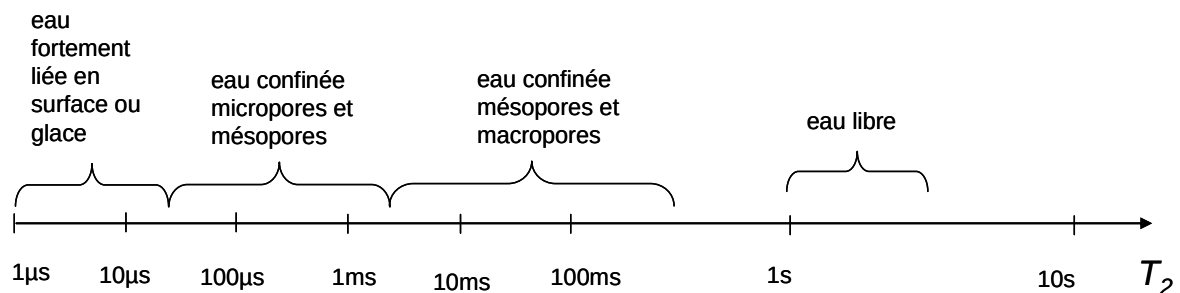


Figure 4 : Ordres de grandeur des temps de relaxation T_2 du proton de l'eau pour différents états.

L'application de cette technique aux oxydes inorganiques nous permet de caractériser en continu l'évolution de leurs microstructures à différentes échelles d'observations :

- la mesure des temps de relaxation T_1 et T_2 ainsi que des fractions volumiques associées permettent d'avoir une information au niveau microscopique, sensible à la dynamique de l'eau au voisinage des interfaces solide/liquide.
- cette même technique permet d'obtenir des grandeurs physiques macroscopiques puisque moyennées sur la totalité de l'échantillon étudié (porosité et surface spécifique) et représentatives du matériau étudié.

2 Schématisation des matériaux poreux ou non poreux en solution aqueuse

La synthèse de particules en phase liquide repose sur la formation d'un composé peu soluble, qui précipite dans un solvant donné [19]. La formation de particules solides, obtenues par une ou plusieurs réactions chimiques, entraîne une saturation de la solution et favorise les phénomènes de nucléation et de croissance. Nous obtenons alors une solution composée de particules solvatées et de solvant. Le modèle que nous avons choisi est tel que la couche de solvation, encore appelée couche périphérique, est homogène et d'épaisseur λ (Figure 5). Cette représentation est en accord avec les études menées par Zimmerman et al. [20, 21, 22] pour des poudres et par P. Flauder pour des particules en suspension [2] par relaxométrie RMN : les protons présents dans la couche de solvation sont équivalents du point de vue des temps de relaxation RMN.

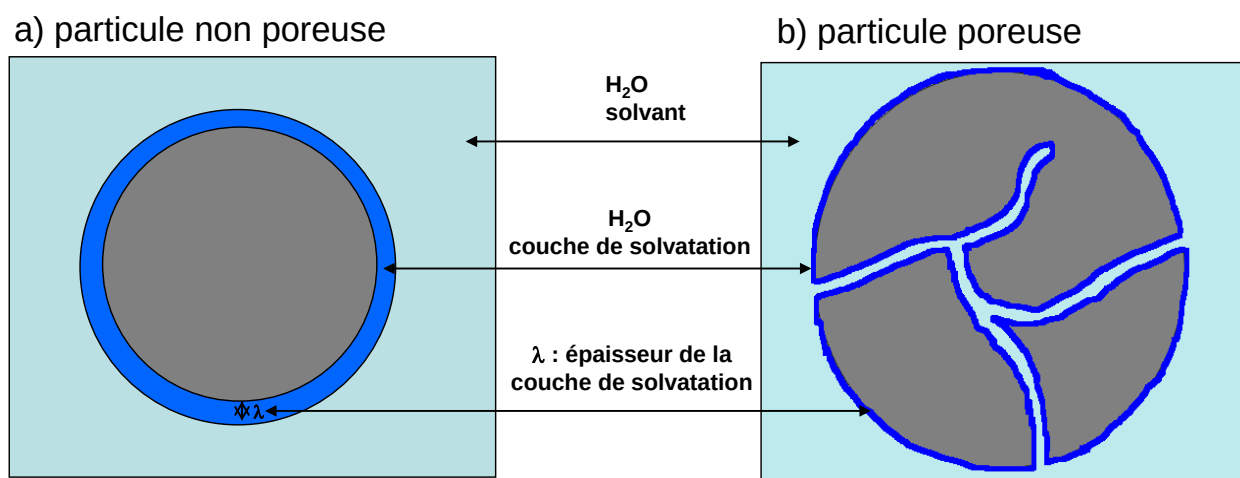


Figure 5 : Schéma du cortège de solvation d'une particule non poreuse (a) et d'une particule poreuse (b) en solution

Nous considérons la présence de quatre types de protons :

- les protons du solvant (eau libre) en large excès,
- les protons de l'eau solvant (eau volumique) dans la porosité qui ne sont pas influencés par l'interface liquide / solide et qui se comportent comme les protons de l'eau libre,
- les protons de l'eau de la couche de solvation qui sont perturbés par les interactions liquide / solide de l'interface, ils peuvent être en échange lent (échange limité par les phénomènes de diffusion) ou en échange rapide (échange limité par l'aire interfaciale) avec les protons de l'eau libre/volumique,

- les protons du cœur du matériau.

Ces quatre types de protons présentent des temps de relaxation T_1 et T_2 très différents comme nous le verrons par la suite. En particulier, la mesure des temps de relaxation T_1 et T_2 permet de décrire l'aire interfaciale créée lors des processus de nucléation, croissance, agrégation ou même agglomération.

3 Principe de la relaxation magnétique nucléaire du proton

Partons du déroulement d'une expérience RMN. Tout d'abord, l'échantillon est placé dans un champ magnétique permanent B_0 . Sous l'effet de ce champ magnétique B_0 , les spins nucléaires, dans notre cas les spins des protons ^1H , s'orientent soit dans le même sens que B_0 (parallèle) soit dans le sens inverse à B_0 (antiparallèle). Il en résulte une aimantation magnétique totale $\vec{M}$ (résultante globale de la population de spins). Une excitation radiofréquence est ensuite appliquée au système, elle a pour conséquence de basculer l'aimantation totale hors de sa position d'équilibre dans le plan xOy . Le retour à l'état d'équilibre initial n'est pas instantané, mais progressif. La **relaxation magnétique nucléaire** est le phénomène d'évolution d'un système de spins nucléaires vers son état d'équilibre thermodynamique, suite aux interactions avec son environnement. Ce mouvement complexe dit de précession libre et de relaxation (Figure 6) peut être décrit par deux processus distincts :

- la **relaxation longitudinale**, correspondant à la récupération de l'aimantation longitudinale M_z et caractérisée par une ou plusieurs distribution des temps de relaxation T_1 ,
- la **relaxation transversale**, correspondant à la décroissance de l'aimantation transversale M_{xy} et caractérisée par une ou plusieurs distribution de temps de relaxation T_2 .

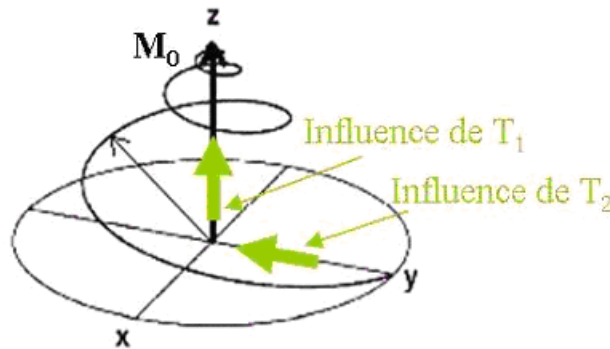


Figure 6 : Représentation du phénomène de relaxation magnétique nucléaire qui se traduit par un mouvement de précession libre et de relaxation de l'aimantation vers son état d'équilibre thermodynamique (dans le cas d'un spin $\frac{1}{2}$ tel que le proton)

Les composantes longitudinale et transversale M_z et M_{xy} peuvent être décrites à l'aide des équations de Bloch [23] :

$$\frac{dM_{x,y}}{dt} = \gamma (\vec{M} \wedge \vec{B}_0)_{x,y} - \frac{M_{x,y}}{T_2} \quad \text{Équation 1}$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma \left(\vec{M} \wedge \vec{B}_0 \right)_z - \frac{(M_0 - M_z)}{T_1} \quad \text{Équation 2}$$

où M_0 définit l'aimantation totale à l'équilibre selon l'axe z , T_1 et T_2 sont les temps de relaxation correspondants respectivement à la récupération de la composante longitudinale et à la décroissance de la composante transversale de l'aimantation.

Physiquement, le premier terme $\gamma \left(\vec{M} \wedge \vec{B}_0 \right)_{z,x,y}$ correspond au couplage entre le moment magnétique et le champ magnétique, les termes $\frac{M_{x,y}}{T_2}$ et $\frac{M_z - M_0}{T_1}$ sont liés aux processus de relaxation transversale et longitudinale respectivement.

En général, la valeur moyenne des temps de relaxation transversale T_2 est inférieure à la valeur moyenne des temps de relaxation longitudinale T_1 , sauf dans le cas des liquides non visqueux pour lesquels $T_1 = T_2$. Les temps T_1 et T_2 sont fortement dépendant de la mobilité des molécules. Par exemple, pour l'eau libre $T_1 \approx T_2 \approx 3$ secondes (à 25°C) et pour l'eau confinée, ils varient de quelques centaines de millisecondes à quelques millisecondes selon la taille des pores. Les temps de relaxation dépendent de nombreux paramètres comme la température, la viscosité, la taille et la forme des molécules [24], [25].

3.1 Description de la récupération de la composante longitudinale M_z

La relaxation longitudinale aussi appelée relaxation spin-réseau correspond au retour à l'équilibre thermodynamique du système de spins après l'excitation magnétique (Figure 7). Elle traduit le transfert d'énergie entre le système de spins et son environnement.

La récupération de la composante longitudinale de l'aimantation $M_z(t)$ après une impulsion π peut s'écrire sous la forme :

$$M_z(t) = M_0 \left(1 - 2 \exp \left(-\frac{t}{T_1} \right) \right) \quad \text{Équation 3}$$

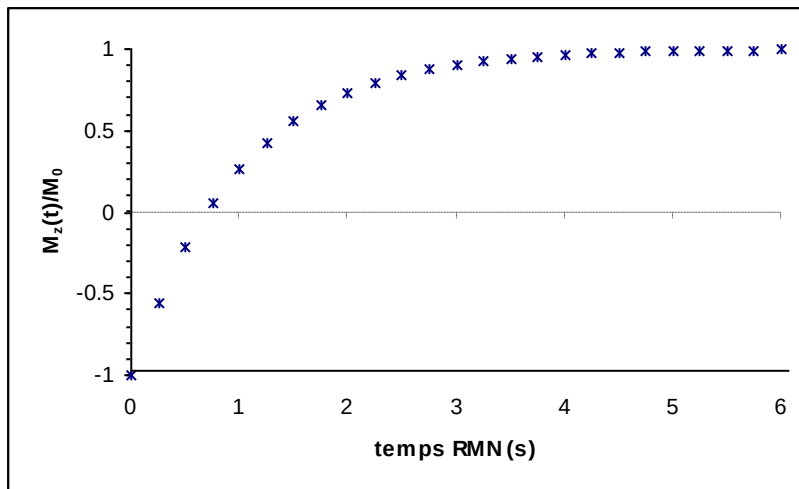


Figure 7 : Récupération de la composante longitudinale $M_z(t)$ de l'aimantation des protons de l'eau libre dans un mélange complexe de particules poreuses en fonction du temps RMN

3.2 Description de la décroissance de la composante transverse $M_{x,y}$

Le phénomène de relaxation transversale est souvent plus rapide que le retour à l'équilibre thermodynamique dû à la relaxation longitudinale. La relaxation transversale est due au déphasage des aimantations nucléaires entre noyaux voisins. Cette décroissance est caractérisée par une constante de temps T_2 , appelée aussi temps de relaxation "spin-spin", qui traduit la perte de cohérence de phase des spins après arrêt de l'excitation radiofréquence (Figure 8).

La décroissance de la composante transverse $M_{x,y}$ de l'aimantation peut s'écrire sous la forme :

$$M_{x,y}(t) = M_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \quad \text{Équation 4}$$

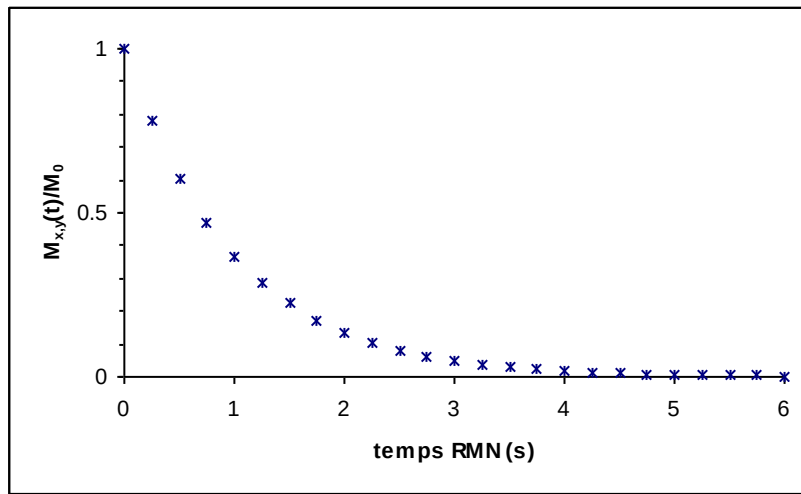


Figure 8 : Décroissance de la composante transverse $M_{x,y}(t)$ de l'aimantation des protons de l'eau libre dans un mélange complexe de particules poreuses en fonction du temps RMN

3.3 Outils expérimentaux de mesure de temps de relaxation T_1 et T_2

3.3.1 La séquence inversion-récupération

Cette séquence permet de suivre l'évolution de l'aimantation totale selon la direction du champ magnétique externe $\mathbf{B}_0$ c'est-à-dire de suivre l'évolution de la composante longitudinale M_z de l'aimantation (Figure 9a).

L'expérience RMN d'inversion-récupération consiste à appliquer une impulsion π qui permet d'inverser l'aimantation totale M selon $-\mathbf{B}_0$ puis de laisser relaxer le système de spins (dans notre cas les protons) pendant un délai τ . Le phénomène qui régit le retour à l'équilibre thermodynamique de l'aimantation est la relaxation longitudinale. Une impulsion $\pi/2$ est ensuite appliquée, elle permet la mesure du signal FID dans le plan transversal xOy.

La courbe totale de récupération de l'aimantation longitudinale est obtenue en enregistrant l'évolution de l'aimantation initiale du signal FID, en faisant varier l'écart τ entre les deux impulsions pendant un certain nombre de répétitions successives (Figure 9b). Pour ne pas saturer le système de spins, un délai d'attente d'un minimum de $5 \cdot T_1$ (valeur moyenne des T_1) doit être respecté entre l'application des séquences à τ variable.

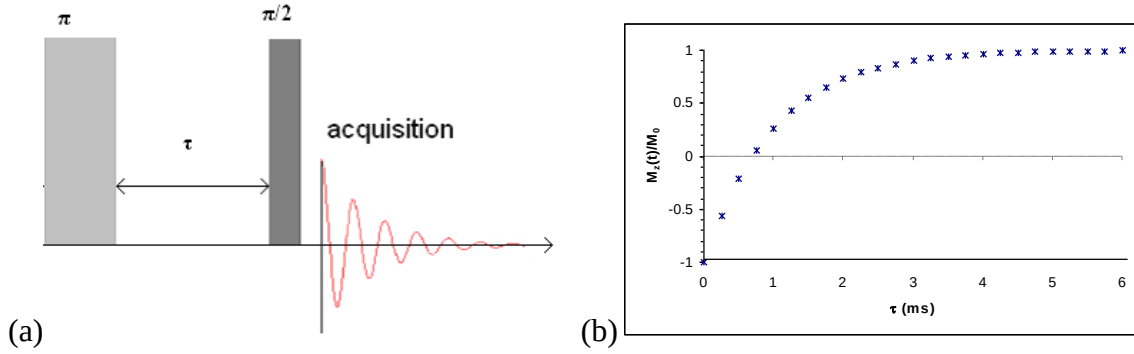


Figure 9 : (a) Séquence inversion-récupération pour la mesure du temps de relaxation longitudinale T_1 (b) Evolution de l'aimantation longitudinale en fonction du temps τ entre les impulsions π et $\pi/2$

3.3.2 La séquence d'échos de spins CPMG

La séquence CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill) [26], [27] est largement utilisée en RMN pour la mesure des temps de relaxation transversale T_2 (Figure 10). Elle consiste à suivre l'évolution de l'aimantation totale dans le plan transversal (xOy) ce qui permet d'avoir une mesure directe de l'aimantation (sans application d'une impulsion supplémentaire). Cette séquence d'échos de spins permet de s'affranchir des inhomogénéités du champ magnétique B_0 qui sont responsables d'une désynchronisation de la composante transversale de l'aimantation, et donc d'un phénomène de relaxation plus important que celui attendu théoriquement noté T_2^* (Figure 11).

L'expérience consiste à appliquer une impulsion radiofréquence $\pi/2$ qui a pour but de basculer l'aimantation totale dans le plan transversal xOy . Le système de spins subit ensuite une impulsion π de façon à re-focaliser les spins. Une impulsion π est répétée après un temps d'attente τ , l'ensemble des spins est alors focalisé.

La courbe totale de décroissance de la composante transversale de l'aimantation est obtenue en enregistrant l'évolution totale des sommets des échos, chacun des points étant associé au signal d'écho de spins obtenu après chaque impulsion π (Figure 10a).

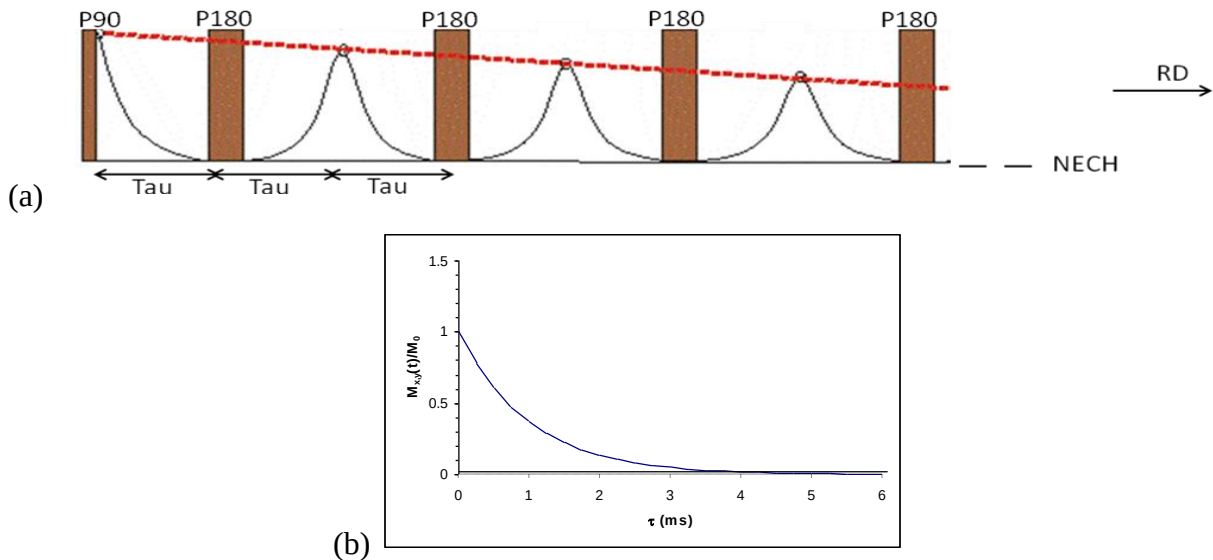


Figure 10 : a) Séquence CPMG (b) Evolution de l'aimantation transversale en fonction du temps τ

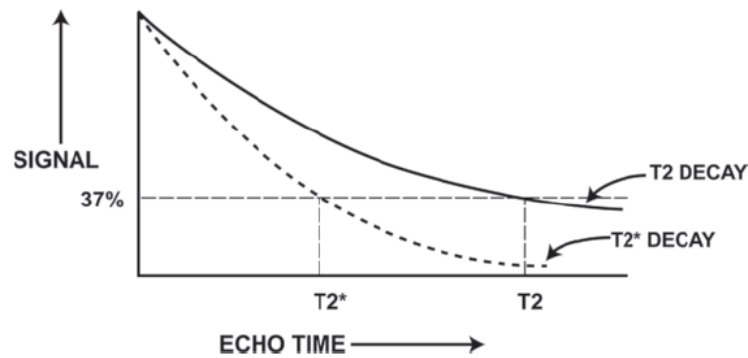


Figure 11 : Evolution de l'aimantation transversale en fonction du temps τ d'écho en présence d'inhomogénéités (trait pointillé) et sans inhomogénéités (trait plein) du champ magnétique B_0

4 Relation entre les temps de relaxation et l'aire interfaciale pour un liquide dans un matériau poreux

Dans le paragraphe précédent, nous avons vu que l'étude des phénomènes de relaxation de l'aimantation magnétique permet de caractériser les interactions entre les spins et leur environnement. Dans notre étude, la détermination des temps de relaxation longitudinale et transversale des protons pour des mélanges de particules en solution aqueuse conduira à mesurer trois temps distincts correspondants aux trois types de protons du modèle de matériau présenté précédemment (voir §2 p24) :

- les temps de relaxation longs associés à la relaxation des spins des protons de l'eau libre,
- les temps de relaxation intermédiaires attribués à la relaxation des spins des protons de l'eau confinée dans les pores du solide,
- les temps de relaxation courts qui correspondent à la relaxation des spins de protons du cœur du matériau.

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés aux phénomènes qui entrent en jeu dans les processus de relaxation des composantes longitudinale et transversale de l'aimantation, en particulier dans le cas d'un milieu hétérogène composé d'une phase liquide et d'une phase solide poreuse ou non.

4.1 Notion de régimes de diffusion rapide et de diffusion lente

Quels phénomènes sont à l'origine de la relaxation magnétique des protons de l'eau dans une matrice poreuse?

Comme l'a rappelé S Godefroy pendant sa thèse [10], les mécanismes de relaxation intrinsèques aux liquides sont principalement dus aux interactions homonucléaires dipôle-dipôle. Pour cela, les temps de relaxation de spins nucléaires des liquides sont relativement longs (de l'ordre de la seconde). En revanche, pour les liquides confinés en milieu poreux, la relaxation est principalement reliée aux interactions interfaciales liquide-solide à la surface des pores, les temps de relaxation peuvent alors varier de la seconde à la milliseconde.

Dans les milieux confinés, prenons par exemple un pore saturé en eau, plusieurs paramètres vont gouverner les phénomènes de relaxation : le volume V et la surface S du pore, le rayon du

pore r_{pore} et l'épaisseur de la couche de surface λ . Les molécules de liquide diffusent à travers le milieu poreux avec le coefficient d'auto-diffusion D . Le temps caractéristique d'échange entre les populations de spin de surface et de volume est défini par $\tau_{\text{échange}}$.

Deux phénomènes de relaxation sont à considérer :

- la relaxation longitudinale et transversale de la fraction volumique (notée f_B) de liquide dans le volume du pore définie respectivement par T_{1B} et T_{2B} ,
- la relaxation longitudinale et transversale de la fraction de molécules de surface (notée f_s) définie respectivement par T_{1S} et T_{2S} .

Zimmerman et Brittin [21] ainsi que Brownstein et Tarr [28] ont montré que l'existence d'un temps de relaxation homogène sur l'ensemble du pore implique qu'il y ait un échange biphasique rapide entre les populations de spins de surface et de volume. Ceci équivaut à considérer que les temps de relaxation T_1 et T_2 mesurés sont très supérieurs au temps d'échange $\tau_{\text{échange}}$. Sous cette condition, les vitesses de relaxation $R_{1,2}$ s'expriment par :

$$R_{1,2} = \frac{1}{T_{1,2}} = \frac{f_s}{T_{1,2S}} + \frac{f_B}{T_{1,2B}} \approx \frac{\lambda S}{V} \frac{1}{T_{1,2S}} + \frac{1}{T_{1,2B}} \quad \text{Équation 5}$$

Dans sa thèse, S Godefroy a défini $\rho_{1,2} = \lambda / T_{1,2S}$ comme étant les vitesses de relaxation à la surface des pores (pour les roches). Nous utiliserons cette même notation pour caractériser les vitesses de relaxation à la surface des pores de supports poreux de catalyseurs hétérogènes.

Les vitesses de relaxation (Équation 5) $R_{1,2}$ deviennent :

$$R_{1,2} = \frac{1}{T_{1,2}} \approx \frac{1}{T_{1,2B}} + \rho_{1,2} \frac{S}{V} \quad \text{Équation 6}$$

Dans ce modèle, la **relaxation est limitée par la surface** (Équation 6). Le terme souvent employé est **régime de diffusion rapide**, ce qui implique que les molécules sont capables de parcourir le pore de nombreuses fois avant de relaxer. Cette hypothèse est correcte si la condition $\rho_{1,2} \ll \frac{D}{r_{\text{pores}}}$ est vérifiée. Ce comportement est caractéristique des petits pores, où la diffusion du liquide est rapide.

En revanche, lorsque la condition de diffusion rapide n'est pas vérifiée, c'est-à-dire que $\rho_{1,2} \gg \frac{D}{r_{\text{pores}}}$, on parle alors de **régime de diffusion lente**. La relaxation est **limitée par le transport des molécules à travers le pore**, et les vitesses de relaxation s'expriment par :

$$R_{1,2} = \frac{1}{T_{1,2}} = \frac{1}{T_{1,2B}} + \alpha \frac{D}{(2r_{\text{pore}})^2} \quad \text{Équation 7}$$

où α est un facteur de forme (du pore)

Le régime de diffusion lente est observé pour des pores de grandes dimensions. En général, il n'est pas observé pour les matériaux poreux présentant de petits pores.

En résumé, les vitesses de relaxation $R_{1,2}$ peuvent s'écrire sous la forme générale suivante décrite par J.P. Korb [29] :

$$R_{1,2} = \frac{1}{T_{1,2}} = \frac{f_s}{T_{1,2S}} + \frac{f_B}{T_{1,2B}} = \frac{1}{T_{1,2B}} + \frac{1}{\frac{a}{\alpha \rho_{1,2}} + \frac{a^2}{2\alpha D}} \quad \text{Équation 8}$$

où a représente les dimensions caractéristiques du pore modèle, α un facteur de forme égal à 1, 2 ou 3 selon la géométrie plan, cylindre ou sphère du modèle de pore.

- En régime de diffusion rapide $\rho_{1,2} \ll \frac{D}{r_{\text{pores}}}$, l'équation 8 se simplifie, les vitesses de relaxation sont directement reliées à l'aire interfaciale S/V . L'équation 6 est alors appliquée
- En régime de diffusion lente $\rho_{1,2} \gg \frac{D}{r_{\text{pores}}}$, les vitesses de relaxation sont dépendantes des coefficients d'auto-diffusion

Si l'on considère le régime de relaxation limité par la surface, à un pore correspond un temps de relaxation. Cependant, la plupart des milieux poreux naturels sont polydispersés en termes de taille de pores. Le signal de relaxation mesuré est alors non-exponentiel. Son traitement nécessite l'application de méthodes de décomposition multi-exponentielle [30].

4.2 Détermination de l'aire interfaciale et de la taille moyenne de pore dans le cas de régime de diffusion rapide

Dans le cas d'un régime de diffusion rapide, nous avons vu que les vitesses de relaxation $R_{1,2}$ s'expriment directement en fonction du rapport S/V (cf Équation 6). Il est possible de déduire la surface totale développée par la structure poreuse en utilisant l'équation :

$$S = \frac{V}{\rho_{1,2}} \cdot \left(\frac{1}{T_{1,2\text{mesuré}}} - \frac{1}{T_{1,2B}} \right) \quad \text{Équation 9}$$

et le rayon moyen de pore par :

$$\langle R \rangle = \frac{V}{S} = \rho_{1,2} \cdot \left(\frac{T_{1,2B} \cdot T_{1,2\text{mesuré}}}{T_{1,2B} - T_{1,2\text{mesuré}}} \right) \quad \text{Équation 10}$$

le volume V est le volume de pore, il correspond à l'amplitude du signal de l'aimantation totale

La détermination de la surface spécifique [31] est un facteur important pour déterminer de nombreux paramètres, comme le facteur de dilution, le volume, le nombre de particules... [32] [33]

La variation de la surface spécifique obtenue par RMN permet aussi de vérifier les hypothèses de géométries et l'impact des propriétés hydrophobes du matériau en caractérisant les groupements hydroxyles de surface.

4.3 Traitement du signal par transformée inverse de Laplace : choix de la méthode mathématique MEA pour déterminer les temps de relaxation $T_{1,2}$

L'objectif de cette partie est d'explicitier les raisons qui nous ont conduit à sélectionner le logiciel MEA pour traiter les données RMN et déterminer les temps de relaxation T_1 ou T_2 de nos systèmes.

Comme nous l'avons vu précédemment, le signal de récupération de la composante longitudinale de l'aimantation est obtenu par la relation :

$$M_z(t) = M_0 \left(1 - 2 \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \right) \quad \text{Équation 3}$$

et la décroissance de la composante transverse de l'aimantation par :

$$M_{x,y}(t) = M_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \quad \text{Équation 4}$$

Ces relations simples ne peuvent être utilisées dans le cas d'un liquide saturant les pores d'un milieu poreux polydisperse en termes de tailles de pores, le signal de relaxation magnétique s'exprime alors comme la somme de plusieurs exponentielles :

$$M(t) = \sum_{i=1}^N A_i \cdot \exp\left(-\frac{t}{T_{1,2i}}\right) \quad \text{Équation 11}$$

où A_i représente le poids de chaque composante $T_{1,2i}$

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées afin de déterminer les temps de relaxation $T_{1,2i}$ et leurs poids respectifs A_i , la plus simple étant une décomposition du signal de relaxation par un ajustement multiexponentiel par calcul des moindres carrés. C'est en particulier la solution retenue par H. Jaffel au cours de son étude concernant l'utilisation de la relaxométrie RMN pour la caractérisation multi-échelles du plâtre [14]. Ce mode de calcul est tout particulièrement efficace lorsque la distribution poreuse est connue c'est-à-dire que le nombre d'exponentielles peut être fixé a priori, comme c'était le cas dans l'étude de H. Jaffel. En revanche, cette méthode devient plus difficile voire impossible à mettre en œuvre quand le système poreux ne peut être décrit a priori.

Une alternative est alors l'application de la transformée de Laplace inverse du signal de relaxation même si (i) l'utilisation des résultats doit être rigoureuse en raison de la plus grande sensibilité au rapport signal sur bruit (S/B) de la mesure et si (ii) le retour du signal temporel à

la ligne de base doit être complet. Le Tableau 1 résume les principaux algorithmes permettant de réaliser la transformée de Laplace inverse du signal, leurs avantages et inconvénients.

Tableau 1 : Principaux algorithmes permettant de réaliser la transformée de Laplace inverse du signal, leurs avantages et inconvénients.

Algorithme	hypothèses de calcul	avantages	inconvénients	Références
CONTIN	méthode de décomposition multi-exponentielle par fonction de lissage continue	-simple d'utilisation	-forte influence du S/B -bornes de recherches, nombres de distributions fixées a priori -facteur de lissage	34
Z-PADE	Transformation du signal en une série de fonction Transformation et résolution d'une fonction analytique en fonction rationnelle		-Durée de traitement aléatoire	
PRONY	Utilisation de Z-Padé pour un nombre fini d'exponentielles	Traitement rapide	-Influence du bruit -Fonctionne sur un nombre fini de T_2	35
MEA	Deux modes de calcul possibles : Avec et sans hypothèse du nombre de composantes	-Traitement rapide -Pas de bornes de recherche -Influence du bruit faible	-Ne prend pas en compte les limites du spectromètre	36

Au final, nous avons retenu l'algorithme MEA développé par M Fleury [36] pour les raisons suivantes :

- la flexibilité d'utilisation : une hypothèse sur le nombre de composantes peut être posée. Le calcul peut être également réalisé sans hypothèse,
- dépendance au rapport S/B plus faible que dans le cas des algorithmes CONTIN, Z-PADE et PRONY,

L'annexe 3 propose une présentation détaillée du mode de calcul utilisé par MEA.

5 Apports de la relaxométrie RMN pour le suivi dynamique de la genèse de particules poreuses

L'application de la relaxométrie RMN à la caractérisation des matériaux poreux, par exemple les supports de catalyseurs hétérogènes, consiste en la mesure des temps de relaxation des

protons du liquide saturant les pores. Ces mesures peuvent être réalisées sur des matériaux finis ou alors, et c'est l'objet de cette thèse, pendant la genèse des matériaux. La plupart du temps, c'est la décroissance de la composante transverse de l'aimantation qui est déterminée et les temps de relaxation T_2 mesurés. D'un point de vue pratique, la durée des expériences de mesure des T_2 est souvent plus courte que celle de détermination de la récupération de la composante longitudinale de l'aimantation.

La Figure 12 propose une schématisation de l'apport potentiel de la relaxométrie RMN pour le suivi dynamique de la genèse de particules poreuses.

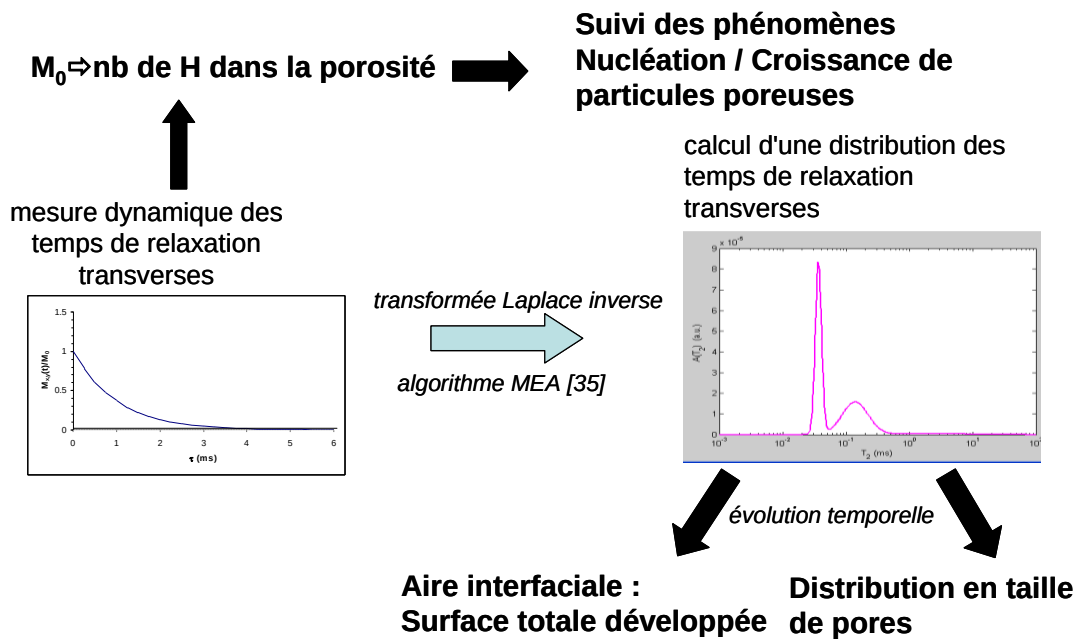


Figure 12 : Apport potentiel de la relaxométrie RMN pour le suivi dynamique de la genèse de particules poreuses.

Comme nous l'avons vu précédemment, lors de l'étude des protons d'un liquide saturant les pores d'un matériau, trois types de protons peuvent être détectés :

- les protons de l'eau solvant qui ne sont pas influencés par l'interface liquide / solide et qui se comportent comme les protons de l'eau libre, ce sont les protons de la fraction volumique de liquide dans le volume du pore. Ils se caractérisent par un temps de relaxation transversale T_{2B} ,
- les protons de l'eau de la couche de solvation qui sont perturbés par les interactions liquide / solide de l'interface, ils correspondent aux protons de la fraction de molécules de surface (associés aux temps de relaxation transversale T_{2S}). Ils peuvent être en régime de diffusion rapide (limité par les échanges aux interfaces) ou en régime de diffusion lente (limité par les phénomènes de diffusion dans les pores). Dans notre étude, nous nous intéressons plus particulièrement au régime de diffusion rapide qui est généralement le cas des supports des catalyseurs hétérogènes,
- les protons du cœur du matériau. A bas champ magnétique, le signal d'aimantation nucléaire n'est sensible qu'aux protons des liquides, les protons solides ayant des temps de relaxation trop courts pour pouvoir être détectés par l'appareillage utilisé ($T_2 < 50 \mu s$).

Les phénomènes de relaxation des protons du liquide saturant les pores peuvent être décrits à l'aide des vitesses de relaxation R_2 . En condition de mesures dynamiques, nous avons cherché à identifier les paramètres expérimentaux qui pourraient perturber la mesure RMN et conduire à une interprétation erronée soit de la quantité de particules formées soit de leurs paramètres texturaux caractéristiques (S la surface totale développée et V le volume de pore). Pour cela, revenons à l'expression de R_2 en régime de diffusion rapide (Équation 6) :

$$R_{1,2} = \frac{1}{T_{1,2}} \approx \frac{1}{T_{1,2B}} + \rho_{1,2} \frac{S}{V} \quad \text{Équation 6}$$

avec $\rho_2 = \lambda / T_{2S}$ où λ représente l'épaisseur de la couche surfacique

Déterminer le type d'échange chimique pour la détermination de la surface totale développée. En effet, en échange chimique rapide, R_2 est directement proportionnel à S alors qu'en échange chimique lent, R_2 est lié à S^2 .

Le paramètre $\frac{1}{T_{2B}}$ est obtenu simplement à l'aide des distributions des temps de relaxation (Figure 13).

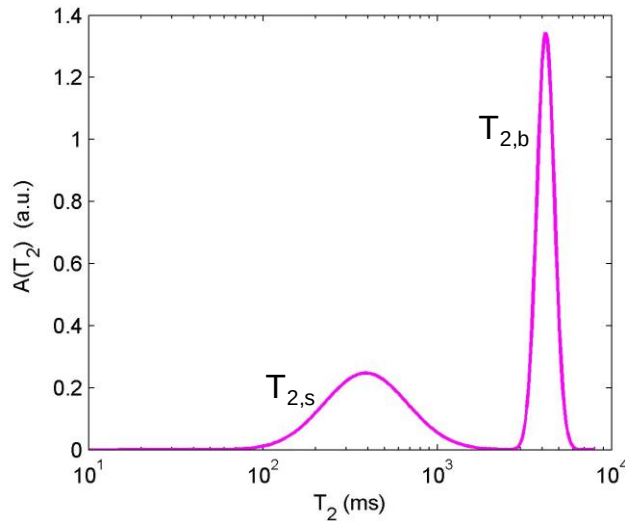


Figure 13 : Obtention des temps de relaxation des protons dans le volume (T_{2B}) et $T_{2mesuré}$ à partir des distributions d'un échantillon de boehmite issues du calcul à l'aide du logiciel MEA [36]

Le taux de relaxation de surface $\frac{1}{T_{2S}}$ est déterminé par mesure du temps de relaxation de la poudre (obtenue à la fin de la synthèse ou d'une poudre de référence). Dans cette expérience, les pores sont saturés en eau. Dans notre étude, nous utilisons des poudres hydratées à l'aide d'un saturateur d'eau pendant une nuit pour contrôler la teneur en eau dans les poudres.

En revanche, la valeur de l'épaisseur de la couche surfacique λ est plus délicate à déterminer et reste discutée dans la littérature [2], [14], [17], [36], [37], [42]. Des paramètres tels que la température, la pression, le pH [43] ou encore la force ionique [44], [46] peuvent avoir un impact fort sur λ :

- Pour des argiles, des gels pour encore des particules colloïdales, la dimension de 1 nm est souvent reprise dans la littérature [2], [14], [37], [38]. Elle correspond à une couche surface composée de trois ou quatre molécules d'eau,
- Dans le cas de matériaux poreux qui peuvent s'apparenter aux supports de catalyseurs hétérogènes, la valeur de 0.3 à 0,4 nm est plus largement avancée [17], [39], [40], [41], [42] Elle correspond alors à une monocouche de molécules d'eau en interaction nucléaire dipôle-dipôle avec la surface du pore.

La question de l'épaisseur de la couche d'eau reste ouverte et nous avons choisi de ne pas faire de choix *a priori*. Une étude particulière, présentée dans le chapitre III, a été menée de façon à déterminer la valeur de λ la plus adaptée à notre étude.

Chapitre II : Caractéristiques des matériaux étudiés et conditions expérimentales RMN

Ce chapitre a pour but de présenter les caractéristiques principales des matériaux étudiés en termes de propriétés texturales (taille des pores, surface spécifique) et de composition chimique. Nous avons choisi de les classer en fonction de leur organisation structurale (d'un point de vue cristallographique) : les matériaux amorphes présentant des cavités macroporeuses et mésoporeuses, les matériaux à porosité hiérarchiquement organisées et finalement les matériaux parfaitement cristallisés microporeux.

Dans le chapitre précédent, nous avons vu qu'il est possible de suivre en continu la formation d'une aire interfaciale par une simple mesure des temps de relaxation transversale. Les études reportées dans la littérature portent sur des particules colloïdales, le cas spécifique de particules poreuses n'est pas abordé. Certains paramètres directement reliés aux matériaux étudiés peuvent avoir des conséquences importantes :

- le confinement de l'eau dans les cavités ou la porosité créée : les phénomènes de relaxation de surface sont régis par les régimes de diffusion rapide ou de diffusion lente,
- la composition de la surface qui peut, par des propriétés hydrophiles ou hydrophobes variables, impacter l'épaisseur de la couche d'eau.

C'est pourquoi, nous avons choisi comme solides de référence des matériaux amorphes, hiérarchiquement organisés ou cristallisés présentant :

- une large gamme de cavités et de pores : des macropores (de l'ordre de 200nm), des mésopores (entre 5 et 10 nm) et des micropores (entre 0.3 et 0.8 nm environ),
- une porosité organisée comme c'est le cas des solides mésoporeux hiérarchiquement organisés ou encore des solides microporeux organisés afin d'évaluer l'effet de confinement,
- à porosité donnée, une composition chimique de surface modifiée soit par greffage chimique soit par échange ionique.

Ces matériaux vont permettre de valider la méthode de relaxométrie RMN pour la caractérisation rapide de matériaux poreux en solution aqueuse. La présentation des voies de synthèse d'un matériau macro et mésoporeux (boehmite formée par précipitation de sels) permet de connaître les conditions analytiques pour un suivi *in-situ* de formation de matériaux.

Enfin, nous exposerons les conditions expérimentales RMN de toutes les séquences d'impulsions utilisées qui ont permis l'obtention des temps de relaxation des particules en solution.

Dans l'ensemble du manuscrit, lorsque une valeur de T_1 ou de T_2 est donnée, elle correspond à la valeur moyenne des courbes de relaxation des temps de relaxation T_1 ou T_2 (amplitude maximale des courbes).

1 Caractéristiques physico-chimiques des solides poreux modèles étudiés

1.1 Matériaux amorphes présentant une mésoporosité et une macroporosité : Cas de la Boehmite et de l'alumine γ

1.1.1 Cas de la boehmite

La boehmite (ou pseudoboehmite) est un matériau de type oxyhydroxyde d'aluminium (γ - AlOOH), équivalent au monohydrate d'oxyde d'aluminium ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) avec x le degré d'hydroxylation (x compris entre 1 et 2). Sa formule brute est $\text{AlOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n < 0,5$) [47].

Le matériau est formé par l'enchevêtrement des cristaux de boehmite. L'espace formé entre les cristaux crée un volume mésoporeux et un volume macroporeux allant de $0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$ à $1,3 \text{ cm}^3/\text{g}$, ce qui engendre des surfaces interfaciales spécifiques d'une centaine de m^2/g à $350 \text{ m}^2/\text{g}$ environ. La porosité est généralement polydisperse en taille (d'une dizaine de nm pour les mésopores à une centaine de nm pour les macropores) mais peut devenir monodisperse sous certaines conditions de synthèse.

Dans ces systèmes, nous considérons trois types de protons qui pourront être pris en compte lors des expériences de relaxométrie :

- Les protons de l'eau de bulk,
- les protons des molécules d'eau piégées dans la mésoporosité et la macroporosité créée entre les plaquettes,
- les protons de surface : ce sont les groupements hydroxyles du matériau à la surface et les protons entre les plaquettes de boehmite qui assurent la cohésion du solide par liaisons hydrogène [48]. Leur contribution aux phénomènes de relaxation de surface peut être considérée comme nulle. En effet, comme l'appareillage ne distingue pas les protons qui relaxent trop rapidement ($T_2 < 60 \mu\text{s}$), seule les protons de la monocouche d'eau seront caractéristiques des phénomènes de relaxation de surface.

1.1.2 Cas des aluminés γ

Dans notre étude, nous avons choisi d'inclure des aluminés γ souvent utilisés comme support de nombreux catalyseurs, en particulier des catalyseurs d'hydrotraitement.

Les aluminés γ sont des aluminés de transition synthétisés à partir de boehmite [49]. Le matériau final correspond à un enchevêtrement de plaquettes d'alumine présentant, comme dans le cas de la boehmite, des cavités macroporeuses et mésoporeuses, les surfaces interfaciales spécifiques varient de quelques m^2/g (pour les aluminés α [49]) à $350 \text{ m}^2/\text{g}$ environ (pour les aluminés γ [49]). La porosité est généralement polydispersée en taille (d'une dizaine de nm pour les mésopores à une centaine de nm pour les macropores). La taille et la polydispersité des diamètres de pore sont intimement liées à la voie de synthèse [49].

Comme dans le cas des boehmites, nous considérons trois types de protons qui pourront être pris en compte lors des expériences de relaxométrie :

- Les protons de l'eau de bulk,
- les protons des molécules d'eau piégées dans la mésoporosité et la macroporosité créée entre les plaquettes d'alumine,
- les protons de surface : ce sont les groupements hydroxyles du matériau à la surface [50]. Leur contribution aux phénomènes de relaxation de surface peut être considérée comme nulle. En effet, comme l'appareillage ne distingue pas les protons qui relaxent trop rapidement ($T_2 < 60 \mu\text{s}$), seuls les protons de la monocouche d'eau seront caractéristiques des phénomènes de relaxation de surface.

1.2 Les matériaux mésoporeux à porosité hiérarchiquement organisée

Les matériaux hiérarchiquement organisés sont constitués d'une paroi minérale amorphe et d'une porosité structurée grâce à l'apport de template lors de la synthèse. Le réseau poreux constitué de mésopores, de taille contrôlée lors de la synthèse, s'organise de façon mono-, bi- ou tridimensionnelle [51], [52] et leur confèrent des propriétés intéressantes d'un point de vue catalytique, d'un point de vue tamis moléculaire ou encore comme phase stationnaire de colonnes chromatographiques par exemple [53, 54, 55, 56].

Les diamètres de pores peuvent être de l'ordre de 1,5 à 10 nm et la surface interfaciale spécifique est supérieure à $600 \text{ m}^2/\text{g}$ [57].

1.2.1 Cas du matériau MCM-48

Le matériau MCM-48 [58] est un solide aluminosilicate hiérarchiquement organisé, il est synthétisé à partir de précurseurs de silicium (silice) et d'aluminium (aluminat de sodium) et d'un structurant organique permettant d'obtenir un réseau de mésopores tridimensionnel de 2 à 15 nm. L'aire interfaciale spécifique obtenue est de l'ordre de 500 à $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ et les volumes mésoporeux de l'ordre de $0,5 \text{ à } 2 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Les diamètres de pores sont de l'ordre de 2 à 10 nm.

Contrairement aux boehmites et aluminés, nous considérons la présence de trois types de protons :

- Les protons de l'eau de bulk,
- les protons des molécules d'eau piégées à l'intérieur des canaux,
- les protons de surface : ce sont les groupements hydroxyles du matériau à la surface [50].

1.2.2 Cas du matériau SBA-15

Comme la MCM-48, le matériau SBA-15 est un solide aluminosilicate hiérarchiquement organisé. Il est formé autour d'un assemblage de copolymères blocs amphiphiles (possèdent à la fois des parties hydrophiles et de parties hydrophobes) [59]. Ils possèdent un arrangement de pores cylindriques de taille uniforme allant de 3 à 30 nm [60]. Le volume poreux et la surface spécifique peuvent atteindre le même ordre de grandeur que ceux observés pour la MCM-48.

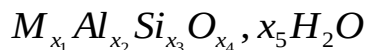
Comme la MCM-48, nous considérons la présence de trois types de protons qui peuvent être détectés lors des expériences de relaxométrie :

- Les protons de l'eau de bulk,
- les protons des molécules d'eau piégées à l'intérieur des canaux. L'hydrophobicité peut entraîner une très faible quantité d'eau dans les canaux et donc un S/N faible,
- les protons du matériau à la surface [50].

1.3 Cas des solides microporeux cristallisés : les zéolithes

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallisés composées de quantités variables d'aluminium, de silicium, de cations compensateurs (alcalin, alcalino-terreux, ammonium ou proton) et d'eau. Elles sont formées par l'empilement de groupements tétraédriques TO_4 ($T=Si$ ou Al). Les tétraèdres AlO_4^- et SiO_4 sont liés par les sommets par des atomes d'oxygène et forment la charpente de la zéolithe.

La formule générale des zéolithes est :



où x_1 à x_5 sont des entiers positifs ou nuls. Les cations de compensations présents assurent l'électroneutralité de la charpente [61], [62].

Le système cristallin des zéolithes mono, bi ou tridimensionnel, est constitué de canaux, de poches ou de cages plus ou moins larges. Un des paramètres déterminant du réseau poreux est l'ouverture de pores. Les ouvertures résultent de l'assemblage du réseau des atomes d'oxygène créant ainsi des cavités. Nous parlons d'ouverture de cage à 8, 10 ou 12MR (Membered Ring) lorsque ces ouvertures sont reliées par 8, 10 ou 12 atomes d'oxygène.

Nous considérons la présence d'un ou trois types de protons selon la formule chimique de la zéolithe :

- Les protons de l'eau de bulk,
- les protons des molécules d'eau à l'intérieur des canaux. Les zéolithes sont des matériaux très hydrophiles et peuvent contenir une grande quantité de molécules d'eau. Cependant, la vitesse de diffusion dépend de la dimension d'ouverture de cage des zéolithes. L'ouverture de cage peut donc influencer le régime d'échange chimique,
- les protons H^+ lorsque H^+ est le cation de compensation.

L'aire interfaciale spécifique obtenue est de l'ordre de quelques m^2/g à plusieurs centaines de m^2/g . La taille d'ouverture de cage est de l'ordre de 0,4 nm à 1 nm.

Pour vérifier l'impact du confinement des molécules d'eau, c'est-à-dire de la mobilité de l'eau dans la porosité interne, nous avons choisi d'étudier cinq types de zéolithes (de type structural faujasite, béta, LTA, MFI et mordenite) de dimension et d'ouverture de pores différentes.

Ce point sera spécifiquement abordé dans le chapitre IV.

Les ouvertures de cages n'étant pas forcément rondes mais peuvent être à peu près ovales, elles sont dimensionnées avec deux diamètres caractéristiques.

1.3.1 La zéolithe LTA

La structure moléculaire des zéolithes de type LTA est constituée de structures élémentaires composées de 48 atomes d'oxygène donnant naissance à un réseau tridimensionnel avec des cages 8 MR d'ouverture de cage de diamètres moyens 4,1*4,1 Å.

La formule brute de la zéolithe LTA est : $[\text{Na}^+_{12}(\text{H}_2\text{O})_{27}]_8 [\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}]_8$

1.3.2 La zéolithe faujasite

La zéolithe NaY possède une charpente composée de cubes-octaèdres et de prismes hexagonaux composés de 384 atomes d'oxygène. Son agencement engendre un réseau microporeux tridimensionnel constitué de cages sodalites 8MR et de super cages 12MR d'ouverture de cage de diamètre 7,4*7,4 Å.

La formule brute de la zéolithe FAU est : $[\text{Na}^+_{58}(\text{H}_2\text{O})_{240}] [\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}]$

1.3.3 Zéolithes mordenites de type structural MOR

L'agencement des tétraèdres composé de la zéolithe mordenite donne naissance à un réseau monodimensionnel constitué de deux super-cages 12MR et 8MR de rayons respectifs 6,5*7,0 Å et 2,6*5,7 Å. Son rapport Si/Al généralement plus élevé que dans les autres zéolites les rend plus résistantes aux attaques acides.

La formule brute de la zéolithe MOR est : $[\text{Na}^+_{8}(\text{H}_2\text{O})_{24}] [\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}]$.

1.3.4 Zéolithes béta de type structural BEA

La structure moléculaire de la Béta est composée de structures élémentaires composées de 10 atomes d'oxygène donnant naissance à un réseau tridimensionnel avec des canaux 12 MR d'ouverture de cage de diamètres moyens 6,6*6,7 Å et 5,6*5,6 Å.

La structure de la zéolithe BEA est : $[\text{Na}^+_7] [\text{Al}_7\text{Si}_{57}\text{O}_{128}]$.

1.3.5 Zéolithes de type structural MFI

La structure moléculaire de la ZSM-5 est composée de structures élémentaires de 10 atomes d'oxygène donnant naissance à un réseau tridimensionnel avec des canaux en zigzag 10 MR d'ouverture de cage de diamètres moyens 5,1*5,5 Å et 5,3*5,6 Å.

La structure de la zéolithe MFI est : $[\text{Na}^+_n(\text{H}_2\text{O})_{16}] [\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}]$ avec $n < 27$.

1.4 Caractéristiques texturales des matériaux poreux étudiés

Le Tableau 2 résume les propriétés en termes de texture des matériaux choisis pour l'étape de validation.

Les boehmites traitées avec H_3PO_4 sont des boehmites qui ont été modifiées par greffage de phosphore à la surface. Cet ajout permet de varier la densité de groupements hydroxyles. Ces modifications et les interactions entre les molécules d'eau par l'intermédiaire du phosphore peuvent influencer sur l'épaisseur de la couche d'eau.

Les échantillons sont classés en fonction de leur diamètre poreux et de leur surface spécifique.

Tableau 2 : Matériaux étudiés dans le chapitre III

Nom	Type	Porosité	Diamètre poreux (nm)	Surface spécifique (m ² /g)
Alumine- α	oxydes d'aluminium amorphes	Cavités Macropores et Mésopores	204	7
Alumine- γ -1			10	234
Alumine- γ -2			10	282
Boehmite			8,3	341
Boehmite- H_3PO_4 -1				344
Boehmite- H_3PO_4 -2				356
Boehmite- H_3PO_4 -3				369
Boehmite- H_3PO_4 -4				372
Alumine- γ -3			7,4	416
Si-SBA	oxydes de silicium	Mésopores organisés	3	672
MCM-48	hiérarchiquement organisés		2	1404
NaY	Matériaux	Micropores	0,74	523
LTA	Cristallisés		0,41	30

Les diamètres poreux des matériaux amorphes et des matériaux mésoporeux à porosité hiérarchiquement organisée ont été déterminés à l'IFPEN pendant la thèse. Les diamètres poreux des zéolithes proviennent de la base de données des zéolithes IZA.

Toutes les surfaces spécifiques ont été déterminées par physisorption d'azote à l'IFPEN.

Comme nous le verrons dans le chapitre suivant portant sur la validation de la méthode de mesure des temps de relaxation T_2 pour suivre la formation de particules poreuses polydisperses en tailles, nous avons été confrontés à des limitations technologiques pour la mesure de temps T_2 courts tels qu'observés dans les solides microporeux. Pour cela, nous avons mis en place une nouvelle séquence d'impulsion Fast T_1 (décrite dans le Chapitre IV) qui sera validée pour l'étude d'une série de solides microporeux.

L'étude des solides microporeux a porté sur une série de types structuraux et de rapport Si/Al différents. Le type de structure permettra de vérifier l'impact de la diffusion sur les temps de

relaxation (régime de diffusion rapide ou lent). Le rapport Si/Al permet d'évaluer l'importance des propriétés chimiques de la surface, en particulier sur λ .

En effet, en diminuant la teneur en aluminium, c'est-à-dire en augmentant le rapport Si/Al pour une structure donnée, les liaisons électrostatiques avec l'eau sont modifiées, ce qui peut jouer sur l'épaisseur de la couche d'eau. Une désalumination peut engendrer un effondrement de la structure créant ainsi de la mésoporosité.

Le Tableau 3 résume les caractéristiques texturales (surface spécifique, taille des pores, agencement du réseau poreux et valeur du rapport Si/Al). Ces caractéristiques permettent de déterminer une densité de cation (H^+ , Na^+ ou NH_4^+) qui peut influencer sur l'épaisseur de la couche d'eau.

La taille de l'ion compensateur peut également jouer sur la quantité d'eau à l'intérieur des cages, de la diffusion des molécules d'eau à l'intérieur de la zéolithe et des liaisons électrostatiques.

Les matériaux sont classés par famille (nature du réseau poreux) puis par leur rapport Si/Al.

Les traitements (lavage, désalumination...) sur les zéolithes ont été effectués directement par les fournisseurs.

Tableau 3 : Matériaux microporeux (zéolithes) étudiés dans le chapitre IV

Produits	Nom	Rapport Si/Al	Porosité	Taille de Pores (Å)	Surface Spécifique (m ² /g)	Réseau poreux
Faujasite	Y-1 H^+	2,6 (Zeolyst)	Micropores	7,4 x 7;4 & 6,8 x 6,8	600	3D
	Y-2 Na^+	2,4 (Zeolyst)			735	
	X Na^+	1,28 (Sigma)			743	
Mordénite	MOR-1 NH_4^+	10 (Zeolyst)		6,5 x 7,0 & 2,6 x 5,7	424	1D
	MOR-2 NH_4^+	7,5 (Zeolyst)			531	
	MOR-3 Na^+	7,5 (Zeolyst)			424	
	MOR-4 H^+	7,5 (Zeolyst)			504	
Béta	BEA-1 H^+	150 (Zeolyst)		6,6 x 6,7 & 5,6 x 5,6	635	3D
	BEA-2 NH_4^+	75 (Zeolyst)			607	
	BEA-3 NH_4^+	75 (Zeolyst)			562	
	BEA-4 NH_4^+	37,5 (Zeolyst)			566	
	BEA-5 NH_4^+	20 (Zeolyst)			660	
	BEA-6 NH_4^+	13 (Zeolyst)			666	
LTA	A-1 $Na^+ K^+$	1,4 (Aldrich)		4,1 x 4,1	29	3D
	A-2 $Na^+ K^+$	1 (Aldrich)			0	
MFI	MFI-1 NH_4^+	40 (Zeolyst)		5,1 x 5,5 & 5,3 x 5,6	415	3D
	MFI-2 NH_4^+	15 (Zeolyst)			424	
	MFI-3 NH_4^+	12,7 (Zeolyst)			429	

Les rapports Si/Al proviennent des références fournies par le fournisseur.

La taille des pores provient de la base de données des zéolithes IZA.

Les surfaces spécifiques ont été déterminées à par physisorption d'azote à l'IFPEN.

1.5 Préparation des échantillons de validation

L'objectif de la thèse est le suivi *in situ* de formation de matériaux. Les synthèses sont réalisées en milieu aqueux ou organiques (solvants protonés).

Lors de nos synthèses, la concentration en matériau varie de 0 à 50 g/L (synthèse de boehmite et zéolithe type AlPO_4).

Pour la validation de la technique de relaxométrie RMN pour la caractérisation des matériaux macro, méso et microporeux, nous avons choisi d'étudier des matériaux à deux concentrations différentes : 25 et 50 g/L. Ainsi nous restons dans la gamme de concentrations des synthèses de matériaux.

25 et 50 mg des matériaux présentés dans le Tableau 2 et le Tableau 3 sont donc mis en solution dans 10 ml d'eau puis agités pendant un jour à température ambiante. Cette durée d'agitation est nécessaire pour la dispersion de la poudre dans l'eau (résultats expérimentaux déterminés à l'IFPEN).

Les solutions seront ensuite analysées par relaxométrie RMN, l'agitation est maintenue pendant le temps de l'analyse pour :

- rester en condition de synthèse,
- limiter la sédimentation des particules.

2 Conditions opératoires de synthèse de boehmite par la méthode swing pH.

Après avoir validé que la technique de relaxométrie RMN permet d'étudier des matériaux macro méso et microporeux, nous avons suivi une synthèse de boehmite par la méthode swing pH, développée par T. Ono [3].

La méthode de synthèse par "swing-pH" consiste à alterner une phase de formation de particules en milieu basique et une phase de dissolution de petites particules en milieu acide. Le mécanisme de formation de particules de boehmite par la méthode de "swing pH" est décrit sur la Figure 14 :

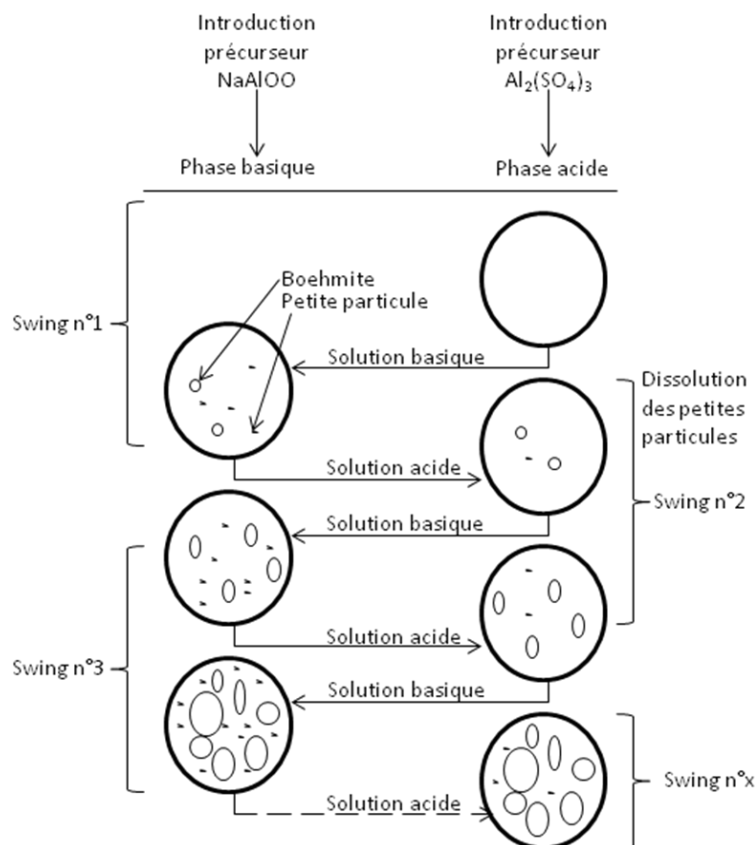


Figure 14 : Représentation schématisée de l'évolution des particules de boehmite au cours d'une synthèse swing pH [63]

Dans un volume de pied de cuve de 2,5 L, un volume de 3 mL d'une solution de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ à $C=4,10\text{mol/L}$ est introduite. Le pH de la solution est compris entre 3 et 4. Au bout de 15 minutes, un volume de 3mL d'une solution de NaAlOO à $C=5,95\text{ mol/L}$ est ajouté. Le pH obtenu est au voisinage de 9 (tableau 4).

Cette première étape correspond au premier swing. Deux prélèvements à $t=5$ minutes (c'est-à-dire cinq minutes après l'ajout du précurseur acide) et à $t=20$ minutes (c'est-à-dire cinq minutes après l'ajout du précurseur basique) d'un volume de 10mL sont réalisés afin de suivre la quantité de particules formées et les propriétés physiques (surface interfaciale) (Figure 15).

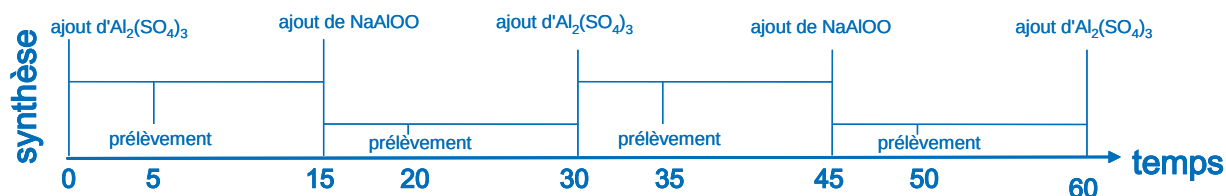


Figure 15 : Description de la synthèse

Le temps d'attente entre chaque ajout est de 15 minutes. Les prélèvements RMN sont réalisés après cinq minutes lors de chaque ajout en voie acide ou basique. Après cinq minutes, le pH n'évolue plus. La réaction est finie. Il n'y a pas d'évolution du système entre 5 et 15 minutes.

L'ajout de précurseur acide puis basique est répété n fois de façon à obtenir des particules avec les paramètres texturaux souhaités.

Jusqu'à présent, et comme reporté par T. Ono, les paramètres texturaux sont contrôlés pour les particules après filtration et séchage par isotherme N₂ et granulométrie laser.

Les quantités des précurseurs introduites sont répertoriées dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Récapitulatif d'une synthèse de boehmite par swing pH

Swing	pH _{théorique}	pH _{mesuré}	V _{ajouté acide} (mL)	m _{AlOOH acide} (g)	V _{ajouté base} (mL)	m _{AlOOH base} (g)	m _{AlOOH cumulé} (g)	[AlOOH] (g/L)
1	3	3,37	3	0,3699			0,370	0,148
	9	9,54			3	1,0708	1,439	0,577
2	3	3,2	8	0,9864			2,420	0,970
	9	9,66			6	2,1416	4,552	1,828
3	3	3,04	13	1,6028			6,137	2,462
	9	9,32			8	2,8555	8,968	3,600
4	3	2,98	18	2,2193			11,152	4,463
	9	9,43			12	4,2833	15,392	6,154
5	3	3,00	23	2,8358			18,167	7,226
	9	9,37			16	5,7111	23,807	9,447
6	3	3,02	28	3,4522			27,175	10,380
	9	9,54			20	7,1388	34,206	13,016
7	3	3,07	36	4,4386			38,511	14,510
	9	9,36			24	8,5666	46,927	17,589
8	3	3,10	41	5,0551			51,636	19,132
	9	9,14			27	9,6374	61,074	22,487
9	3	3,18	44	5,4249			66,264	24,096
	9	9,22			31	11,0652	76,824	27,724

A chaque swing, les précurseurs sont ajoutés rapidement (quelques secondes).

Nous supposons que la réaction est totale et qu'il ne reste plus de précurseur. Les masses d'AlOOH acide et basique correspondent à la masse d'AlOOH sont calculés en fonction de la quantité de précurseurs introduits.

La masse d'AlOOH cumulée correspond à la somme des ajouts des masses d'AlOOH acide et basique ajoutées au fur et à mesure des swings.

La concentration en AlOOH est calculée en g/L. Elle correspond à la masse d'AlOOH divisée par le volume total (volume d'eau initial + volume d'ajout acide + volume d'ajout basique).

Précautions expérimentales :

La synthèse de boehmite par swing pH est effectuée dans des conditions opératoires bien précises : pH compris entre 3 et 4 en milieu acide, un pH aux environs de 9 en milieu basique, pression atmosphérique et température fixée à T=60°C. Ces conditions opératoires assurent la formation de la boehmite. Dans d'autres circonstances, de la bayerite ($\alpha - Al(OH)_3$), de la gibbsite ($\gamma - Al(OH)_3$) ou de la boehmite aciculaire pourrait se former comme le montre la Figure 16. Ces matériaux ne seront pas différenciables par RMN même s'ils ne possèdent pas les mêmes propriétés physico-chimiques. Les temps de relaxation de ces matériaux seront

différents de la boehmite et nous pourrions interpréter cette différence comme une variation de surface.

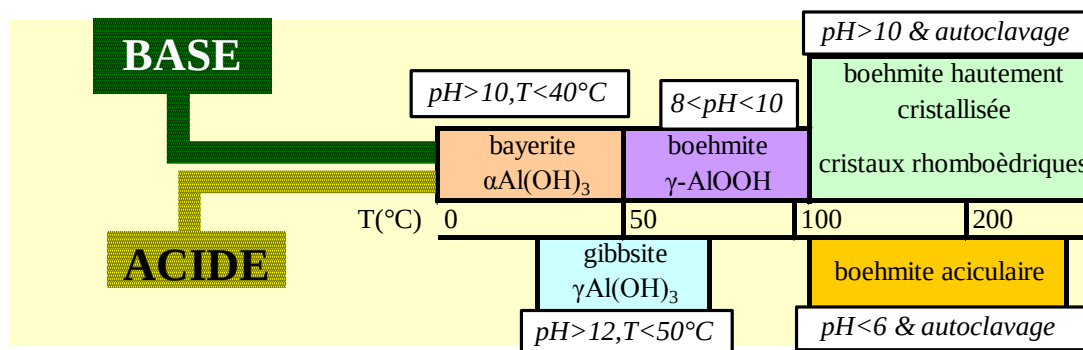


Figure 16 : Les transformations de la boehmite en présence d'eau en fonction du pH et de la température

Le schéma du montage de synthèse est donné sur la Figure 17. Les volumes d'acide et de base sont injectés dans le réacteur à l'aide de pompes péristaltiques. Ces pompes permettent d'ajouter les volumes de précurseurs désirés mécaniquement.

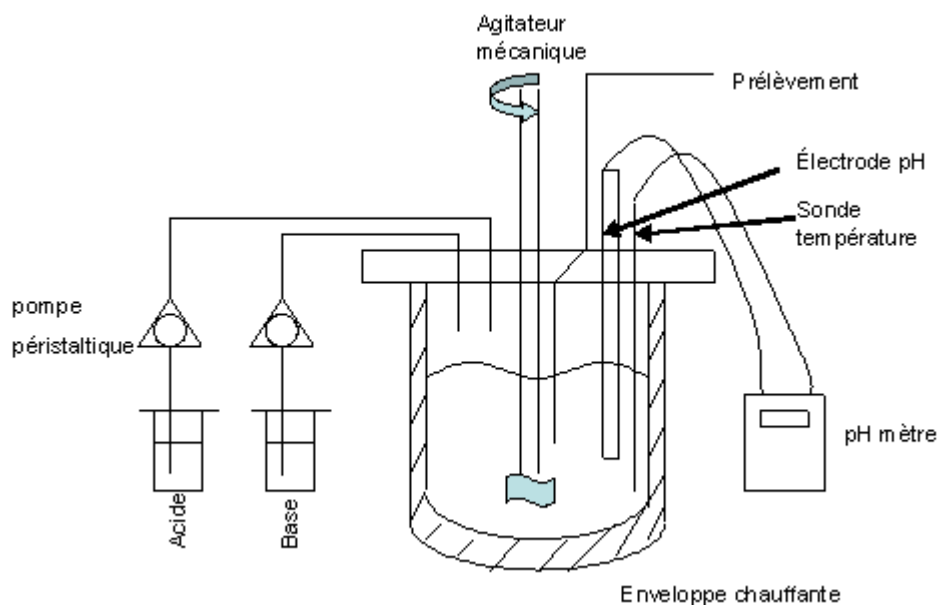


Figure 17 : Schéma réactionnel de la synthèse de boehmite par swing pH

3 Détermination de la surface spécifique par physisorption d'azote

Les surfaces spécifiques BET sont obtenues à partir de matériaux à l'état fini. C'est la principale différence avec la méthode RMN. Ils ont été lavés, filtrés et séchés en fin de synthèse puis envoyés en laboratoire de physisorption d'azote pour être analysés à l'aide d'un analyseur microposte multimeritics 2420. Avant d'être analysés, les échantillons sont prétraités.

Prétraitement :

Avant d'être analysés, les échantillons sont placés sous vide secondaire (10^{-6} mbar) puis déshydratés par chauffage :

- Chauffage à $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 100°C palier 30 minutes puis $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 450°C palier de 4h pour les zéolithes,
- Chauffage à $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 250°C palier 3h pour les boehmites,
- Chauffage à $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 350°C palier 3h pour les alumines.

Déroulement d'une analyse (simplifié) :

Après le prétraitement, les poudres des différents échantillons sont placées dans le porosimètre. Les différentes étapes d'analyses sont :

- Tirage sous vide,
- Mesure du volume mort par Hélium (considéré comme non adsorbant),
- Tirage sous vide,
- Augmentation de la pression d'azote à différent P/P_0 (P =Pression d'azote de l'ajout, P_0 = pression de l'azote liquide dans le dewar),

La cellule d'analyse est immergée dans l'azote liquide contenue dans un dewar.

- Les doses d'azotes se rapprochent le plus possible de $P/P_0=1$ (pression de saturation de l'azote) puis on diminue la pression pour faire la désorption.

Hypothèses :

Des hypothèses de calcul d'aire spécifique sont effectuées.

- Diazote considéré comme une molécule sphérique, apolaire donc n'ayant pas d'affinité autre avec l'échantillon,
- Aire de la molécule de diazote = 0.162 nm^2 .

Ces hypothèses permettent d'établir un pourcentage d'erreur de 5% environ sur la valeur de la surface spécifique obtenue.

4 Description de l'appareillage

L'étude des temps de relaxation est menée à l'aide d'un spectromètre RMN bas-champ de type spectromètre RMN Oxford Maran Ultra à 23,3 MHz (0,54 T) illustré sur la Figure 18.

Le spectromètre utilise une bobine proton seule (10mm de diamètre et 10mm de hauteur).

Ce type de spectromètre présente les avantages suivants :

- D'avoir des durées d'analyses de même ordre de grandeur qu'un spectromètre haut-champ,
- Ne nécessite pas de réglage du champ de radiofréquence appliqué B_1 ,

- Grâce aux dimensions du spectromètre, il est aisé de l'implanter en site industriel ou dans un laboratoire de synthèse,
- Couplage entre un bain thermostaté et la bobine. Les échantillons peuvent être analysés de $T=5^{\circ}\text{C}$ à $T=150^{\circ}\text{C}$, compatible avec beaucoup de conditions de synthèses,
- La température de l'aimant est régulée à $T=40^{\circ}\text{C}$.



Figure 18 : spectromètre Maran Ultra 0,54T

5 Conditions d'étude des particules macro et mésoporeuses

5.1 Conditions analytiques de mesure des temps de relaxation transversale

Repartons de l'équation reliant le temps de relaxation mesuré T_2 à la surface interfaciale développée par les particules en solution (Équation 5 présentée dans le chapitre I).

$$R_2 = \frac{1}{T_2} = \frac{\lambda S}{V} \frac{1}{T_{2,S}} + \frac{1}{T_{2,B}} \quad \text{Équation 5}$$

Où T_2 correspond au T_2 mesuré pour les particules en solution,

$T_{2,S}$ correspond au T_2 mesuré pour les solides hydratés.

Lors d'une analyse à l'aide de la séquence CPMG, il est nécessaire d'optimiser différents paramètres pour chacun des échantillons étudiés (Figure 10) :

- Paramètres physiques liés aux interactions physiques des particules avec leur environnement (RD, Tau) Paramètres de la séquence,
- Paramètres liés à la porosité totale présente (NECH, NS) Paramètres de la séquence,
- Paramètres liés à l'appareillage (P90, P180).

RD (relaxation Delay) correspond à la durée nécessaire pour que le système retourne complètement à l'équilibre avant de lancer une nouvelle série d'impulsions. En pratique, il correspond à $5 \times T_1$.

Tau est le temps entre chaque impulsion de rephasage et des acquisitions de données (quantité de protons présents dans les cavités ou les pores)

Le nombre d'échos (NECH) correspond au nombre d'impulsions π que nous voulons appliquer. Ce nombre est fixé de manière à décrire l'intégralité de la courbe de décroissance comme représentée sur la Figure 8 du chapitre 1 (paragraphe 3.2).

P90 est la durée d'impulsion pour que les spins basculent de 90° dans le plan xOy.

P180 est la durée d'impulsion pour que les spins basculent de 180° dans le plan xOy.

L'ensemble des paramètres et la programmation de la séquence sur le spectromètre utilisé sont résumés en annexe 4.

5.2 Conditions analytiques pour la validation de la méthode

Les matériaux préalablement décrits sont analysés à l'état de poudres hydratées et en solution dans l'eau pour déterminer les propriétés physiques de particules (influence de la structure, variation de la porosité...) par relaxométrie RMN.

La sensibilité de la méthode sera évaluée par des mesures de répétabilité, et le domaine d'application grâce au large domaine de porosité sondé.

5.2.1 Cas de poudres hydratées

Les poudres sont hydratées à l'aide d'un saturateur d'eau pendant une nuit. Le saturateur permet d'hydrater les matériaux de manière à obtenir une monocouche d'eau autour des particules. Elles sont ensuite analysées par RMN.

Les conditions analytiques sont répertoriées dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Conditions opératoires pour des poudres hydratées

RD	2s	NECH	900
Tau	30 μ s	P90	3,55 μ s
RG	90%	P180	7,05 μ s
NS	10000-100000		

Le nombre de scans dépend de la quantité de signal observable, c'est-à-dire de la quantité de molécules d'eau présentes dans la porosité. Ce nombre est donc directement relié au caractère hydrophobe/hydrophile de la surface (dépend de T_2).

5.2.2 Particules en solution

Les conditions analytiques pour des particules en solution à $C=25$ g/L sont répertoriées dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Conditions opératoires pour des particules en solution à $C=25$ g/L

RD	25 s	NECH	4000
Tau	300 μ s	P90	3,55 μ s
RG	90 %	P180	7,05 μ s
NS	8	Agitation	300 tr/min

Les conditions analytiques pour des particules en solution à $C=50$ g/L sont répertoriées dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Conditions opératoires pour des particules en solution à $C=50$ g/L

RD	25 s	NECH	4000
Tau	150 μ s	P90	3,55 μ s
RG	90 %	P180	7,05 μ s
NS	4	Agitation	300 tr/min

Le RD des solutions à $C=50$ g/L et $C=25$ g/L est fixé à 25 secondes. Il correspond à 5 fois le temps de relaxation de l'élément possédant les plus long temps de relaxation T_1 : l'eau

La durée totale d'acquisition est d'environ 1 minute et 40 secondes.

5.3 Optimisation pour le suivi dynamique de la synthèse de particules macro et mésoporeuses

5.3.1 Synthèse de boehmite par swing pH

Pour une synthèse de boehmite par swing pH (Chapitre 5), les conditions expérimentales des analyses sont répertoriées dans le Tableau 8.

Avec l'augmentation du nombre de swings, la quantité de particules de boehmite augmente. Les temps de relaxation deviennent plus courts. Afin de conserver toute l'information (observation du signal RMN du début de la décroissance à la disparition complète de l'aimantation), Tau et NECH sont ajustés.

Tableau 8 : Conditions analytiques d'une analyse de relaxométrie RMN pour une séquence CPMG à $T=60^\circ\text{C}$ pour des concentrations allant de $C=0,10$ g/L de boehmite à $C=30$ g/L.

Nombre de swings	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
RD (ms)	15000	10000	5000	4000	3000	2000	1000	700	700	700
Tau (ms)	0,8	0,5	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
NECH	10000	8000	6000	5000	4000	4000	3000	3000	3000	3000
RG (%)	5									
NS	8									
P90	3,5									
P180	7									
Agitation (tr/min)	300									
Durée totale de l'expérience	3 min	2min 30s	1min 15s	1 min	50s	45s	30s	30s	30s	30s

6 Cas spécifique de particules microporeuses : conditions analytiques de mesure des temps de relaxation longitudinale

De la même manière que pour les temps de relaxation transversale, les temps de relaxation mesurés T_1 sont reliés à la surface interfaciale développée par les particules en solution (Équation 5 présentée dans le chapitre II).

$$R_1 = \frac{1}{T_1} = \frac{\lambda S}{V} \frac{1}{T_{1,S}} + \frac{1}{T_{1,B}} \quad \text{Équation 5}$$

Où T_1 correspond au T_1 mesuré pour les particules en solution,

$T_{1,S}$ correspond au T_1 mesuré pour les solides hydratés.

T_1 est mesuré à l'aide de la séquence inversion-récupération décrite dans le paragraphe 3.3.1 du chapitre I.

Il est nécessaire d'optimiser différents paramètres pour chacun des échantillons étudiés :

- Paramètres physiques liés aux interactions physiques des particules avec leur environnement (RD, Tau) Paramètres de la séquence,
- Paramètres liés à la porosité totale présente (NECH, NS, SI, DW) Paramètres de la séquence,
- Paramètres liés à l'appareillage (P90, P180).

SI est le nombre de points enregistrés pendant une FID.

DW correspond à la largeur de la bande passante.

La description de la séquence d'impulsion inversion-récupération est donnée en annexe 4.

6.1 Cas de poudres hydratées

Les poudres hydratées sont préparées de la même manière que pour l'étude des temps T_2 . Les conditions opératoires sont répertoriées dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Conditions opératoires pour des poudres hydratées via la séquence inversion-récupération

RD	2 s	SI	1024
Taumin	50 μ s	P90	3,55 μ s
P180	7.05 μ s		

6.2 Particules en solution

Pour une séquence d'impulsion **inversion-récupération**, les conditions opératoires sont répertoriées dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Conditions opératoires pour des échantillons analysés via la séquence inversion-récupération

RD	25 s	SI	1024
Taumin	150 μ s	P90	3,55 μ s
P180	7.05 μ s	Agitation	300 tr/min

La séquence est répétée 20 fois en faisant varier tau de 150 μ s à 25 s.

Pour une séquence d'impulsion **Fast T₁**, les conditions opératoires sont répertoriées dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Conditions opératoires pour des échantillons analysés via la séquence Fast T₁

RD	25 s	SI	1
Taumin	30 μ s	P90	3,55 μ s
P180	7.05 μ s	Agitation	300 tr/min

7 Traitement mathématique

Nous avons choisi d'utiliser la méthode MEA développée par M. Fleury au sein de IFPEN pour déterminer par transformée inverse de Laplace les temps de relaxation T₂ et T₁.

La transformée de Laplace peut être réalisée suivant deux méthodes par le logiciel MEA. La première méthode consiste à appliquer une transformée de Laplace sans hypothèse sur le nombre de composantes. La deuxième méthode est ensuite appliquée pour deux raisons :

- Grâce à la première méthode, le nombre de composantes des temps de relaxations est obtenu. En appliquant ce nombre à la deuxième méthode, nous pouvons affiner ces courbes.
- Nous pouvons vérifier la véracité des hypothèses de la première méthode en faisant varier le nombre de composantes et en comparant les deux méthodes avec l'erreur standard.

Un exemple de distribution de temps de relaxation pour un échantillon obtenu au cours du suivi d'une synthèse de boehmite swing pH est présenté sur la Figure 19.

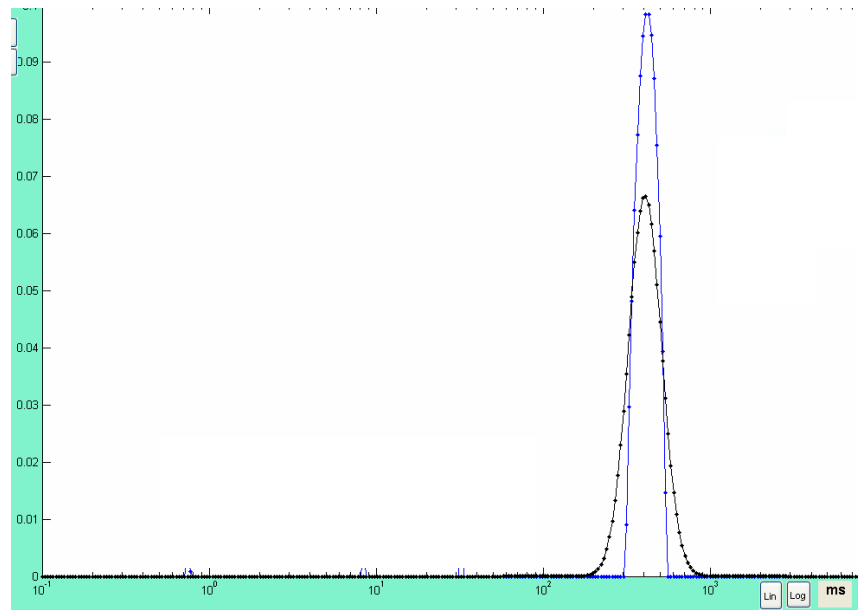


Figure 19 : Distributions de temps de relaxation T_2 d'un échantillon d'une synthèse de boehmite par la méthode swing pH. La courbe en bleu représente la distribution de temps de relaxation obtenue à l'aide de la première méthode (sans hypothèse sur le nombre de composantes) et la courbe en noire est la distribution obtenue par la deuxième méthode (avec hypothèse sur le nombre de composantes)

Les différences principales entre les deux distributions des temps de relaxation se situent au niveau de la largeur à mi-hauteur, l'intensité et de la forme de raie. L'aire de la courbe est conservée.

Ces distributions peuvent être impactées par du bruit. En effet, le signal RMN étant très faible, si le bruit est trop important, les calculs de l'inversion de la transformée de Laplace peuvent être faussés (shift au niveau des distributions, déconvolution des courbes inexistantes).

Pour cela, nous avons vérifié que dans nos conditions d'acquisition RMN, le rapport S/N n'a pas d'impact sur le calcul des temps de relaxation.

Pour rappel, le signal émergent de la bobine contient également des signaux aléatoires incontrôlables appelés bruit. A la fin, le signal est donné par :

$$s(t) = s_{\text{Signal}}(t) + s_{\text{noise}}(t) \quad \text{Équation 12}$$

où s_{Signal} est le signal RMN de l'échantillon et s_{noise} est le bruit.

D'une manière générale, le bruit provient du déplacement thermique des particules chargées dans l'échantillon et principalement du déplacement thermique des électrons dans la bobine réceptrice.

Pour diminuer la contribution du bruit, c'est-à-dire augmenter le rapport signal sur bruit (S/N), il suffit de répéter l'expérience RMN (augmentation du nombre de scans). En effet, les signaux RMN sont reproductibles alors que le bruit est aléatoire. En répétant l'expérience, le signal RMN sera additionné au fur et à mesure alors que le bruit, étant aléatoire, aura tendance à s'annuler. Mais augmenter le nombre de scans rallonge la durée de l'expérience. Il faut donc trouver un compromis entre les conditions d'acquisition compatible avec un suivi dynamique de synthèses des particules et une contribution du bruit le plus faible possible.

Dans toutes nos expériences RMN, le rapport S/N est supérieur à 100. La Figure 20 représente la différence entre une expérience RMN d'une boehmite Pural avec quatre scans (trois minutes d'analyse) et une avec 100000 scans (sept jours d'analyse).

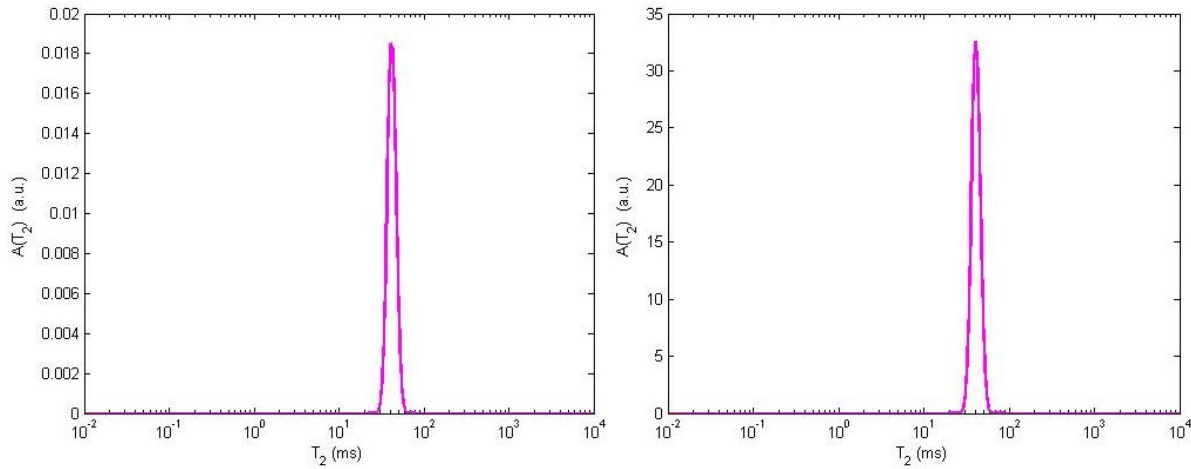


Figure 20 : Distributions de temps de relaxation T_2 d'un échantillon de boehmite à $C=50$ g/L avec $NS=4$ et $SI=1$ à gauche et $NS=10000$ et $SI=10$ à droite.

Pour $NS=4$:

- Le temps de relaxation moyen T_2 moyen est de 40,77 ms
- La largeur à mi-hauteur est de 10,96 ms
- Le rapport S/N est de 135

Pour $NS=10000$

- Le temps de relaxation T_2 moyen est de 41,73 ms
- La largeur à mi-hauteur est de 11,22 ms
- Le rapport S/N est de 497

Avec 100000 scans, la distribution des temps T_2 possède une amplitude plus importante (plus de signaux RMN additionnés), mais possède la même valeur moyenne de T_2 et la même largeur à mi-hauteur. La différence est inférieure au taux d'erreur RMN (cf paragraphe 8.2).

La valeur du S/B semble incohérente avec le nombre de scans. Ce dernier doit normalement augmenter en fonction du nombre de scans :

$$S / B = c\sqrt{NS}$$

Équation 13

Or pour 4 scans, le rapport S/B est de 135. Pour 100000 scans, S/B devrait être de 21345. Ce qui n'est pas le cas. Il y a donc un problème de calcul de S/B par le logiciel MEA. Cependant, peu importe la valeur de S/B, la valeur moyenne des temps T_2 et la largeur à mi-hauteur sont identiques pour 4 ou 100000 scans. Nous considérons donc que 4 scans sont suffisants pour détecter le signal RMN et être représentatif du système étudié.

8 Problématique de la sédimentation des particules en solution

8.1 Mise en place du système d'agitation

Lors de l'étude de particules en solution, nous avons été confrontés à la problématique de leur sédimentation. En arrêtant l'agitation, les particules en solution vont commencer à sédimenter mais pas toutes à la même vitesse dans le cas de solutions polydisperses en taille. Lors d'une synthèse, les particules grossissent. Leurs poids deviennent plus importants, ce qui implique une vitesse de sédimentation plus grande. La mise en place d'un système d'agitation a permis de faciliter les mesures *in situ* d'un échantillon. En effet, ce système présente les avantages :

- Effectuer des mesures RMN en conservant les conditions opératoires de synthèse,
- S'affranchir de la sédimentation. En agitant, le volume entier de l'échantillon est considéré. Au lieu de devoir déterminer précisément le volume poreux, nous prenons en compte le volume de solution dans le tube. L'information sera donc dépendante de la distribution poreuse et de la quantité de particules en solution. Cette dernière est connue puisque en conditions de synthèse, la quantité de matière introduite est connue. Si nous voulons déterminer uniquement le volume poreux, nous devons attendre que les particules aient sédimenter entièrement. Cette attente est plus ou moins longue mais n'est pas compatibles avec un suivi de synthèse,
- Mais la mesure obtenue est une moyenne pondérée entre les protons de l'eau libre et les protons de l'eau dans les différentes porosités.

Le système d'agitation est composé d'un moteur d'agitation de type "BS laboratory Stirrer" de chez Velp Scientifica et d'une tige métallique dont l'une des extrémités possède une pale d'agitation en téflon (Figure 21).



Figure 21 : Tige d'agitation et tube RMN

Par ailleurs, nous avons également utilisé pour nos analyses des vials de 4 cm de hauteur et de 8 mm de diamètres muni d'un portoir au lieu des tubes RMN classique de 18 cm de hauteur et 1 cm de diamètre pour deux raisons :

- Lors de la préparation des tubes RMN pour l'analyse des temps de relaxation, il est indispensable de ne pas verser de produits sur les parois et de respecter exactement la hauteur de 1 cm de façon à détecter l'ensemble des protons présents et ne pas modifier leur quantité en cours d'acquisition et de limiter les perturbations surfaciques liquide/air sur la mesure des temps de relaxation.

- Le portoir a été conçu de manière à maintenir la tige d'agitation en téflon dans son axe pour garantir une agitation homogène.

Ce système d'agitation a été validé en analysant de l'eau distillée à $T=25^{\circ}\text{C}$ avec et sans agitation (Figure 22). Les distributions sont identiques (intensité, largeur à mi-hauteur et la valeur moyenne de T_2 identiques).

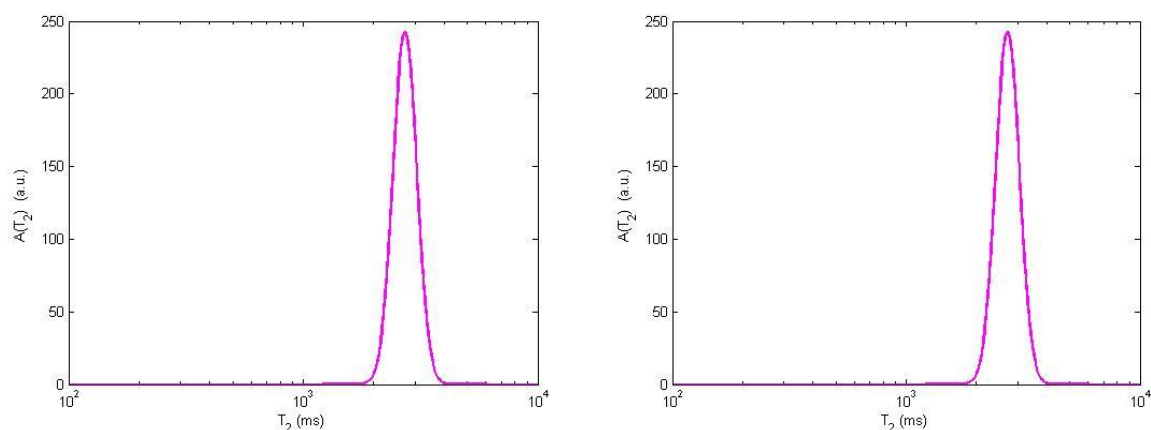


Figure 22 : Distributions de temps de relaxation T_2 de l'eau à $T=25^{\circ}\text{C}$ avec agitation (à gauche) et sans agitation (à droite)

Pour des matériaux en solution dans l'eau (ou autre solvant contenant des protons), l'analyse RMN ne donne qu'une distribution monomodale de temps de relaxation (Figure 23).

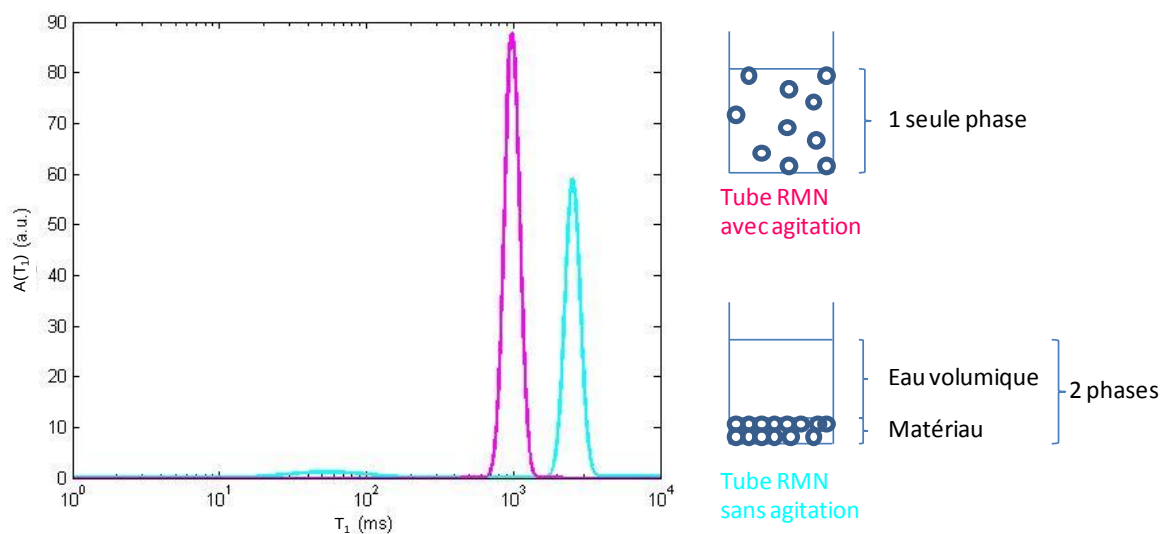


Figure 23 : Exemple de distribution de T_1 obtenue avec la zéolithe Y-2 à $C=50\text{ g/L}$ avec agitation (en rose) et sans agitation (en bleu) à $T=25^{\circ}\text{C}$

Sans agitation, nous obtenons une distribution bimodale de T_1 :

- à 2,7 s correspondant au temps de relaxation de l'eau,
- vers 50 ms correspondant au temps de relaxation des protons de l'eau dans la microporosité de la zéolithe

Avec agitation, l'analyse RMN ne donne qu'une distribution monomodale de temps de relaxation, dont le T_1 moyen est d'environ 1s. L'aire développée par la courbe est plus importante car elle correspond à la somme des aires des deux courbes obtenues sans agitation.

En conclusion, nous avons mis en place un système d'agitation mécanique de la solution contenue dans les tubes RMN de façon à être représentatif de la synthèse et pouvoir opérer l'expérience RMN en s'affranchissant de la sédimentation des particules formées.

L'avantage de l'agitation réside dans l'utilisation du volume total de la solution au lieu du volume particules/pores difficile et très long à déterminer.

8.2 Etude statistique de la méthode

Avec le système d'agitation, nous avons estimé la répétabilité de la mesure. En effet, celle-ci devient primordiale pour l'estimation et la comparaison des données telles que la surface développée ou le nombre de particules formées.

Pour cela, nous avons analysé des échantillons de boehmite synthétisée dans l'eau à différentes concentrations (Tableau 12).

Tableau 12 : Répétition de la mesure des taux $R_2 (=1/T_2)$ pour différentes concentrations de boehmite

Concentration	R_2-1	R_2-2	R_2-3	R_2-4	R_2-5
0.577	0.660	0.660	0.660	0.660	0.660
1.828	1.319	1.319	1.319	1.319	1.319
3.600	2.352	2.352	2.444	2.444	2.444
6.154	3.460	3.460	3.597	3.597	3.597
9.447	4.524	4.524	4.694	4.694	4.694
13.016	5.212	5.462	5.462	5.665	5.665
17.588	6.414	6.692	6.942	6.942	6.942
22.486	7.499	7.818	7.812	8.151	8.151
34.824	10.594	10.697	10.922	11.007	11.007
53.708	15.368	15.371	15.391	15.391	15.391

Nous observons deux domaines de linéarité : de 0-14 g/L et 14-65 g/L.

Le point d'inflexion peut correspondre au changement de régime des particules en solution :

- Du régime dilué (0-14 g/L) dans lequel les particules ont peu d'interaction entre elles.
- Du régime semi-dilué (14-20 g/L) dans lequel les interactions particules/particules deviennent non négligeables.

Notre étude permet ainsi de déterminer la répétabilité sur ces deux domaines :

- Pour 0-14 g/L : la répétabilité « r » est de 0.17 et un écart-type « s » de 0.06.
- Pour 14-20 g/L : la répétabilité « r » est de 0.60 et un écart-type « s » de 0.20.

Cette étude montre que la relaxométrie RMN est répétable suivant deux domaines de linéarité dont les taux d'erreur sont représentés sur la Figure 35.

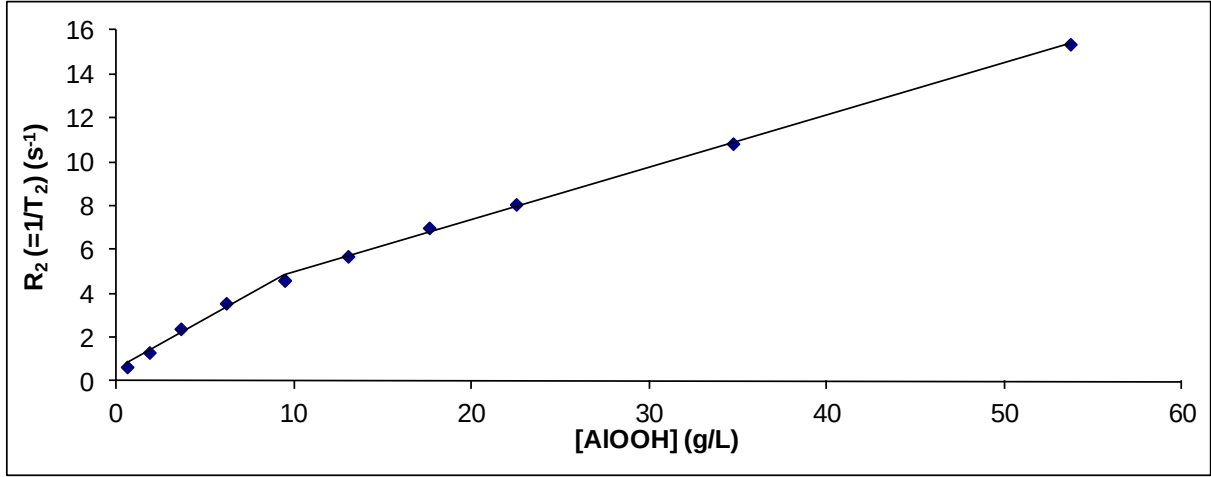


Figure 24 : Etude de la linéarité des taux $R_2 (=1/T_2)$ en fonction de la concentration en boehmite en solution en agitation à pH=9 et à $T=60^\circ\text{C}$

Il est à noter que la limite de détection est $R_2 = 0,43 \text{ s}^{-1}$ et la limite de quantification est $R_2 = 1,45 \text{ s}^{-1}$. Cela signifie que le spectromètre RMN est capable de détecter la boehmite quel que soit le swing, mais n'est capable de quantifier la boehmite qu'à partir du deuxième swing.

9 Exploitation des temps de relaxation pour un suivi de l'aire interfaciale développée

Les temps de relaxation T_1 et T_2 sont caractéristiques de l'environnement physico-chimique des particules. Comme présenté dans le chapitre I, le taux de relaxation $R_{1,2} (=1/T_{1,2})$ est une moyenne pondérée entre les taux de relaxation de surface et le taux de relaxation de l'eau libre. A partir de l'équation générale de relaxométrie en régime de diffusion rapide $R_2 = f_B R_B + f_S R_S$ (cf Chapitre I) et en prenant la valeur moyenne de T_2 comme temps de relaxation moyen de chaque échantillon (amplitude maximale des distributions), il est possible de suivre la quantité de particules formées via la détermination de la surface totale (Équation 6) ou de la surface spécifique [2].

$$\frac{S}{V} = \frac{R_2 - R_{2,bulk}}{\lambda \cdot R_{2,surface}} = \frac{1/T_2 - 1/T_{2,bulk}}{\lambda \cdot 1/T_{2,surface}} \quad \text{Équation 14}$$

- S/V la valeur du rapport surface totale développée/volume total (m^{-1}),
- $R_2 (=1/T_2)$ le taux de relaxation obtenu par RMN,
- $R_{2,bulk} (=1/T_{2,bulk})$ le taux de relaxation du solvant obtenu par RMN,
- $R_{2,surface} (=1/T_{2,surface})$ le taux de relaxation à la surface du matériau,
- λ l'épaisseur de la couche d'eau (m).

Les matériaux sont en solution. **V ne représente pas le volume poreux (eau volumique + eau de surface), mais le volume total d'eau**, c'est à dire le volume caractéristique de la porosité mais également le volume d'eau libre.

$$S_{RMN} = \frac{R_2 - R_{2,b}}{R_{2,s} - R_{2,b}} \cdot \frac{1}{\rho \cdot \lambda \cdot C} = \frac{1/T_2 - 1/T_{2,b}}{1/T_{2,s} - 1/T_{2,b}} \cdot \frac{1}{\rho \cdot \lambda \cdot C} \quad \text{Équation 15}$$

- S_{RMN} la surface spécifique obtenue par RMN (m^2/g),
- $R_2(=1/T_2)$ le taux de relaxation obtenu par RMN,
- $R_{2,bulk}(=1/T_{2,bulk})$ le taux de relaxation du solvant obtenu par RMN,
- $R_{2,surface}(=1/T_{2,surface})$ le taux de relaxation à la surface du matériau,
- C la concentration massique ($g_{matériau}/g_{d'eau\ totale}$),
- ρ la masse volumique du mélange (particules + eau). En cas de régime dilué, la masse volumique utilisée est celle de l'eau (g/m^3), (à ne pas confondre avec la vitesse de relaxation $\rho_{1,2}$),
- λ l'épaisseur de la couche d'eau (m).

V représente le volume total qui reste constant tout au long de l'expérience ($V_{eau\ volumique} \gg V_{eau\ surfacique}$). Ainsi, lorsque nous observons une variation de la valeur de $1/T_2$, cela signifie que la surface S correspondant à l'aire interfaciale développée par les particules varie :

- Une augmentation de la valeur de $1/T_2$ implique une augmentation de la surface. Le volume poreux devient plus important, ce qui peut être significatif d'une augmentation du nombre de particules,
- Une diminution de la valeur de $1/T_2$ implique une diminution de la surface. Le volume poreux diminue résultant d'une agrégation/dissolution des particules.

Chapitre III : Validation de l'approche par relaxométrie RMN : Caractérisation de particules poreuses polydisperses en solution aqueuse

Dans ce chapitre, nous avons cherché à valider la méthode de mesure des temps de relaxation transversale, développée par P. Flauder, pour suivre *in situ* la formation de particules, non plus colloïdales et monodisperses mais poreuses et polydisperses en taille de particules et distribution poreuse. Pour cela, nous avons choisi des solides de référence parfaitement caractérisés en termes de tailles de pores et de surface spécifique.

Les matériaux choisis pour la caractérisation de solides poreux sont une alumine- α , des aluminos- α , des boehmites, des oxydes de silices et deux zéolithes de type structural faujasite et LTA présentés dans le chapitre II. Ils permettent d'évaluer la méthode sur une large gamme de matériaux (amorphes, hiérarchiquement organisés et cristallisés) et sur une large gamme de taille de pores : des micropores (< à 0,3 nm), des mésopores (2-15 nm) et des macropores (jusqu'à 240 nm).

Dans ce chapitre, nous montrerons que la technique de relaxométrie RMN permet de différencier les produits analysés en termes d'organisation structurale, surface spécifique, domaine poreux et hydrophobicité.

Nous validerons la méthode en étudiant les distributions de temps de relaxation. Ensuite, nous comparerons les résultats obtenus avec une technique de référence : la physisorption d'azote, ce qui permettra de déterminer des propriétés de surface. Enfin, nous déterminerons les limites de la méthode avec la séquence CPMG.

En préambule à ce chapitre, rappelons la relation dans le cas d'un régime d'échange chimique rapide liant le temps de relaxation à la surface interfaciale développée par les particules en solution

$$R_{1,2} = \frac{1}{T_{1,2}} = \frac{f_s}{T_{1,2S}} + \frac{f_B}{T_{1,2B}} \approx \frac{\lambda S}{V} \frac{1}{T_{1,2s}} + \frac{1}{T_{1,2B}} \quad \text{Équation 5}$$

Dans un premier temps, il convient de déterminer les temps $T_{2,s}$ (temps de relaxation des protons dans les pores de solides hydratés et à la surface des grains) puis λ (épaisseur de la couche d'eau) et enfin de confirmer/infirmier l'hypothèse l'échange chimique rapide.

1 Vérification des conditions préalables pour la validation

1.1 Détermination des temps de relaxation transversale $T_{2,s}$ des solides

Les temps de relaxation transversale des solides correspondent aux temps T_2 des protons d'une monocouche d'eau dans la porosité [17]. Ils sont déterminés simplement par mesure des temps T_2 des poudres saturées en eau (décrire le mode de préparation plus précisément pour qu'on comprenne bien ce que tu as fait). Pour cela, les poudres hydratées sont analysées à l'aide de la séquence CPMG avec les paramètres reportés dans le chapitre II. La Figure 25 représente les distributions des $T_{2,s}$ des matériaux étudiés. Nous ne nous sommes pas intéressés à l'aire des distributions des temps de relaxations et donc de la quantité de protons contenus dans les pores du matériau. C'est pour cette raison que nous avons normé les courbes à une unité. L'information utile dans le cadre de ce travail est la valeur du temps $T_{2,s}$ moyen qui permet d'en déduire l'aire interfaciale développée. La quantité de protons présente n'est pas utilisée dans ce chapitre, mais sera abordée dans le chapitre V. En effet, en condition de synthèse, si la réaction est totale, le signal est directement relié à la concentration introduite.

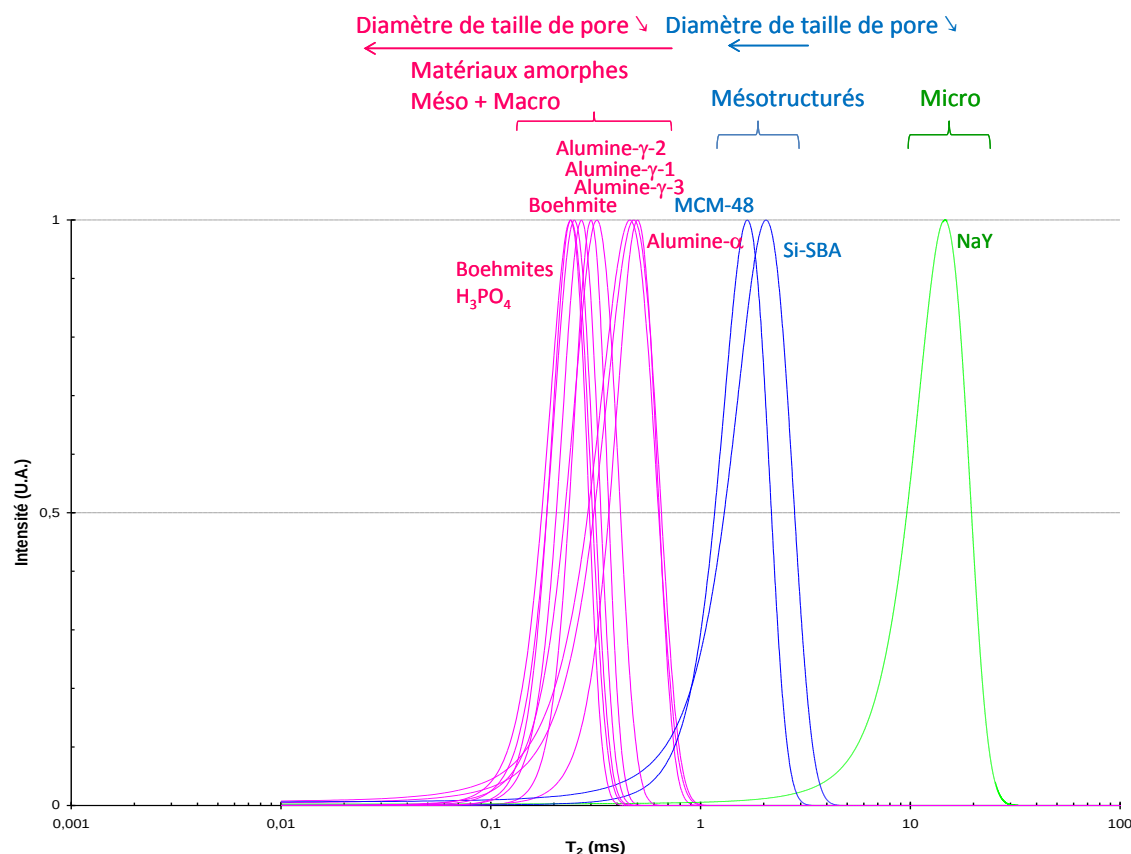


Figure 25 : Distributions des temps de relaxation T_2 des matériaux solides à $T=25^\circ\text{C}$

La zéolithe LTA n'est pas représentée dans la Figure 25. Nous n'avons pas pu enregistrer la globalité du signal RMN. La séquence d'impulsion n'est pas adaptée pour ce type de matériau. Les temps d'attente τ de la séquence sont trop longs ($\tau > 50 \mu\text{s}$). Ils ne peuvent pas être réduits car ils sont limités par l'appareillage.

Nous constatons que les distributions des matériaux peuvent être regroupées par famille :

- matériaux non cristallisés macro et méso poreux : $0,1 < T_{2,s} < 1$ ms,
- matériaux mésostructurés : les oxydes de silices avec un $T_{2,s}$ compris entre 1ms et 10ms, $1 < T_{2,s} < 10$ ms,
- matériaux cristallisés microporeux : $T_{2,s} \approx 10$ ms.

Pour une même famille, la valeur moyenne des $T_{2,s}$ est proportionnelle à la taille des pores et inversement proportionnel à la surface spécifique des matériaux.

Plus la taille du diamètre de pore diminue, plus le temps $T_{2,s}$ augmente. Le résultat est surprenant; en effet, nous nous attendons à observer un effet du confinement sur la valeur du temps $T_{2,s}$ et donc une diminution du temps $T_{2,s}$ lorsque les contraintes augmentent : $T_{2,s,macro} > T_{2,s,meso} > T_{2,s,micro}$.

Pour les solides macro et mésoporeux, la notion de confinement est négligeable par rapport à l'épaisseur de la couche d'eau (0,3 nm à 1,5 nm). L'interaction entre les molécules d'eau et la surface des alumines est plus forte qu'avec les mésostructurés MCM-48 et Si-SBA (qui présentent même un caractère hydrophobe) : $T_{2,s,macro} (H_2O \text{ fortement liée}) < T_{2,s,meso} (H_2O \text{ pas liée})$

La zéolite NaY présente un caractère hydrophile très marqué. Il est probable que les pores de la zéolithe soient totalement remplis d'eau. La RMN détecte donc l'eau de surface mais également de l'eau libre. Le temps de relaxation étant une moyenne pondérée entre le temps de relaxation de surface et de l'eau volumique, la valeur moyenne des temps T_2 obtenu de la NaY est grand (≈ 12 ms) d'où : $T_{2,s,meso} < T_{2,s,micro}$

Finalement, pour les solides hydratés, la mesure des temps de relaxation $T_{2,s}$ permet de caractériser la force d'interaction de surface.

Les temps de relaxation dépendent de l'environnement physico-chimique du matériau (quantité d'eau à l'intérieur des pores, nombre de groupements hydroxyles, interaction dipôle-dipôle, interaction scalaire...). Dans notre cas, les temps de relaxation $T_{2,s}$ des poudres hydratées diminuent en fonction de la largeur des pores, de la surface spécifique ou de l'hydrophobicité du matériau.

Cependant, les phénomènes de relaxation transversale sont davantage représentatifs des interactions entre les protons de l'eau et de leur environnement (par rapport aux phénomènes de relaxation longitudinale) et donc de leur capacité d'échange à faible distance (quelques nm) [64]. Dans ce cas, la taille du diamètre de pore influe peu.

1.2 Détermination de l'épaisseur de la couche d'eau interfaciale λ

Dans le chapitre I, nous avons vu que la valeur de l'épaisseur de la couche d'eau λ reste discutée. Certains auteurs tels que J.-P. Korb [13] proposent une épaisseur de couche d'eau de trois à quatre molécules d'eau soit environ 1nm. Cette valeur semble bien adaptée pour les argiles ou les particules colloïdales.

En revanche, des études récentes [39], [42], [43], [44], [45] propose la notion de monocouche d'eau soit $\lambda = 0,3$ nm pour les matériaux poreux.

Nous avons cherché à déterminer λ à partir de l'Équation 5 :

$$R_{1,2} = \frac{1}{T_{1,2}} = \frac{f_s}{T_{1,2S}} + \frac{f_B}{T_{1,2B}} \approx \frac{\lambda S}{V} \frac{1}{T_{1,2s}} + \frac{1}{T_{1,2B}}$$

$$\lambda = \frac{1/T_2 - 1/T_{2,bulk}}{1/T_{2,surface} \cdot S/V} \quad \text{Équation 16}$$

Avec $1/T_2 \ll 1/T_{2,bulk}$

$$S/V = S_{totale}/V_{total\ d'eau} = S_{totale}/V_{poreux} = x/R'$$

R est le rayon de pore,

x est un facteur (1 pour un pore plan, 2 pour un pore tube, 3 pour un pore sphérique).

Les valeurs de l'épaisseur de la couche d'eau λ en fonction du pH des matériaux sont répertoriées dans le Tableau 13. Les temps de relaxation T_2 des matériaux à l'état solide et en solution dans l'eau sont donnés à titre indicatif.

Tableau 13 : Epaisseur de couche d'eau λ en fonction du pH pour des matériaux en solution à 50 g/L excepté la Si-SBA et la MCM-48 qui sont à 25 g/L

Nom	T_2 (ms)	$T_{2,s}$ (ms)	λ (nm)	pH
Alumine- α	787,6	0,47	1,25	8,05
Alumine- γ -1	110,9	0,49	0,33	8,62
Alumine- γ -2	114,3	0,52	0,38	8,95
Boehmite- H_3PO_4 -1	42,7	0,24	0,33	7,56
Boehmite	49,6	0,32	0,37	6,48
Boehmite- H_3PO_4 -2	38,9	0,27	0,36	8,59
Boehmite- H_3PO_4 -3	40,1	0,24	0,39	8,86
Boehmite- H_3PO_4 -4	35,4	0,27	0,42	9,16
Alumine- γ -3	51,4	0,27	0,29	5,36
Si-SBA	218,3	1,74	0,42	9,29
MCM-48	158,2	2,06	0,39	9,02
NaY	606	14,6	0,37	8,56

Excepté pour l'alumine- α , l'épaisseur de la couche d'eau λ est comprise entre 0,29 et 0,42 nm quels que soit les temps de relaxation à l'état solide (la valeur moyenne des $T_{2,s}$ est comprise entre 0,24 et 14,6 ms) ou en solution dans l'eau (la valeur moyenne des T_2 est comprise entre 38 et 790 ms). λ n'est donc pas dépendant de la gamme de mesure de T_2 /diamètre de pore.

λ est considérée comme constante pour un pH donné.

Dans un deuxième temps, nous avons évalué l'impact des conditions de synthèse sur cette valeur de λ . En effet, λ peut être dépendant de la température, de la pression, du pH [65], [66], de la viscosité et de la force ionique. En condition de synthèse, la température et la pression peuvent être considérées comme constantes. De même, de 0 à 50 g/L, la viscosité des échantillons présentés dans le chapitre II est constante. Il reste à évaluer l'effet du pH et de la force ionique.

L'épaisseur de la couche d'eau varie en fonction du pH :

- Pour un pH compris entre $5 < \text{pH} < 7,5$, $\lambda \approx 0,3$ nm

- Pour un pH compris entre $8 < \text{pH} < 9$, $\lambda \approx 0,39$ nm
- Pour un pH compris entre $\text{pH} > 9$, $\lambda \approx 0,42$ nm

Les oxydes de silice, les oxydes d'alumine et la zéolithe NaY ont pour la plupart un pH entre 8 et 9 qui correspondent au PCN (Point de Charges Nulles). Le PCN correspond à la charge superficielle de l'oxyde qui s'annule par l'absence de charges positives et négatives. Pour la suite de notre étude, **nous prendrons comme épaisseur de couche d'eau $\lambda = 0,39$ nm** (équivalent à une monocouche d'eau). Cependant, lorsque la synthèse est réalisée à pH variable, comme c'est le cas pour la synthèse de boehmite par swing pH (Chapitre V), il faudra ajuster λ au pH considéré.

L'alumine- α possède une épaisseur de couche d'eau λ de 1,25 nm. Cette différence est due à l'imprécision de la mesure RMN des temps $T_{2,s}$ due à la faible quantité de protons du matériau macroporeux.

Cette épaisseur de couche d'eau est également modifiée en fonction de l'hydrophobicité du matériau. Les matériaux hydrophobes ne pourront pas créer des liaisons électrostatiques avec l'eau (force de Keesom). Comme les alumines et surtout les zéolithes sont hydrophiles et les silices sont des matériaux hydrophobes, il faut considérer une épaisseur de couche différente pour chaque type de matériau.

Cette variation est déjà prise en compte dans la détermination de $R_{2,s}$. le taux de relaxation de surface est déterminée en analysant les particules avec la monocouche d'eau. Cette couche d'eau subit d'ores et déjà le caractère hydrophobe du matériau. La variation de l'épaisseur de la couche d'eau est donc déjà prise en compte.

1.3 Vérification de la condition de régime de diffusion rapide

Dans notre étude, les matériaux poreux ont un diamètre poreux (ou d'ouverture de pores) compris entre 0,41 nm et 204 nm.

Les matériaux microporeux ont des tailles d'ouverture de cages < 1 nm. Ces ouvertures de cages sont du même ordre de grandeur que la taille d'une molécule d'eau. Les effets de confinement et de diffusion peuvent être très importants, ce qui peut impliquer une modification de l'échange chimique.

L'interprétation des temps de relaxation T_2 en termes de quantité de particules formées est basée sur la relation entre les valeurs des temps T_2 et celles des rapports S/V. Cette relation dépend du régime de diffusion des molécules d'eau dans la porosité. En préambule à cette étude, il convient de vérifier l'Équation 17.

$$\frac{\rho_2 \cdot r}{D} \ll 1$$

Équation 17

ρ_2 caractérise la vitesse de relaxation au niveau de la surface du pore (m.s^{-1}) avec $\rho_2 = \lambda / T_{2,s}$. r est la distance entre particules ou le rayon des pores. D est le coefficient de diffusion de l'eau dans les pores. $T_{2,s}$ est le temps de relaxation du proton de l'eau dans des conditions d'hydratation par une monocouche sur le matériau.

Pour vérifier cette condition, nous avons pris comme exemple une alumine, une silice mésoporeuse de type MCM, deux zéolites de type structural faujasite et LTA. Les coefficients de diffusion n'ont pas été mesurés. Nous avons utilisé ceux de la littérature.

Les valeurs obtenues à partir de l'Équation 17 sont répertoriées dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Vérification de l'échange chimique pour des matériaux en solution à 50 g/L

	r (nm)	λ (nm)	$T_{2,s}$ (ms)	D (m ² /s)	$(\rho_2 \cdot r)/D$	Echange chimique
Alumine	5	0,39	0,30	5.10^{-10} [67]	$1,3.10^{-5}$	Rapide
MCM	1	0,39	2,6	$1,0.10^{-10}$ [68]	$1,5.10^{-4}$	Rapide
Zéolithe Y	0,35	0,39	14,6	$5,7.10^{-9}$ [69]	$4,1.10^{-9}$	Rapide
Zéolithe A	0,2	0,39	<0,06	$1,5.10^{-11}$ [70]	8.10^{-5}	Rapide

L'échange chimique est rapide pour ces quatre matériaux. Comme les matériaux présentés dans le Tableau 2 du chapitre II présentent des structures et des propriétés physico-chimiques similaires, l'échange chimique sera considéré rapide pour tous les matériaux étudiés.

Dans le cas où la taille des pores est plus petite ou que les analyses RMN sont réalisées avec un autre solvant que l'eau, la relaxation pourrait être limitée par le transport des molécules à travers le pore. Dans ces conditions, l'échange chimique sera lent (Équation 7).

2 Validation de la méthode pour des particules poreuses en solution aqueuse

Les solides sous forme de poudre ont été mis en solution aqueuse selon les conditions décrites dans le chapitre II.

Nous avons vu dans le chapitre I qu'une relation simple relie le taux de relaxation $R_2 (=1/T_2)$ moyen à la surface spécifique (Équation 15).

$$S_{RMN} = \frac{R_2 - R_{2,b}}{R_{2,s} - R_{2,b}} \cdot \frac{1}{\rho \cdot \lambda \cdot C} = \frac{1/T_2 - 1/T_{2,b}}{1/T_{2,s} - 1/T_{2,b}} \cdot \frac{1}{\rho \cdot \lambda \cdot C} \quad \text{Équation 15}$$

L'avantage de cette représentation est qu'elle permet de s'affranchir des variations de concentration.

La Figure 26 représente les surfaces spécifiques RMN en fonction des surfaces spécifiques BET.

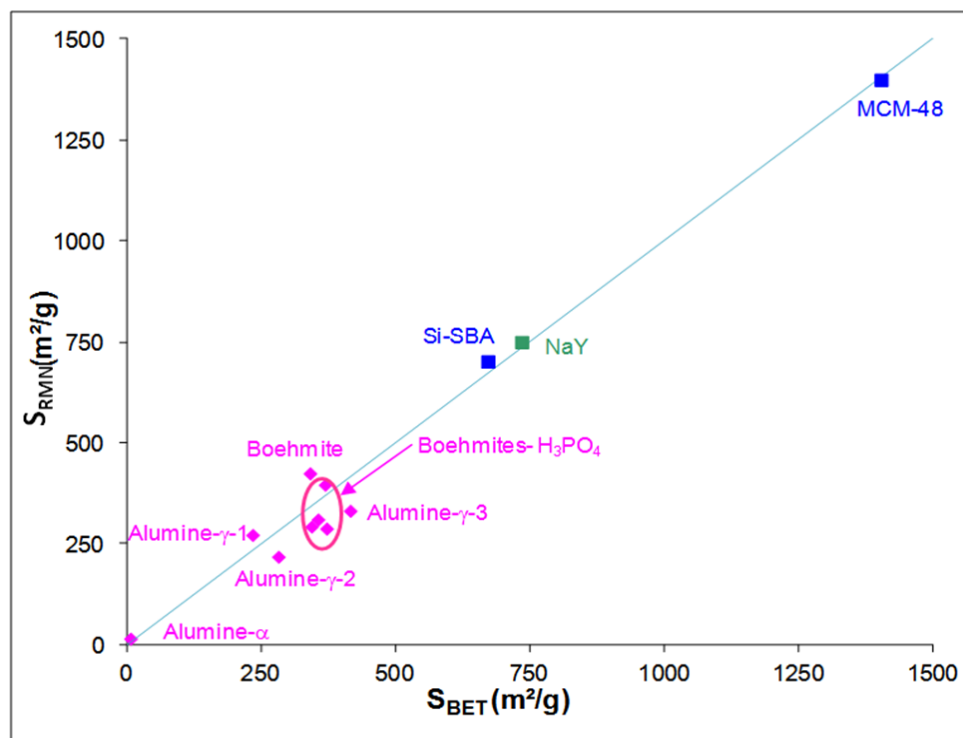


Figure 26 : Comparaison relaxométrie RMN et physisorption d'azote. Les aluminas sont représentées en rose. Les silices sont représentées en bleu. La zéolithe NaY est le point vert. La droite bleue correspond à la droite de parité.

Les aires interfaciales obtenues par relaxométrie RMN et celles obtenues par BET sont comparables quel que soit le matériau et le type de porosité.

La technique de relaxométrie RMN est capable de caractériser des matériaux macro, méso et microporeux en déterminant une valeur d'une surface spécifique. Due à la rapidité de la mesure, la relaxométrie RMN est donc un outil parfaitement adapté à un suivi *in situ* de matériaux. Nous verrons un exemple d'application dans le chapitre V.

3 Evaluation de la sensibilité de la méthode : Impact du confinement et des propriétés de surface

En complément, nous avons cherché à évaluer l'intérêt de la technique de relaxométrie RMN pour sonder l'état de surface des matériaux.

3.1 Etude des courbes de distribution des temps de relaxation T_2

Les distributions des temps de relaxation T_2 des matériaux en solution sont représentées sur la Figure 27. Les intensités ont été normalisées à une unité de façon à faciliter la lecture.

Les temps de relaxation mesurés T_2 correspondent en fait à la somme des contributions des temps de relaxation des protons de l'eau de surface (aire interfaciale) et des temps de relaxation des protons de l'eau volumique. Les contributions sont pondérées par la proportion de chacune des familles.

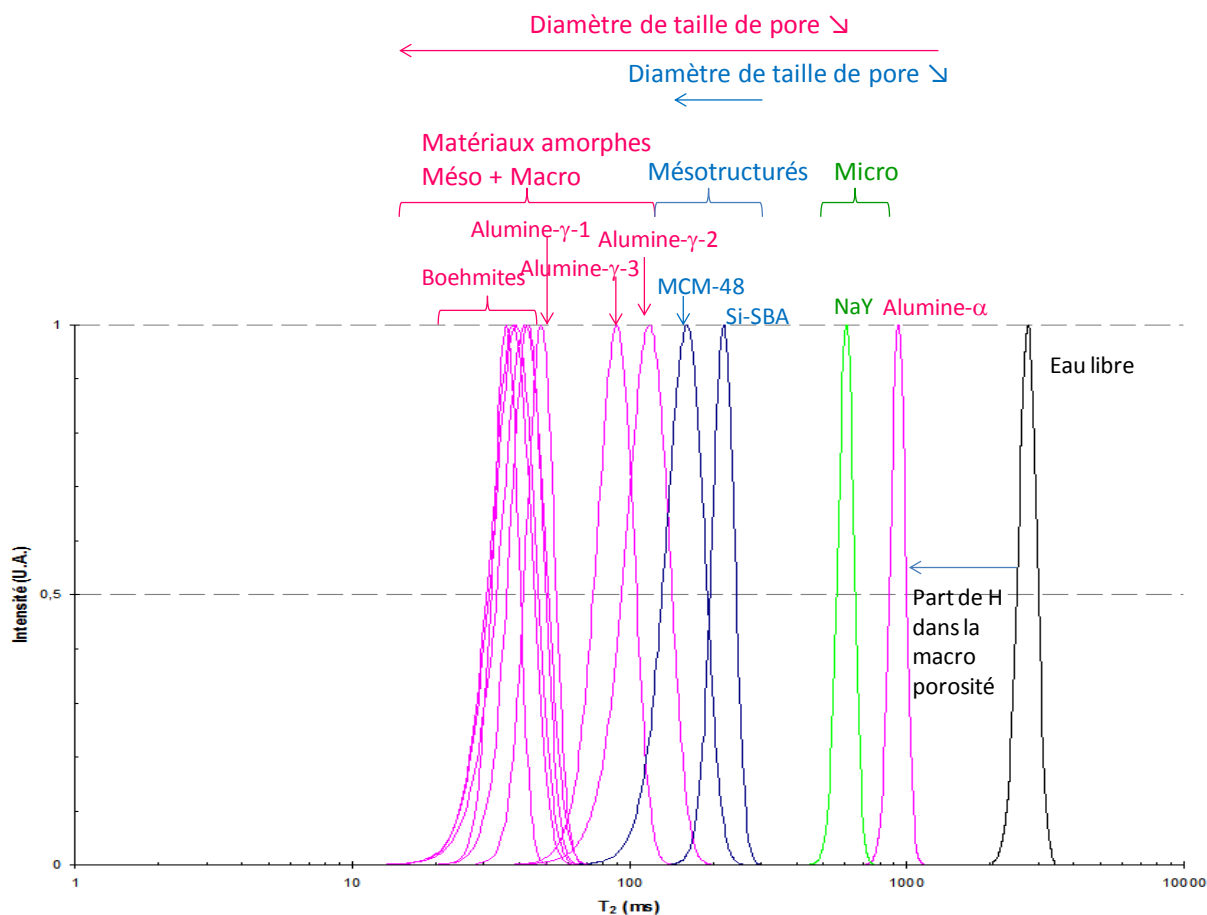


Figure 27 : Distributions des temps de relaxation T_2 à $T=25^\circ\text{C}$ des matériaux étudiés à $C=50\text{ g/L}$, sauf pour la MCM-48 et la Si-SBA qui sont à $C=25\text{ g/L}$

De la même manière que la Figure 25, nous constatons que les valeurs des temps T_2 obtenues sont regroupées par famille. Seule l'alumine- α fait figure d'exception. Toutefois, ce matériau est caractérisé par une très faible aire interfaciale : les temps T_2 mesurés sont davantage représentatifs de la relaxation des protons autour des particules et de l'eau volumique que de la relaxation des protons dans la macroporosité.

- matériaux non cristallisés macro et méso poreux : $20\text{ ms} < T_2 < 1100\text{ ms}$,
- matériaux mesostructurés hiérarchiquement organisés : $100\text{ ms} < T_2 < 300\text{ ms}$,
- matériaux cristallisés microporeux : $T_{2,s} \approx 600\text{ ms}$.

Pour les solutions de boehmite et d'alumine, le temps de relaxation T_2 du proton diminue avec la taille de pores et est inversement proportionnel à la surface BET.

Ainsi, pour un matériau présentant une faible aire interfaciale, comme c'est le cas de l'alumine- α , les temps T_2 mesurés sont proches des temps T_2 de l'eau puisque la contribution du temps de relaxation de surface est très faible.

Nous constatons également que dans chaque famille, la valeur moyenne des temps T_2 est directement reliée à la taille des diamètres de pore et à la distribution du diamètre de pore en termes de macroporosité et de mésoporosité.

Toutefois, les ordres de grandeurs des temps T_2 mesurés pour les particules en solution sont étonnants. En effet, nous attendions à observer un impact direct du confinement, c'est à dire une diminution des T_2 avec la diminution de la taille des pores :

$$T_{2, \text{micro}} < T_{2, \text{més}} < T_{2, \text{més}/\text{macro}}$$

Comme pour les solides, les temps T_2 sont représentatifs de l'interaction des protons de l'eau dans la couche interfaciale avec la surface.

Il faut donc tenir compte d'un phénomène complémentaire au confinement pour l'interprétation des temps T_2 . Les valeurs de T_2 peuvent être influencées par la contribution de l'eau volumique.

Les valeurs de T_2 de l'eau volumique dépendent principalement du pH, de la force ionique et de la température.

Les temps T_2 de surface sont fonction de la quantité de protons dans les cavités ou dans les pores et des protons de la couche externe. Ces derniers ont une contribution qui diminue avec une augmentation du volume poreux et des interactions avec la surface.

Pour conclure, la relaxométrie RMN est capable de distinguer des matériaux en solution d'une même famille en fonction de la gamme de même de diamètre de pore. Mais à première vue, des matériaux de structures différentes ne sont pas directement comparables puisque les temps de relaxation dépendent du confinement mais surtout de la pondération de l'eau volumique.

3.2 Etude des taux de relaxation R_2

La Figure 28 représente l'évolution des taux de relaxation $R_2(=1/T_2)$ en fonction de la surface spécifique mesurée par adsorption d'azote. Cette représentation permet de mettre l'accent sur la caractérisation des matériaux en fonction du diamètre de pore et du type de structure.

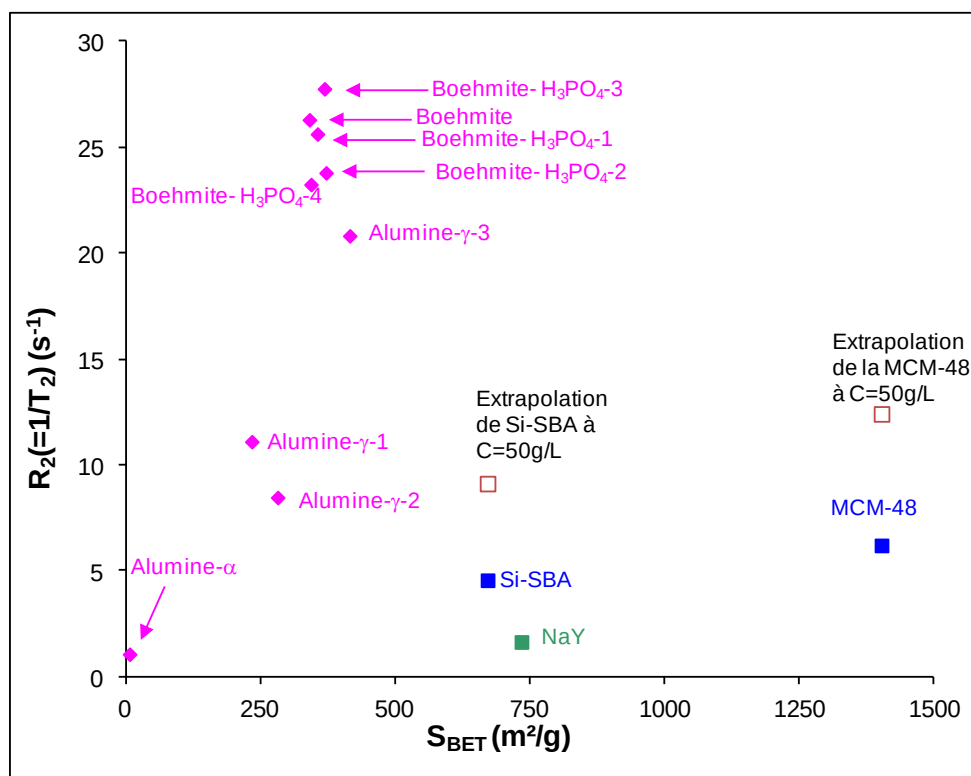


Figure 28 : Variation des taux de relaxation RMN en fonction de la surface spécifique BET à $T=25^\circ\text{C}$. Les boehmites et alumines sont représentées en rose. Les silices sont représentées en bleu. La zéolithe NaY est le point vert.

La Figure 28 est une représentation différente des distributions des temps de relaxation de la Figure 27. Les conclusions concernant la porosité et les structures des matériaux seront donc les mêmes :

- Les taux de relaxation R_2 sont proportionnels à la surface spécifique BET pour une même famille de matériau
- Les taux de relaxation R_2 diminuent en fonction du confinement

Les matériaux traités avec de l'acide hydrophosphorique conservent une surface spécifique BET constante. Cependant, nous observons une augmentation des taux de relaxation R_2 . L'hypothèse la plus probable est que le traitement par l'acide phosphorique modifie soit la densité d'hydroxyles de surface soit le pH local et donc l'épaisseur de la couche d'eau.

Une extrapolation des R_2 à une concentration à $C=50$ g/L est réalisée pour les silices. Cette extrapolation est possible du fait de la linéarité de la mesure RMN sur cette gamme de concentration (se reporter au chapitre II §8.2). Cette extrapolation permet de comparer tous les matériaux à iso-concentration et de pouvoir comparer les matériaux entre eux.

4 Cas spécifique des matériaux macroporeux et microporeux

4.1 Cas des matériaux macroporeux

Pour des matériaux macroporeux avec une taille de pore >250 nm, (par exemple l'alumine- α à $7\text{m}^2/\text{g}$), La valeur moyenne de T_2 obtenue sera proche de celle de l'eau pour deux raisons :

- Les cavités sont très larges. les protons de surface sont peu confinés dans la macroporosité et tendent à réagir (diffusion, relaxation) de la même manière que les protons de l'eau libre,
- Le temps de relaxation est une moyenne pondérée entre les temps de relaxation de surface (autour des particules et à l'intérieur des cavités) et du temps de relaxation de l'eau volumique. Ces derniers sont prépondérants par rapport aux protons de surface.

Avec l'une ou l'autre de ces hypothèses, nous ne pourrions pas détecter le signal. L'étude du matériau ne sera donc pas réalisable.

Par exemple pour l'alumine- α , le temps de relaxation moyen est estimé à 1,1 s et celui de l'eau à 2,8 s pour une température de $T=25^\circ\text{C}$, comme le montre la Figure 29.

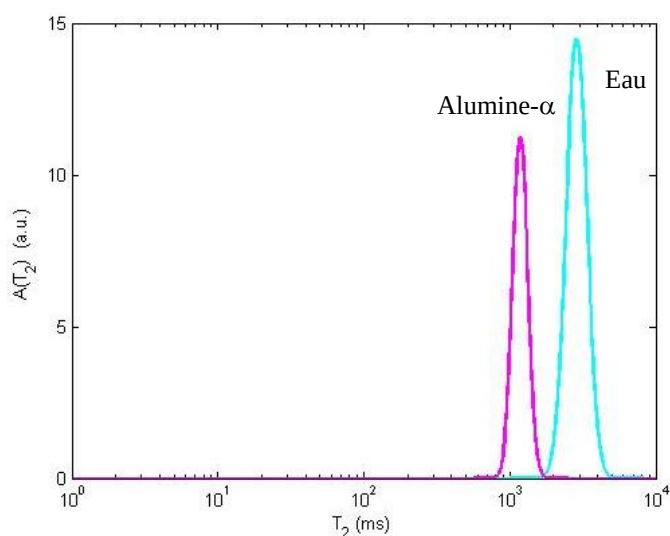


Figure 29 : Distributions des temps de relaxation T_2 à $T=25^\circ\text{C}$ de l'eau (en bleu) et d'une alumine- α à $C=25\text{ g/L}$ (en rose)

Pour des matériaux dont les tailles de pores seraient encore plus grandes, la quantité de protons de l'eau de surface seraient encore plus réduite. Les distributions de temps relaxation obtenues seraient décalées vers des temps plus longs et pourraient avoisiner voire être confondues avec la distribution de l'eau. Leur comportement se rapproche de celui des particules colloïdales ou particules poreuses.

En plus, dû à la très faible quantité de protons de surface des particules, la contribution des protons de surface du signal RMN sera très faible. Pour le détecter et avoir un rapport signal-sur-bruit suffisant, il faut augmenter le nombre de scans. Ce qui pourrait augmenter considérablement la durée d'analyse. La technique de relaxométrie RMN ne sera donc plus adaptée pour un suivi in situ de formation de matériau.

Nous n'avons pas fait d'étude complémentaire pour détecter à partir de quelle taille de pore, la limite de sensibilité est atteinte, ni vérifié s'il n'y a pas un autre moyen (autre séquence d'impulsions, augmentation de la concentration...) de les caractériser.

4.2 Limitation de la mesure des temps T_2 pour les matériaux microporeux

La relaxométrie RMN permet de caractériser une quantité de protons de surface de la zéolithe NaY. Il reste à vérifier si cette quantité de protons correspond à la microporosité et à la surface de la zéolithe ou si elle correspond uniquement à la surface.

La surface spécifique externe mesurée par physisorption d'azote est de $S_{BET} \approx 30 \text{ m}^2/\text{g}$ et la surface spécifique globale (en prenant en compte la surface externe et le volume microporeux) est de $S_{BET} \approx 750 \text{ m}^2/\text{g}$. Or, la surface spécifique déterminée par relaxométrie RMN est de $S_{RMN} \approx 765 \text{ m}^2/\text{g}$. La relaxométrie détecte bien la microporosité.

Il reste maintenant à vérifier la limite de détection de relaxométrie RMN pour des particules avec des tailles de pores très petites.

Dans l'étude des distributions, il est mentionné que la poudre hydratée d'une zéolithe LTA n'a pas pu être représentée puisque le signal d'aimantation n'a pas été enregistré dans sa totalité (Figure 30). L'eau présente dans la LTA est très confinée (taille de pores : 4,1 nm) et provoque une relaxation très rapide des protons présents

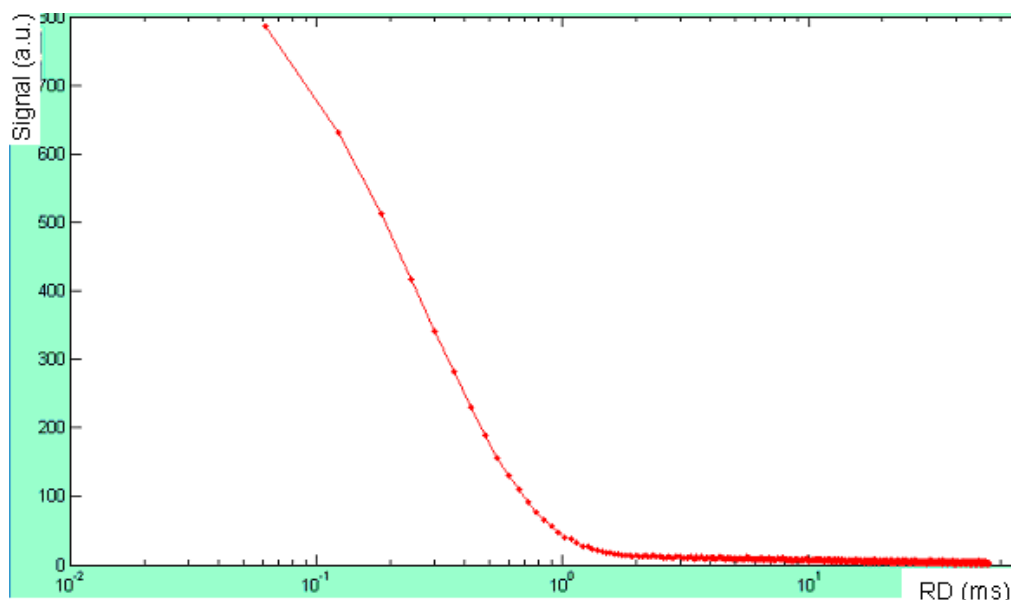


Figure 30 : Décroissance du signal RMN du proton dans une poudre hydratée de LTA avec une séquence CPMG. L'axe des abscisses est en échelle logarithmique

La courbe d'aimantation est de la forme d'une exponentielle décroissante. Le palier en fin de courbe (retour en zéro du signal) prouve que l'aimantation transversale a disparu. La courbe ne présente pas de palier en début de courbe. Le manque de palier signifie que l'aimantation a déjà commencé à relaxer. Avant le premier écho, quelques spins sont déjà retournés dans leur état d'équilibre.

La Figure 31 montre une courbe complète de décroissance du signal RMN.

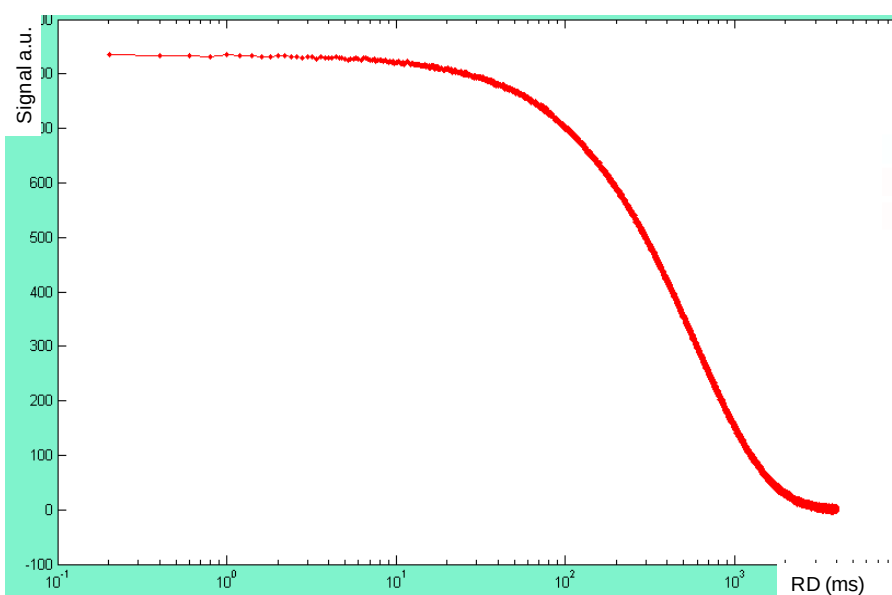


Figure 31 : Décroissance du signal RMN du proton dans une solution de boehmite à 50 g/L avec une séquence CPMG. L'axe des abscisses est en échelle logarithmique

La décroissance du signal RMN montre deux plateaux. Après le premier plateau, la décroissance du signal commence. Les protons de l'eau les plus rapides commencent à relaxer. Ce sont principalement les protons à la surface du matériau. Le signal RMN a presque complètement disparu après 1 secondes. Ce sont les protons de l'eau volumique (avec un long T_2) qui relaxent.

Pour prendre en compte la relaxation de l'ensemble des protons de surface, une des solutions serait de pouvoir réduire la durée de la séquence d'impulsions CPMG, comme par exemple fixer un τ inférieur à 30 μs (τ est le facteur limitant de la séquence). Malheureusement, ce n'est pas possible vu que l'appareillage impose un τ minimum de 30 μs .

Les distributions des temps de relaxation seront faussées par le calcul de l'inversion de la transformée de Laplace car tous les spins ne seront pas pris en compte.

Pour appliquer l'inversion de la transformée de Laplace, nous utilisons le logiciel MEA. Ce logiciel permet d'obtenir des distributions des temps de relaxation suivant deux méthodes.

En appliquant la méthode 1 (sans hypothèse sur le nombre de composantes), le logiciel simule un signal enregistré. Il suppose que tous les spins sont pris en compte et prolonge le signal simulé comme si les spins commençaient à relaxer (Figure 32).

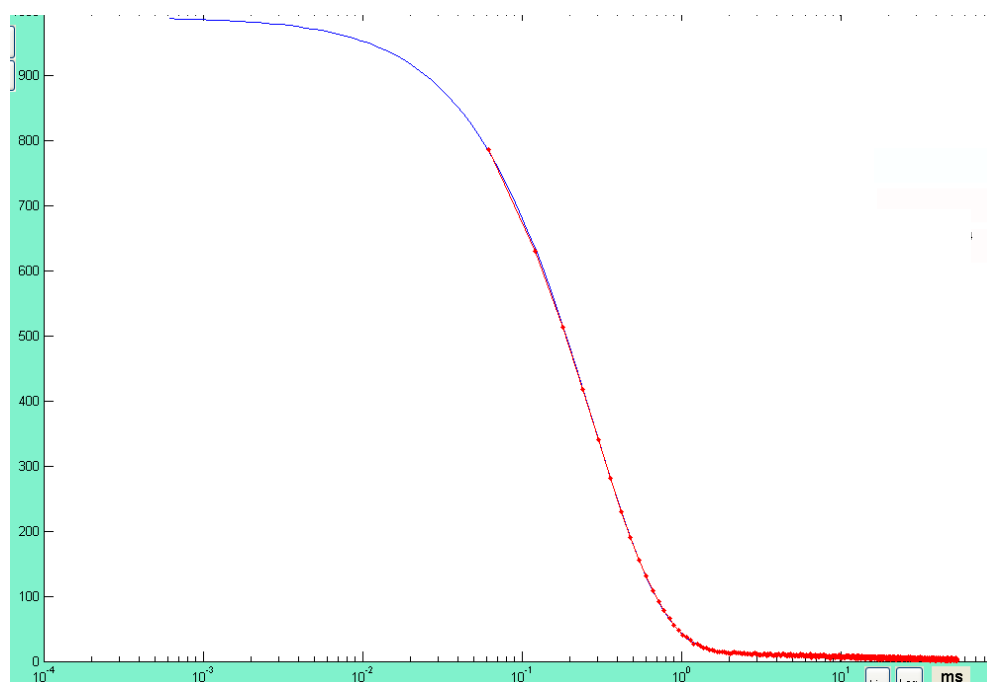


Figure 32 : Courbe d'aimantation d'une poudre de LTA obtenue après une séquence d'impulsions CPMG et le signal simulé de la distribution 1 du logiciel MEA (en bleu). L'axe des abscisses est en échelle logarithmique.

De cette manière le signal simulé permet d'obtenir des temps de relaxation très courts (de l'ordre de la microseconde, voire nanoseconde), ce qui n'est pas compatible avec les durées d'acquisition et les temps morts de l'appareillage.

En utilisant la méthode 2, le signal simulé correspond au signal d'aimantation enregistré. Mais les données obtenues ne sont pas représentatives du système puisqu'il manque une partie des spins.

Pour la caractérisation de matériaux microporeux, une des solutions serait l'étude des temps de relaxation longitudinaux. Dans le cas de poudres ou de gels, les temps de relaxation T_1 sont largement plus longs (de l'ordre de millisecondes) que les temps de relaxation T_2 (de l'ordre de la μ s à la ms).

La séquence CPMG est une séquence d'impulsion rapide mais non adaptée pour les matériaux microporeux. La séquence d'impulsion inversion-récupération permet de relever le retour à l'équilibre de l'aimantation longitudinale, et donc de déterminer le temps de relaxation longitudinale T_1 , même avec un temps de relaxation transversale T_2 relativement court. Aussi cette séquence est bien adaptée à l'étude des matériaux microporeux (Attention : si T_2^* est vraiment très court, nous ne pourrions toujours pas récupérer le signal des protons très rigide). Malheureusement cette séquence est longue car elle peut durer plusieurs dizaine de minutes voire des heures (dépend du matériau analysé, du solvant dans lequel il se trouve et du nombre de points de la courbe d'aimantation demandé). Cette séquence efficace n'est pas adaptée pour un suivi *in situ* de formation de matériaux.

Il faut donc trouver un compromis pour l'analyse de ce type de matériaux. C'est ce qui va faire l'objet du chapitre suivant.

5 Conclusion

L'objectif de ce chapitre était de valider l'utilisation de la mesure de temps de relaxation comme outil de suivi de la formation de particules poreuses. Pour cela, nous avons étudié une série de matériaux poreux que nous avons mis en solution afin de se rapprocher des conditions de synthèse. Les résultats obtenus, c'est-à-dire la mesure de l'aire interfaciale développée, ont été confrontés à la surface spécifique mesurée par physisorption d'azote.

En conclusion, la méthode de relaxométrie RMN est un excellent outil pour la caractérisation de matériaux. Nous avons pu montrer qu'avec une technique d'analyse rapide, il est possible d'obtenir des distributions de temps de relaxation qui sont directement reliées à la quantité de surface des particules et donc à la porosité du matériau à l'état fini (en poudre) ou en solution. Pour une même famille de matériau, les temps de relaxation sont plus courts avec des tailles de pores (cavités) plus petites (dû à un confinement de l'eau plus important).

Le taux de relaxation de surface et l'épaisseur de la couche d'eau interfaciale peuvent influencer le calcul du rapport S/V et de la surface spécifique S_{RMN} :

- Le taux de relaxation de surface, déterminé en analysant le matériau solide, prend en compte l'hydrophobicité du matériau,
- L'épaisseur de la couche d'eau, λ , est fonction des interactions dipôle-dipôle. Cette couche varie en fonction du pH puisque le pH influe sur les interactions de type Van der Waals et les interactions ions-dipôle. Elle est fixée à $\lambda=0,39$ nm.

La méthode de relaxométrie RMN s'est aussi révélée utile pour caractériser des modifications de surface réalisées sur un solide donné lors de post-traitement. Ainsi dans le cas de boehmite imprégnée de groupements phosphorés, il a été possible de suivre la densité de OH en fonction de la concentration en phosphore. Ce résultat est plutôt encourageant pour d'étude de cas similaire comme l'imprégnation de métaux sur un support.

Cette étude nous a permis de déterminer aussi le domaine d'application :

- des matériaux microcristallisés avec une taille d'ouverture de cage supérieure à 0,7 nm,
- des matériaux mésoporeux hiérarchiquement organisés,
- des matériaux macroporeux dont la taille des cavités est inférieure à 250 nm
- des matériaux recouvrant une large gamme de surface (de quelques m^2/g à plusieurs centaines de m^2/g).

En effet, pour des pores ou des cavités inférieures à 0,7 nm, les protons relaxent trop rapidement et une partie du signal RMN n'est pas enregistrée. Le signal RMN ne sera donc pas représentatif du système étudié. Il faut donc trouver une méthode alternative pour pouvoir analyser des matériaux avec une taille d'ouverture de cage plus petite. Ce point fera l'objet du chapitre IV.

Pour des tailles de cavités supérieures à 250 nm, les protons de surface sont peu nombreux et si la valeur de T_2 mesurée est trop proche de $T_{2,b}$, la technique de relaxométrie ne sera pas assez sensible pour détecter le matériau.

La technique de relaxométrie RMN est une méthode rapide de caractérisation de matériaux qu'ils soient à l'état fini ou en solution dans l'eau (ou dans un solvant contenant des protons), ce qui en fait une technique de caractérisation idéale pour le suivi *in situ* de formation des particules.

Chapitre IV : Développement de la séquence « *FAST T_1* » comme alternative possible pour un suivi dynamique de la genèse de particules microporeuses.

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que la mesure des phénomènes de relaxation transversale est un outil efficace pour suivre la formation de particules mésoporeuses en solution. Toutefois, nous nous sommes heurtés à une difficulté technique primordiale : la capacité à mesurer des temps de relaxation transversale inférieurs à 100 μ s. Ce qui rend la méthodologie caduque pour des matériaux microporeux présentant des tailles inférieures à 0,7 nm pour lesquels l'effet du confinement sera important.

La limitation tient à l'électronique du spectromètre RMN utilisé : puissance du champ radio fréquence appliqué (c'est-à-dire durée des impulsions $\pi/2$ et π), temps de génération de phases et d'impulsions, temps morts de protection du système.

Une alternative à cette difficulté est la mesure de temps de relaxation longitudinale en s'appuyant sur le fait qu'ils sont supérieurs aux temps de relaxation transversale. Cependant, les temps de relaxation T_1 sont classiquement obtenus à l'aide de la séquence inversion-récupération pour laquelle les durées d'acquisition (de l'ordre de deux minutes par spectre pour des échantillons dans de l'eau soit environ 40 minutes pour une mesure de T_1 avec seulement 20 points) ne sont pas compatibles avec un suivi dynamique de formation de particules.

Dans ce travail, nous avons développé une séquence d'acquisition rapide des temps de relaxation longitudinale : la séquence **FAST T_1** qui fait l'objet de ce chapitre.

Après une présentation de la séquence, nous montrerons que les valeurs de T_1 obtenues par les deux méthodes, inversion-récupération et Fast T_1 , sont similaires.

Finalement, la séquence d'impulsion Fast T_1 a été appliquée à l'étude d'une série de matériaux microporeux cristallisés (présentés dans le Chapitre II). Nous verrons qu'elle est parfaitement adaptée pour un suivi de formation de matériaux microporeux et nous en profiterons pour étudier également l'impact de la composition chimique de surface de ce type de matériaux.

1 La séquence FAST T_1

1.1 Description de la séquence

Pour des applications en imagerie médicale, diverses séquences d'impulsions rapides de T_1 ont été développées [71], [72], [73], [74]. En se basant sur leur principe de mesure, mais sans l'utilisation de gradients, nous proposons dans cette partie une nouvelle séquence d'impulsion,

appelée « Fast T_1 ». Elle est construite sur un principe similaire à celui de la CPMG : l'enregistrement de l'évolution de l'aimantation longitudinale après une inversion $-M_0$ lors d'une série d'écho (Figure 33).

Dans un premier temps, l'aimantation M_0 est inversé en $-M_0$ à l'aide d'une impulsion π . Puis, l'aimantation est basculée dans le plan $x\hat{O}y$ à l'aide d'une impulsion $\pi/2$. Nous enregistrons alors un point du signal d'aimantation. L'aimantation est de nouveau basculée selon z à l'aide d'une impulsion $\pi/2$ afin de s'affranchir de la décroissance rapide du signal due à la relaxation transversale.

Cet ensemble de deux impulsions $\pi/2$ est ensuite répété n fois après un temps d'attente τ qui permet de laisser évoluer le système de spins en fonction de la relaxation longitudinale.

Au final, nous reconstruisons une courbe de récupération de la composante longitudinale M_z .

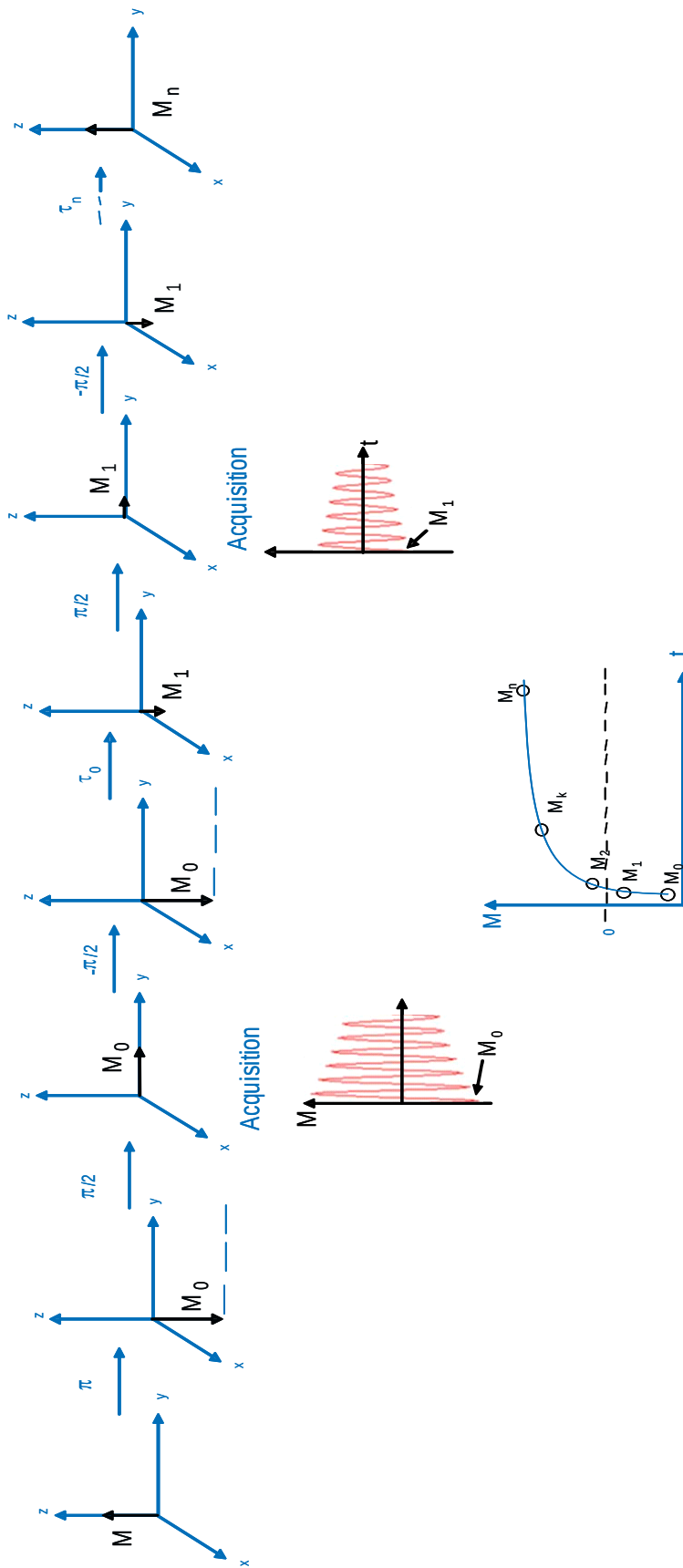
Le temps d'attente τ avant chaque impulsion $\pi/2$ est déterminé avant chaque analyse. Il peut être :

- constant dans le cas où un ou deux temps de relaxation voisins sont attendus,
- incrémenté de manière logarithmique ou géométrique pour des temps de relaxation très courts ou très éloignés.

Les temps morts sont déduits du temps d'attente τ .

Au final, la séquence Fast T_1 crée une unique FID. En fait, nous reconstruisons l'aimantation à travers le temps. L'aimantation est basculée selon $-z$ puis remonte le long de cet axe pour retrouver son équilibre thermodynamique. À différents intervalles τ_n , une mesure RMN est effectuée. T_1 est déterminé en suivant l'évolution des débuts de courbes des FID.

Le programme de la séquence Fast T_1 et le cyclage de phase utilisé sont répertoriés en Annexe 5.

Figure 33 : Séquence Fast T_1

1.2 Validation de la séquence « Fast T_1 », comparaison avec la séquence de référence

Avant de pouvoir utiliser cette nouvelle séquence d'impulsion, nous devons d'abord vérifier que les valeurs de T_1 obtenues avec la séquence Fast T_1 sont similaires à celles mesurées à l'aide de la séquence de référence inversion-récupération (valeurs obtenues à partir du logiciel MEA et en prenant la valeur moyenne des distributions). Pour cette raison, nous avons choisi de comparer les temps de relaxation obtenus avec chacune des deux séquences sur des matériaux dont les propriétés physico-chimiques sont connues et que le spectromètre RMN est capable d'analyser. C'est pour cette raison que nous allons valider la séquence Fast T_1 sur les matériaux étudiés dans le chapitre III et des solvants de référence tels que l'éthanol, l'eau et le n-hexane. Nous verrons également la comparaison des deux séquences sur des matériaux cristallisés.

La comparaison des temps de relaxation moyens obtenus par les deux séquences est représentée sur la Figure 34.

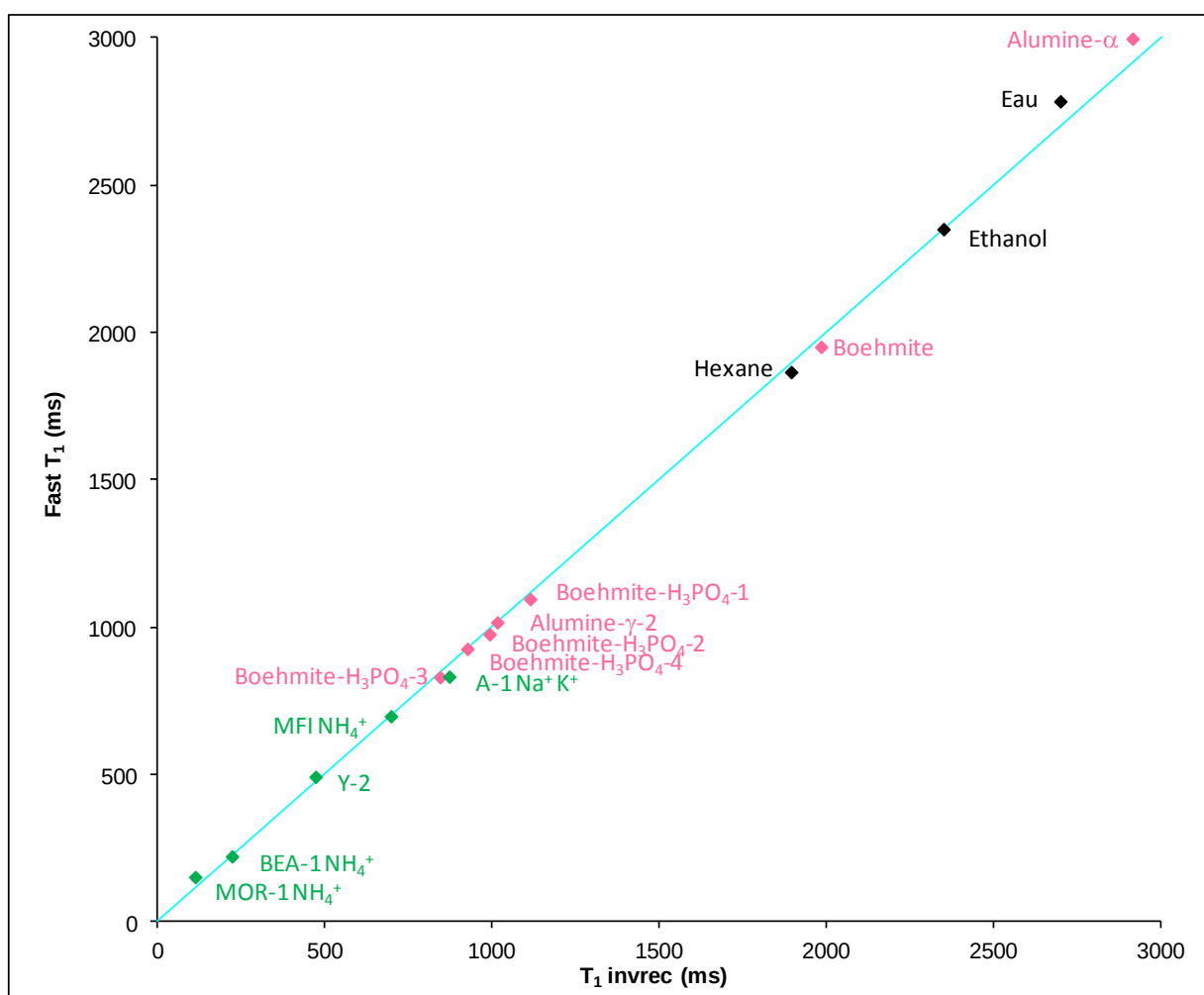


Figure 34 : Comparaison des temps de relaxation longitudinaux obtenus à l'aide d'une séquence inversion-récupération et de la séquence Fast T_1 pour des échantillons à 50g/L macro et mésoporeux en rose, microporeux en vert et des solvants en noir

Nous obtenons un bon accord entre les valeurs moyennes de T_1 mesurées par la séquence de référence inversion-récupération et par la séquence Fast T_1 mise au point dans cette thèse :

- Les composés liquides de référence : H_2O , éthanol et n-hexane,
- Les matériaux macroporeux : boehmite et alumines,
- Les matériaux microporeux : zéolithes.

En conclusion, la séquence développée dans cette thèse permet une mesure rapide (durée : $5 \cdot T_1$) des temps de relaxation longitudinale T_1 .

Ces analyses sont recommencées cinq fois. Nous obtenons les mêmes valeurs de temps de relaxation à moins de 10% près.

En complément, nous avons évalué la linéarité de la méthode. Cet aspect est important pour pouvoir étudier son application au suivi de synthèse : la concentration des particules varie au cours du temps.

Au final, nous avons obtenu une méthode bien linéaire sur les domaines de 0 à 9,5 g/L et de 9,5 g/L à 50 g/L.

Les valeurs moyennes des temps de relaxations T_1 pour les alumines- γ , les boehmites traitées et la zéolithe NaY en solution dans l'eau à $C=25$ g/L sont deux fois plus grandes que les valeurs moyennes des T_1 pour une concentration à $C=50$ g/L. Cette remarque montre bien que les temps de relaxation sont inversement proportionnels à la quantité de surface développée puisqu'à $C=50$ g/L, la quantité de surface de l'échantillon est deux fois plus élevée que pour un échantillon à $C=25$ g/L.

Par conséquent, la séquence d'impulsions Fast T_1 est une séquence tout aussi performante que la séquence inversion-récupération. Due à la rapidité de l'analyse ($\approx 5 \cdot T_1$ du solvant), Fast T_1 s'avère être une séquence idéale pour la caractérisation des matériaux méso et microporeux, et donc pour un suivi *in situ* de formation de particules microporeuses.

1.3 Influence des caractéristiques physico-chimiques des zéolithes sur les temps de relaxation

Pour évaluer l'impact de la microporosité sur la mesure des temps de relaxation, nous avons choisi d'étudier les distributions de cinq zéolithes, BEA-2, BEA-3, MOR-1, MOR-4 et MFI-1. En particulier, cette étude permet d'évaluer l'impact potentiel de la structure chimique sur l'épaisseur de la couche d'eau, et donc sur la mesure d'une surface interfaciale développée par les particules en cours de synthèse. Ces zéolithes ont été choisies car elles possèdent un nombre d'aluminium similaire, mais un rapport Si/Al et des propriétés physico-chimiques différents.

La confrontation des distributions des temps de relaxation des zéolithes est représentée sur la Figure 35.

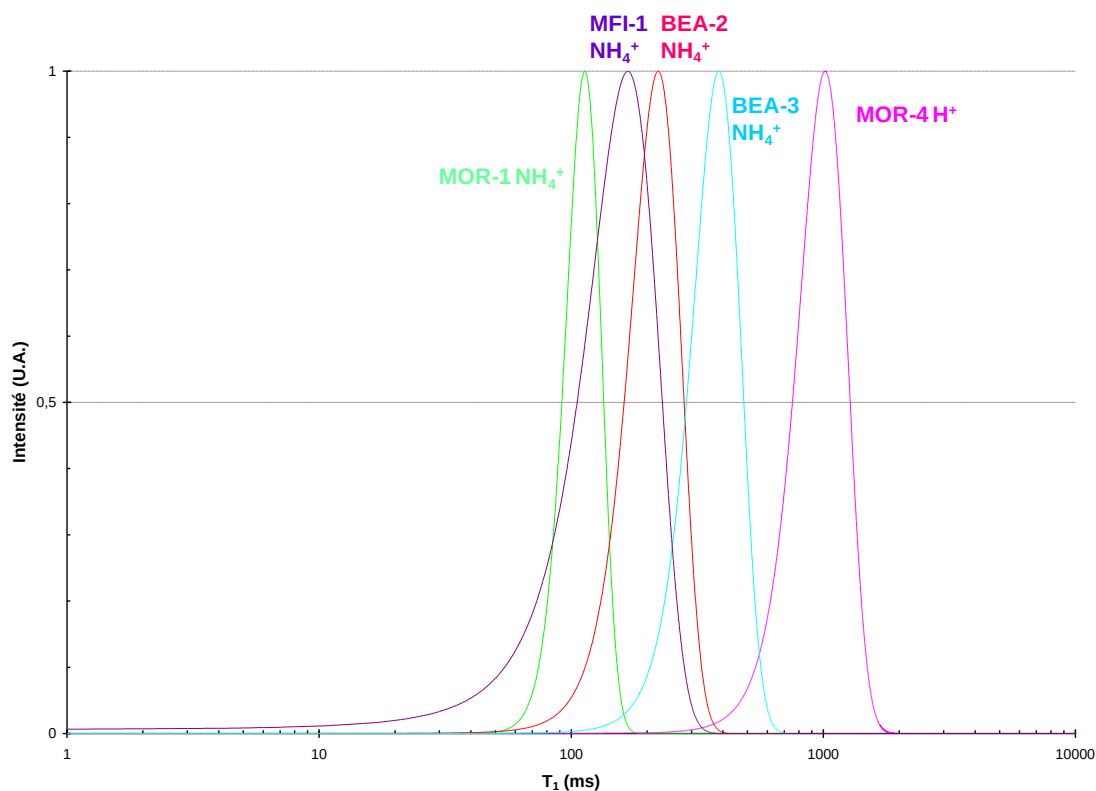


Figure 35 : Distributions des temps de relaxation T_1 de zéolithes avec un nombre d'aluminium identique à iso concentration ($C=50 \text{ g/L}$)

Nous constatons que les temps de relaxation longitudinale T_1 ne sont pas directement reliés à la surface spécifique ou à la taille des micropores, d'autres paramètres entrent en ligne de compte :

- Organisation du réseau poreux qui modifie la mobilité/diffusion de l'eau dans les pores. La zéolithe MOR-1 a une valeur moyenne des temps de relaxation $T_1 = 100 \text{ ms}$, plus faible que celle des autres familles de zéolithes ($T_1 > 200 \text{ ms}$). Or la surface spécifique des mordénites est la plus faible. Les temps de relaxation devraient être plus longs. Mais à cause du réseau monodimensionnel et de la taille de cage, l'eau dans les pores réagit comme une eau piégée, ce qui diminue les temps de relaxation.
- Impact de la force ionique/champ électrostatique lié à la présence de cations de compensation permettant d'assurer l'électroneutralité de la charpente zéolithique du matériau. Les temps de relaxation T_1 sont également sensibles aux interactions ion-dipôle. Les interactions $\text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ sont plus faibles que les interactions $\text{Na}^+ - \text{H}_2\text{O}$ ou $\text{NH}_4^+ - \text{H}_2\text{O}$. La zéolithe MOR-4 étant sous forme protonée, elle possède une valeur moyenne des temps de relaxation la plus longue ($T_1 > 1 \text{ s}$). La relaxométrie RMN est donc capable de différencier des zéolithes sous formes protonées ou avec cations. Enfin, si nous comparons les zéolithes possédant le même type de cation compensateur, les temps de relaxation sont dépendants des rapports Si/Al. Plus le rapport Si/Al est important, plus le temps de relaxation diminue.

Les distributions mettent donc en évidence l'influence du cation, du rapport Si/Al et du réseau. Pour un suivi de formation, il faut pouvoir déterminer un nombre de particules en suivant par exemple la concentration ou la taille. Comme pour les matériaux mésoporeux, ces paramètres peuvent être étudiés en déterminant les valeurs d'un rapport S/V, d'une taille de pore ou d'une surface spécifique.

1.4 Utilisation pour le suivi dynamique de la formation de particules microporeuses

Les matériaux microporeux sont caractérisés par une taille de pores inférieure à 2 nm. Dans ces conditions, l'eau piégée à l'intérieur des pores correspond à une ou deux molécules d'eau en épaisseur. Dans le chapitre II, l'échange chimique des zéolithes a été considéré comme rapide. Or cette hypothèse de régime de diffusion rapide ne peut être vérifiée sans prendre en compte les phénomènes de confinement et d'échange entre l'intérieur des pores et l'extérieur.

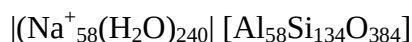
Le modèle utilisé précédemment basé sur l'hypothèse de "relaxation homogène" de Zimmerman et Brittin [21] ainsi que Brownstein et Tarr [28] ne peut donc plus s'appliquer. En particulier, la relation entre le taux de relaxation $R_1 (=1/T_1)$, la surface et le volume de pores ne peut pas s'appliquer pour ce type de matériau.

Toutefois, pour le suivi dynamique d'une synthèse de particules microporeuses, la mesure des temps de relaxation peut être un indicateur i) de la création de particules ii) de la croissance des des cristaux et iii) la variation du volume microporeux.

2 La relaxation RMN comme sonde locale de l'état de surface

Les distributions des poudres hydratées sont normalisées pour pouvoir comparer directement les valeurs moyennes des T₁ et les largeurs des courbes. Les données expérimentales et théoriques des zéolithes sont répertoriées dans le tableau 17 (annexe 6) présente les différentes valeurs des données utilisées dans le chapitre III.

Le nombre d'aluminium est obtenu à partir du nombre total d'atomes par maille (Si + Al) et du rapport Si/Al communiqué par le fournisseur et de la formule brute. Pour une même famille de zéolithe, le rapport Si/Al a un effet prépondérant sur le volume poreux. Par exemple pour une zéolithe de type structurale faujasite de rapport Si/Al=2,5 et de formule brute :



Le nombre total d'atomes Si + Al par maille est de 192.

Ce nombre total d'atomes Si + Al reste constant pour une zéolithe. En revanche, avec les traitements chimiques, le nombre d'atomes d'Al et de Si va évoluer. C'est pour cette raison qu'un rapport Si/Al, une fois le matériau fini.

Pour un rapport Si/Al=2,5, le nombre d'aluminium est alors : Al=55.

2.1 Zéolithes faujasites Y et X de type structural FAU :

Les zéolithes de type structural faujasite possèdent le plus grand nombre d'aluminium et de silicium parmi les matériaux étudiés. Dans la série étudiée, le rapport Si/Al varie de 1,3 (pour la zéolithe Na⁺X) à 2,5 (pour les Y). L'impact de la variation de structure devrait être très faible puisque la quantité d'aluminium par maille est importante et que la variation du nombre d'aluminium ne devrait pas modifier le temps de relaxation T₁.

Les distributions des temps de relaxation T₁ des protons obtenues dans des poudres hydratées sont représentées sur la Figure 36.

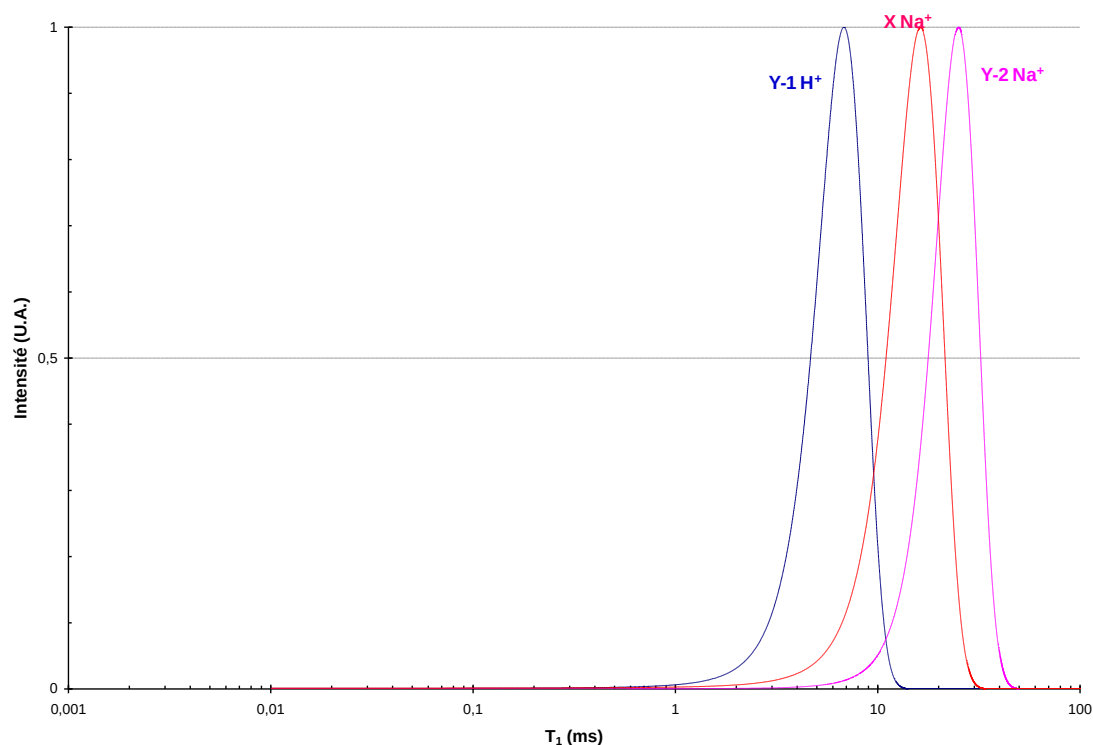


Figure 36 : Distributions de temps de relaxation T_1 de poudres hydratées de zéolithes de type faujasite

En revanche, à cause de sa forme acide, la zéolithe Y-1 possède une valeur moyenne des temps de relaxation plus faible (4 ms). La zéolithe Y-1 est une zéolithe « acide » (présence d'ion H^+ labiles) alors que les deux autres zéolithes sont dites basiques (présence de Na^+). Nous pouvons suspecter un impact direct sur l'épaisseur de la couche d'eau λ . En effet, la différence entre la zéolithe Y-1 et Y-2 réside dans le fait que les cations Na^+ ont été échangés avec des ions H^+ . L'électronégativité de la zéolithe est modifiée. L'affinité électronique des molécules d'eau avec la zéolithe est donc différente, ce qui a un impact sur la valeur de λ .

Les distributions des zéolithes de type faujasite, à $C=50$ g/L dans l'eau, sont données sur la Figure 37.

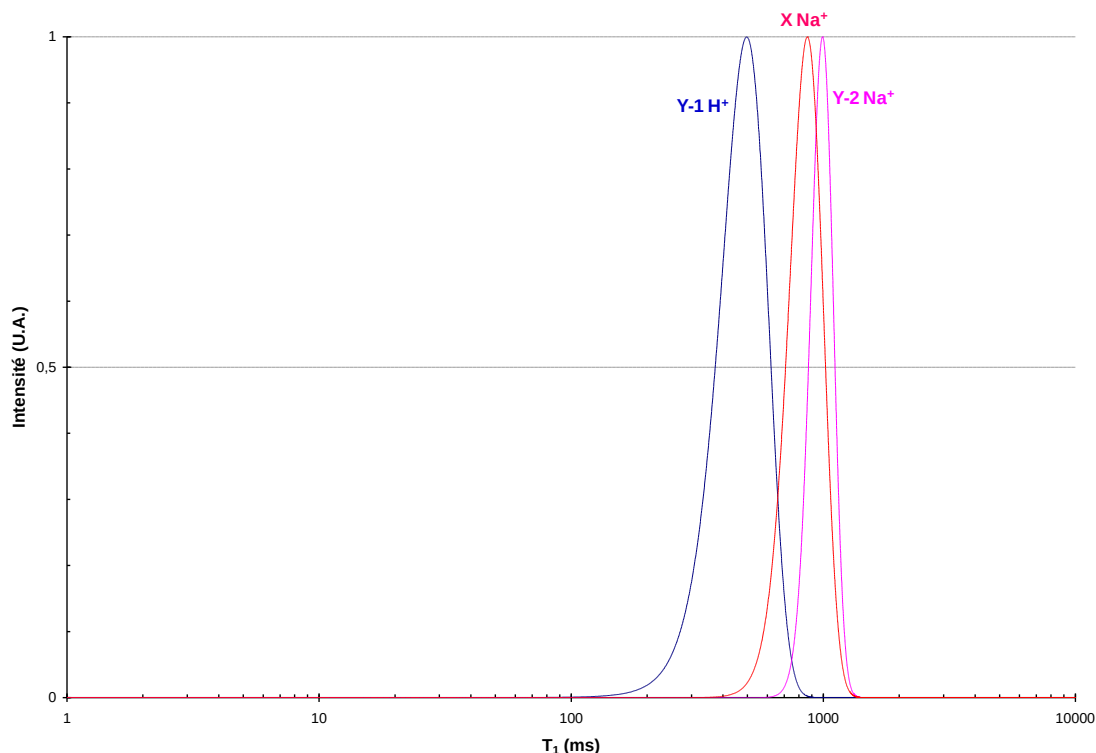


Figure 37 : Distributions des temps de relaxation T_1 de zéolithes type FAU mises en solution dans l'eau à $C=50$ g/L

En solution, les zéolithes NaX et NaY présentent des distributions similaires (le décalage est dû à l'erreur de mesure). Nous pouvons donc en conclure que la composition de la charpente (rapport Si/Al) et le nombre de site Na^+ n'ont pas d'impact.

Pour les zéolithes de type faujasite, la présence de H^+ est un frein à la mobilité de l'eau dans le réseau 3D microporeux. Ces H^+ peuvent donc avoir une interaction forte avec la charpente et changer l'électronégativité de la zéolithe, ce qui modifie la valeur de λ .

Pour les zéolithes NaY et NaX, les surfaces spécifiques BET sont similaires mais ont un rapport Si/Al différents. Or entre ces deux zéolithes, il n'y a pas d'impact sur la valeur moyenne des T_1 mesurés. La quantité de Na^+ ne modifie donc pas l'épaisseur de la couche d'eau.

En revanche, pour la forme H^+ , la surface spécifique BET diminue mais le rapport Si/Al reste constant. La valeur moyenne des temps T_1 , comme pour les temps de relaxation transversale T_2 , est bien sensible à la diminution de l'aire interfaciale.

Les largeurs à mi-hauteur sont identiques (≈ 12 ms) et étroites, ce qui est significatif de la conservation d'une monodistribution en taille de pores des zéolithes Y malgré les traitements.

Les faujasites possèdent un faible rapport Si/Al et ont un grand nombre d'aluminium (>50 par maille). La variation des taux de relaxation en fonction du nombre d'aluminium par maille est représentée sur la Figure 38.

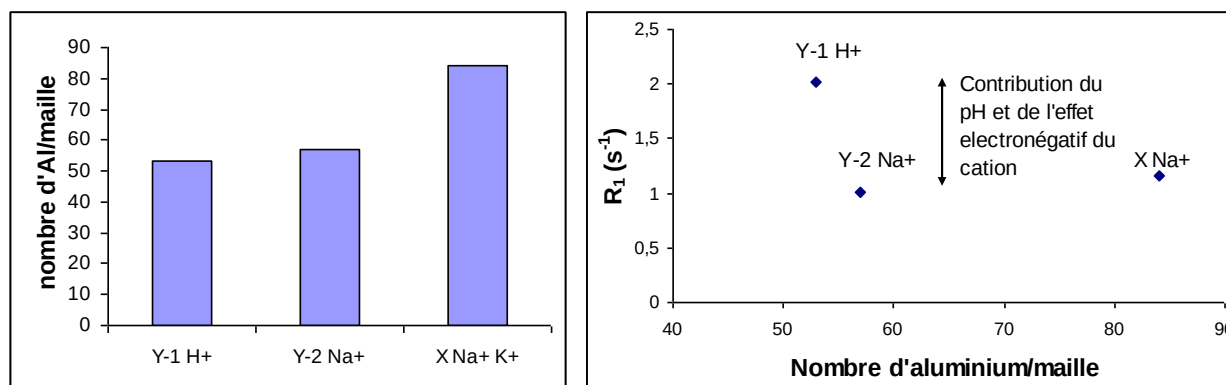


Figure 38 : Représentation du nombre d'aluminium par maille en fonction des faujasites (à gauche) et des taux de relaxation en fonction du nombre d'aluminium par maille (à droite)

La Figure 38 permet de confirmer les hypothèses préalablement citées. Entre les deux formes Y, à iso-quantité d'aluminium, la valeur moyenne du taux R_1 de la forme Y protonée est plus élevée que celle du taux R_1 de la NaY. La présence des ions H^+ joue sur la mobilité de l'eau qui fait varier les R_1 .

Avec la forme acide, la surface spécifique BET est plus faible que la zéolithe NaY. Or la valeur moyenne du R_1 est plus grande (donc la valeur moyenne du temps T_1 moyen est plus petite). Nous nous attendons à constater l'inverse. Les protons labiles ont donc un impact sur la mobilité des molécules d'eau et donc de la couche d'eau λ .

Nous pouvons également observer que l'augmentation du nombre d'aluminium dans la zéolithe ne semble pas avoir d'impact sur les valeurs des taux de relaxation ($R_{1,NaY} \approx R_{1,NaX}$). La quantité d'aluminium est suffisamment grande pour qu'une variation du nombre d'aluminium n'ait plus d'impact sur les variations des taux de relaxation.

2.2 Zéolithes mordénites de type structural MOR :

Les zéolithes de type MOR sont les seules zéolithes étudiées dans cette thèse qui possèdent un réseau cristallin monodimensionnel. Les distributions des temps de relaxation T_1 des protons obtenues dans des poudres hydratées sont représentées sur la Figure 39.

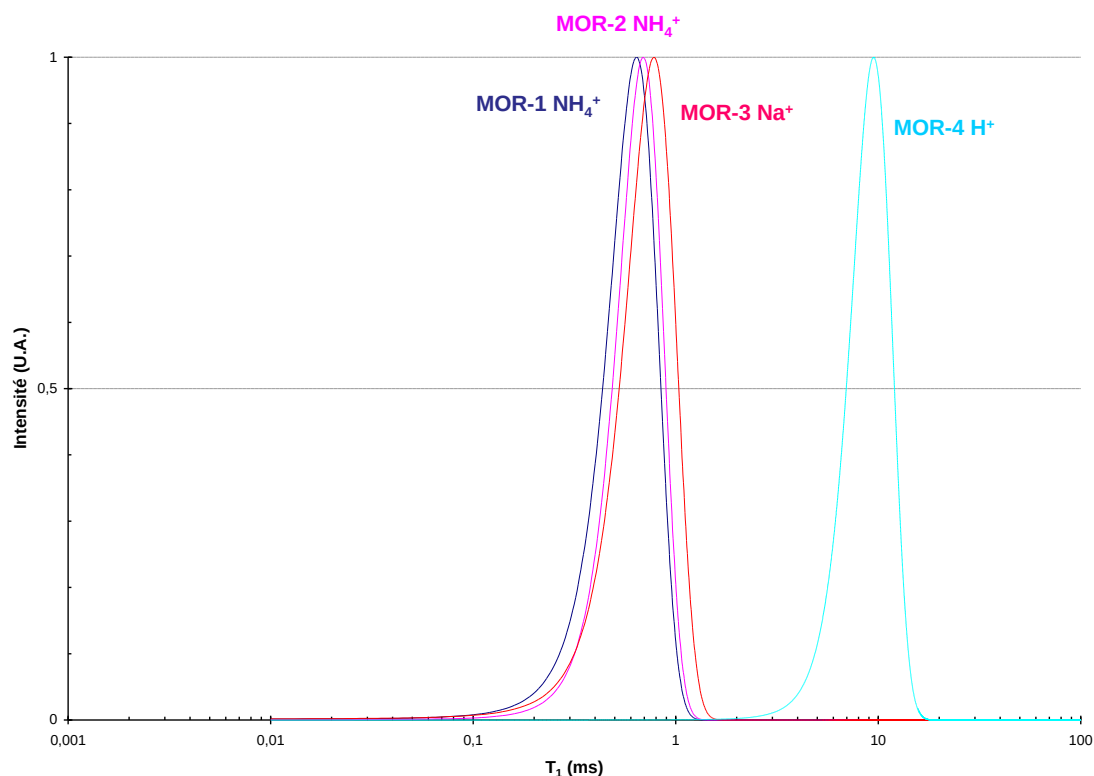


Figure 39 : Distributions de temps de relaxation T_1 de poudres hydratées de zéolithes de type mordenite

Les zéolithes de type mordenite Na^+ ou NH_4^+ ont des valeurs moyennes de temps de relaxation comparables. Contrairement à ce qui est observé dans le cas de la faujasite, la zéolithe MOR-4 présente un temps de relaxation plus long (présence de H^+ et donc acidité plus importante).

Le temps de relaxation de surface reste identique pour une même structure. Seule l'influence du cation modifie le temps de relaxation de surface, puisque les temps de relaxation T_1 sont dépendants des interactions solvant-cation.

Ici, la présence des protons labiles favorise la mobilité des protons de l'eau dans le réseau poreux.

Les distributions des zéolithes de type mordenite, à $C=50$ g/L dans l'eau, sont données sur la Figure 40.

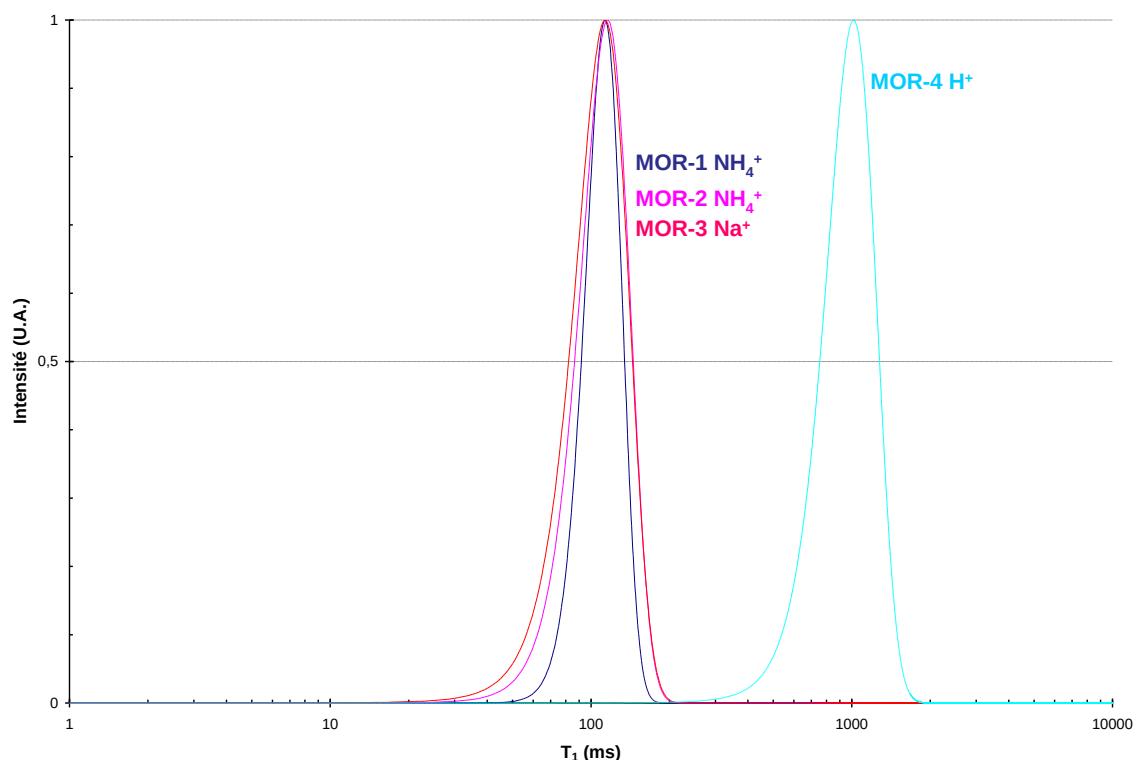


Figure 40 : Distributions des temps de relaxation T_1 de zéolithes de type MOR mises en solution dans l'eau à $C=50$ g/L

Les distributions sont identiques pour la MOR-1, MOR-2 et MOR-3. Les échantillons MOR-1 et MOR-3 à iso-structure possèdent des distributions des temps T_1 de surface comparables. Il est normal qu'ils possèdent les mêmes valeurs moyennes des temps de relaxation T_1 dans l'eau.

Pour les formes Na^+ et NH_4^+ , si nous exprimons les résultats en termes de surface développée, l'aire interfaciale est identique avec un λ constant. Or la surface spécifique déterminée par physisorption d'azote est différente, ce qui implique un effet électronégatif entre les deux formes de zéolithes.

La MOR-4 a un temps de relaxation plus long que les autres mordénites. Cette variation de temps de relaxation est provoquée par une variation de pH. La mobilité de l'eau est favorisée.

Les largeurs à mi-hauteur des distributions sont similaires pour les formes ammoniacales et sodium. En revanche pour la forme acide, la largeur à mi-hauteur est large (≈ 500 ms) probablement due à la densité de OH ou à l'épaisseur de la couche d'eau qui est modifiée.

Pour vérifier l'impact de la structure, les taux de relaxation en fonction du nombre d'aluminium par maille sont représentés sur la Figure 41.

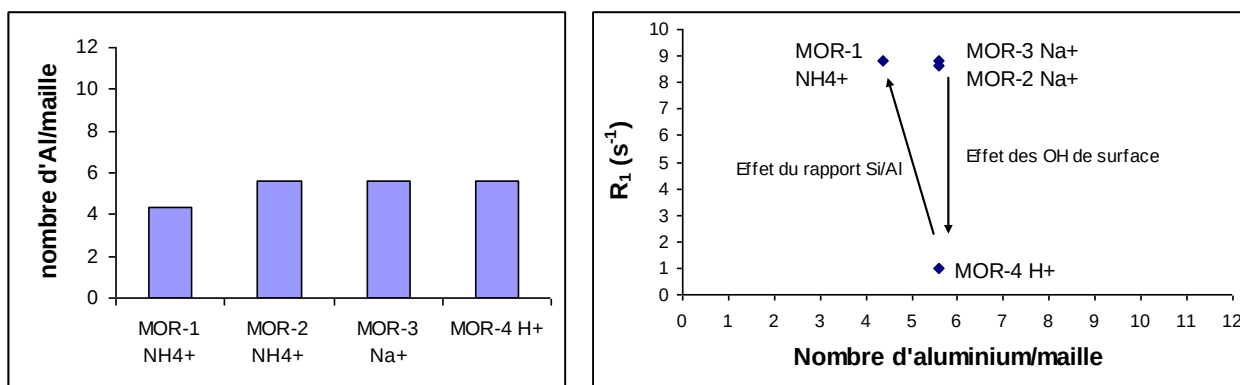


Figure 41 : Représentation du nombre d'aluminium par maille en fonction des mordénites (à gauche) et des taux de relaxation en fonction du nombre d'aluminium par maille (à droite)

Les zéolithes de types mordénite ont un nombre d'aluminium équivalent (de quatre à six atomes d'aluminium).

Dans le cas des zéolithes de type mordénite, les zéolithes présentent des taux de relaxation similaires excepté pour la forme protonée. L'absence de cation peut modifier la mobilité de l'eau, jouant sur les phénomènes de diffusion.

La faible variation du nombre d'aluminium (et donc du rapport Si/Al), n'a pas d'impact sur le temps de relaxation T_1 . La composition de surface n'a donc pas d'impact.

2.3 Zéolithes bêta de type structural BEA :

Les zéolithes BEA étudiées dans cette thèse sont les zéolithes possédant le rapport Si/Al le plus élevé. Un rapport Si/Al élevé contient majoritairement du silicium et donc peu de OH ou peu de cation, et a un impact sur la structure de charpente. Les distributions des temps de relaxation T_1 des protons obtenues dans des poudres hydratées sont représentées sur la Figure 42.

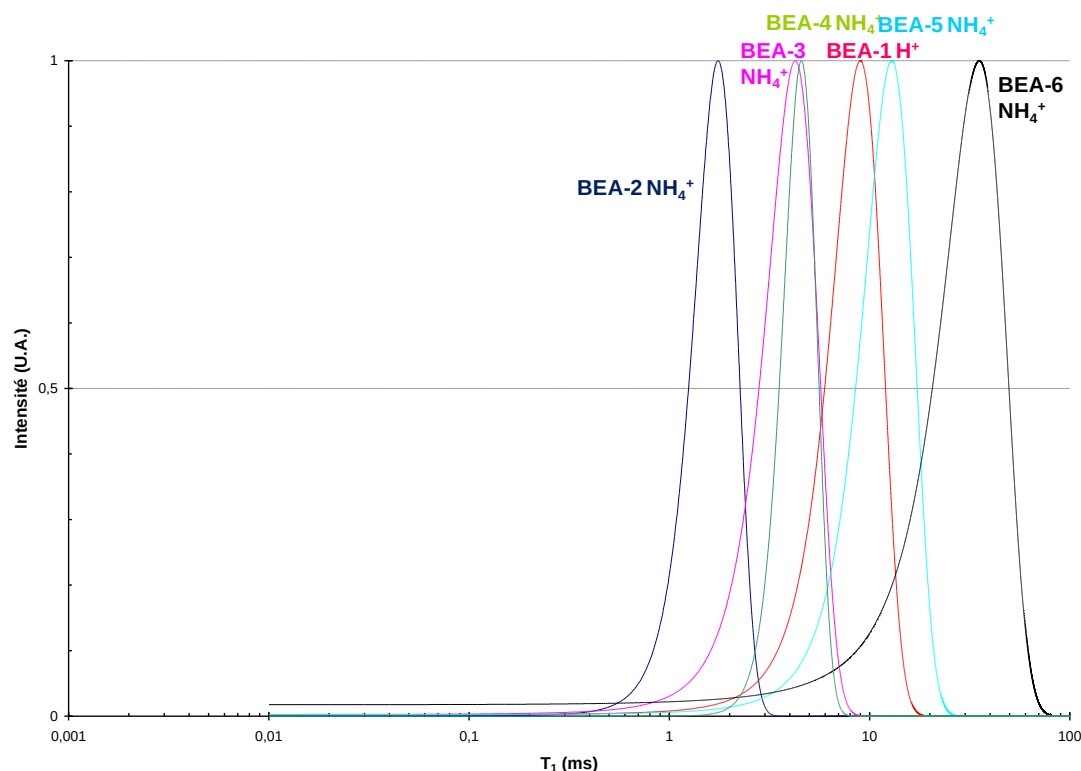


Figure 42 : Distributions des temps de relaxation T_1 de poudres hydratées de zéolithes type bêta

Les zéolithes BEA-1, BEA-3, BEA-4 et BEA-5 ont toutes une distribution dont le temps T_1 moyen est compris entre $T_1 = 5$ ms et $T_1 = 10$ ms. La BEA-1 a un temps T_1 moyen de $T_1 = 2$ ms. La BEA-6 a un temps T_1 moyen de $T_1 = 30$ ms.

Pour les formes NH_4^+ , le temps T_1 moyen augmente alors que le rapport Si/Al diminue. Il n'y a pas de lien direct avec la surface spécifique BET. L'impact de la force ionique est plus important. L'épaisseur de la couche d'eau varie.

Le rapport Si/Al de la forme H^+ est le plus élevé. La force ionique est plus importante dans cette zéolithe BEA-1 que dans toutes les bêtas étudiées. L'épaisseur de la couche d'eau varie. Or due à sa forme protonée, la zéolithe est la « plus » acide. Ses interactions avec les molécules d'eau sont plus importantes. L'épaisseur de la couche d'eau est également modifiée. Il y a donc une compétition entre ces deux phénomènes, ce qui modifie la valeur du temps de relaxation.

Les distributions des zéolithes de type bêtas, à $C=50$ g/L dans l'eau, sont présentées sur la Figure 43.

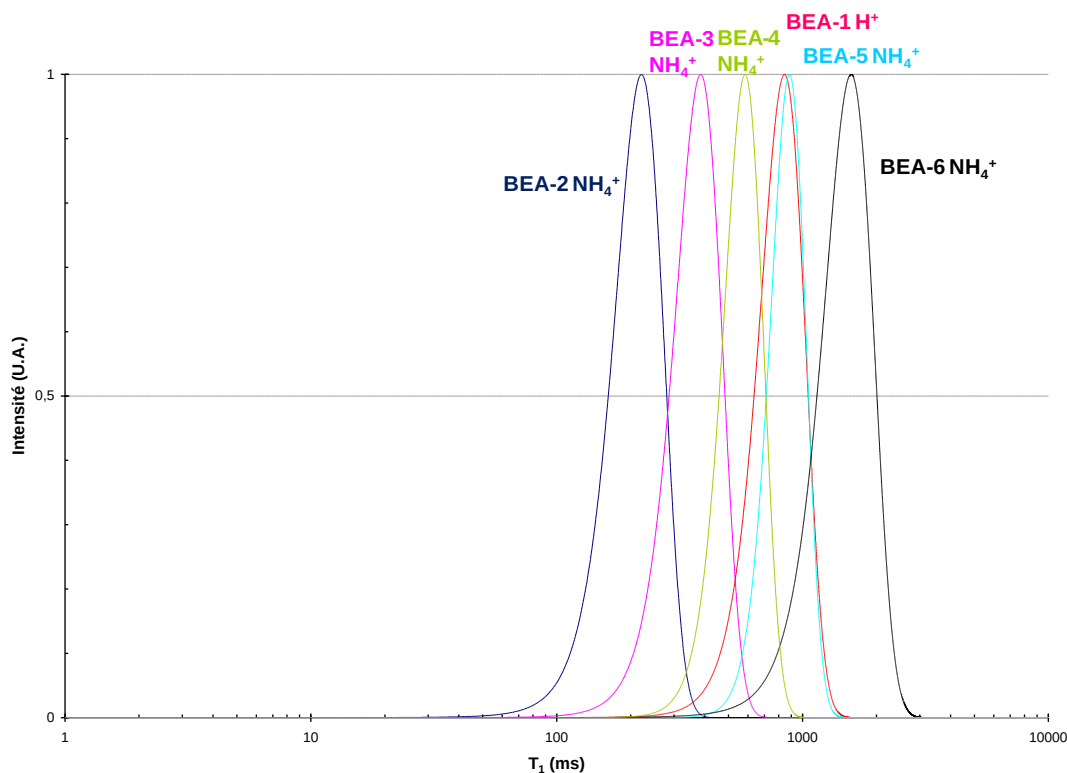


Figure 43 : Distributions des temps de relaxation T_1 de zéolithes de type bêta mises en solution dans l'eau à $C=50$ g/L

Les valeurs moyennes des temps de relaxation des zéolithes BEA varient de $T_1 = 200$ ms à $T_1 = 1575$ ms.

Les zéolithes BEA-2, BEA-3, BEA-4 et BEA-6 ont des distributions qui varient en fonction du rapport Si/Al. Plus le rapport Si/Al devient important, plus le temps de relaxation diminue. Mais à partir d'un rapport Si/Al trop important (≥ 150), le matériau est très silicique et a donc perdu un peu de son caractère hydrophile [75]. Plus le matériau possède donc un rapport Si/Al élevé, plus les temps de relaxation vont augmenter.

Comme pour les poudres hydratées, la zéolithe BEA-1 a une valeur moyenne des temps de relaxation de 844 ms. Ce matériau possède un rapport Si/Al très élevé (Si/Al=150), ce qui donne des valeurs de temps de relaxation élevées, mais l'acidité de la solution fait diminuer ces valeurs comme pour les zéolithes de type faujasite.

Les valeurs moyennes des taux de relaxation en fonction du nombre d'aluminium par maille sont présentées sur la Figure 44.

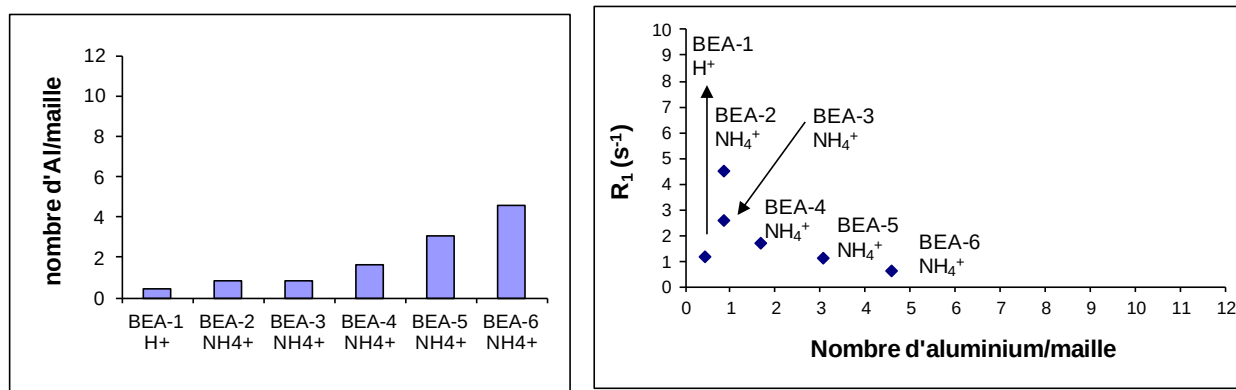


Figure 44 : Représentation du nombre d'aluminium par maille en fonction des zéolithes de type béta (à gauche) et des taux de relaxation en fonction du nombre d'aluminium par maille (à droite)

Nous observons une diminution des taux de relaxation en fonction du nombre d'aluminium. La quantité d'aluminium est beaucoup plus faible que la quantité d'aluminium dans les faujasites. Une faible variation du rapport Si/Al modifie l'hydrophobicité du matériau. Plus le matériau est hydrophile, plus les taux de relaxation diminuent.

2.4 Zéolithes de type structural MFI :

Les zéolithes MFI ont été désaluminées et lavées. Elles possèdent donc de la mésoporosité en plus de la microporosité.

Les distributions des temps de relaxation T_1 des protons obtenues dans des poudres hydratées sont représentées sur la Figure 45.

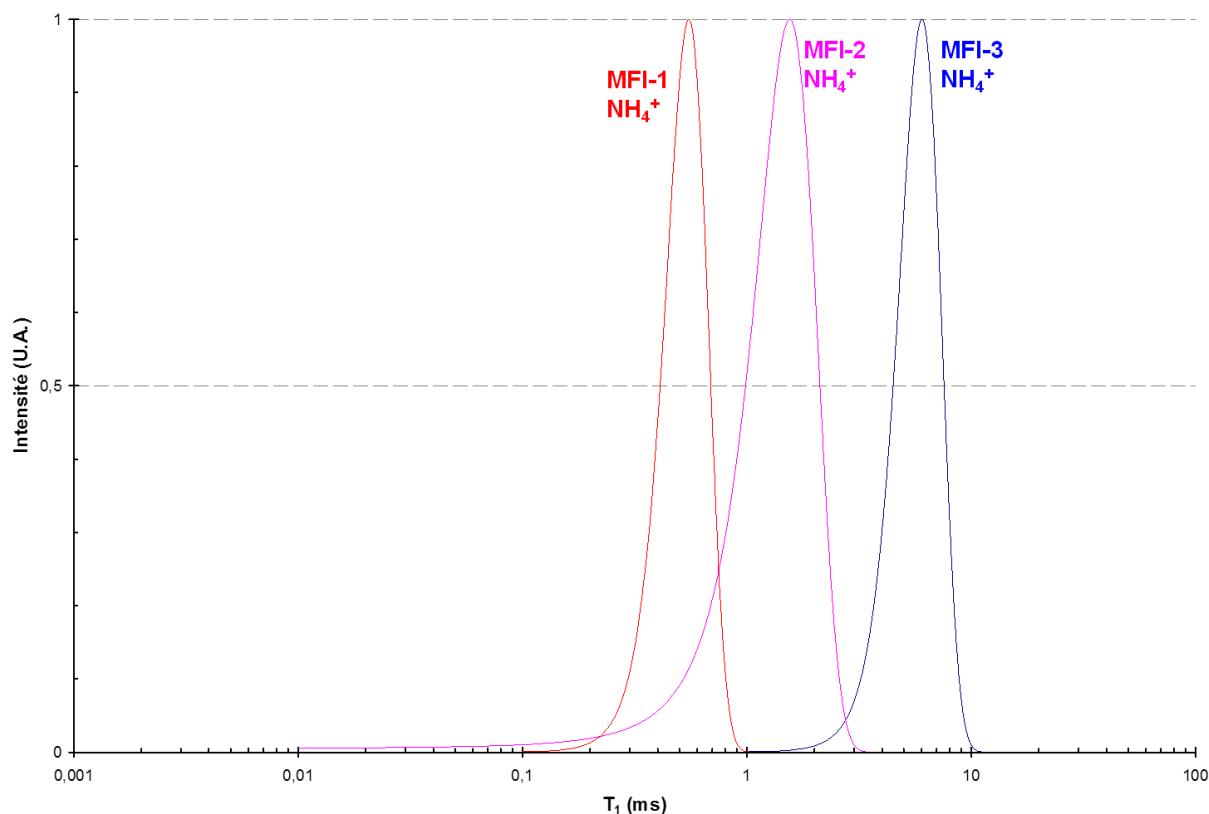


Figure 45 : Distributions des temps de relaxation T_1 de poudres hydratées de zéolithes type ZSM-5

Les zéolithes de type structural MFI sont un très bon exemple dans les matériaux microporeux étudiés pour constater l'effet du rapport Si/Al sur les temps de relaxation.

Ces trois zéolithes ont une charpente identique et ont le même contre-ion (pas de variation due à la diffusion). La seule différence les caractérisant est leur rapport Si/Al. Nous observons que les temps de relaxation T_1 diminuent lorsque le rapport Si/Al augmente. Or les surfaces spécifiques obtenues par physisorption d'azote sont similaires. Il y a donc un impact de la force ionique. La quantité de cation augmentant, l'épaisseur de la couche d'eau varie, ce qui fait augmenter les temps de relaxation T_1 .

Dans la pratique, les valeurs des temps de relaxation T_1 diminuent avec le diamètre de pores plus petit. Or, les temps de relaxation des poudres hydratées de zéolithes MFI sont du même ordre de grandeur (entre 0,1 et 10 ms) que les temps T_1 des autres zéolithes. L'effet de confinement n'est donc pas visible uniquement avec des poudres hydratées.

Les distributions des zéolithes de type MFI, à $C=50$ g/L dans l'eau, sont présentées sur la Figure 46.

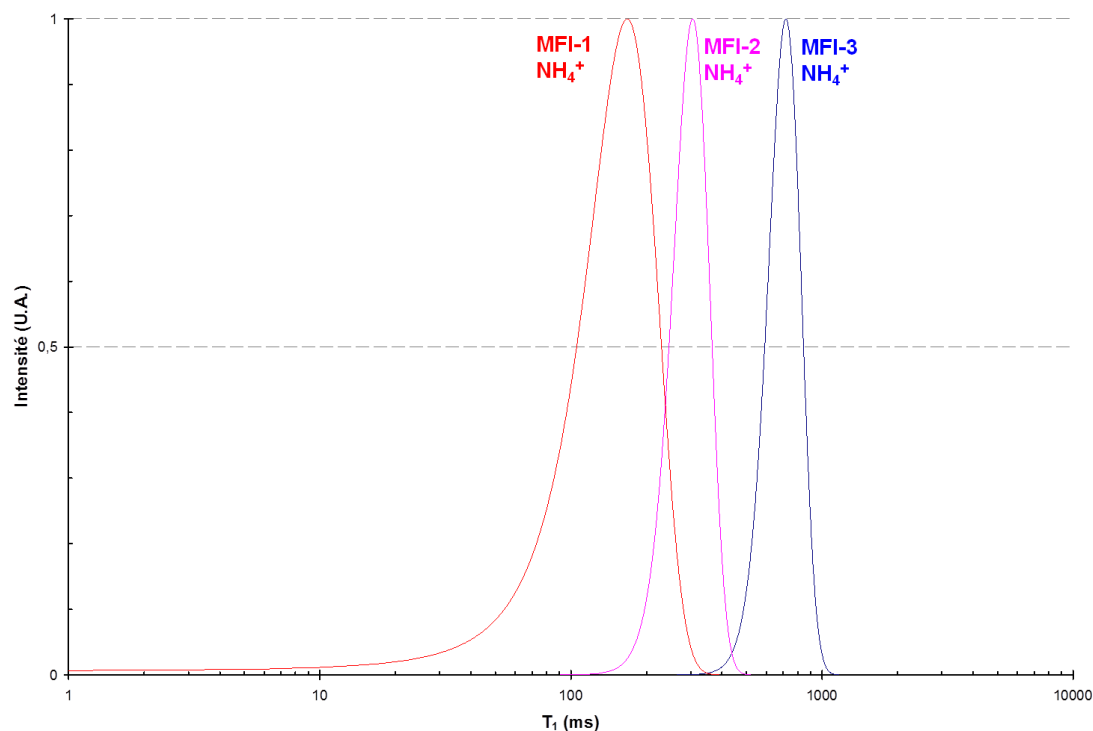


Figure 46 : Distributions des temps de relaxation T_1 de zéolithes type MFI mises en solution dans l'eau

La MFI-3 a une valeur moyenne de temps T_1 de $T_1 = 718$ ms. La MFI-2 a une valeur moyenne de temps T_1 de $T_1 = 305$ ms. La MFI-1 a une valeur moyenne de temps T_1 de $T_1 = 167$ ms.

La Figure 46 montrent que plus le rapport Si/Al des zéolithes MFI est grand, plus la valeur de T_1 diminue. La charpente a donc un impact sur les temps de relaxation. Cet impact se voit d'autant plus avec la représentation de la valeur R_1 en fonction du nombre d'aluminium par maille (Figure 47).

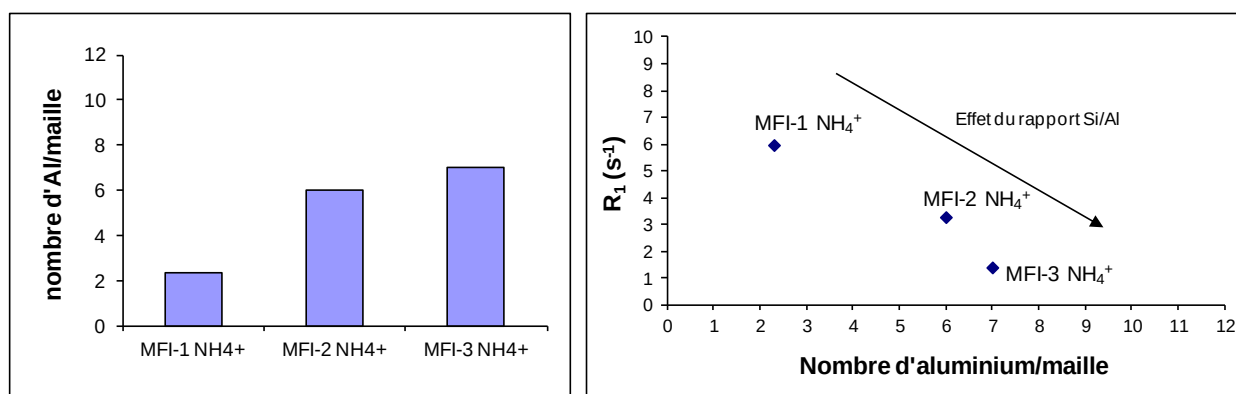


Figure 47 : Représentation du nombre d'aluminium par maille en fonction des MFI (à gauche) et des taux de relaxation en fonction du nombre d'aluminium par maille (à droite)

La teneur en aluminium est du même ordre de grandeur que celle des zéolithes de type BEA. La relaxométrie RMN peut donc étudier et différencier des compositions chimiques de surface différentes de matériau microporeux.

2.5 Zéolithes de type structural LTA :

Les zéolithes LTA sont les zéolithes dont la taille d'ouverture des cages est la plus petite : $4,1 \times 4,1 \text{ \AA}$. Ces tailles de pores sont équivalentes à la taille d'une molécule d'eau. Le risque est que l'eau ne rentre pas à l'intérieur des pores, ne diffuse pas ou ne circule pas.

Les distributions des temps de relaxation T_1 des protons obtenues dans des poudres hydratées sont représentées sur la Figure 48.

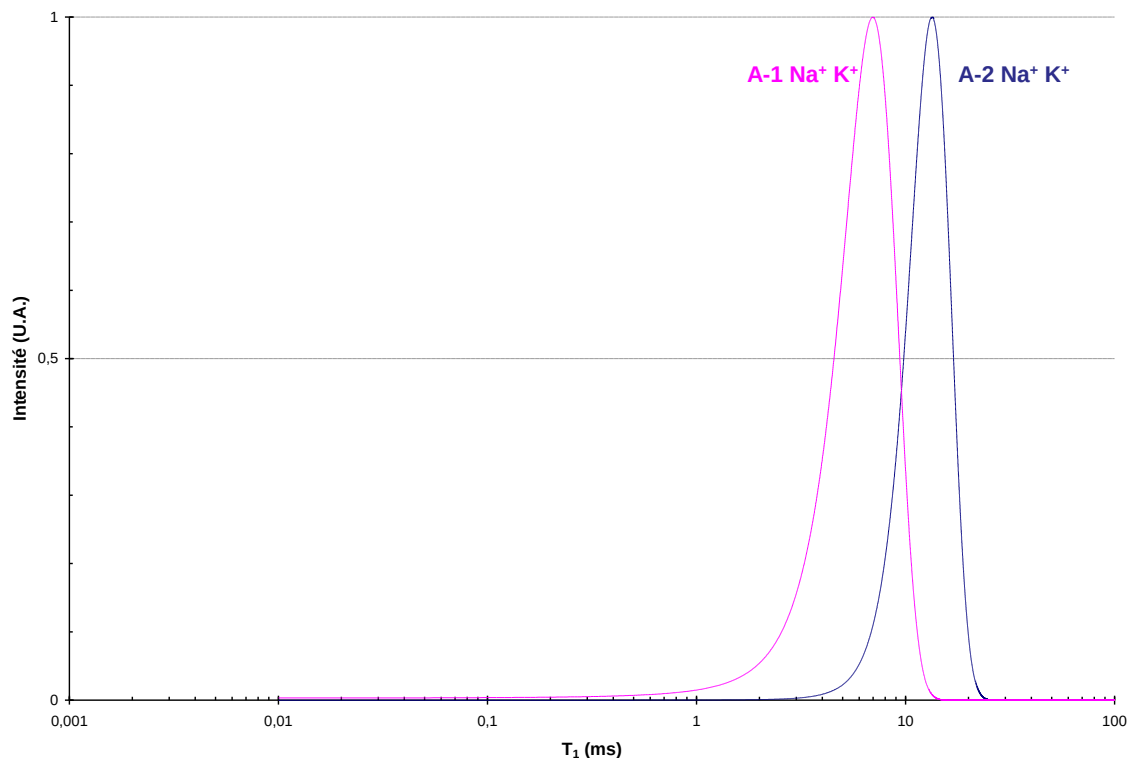


Figure 48 : Distributions des temps de relaxation T_1 de poudres hydratées de zéolithes type LTA

Les distributions des LTA-1 et LTA-2 sont similaires. Elles possèdent toutes les deux une valeur moyenne de temps de relaxation de $T_1 = 7 - 8 \text{ ms}$. Comme la zéolithe Y-2, les LTA montrent une deuxième distribution dont l'amplitude maximale est $T_1 = 46 \text{ ms}$ (non tracée sur la Figure 48 car l'aire de la deuxième courbe représente 1% de l'aire totale de la distribution principale de T_1).

Les LTA possèdent une porosité uniquement microporeuse. La présence d'une deuxième distribution montre une porosité supplémentaire qui s'est formée. Elle correspond à de l'eau piégée entre les cristaux, due à l'aggrégation. Cette eau a un temps de relaxation plus long que l'eau à l'intérieur des pores de la zéolithe.

En solution, les distributions des zéolithes LTA sont données sur la Figure 49.

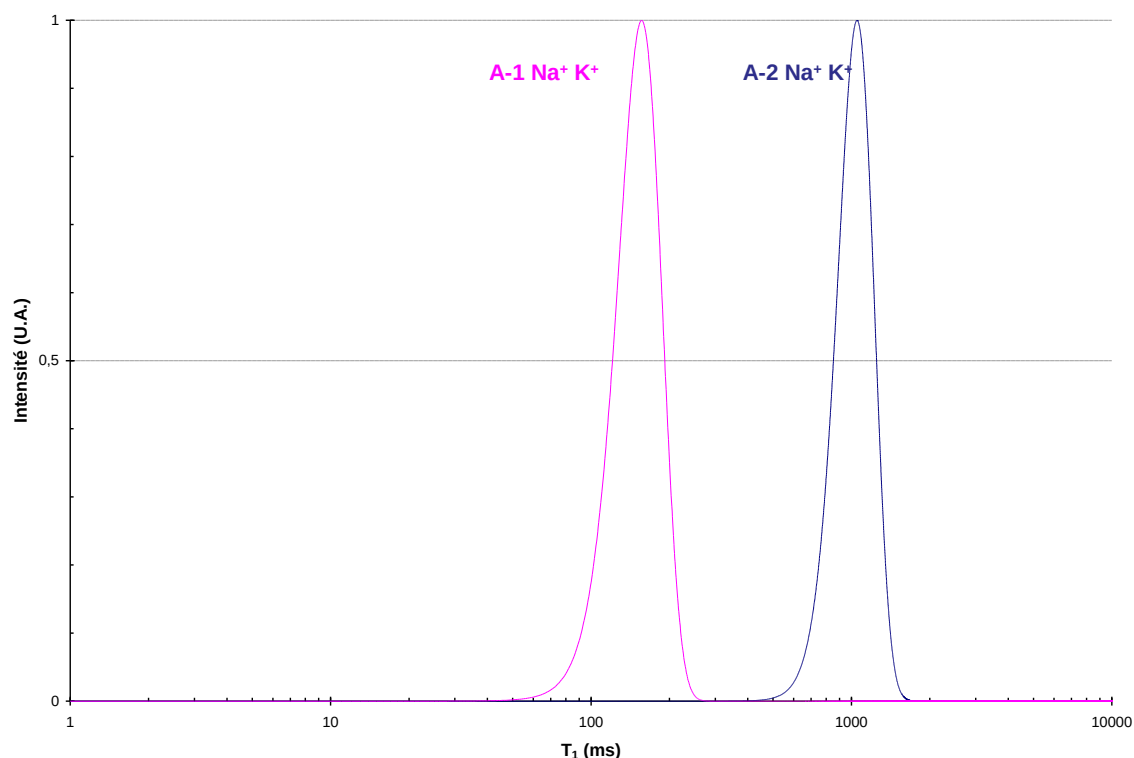


Figure 49 : Distributions des temps de relaxation T_1 de zéolithes type LTA mises en solution dans l'eau à $C=50$ g/L

En solution, les zéolithes LTA-1 et LTA-2 ont respectivement une valeur moyenne de temps de relaxation de $T_1 = 156$ ms et $T_1 = 1050$ ms.

Les zéolithes LTA possèdent le même rapport Si/Al, sont à iso-concentration, possèdent les mêmes cations compensateurs et la même surface spécifique BET. Mais alors d'où peut provenir une telle différence de relaxation ?

Nous voyons deux raisons principales :

- Les molécules d'azote sont trop grosses pour rentrer à l'intérieur des pores de la zéolithe. Du coup, la méthode BET ne mesure que la surface externe, ce qui n'est pas représentatif de la surface totale développée. Les deux zéolithes peuvent avoir une surface spécifique différente et la relaxométrie RMN peut les mesurer.
- Les molécules d'eau sont de la taille d'ouverture de cages de la zéolithe. Il est possible que les canaux ne soient pas entièrement remplis puisque les molécules d'eau à l'intérieur des pores sont trop confinées et ne peuvent circuler. Ces molécules ont un temps de relaxation très rapide. Si les deux zéolithes n'ont pas la même quantité d'eau à l'intérieur des pores, les distributions des temps de relaxation seront différentes.

A ce stade, il n'est pas possible de vérifier quelle est l'hypothèse correcte. Pour la deuxième hypothèse, les résultats pourraient être confirmés ou infirmés en analysant les LTA en remplaçant l'eau par un solvant de type paraffine (chaîne aliphatique saturée) mais la chaîne de carbone ne doit pas être trop longue pour que le solvant ne soit pas apolaire (risque de ne pas rentrer à l'intérieur de la zéolithe). Cette expérience n'a pas été menée mais elle permettrait de vérifier si **la limite de taille de pores des matériaux microporeux est atteinte pour être analysé par relaxométrie RMN.**

Les taux de relaxation en fonction du nombre d'aluminium par maille sont représentés sur la Figure 50.

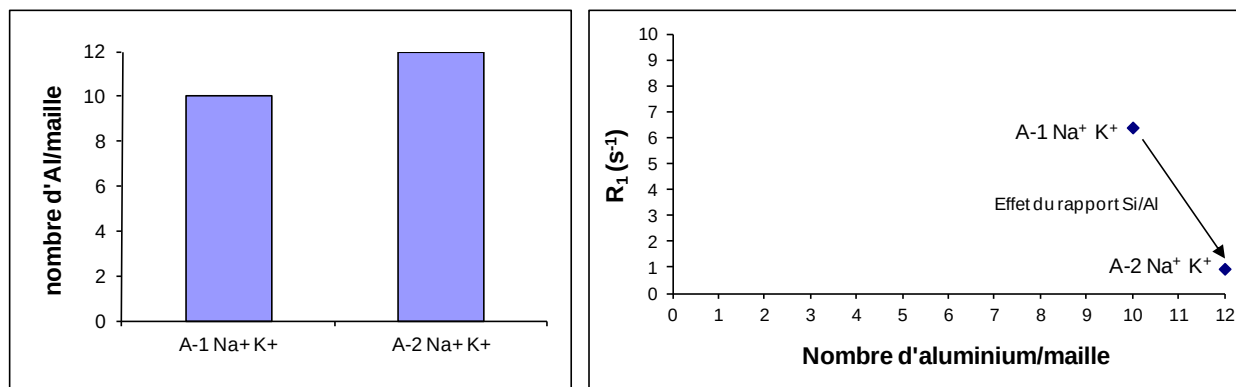


Figure 50 : Représentation du nombre d'aluminium par maille en fonction des LTA (à gauche) et des taux de relaxation en fonction du nombre d'aluminium par maille (à droite)

Comme précédemment et en considérant que la limite de taille de pores n'est pas atteinte, nous observons que les taux de relaxation des zéolithes LTA diminuent, lorsque le nombre d'aluminium augmente.

3 Conclusion : Apport de la séquence FAST T_1 pour l'étude de matériaux microporeux

Le chapitre III a permis de montrer que la relaxométrie RMN permet de suivre la formation de matériaux poreux dont le diamètre de pores moyen est compris entre 0,7 nm et 240 nm. Le suivi de formation pour les matériaux macro et mésoporeux s'effectue avec les temps de relaxation T_2 .

La caractérisation de paramètres structuraux nécessite de déterminer un temps de relaxation de surface, et par conséquent d'analyser le matériau sous forme de poudre. Or dans le cadre de matériau microporeux, la séquence CPMG n'est pas adaptée. L'appareillage limite la durée minimale des impulsions. Résultat, la relaxation a déjà commencée avant l'acquisition des données.

Les temps de relaxation T_2 sont trop courts pour être caractérisés par le spectromètre. Pour les matériaux microporeux, nous avons préféré étudier les temps de relaxation longitudinale T_1 car ils sont plus longs que les temps T_2 . Mais la séquence d'impulsion classique inversion-récupération est longue. Elle peut durer plusieurs dizaines de minutes voire des heures.

Pour suivre la formation de matériaux microporeux, il a été nécessaire de développer une nouvelle séquence RMN, appelée Fast T_1 . Cette séquence permet de réduire la durée d'analyse de plusieurs minutes à quelques secondes (elle ne dure que cinq fois le temps de relaxation longitudinale du solvant).

Après avoir validé cette séquence sur les matériaux macro, méso et microporeux étudiés dans le chapitre III, nous avons regardé la faisabilité de la méthode sur des matériaux microporeux dont la taille de pores est comprise entre 7,4 Å et 4,6 Å : des zéolithes de type structural MOR, MFI, BEA, LTA et FAU.

L'étude des courbes de relaxation montre que la RMN est capable d'analyser des zéolithes ayant un diamètre poreux supérieur à 4,5 Å. En-dessous, comme c'est le cas pour les LTA, la taille de pores est trop petite et il n'est probablement pas possible de les caractériser. Des expériences complémentaires seraient nécessaires afin de vérifier si la méthode de mesure des

temps de relaxation est limitée par l'appareillage (distribution des valeurs des temps T_1 aberrante) ou si elle est limitée par une taille de solvant trop grosse par rapport à la taille des pores.

Entre 4,5 Å et 1 nm, les temps de relaxation dépendent fortement de la charpente (structure mono ou tridimensionnelle), du contre-ion (interaction ion-solvant) et du rapport Si/Al. D'autres expériences sont néanmoins nécessaires pour expliquer certaines variations comme la décroissance linéaire pour les MFI et la décroissance exponentielle inverse pour les BEA ou encore vérifier l'influence du cation (calcination de la forme NH_4^+ d'une MOR). Ces expériences permettraient de montrer l'influence de paramètres sur les zéolithes comme :

- Le volume microporeux,
- Le paramètre de maille,
- La taille des cristaux,
- La taille des cations.

La mesure des temps T_1 et par conséquent la mesure de surface dépend donc de la porosité du matériau, de la charpente, des rapports Si/Al, de la nature du contre-ion, du pH, de la température et de la pression. Ces phénomènes sont difficilement différenciables par relaxométrie RMN. Cependant pour une synthèse de matériau microporeux, le diamètre de pore, le contre-ion et le rapport Si/Al et la charpente sont connus. La température, la pression et le pH peuvent être contrôlés. Les matériaux cristallisés peuvent donc être analysés par relaxométrie RMN en étudiant les temps de relaxation T_1 . En maîtrisant tous les paramètres cités et due à la rapidité de l'analyse avec la séquence Fast T_1 , la relaxométrie RMN sera donc tout à fait capable de suivre la formation de matériaux microcristallisés, telles que des synthèses dans des milieux à pression atmosphérique (liquide ionique [76] [77]).

Chapitre V : Étude *in situ* de la synthèse de matériaux mésoporeux par relaxométrie RMN

Dans les précédents chapitres, nous avons validé l'application de la technique RMN pour la caractérisation de la texture de supports en mettant en évidence une relation directe entre la mesure des temps de relaxation et les propriétés texturales des particules en dispersion.

Cette étape de validation a été menée sur une large gamme de matériaux. Cette première partie a permis de montrer que la technique développée est applicable sur une large gamme de porosité de quatre angströms environ à quelques centaines de nanomètres.

La relaxométrie est donc un bon moyen analytique pour évaluer les paramètres physiques des particules. Par la mesure des temps de relaxation, nous pouvons suivre l'augmentation de la concentration ou des paramètres physiques comme la taille, le nombre ou la surface développée des particules formées.

L'objectif de cette thèse est d'explorer plus avant les potentialités de la relaxométrie RMN comme outil de suivi et de contrôle *in situ* lors de la synthèse de matériaux catalytiques. Après avoir validé la méthode pour l'étude de la surface interfaciale de matériaux poreux modèles, nous avons étudié *in situ* la synthèse de boehmite. Dans ce chapitre, la boehmite est obtenue à l'aide de la méthode de synthèse dite de swing-pH, décrite par T. Ono [3], qui consiste à ajouter alternativement une source d'aluminium à pH acide puis à pH basique jusqu'à obtention des particules poreuses afin de maîtriser les phénomènes de nucléation et de croissance et de limiter la polydispersité des particules ainsi obtenues. Il s'agit d'un cas d'école intéressant pour tester la méthode et améliorer notre compréhension du rôle des précurseurs dans les phénomènes de nucléation, de croissance et d'agrégation.

Nous avons choisi la synthèse de boehmite par la méthode de swing pH pour trois raisons principales :

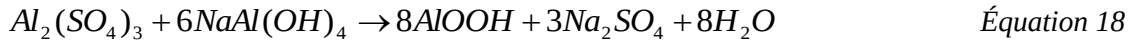
- La synthèse se réalise à pression atmosphérique, à une température comprise entre 50 et 100°C et avec des réactifs non contraignants d'un point de vue sécurité et compatible avec des mesures RMN *in situ*,
- Les particules de boehmite formées génèrent une mésoporosité (le diamètre de pores généré est d'une dizaine d'angströms). Nous nous plaçons dans des conditions RMN favorables pour un suivi de formation via la mesure des temps de relaxation T_2 ,
- Les résultats obtenus par RMN seront comparés à des données reportées dans la littérature,

Un suivi particulier des phénomènes de nucléation et de croissance et plus globalement du processus de formation des particules sera effectué.

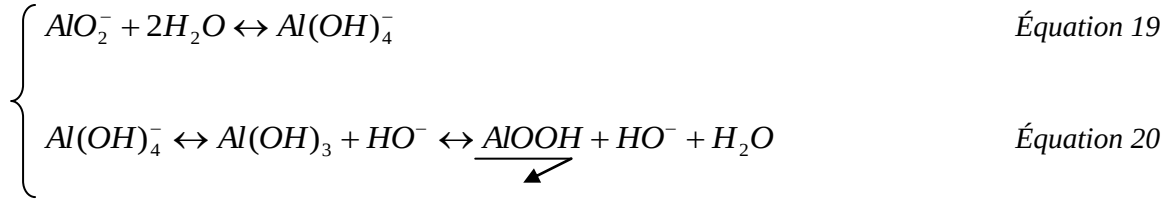
1 Synthèse de boehmite par swing pH

1.1 Principe de formation des particules de boehmite

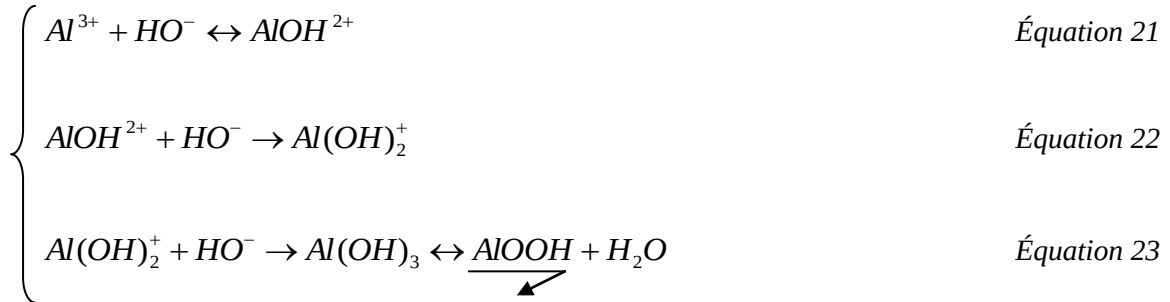
La formation de particules de boehmite par la méthode swing pH [3] consiste en la précipitation de sels d'aluminium : le sulfate d'aluminium et l'aluminate de sodium. Ces deux précurseurs en présence d'eau précipitent pour former de la boehmite selon l'équation globale de précipitation (Équation 19). Les sels d'aluminium utilisés diffèrent de ceux employés par T. Ono qui utilise du nitrate d'aluminium et de l'aluminate de sodium. Ce changement de sels d'aluminium peut modifier l'épaisseur de la couche d'eau λ , favoriser la dissolution des particules, ce qui peut avoir un impact sur la mesure RMN.



En milieu basique, la réaction de précipitation est :



Les ions hydroxydes issus de l'Équation 20 permettent la précipitation de la boehmite provenant du sulfate de sodium. En milieu acide, les réactions de précipitations sont :



La réaction de l'aluminate en boehmite (Équation 20) est une réaction équilibrée mais la consommation des ions HO^- par Al^{3+} (Équations 21, 22 et 23) apportés en milieu acide déplace la réaction vers la formation de la boehmite [78].

Des composés intermédiaires, tels que l' $AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}$ [79], [80], des cations oligomères soufrés, des polymères d'aluminiums [81], un complexe d' $AlSO_4$ [82], des ions précurseurs Al^{3+} et $AlOO^-$ n'ayant pas réagi, sont susceptibles d'être présents dans la solution en même temps que les particules de boehmite. Par relaxométrie RMN à bas-champ, seuls les temps de relaxation sont déterminés. La résolution n'est pas suffisante pour pouvoir identifier les différentes espèces présentes le cas échéant. De plus avec agitation, une seule distribution de temps de relaxation est obtenue. Nous ne pourrions donc pas faire la différence entre tous ces composés, mais nous supposons que leurs concentrations sont négligeables face à la quantité de boehmite formée.

Une analyse haut-champ ^{27}Al peut s'avérer utile pour quantifier la quantité de précurseurs restante et estimer la concentration et donc la quantité de particules de boehmite formées.

1.2 Synthèse de boehmite développée par T. Ono [3]

L'étude de T. Ono montre l'influence du nombre de swings, des valeurs de borne de pH acide et basique, ainsi que la durée de palier acide ou basique pendant un swing. Le but recherché par T. Ono avec cette synthèse est de contrôler la distribution poreuse du support final. En effet, cette étude a montré que plus le nombre de swings augmente, plus la taille de pores des particules augmente.

T. Ono a mis en évidence que :

- La phase acide permet la nucléation des particules et la phase basique favorise la croissance (Figure 14),
- La valeur du pH et le temps de réaction de la phase acide sont des facteurs importants pour apporter une distribution poreuse étroite, l'acidité étant reliée à la dissolution des plus petites particules (d'hydroxyde d'aluminium amorphe car la boehmite est beaucoup plus longue à se dissoudre),
- La valeur du pH de la borne basique est liée à la vitesse de croissance des cristaux de boehmite. Plus le pH est élevé, plus la croissance des cristaux sera rapide, et plus vite la valeur cible de la taille des pores sera atteinte,
- Une augmentation du nombre de swings entraîne une augmentation du diamètre de pore moyen et une diminution de la surface spécifique (et donc une diminution du volume poreux) du support (Figure 51). Il y a alors un compromis à faire entre la surface spécifique et la distribution poreuse du support,
- L'augmentation du nombre de swings entraîne une élévation de la teneur en alumine Al_2O_3 du milieu. De même, en élargissant les bornes de pH [83], tout en gardant le même nombre de swings, la surface spécifique est augmentée. Mais l'élargissement des bornes de pH implique une augmentation du temps de synthèse (augmentation du temps de l'ajout de précurseurs de dizaines de minutes pour des swings élevés). Il faudra être vigilant aux conditions opératoires de la synthèse. Par exemple, pour une synthèse de boehmite dans un environnement trop basique ($\text{pH} > 12$), le produit formé sera de la gibbsite [84].

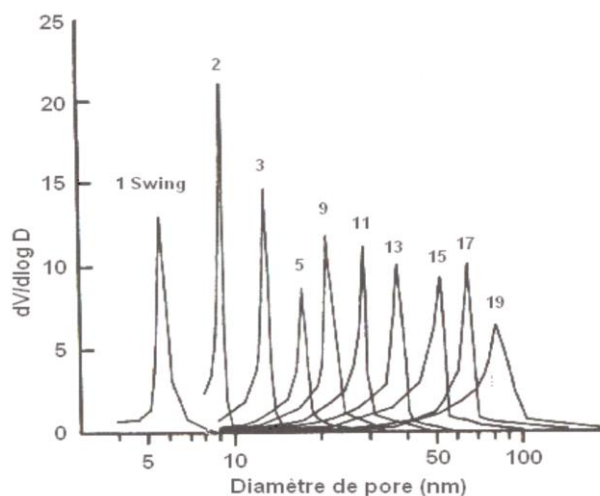


Figure 51 : Répartition poreuse = $f(\text{nombre de swings})$ [3]

Dans notre cas, nous nous sommes limités à une dizaine de swings (durée d'expérience = une journée) pour une température fixée à $T=60^{\circ}\text{C}$. Dans ces conditions, la boehmite formée peut atteindre une surface spécifique de $400\text{ m}^2/\text{g}$ et une taille de pores de 10nm .

Au fur et à mesure des swings, la boehmite va se former selon deux principaux processus : la nucléation et la croissance. Ces différents phénomènes peuvent être suivis en étudiant les évolutions des taux de relaxation $R_2(=1/T_2)$. Des variations de la taille des particules et du volume poreux modifieront les valeurs de R_2 :

- La nucléation, au contraire de la dissolution, créera des petites particules avec une grande surface. La valeur de R_2 augmente.
- La croissance et l'augmentation du diamètre de pores diminuent la surface. La valeur de R_2 diminue.

La relaxométrie RMN est une technique de caractérisation rapide et peut être utilisée *in situ*. Le but est donc de pouvoir expliquer, à la fin de cette étude, un mécanisme de formation de la boehmite et de vérifier les conclusions obtenues par T. Ono.

2 Suivi *in situ* de la formation de boehmite

Pour le suivi dynamique de la synthèse de boehmite, nous allons nous intéresser à :

- La quantité de protons détectés dans la porosité qui représente la quantité de particules de boehmite formées. Dans la pratique, il s'agit de l'aire intégrée de la distribution des temps T_2 , si la taille des particules reste constante. En effet, si la taille des particules augmente, le nombre de protons va varier. L'aire de la courbe va également évoluer,
- La valeur moyenne des temps T_2 qui est directement reliée à la surface interfaciale développée si la taille des particules reste constante. En effet, si la taille varie, le temps de relaxation obtenue sera une moyenne pondérée de la quantité de protons contenus à l'intérieur des pores et de la quantité de protons contenus sur la surface des particules qui augmente avec des particules plus grandes,
- La largeur de la distribution des temps T_2 qui représente la distribution en termes de surface interfaciale développée.

A chaque swing, un échantillon est prélevé du réacteur de synthèse et est analysé. Grâce au logiciel MEA, nous obtenons les distributions des temps de relaxations des particules de boehmites formées à chaque swing. Ces courbes sont représentées sur la Figure 52. Pour éviter de surcharger le graphique, seules les distributions à pH basique sont représentées, des courbes équivalentes étant obtenues à pH acide.

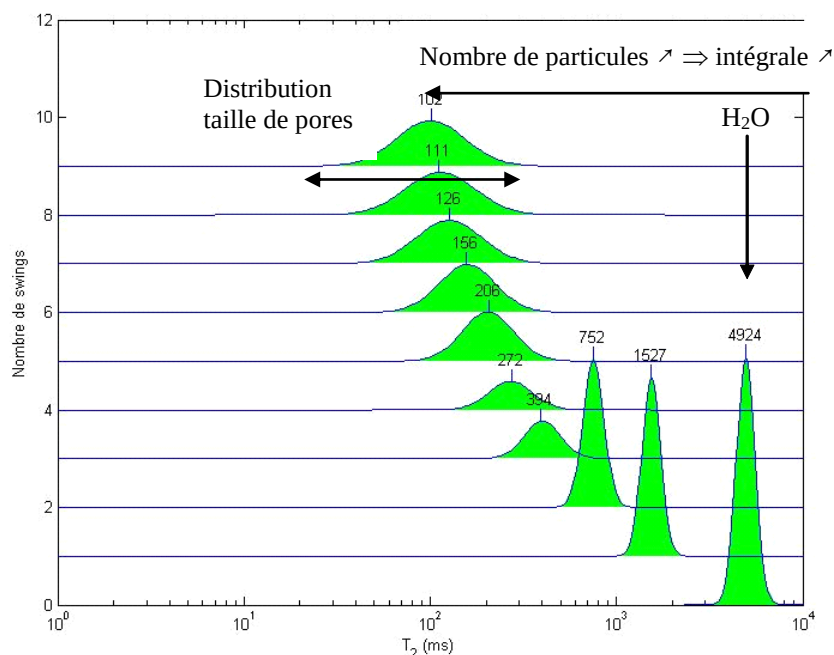


Figure 52 : Distributions de T_2 à pH basique d'une synthèse de boehmite par swing pH à $T=60^\circ\text{C}$ sous agitation. Les chiffres indiqués sur les courbes correspondent aux valeurs moyennes des temps de relaxation T_2

2.1 Evolution de la taille des particules

L'étude de la synthèse de boehmite par swing pH par relaxométrie RMN consiste à suivre l'évolution des particules et à comprendre les phénomènes de nucléation et de croissance. Afin d'être sûrs de l'interprétation des données RMN, nous avons analysé en parallèle des échantillons de boehmite par granulométrie laser. Ces analyses permettent de donner une valeur moyenne du diamètre des particules/agrégats de boehmite en milieu acide et en milieu basique et donc permettent de comparer les valeurs obtenues par RMN avec une technique de référence, mais aussi de pouvoir comprendre les variations des valeurs moyennes des temps T_2 (développement surface interne et externe).

Les échantillons sont analysés *in situ* par granulométrie laser en voie humide. Le grand avantage de cette technique est qu'elle est extrêmement rapide et permet de déterminer avec précision une taille de grain.

Les tailles des particules de boehmite obtenues par granulométrie laser sont répertoriées sur la Figure 53.

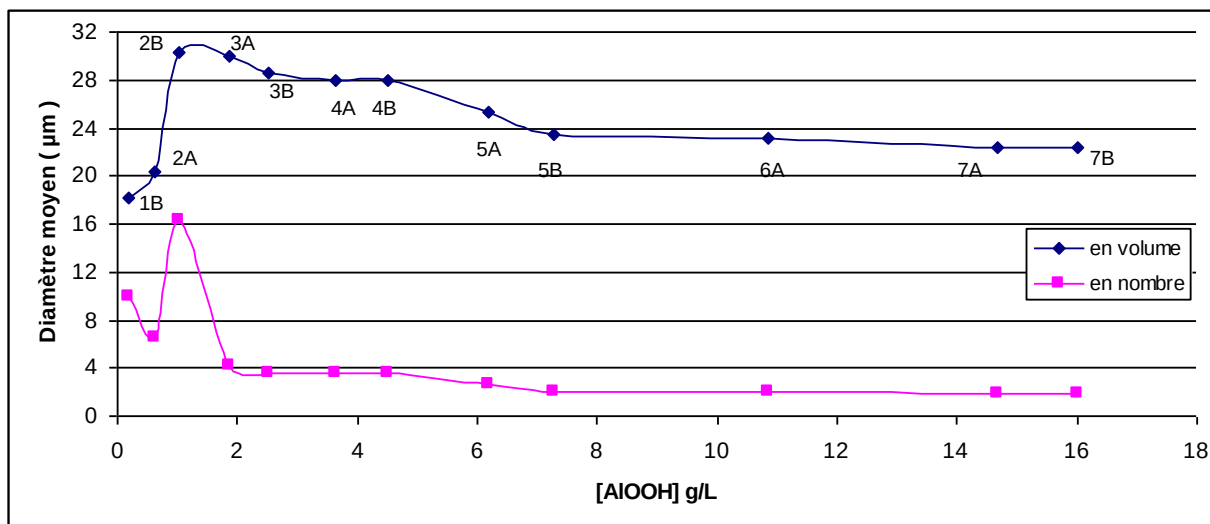


Figure 53 : Taille moyenne des particules de boehmite par granulométrie laser. Les losanges en bleu représentent le diamètre moyen en volume et les carrés en rose le diamètre moyen en nombre

Regardons le diamètre moyen en volume (points représentés en bleu sur la Figure 53). Les particules de boehmite grossissent jusqu'au deuxième swing atteignant un diamètre moyen de 30 μm , puis diminuent progressivement jusqu'à se stabiliser au niveau du cinquième swing atteignant un diamètre moyen de 23 μm . Pour le diamètre moyen en nombre, les particules de boehmite atteignent leur taille maximale de 16 μm au niveau du deuxième swing puis diminuent pour obtenir une taille moyenne de 3-4 μm . Les agrégats de boehmite seraient donc de l'ordre de 3-4 μm et il existerait quelques agrégats plus gros de l'ordre de 20-25 μm .

Jusqu'au deuxième swing, la taille des agrégats augmente. A partir du deuxième swing, la taille maximale des particules est atteinte et tend à diminuer avant de se stabiliser. Les agrégats sont limités par les forces de cisaillement de l'agitation mais également par la quantité de sel Na_2SO_4 . L'augmentation de la concentration en ions SO_4^{2-} permet de favoriser la dissolution des agrégats de boehmite [85] pour reformer de l'aluminate.

Ces variations de taille de particules ont un impact sur la quantité de protons de surface et donc sur la variation des temps de relaxation T_2 .

Au vu des résultats obtenus par granulométrie laser, nous pouvons conclure que :

- Pour les swings 1 à 3, la variation des temps T_2 est due à une contribution d'une couche externe de particules et d'une surface interfaciale qui augmente et de la quantité de particules formées,
- Pour les swings 4 et 5, la couche externe de particules diminue alors que la surface interfaciale et la quantité de particules augmentent. La contribution de ces phénomènes va modifier la valeur des temps T_2 ,
- A partir du swing 5, seules l'aire interfaciale et la quantité de particules formées contribuent à la variation des temps T_2 .

Avec l'augmentation de la teneur en aluminium, la viscosité du milieu pourrait augmenter et par conséquent diminuer la valeur des temps de relaxation T_2 [86], [87]. Comme la quantité en boehmite ne dépasse pas 30 g/L, nous considérons que la viscosité n'est pas modifiée tout au long de la synthèse.

2.2 Évolution de la quantité de particules formées

2.2.1 Vérification de l'hypothèse de la concentration

Calculons la quantité de boehmite en milieu basique. L'aluminate de sodium utilisé est concentré à hauteur de 20.5% en masse d' Al_2O_3 . Pour le 1^{er} swing, 4,44 g de base sont rajoutés, soit une masse de 0,91 g d' Al_2O_3 formée.

Puis avec les masses molaires et en partant de l'équation bilan de calcination de boehmite ($2\text{AlOOH} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$), la masse de boehmite obtenue est :

$$m_{\text{AlOOH}} = \frac{2m_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot M_{\text{AlOOH}}}{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}} = \frac{2 \cdot 0.91 \cdot 60}{102} = 1,07 \text{ g} \quad \text{Équation 24}$$

La concentration de boehmite obtenue pour un swing à pH basique est ensuite déterminée par l'équation :

$$C_{\text{AlOOH}} = \frac{m_{\text{totale}}}{V_{\text{total}}} = \frac{m_{\text{AlOOH acide}} + m_{\text{AlOOH basique}} - m_{\text{AlOOH prélevé}}}{V_{\text{pied de cuve}} + V_{\text{total précurseur acide ajouté}} + V_{\text{total précurseur basique ajouté}} - V_{\text{prélevé}}} \quad \text{Équation 25}$$

- $m_{\text{AlOOH prélevé}}$ et $V_{\text{prélevé}}$ sont la masse et le volume de boehmite prélevés pour effectuer des analyses RMN
- $m_{\text{AlOOH acide}}$ et $m_{\text{AlOOH basique}}$ sont le cumul des masses de boehmite obtenues respectivement en milieu acide et en milieu basique.

Le même raisonnement est appliqué pour l'ajout de précurseurs acides. La quantité d' Al_2O_3 obtenue à pH acide est de 8% en masse de sulfate de sodium.

Pour vérifier que la réaction est totale, des caractérisations en phase liquide et en phase solide par la technique ^{27}Al MAS (caractérisation des espèces solides) ont été menées afin de déterminer la quantité de précurseurs restants.

Un spectre type RMN du liquide de l' ^{27}Al d'un échantillon de boehmite en phase acide est montré sur la Figure 54.

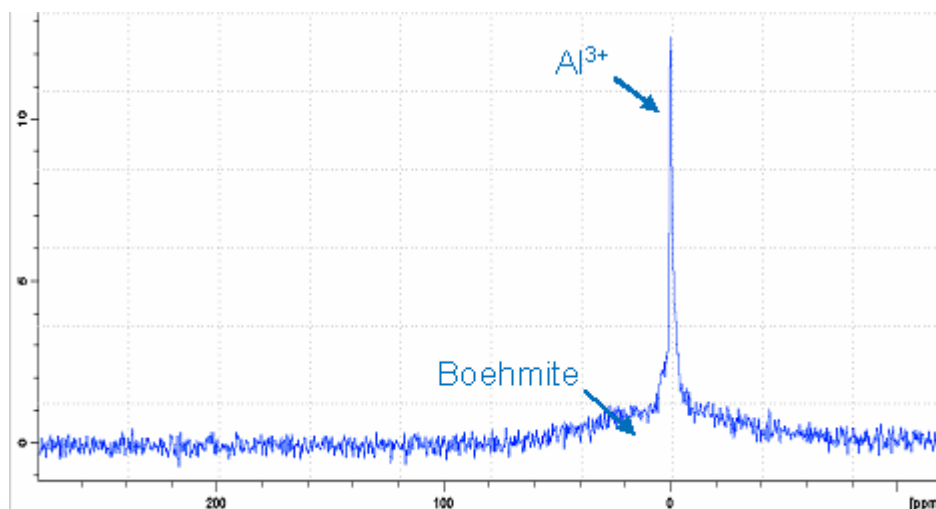


Figure 54 : Spectre RMN de ^{27}Al obtenu par une séquence simple à une impulsion d'un échantillon liquide de boehmite en phase acide obtenu à 14,1T

Le pic fin à 0 ppm correspond à de l'aluminium Al^{3+} en solution. La boehmite est représentée par un large massif de faible amplitude et il n'y a pas de composé secondaire (les produits secondaires formés sont entraînés par les agglomérats et ne sont plus détectés). Le pic d' Al^{3+} représente la quantité de précurseur à pH acide restant.

En milieu basique, les spectres RMN sont similaires : la boehmite solide est un massif à 0 ppm et un pic à 65 ppm apparaît (le pic fin d' Al^{3+} à 0 ppm n'existe plus) Ce pic est caractéristique du déplacement chimique de précurseur d' AlO_2^- (reste d'aluminate de sodium).

En phase liquide, les ions Al^{3+} et AlO_2^- sont détectables mais pas la boehmite solide. Les quantités de boehmite sont données dans le Tableau 15.

Le taux d'erreur entre la concentration en boehmite théorique et expérimentale est calculé à partir de la formule de l'Équation 26.

$$\Delta = 100 \times \left| \frac{\text{valeur théorique} - \text{valeur expérimentale}}{\text{valeur théorique}} \right| \quad \text{Équation 26}$$

Tableau 15 : Détermination des concentrations par RMN 156 MHz

Echantillon	[AlOOH] _{th} (g/L)	[AlOOH] _{exp} (g/L)	Δ (%)
1A	0,15	0	100
2A	0,97	0,84	13,4
3A	2,46	2,27	7,72
4A	4,46	4,13	7,40
5A	7,22	6,80	5,81
1B	0,58	0,51	12,07
2B	1,82	1,59	12,64
3B	3,60	3,59	0,28
4B	6,15	6,13	0,32
5B	9,44	9,41	0,32

La concentration en boehmite théorique correspond à la concentration en AlOOH obtenue en considérant la réaction totale.

La concentration expérimentale en boehmite est obtenue par différence entre la concentration désirée et la quantité restante de précurseurs.

Le sulfate d'aluminium est introduit en excès dans le réacteur alors que l'aluminate de sodium est ajouté en proportions stœchiométriques. Donc en milieu acide, le sulfate d'aluminium n'est pas entièrement converti en boehmite. C'est pour cette raison que le taux d'erreur en milieu acide est plus important qu'en milieu basique.

Le taux d'erreur en milieu basique est très faible au-delà du deuxième swing (<1%). Due à la très faible quantité de précurseurs restants, la réaction de précipitation de la boehmite est considérée comme totale.

2.2.2 Suivi pendant la synthèse

La quantité de particules formées pendant la synthèse est représentée par l'aire des intégrales des distributions obtenues avec la Figure 52 en fonction de la concentration en AlOOH (Figure 55).

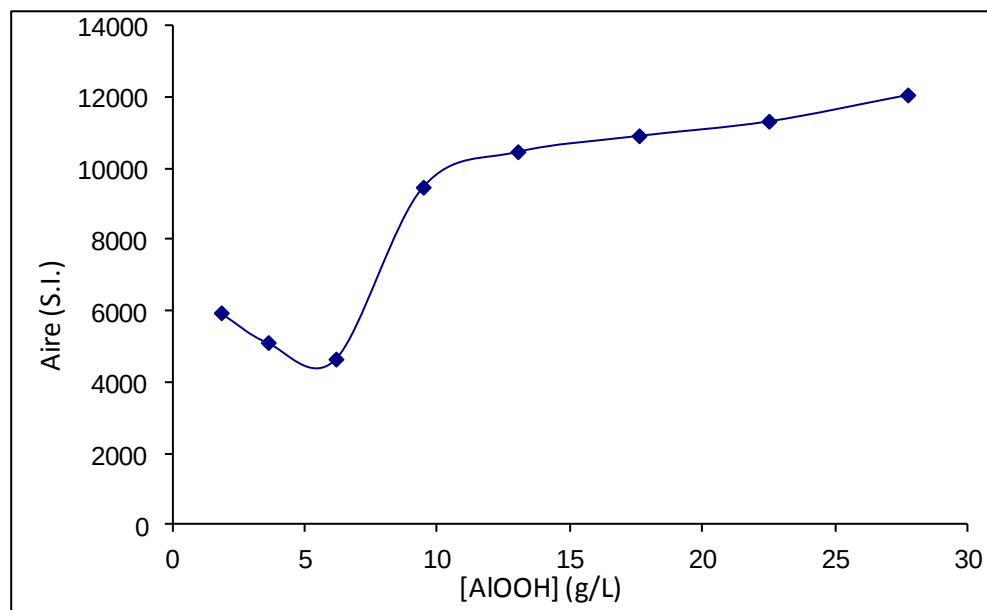


Figure 55 : Aire des distributions de T_2 en fonction de la concentration

Le premier swing n'est pas représenté car la concentration de l'échantillon n'est pas assez importante pour être quantifiée par la RMN.

Jusqu'au quatrième swing, l'aire des distributions décroît. Du quatrième au cinquième swing, l'aire est doublée. Du cinquième au neuvième swing, l'aire augmente linéairement.

La Figure 55 confirme les résultats obtenus jusqu'à présent :

- Du deuxième au quatrième swing, l'aire interfaciale diminue linéairement en fonction de la concentration en boehmite. Comme la granulométrie laser l'a montré, le diamètre des particules augmente, ce qui diminue la surface.
- Au-delà du cinquième swing, l'aire interfaciale augmente linéairement en fonction de la concentration en boehmite. Il ne reste plus de précurseurs en solution. La variation de l'aire des distributions est donc directement proportionnelle à la surface de la boehmite, c'est-à-dire à l'aire interfaciale développée et la quantité de particules/agrégats de boehmite formés.

2.2.3 Evolution de l'aire interfaciale développée

Le suivi de l'aire interfaciale développée est représenté par l'évolution de la valeur du taux de relaxation R_2 en fonction de la concentration en aluminium introduite (Figure 56).

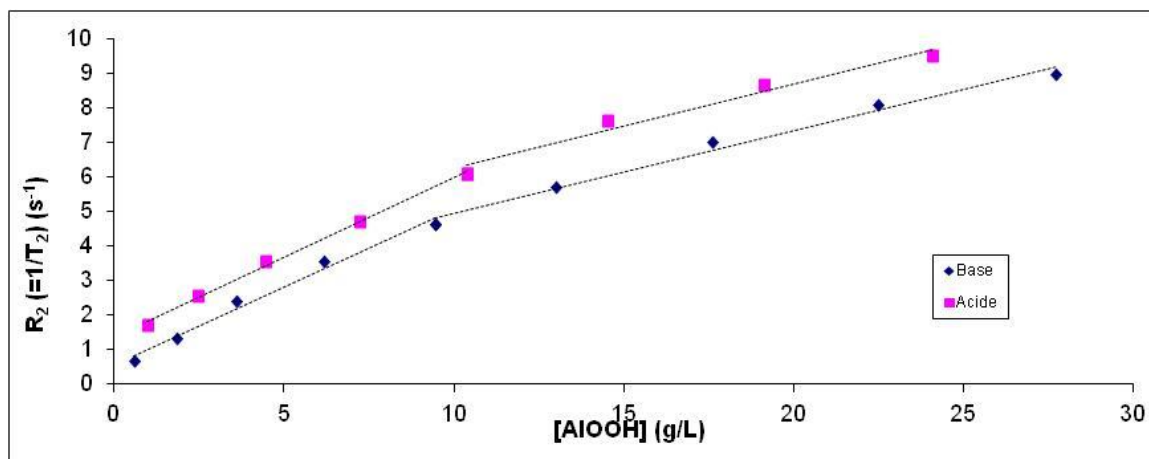


Figure 56 : Représentation des moyennes de R_2 en fonction de la concentration en boehmite à $T=60^\circ\text{C}$ – agitation mécanique. Les carrés roses indiquent le taux de relaxation pour un swing à pH acide. Les losanges bleus indiquent le taux de relaxation pour un swing à pH basique.

Nous pouvons constater que les valeurs moyennes de R_2 augmentent linéairement en fonction de la concentration à pH basique et à pH acide, avec une inflexion au niveau du cinquième swing.

La surface développée, c'est-à-dire le nombre de particules formées, augmente en fonction de la concentration ajoutée de précurseurs. La valeur de R_2 à pH acide est plus élevée que la valeur de R_2 à pH basique.

Comme la valeur de R_2 est fonction de la surface développée qui augmente dans le volume de la solution, nous pouvons donc en déduire que la quantité de particules formées augmente avec la quantité de précurseurs introduite.

Grâce à la granulométrie laser, nous avons pu constater que les particules augmentent leur taille jusqu'au troisième swing et qu'au-delà de ce swing, la taille reste constante. Avec la relaxométrie RMN, R_2 augmente linéairement avec une pente de $0,4 \text{ L.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Cette augmentation est liée au développement de la surface créée par la nucléation et à l'augmentation de la taille des particules (phénomène de nucléation prépondérant au phénomène de croissance). Au-delà du cinquième swing, la pente devient $0,25 \text{ L.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$. La surface se développe moins rapidement. Entre le quatrième et le cinquième swing, la CMC est atteinte. Des agrégats commencent à se former. Ce changement de régime est marqué par RMN par une modification du comportement des taux de relaxation. La valeur de la pente est plus faible à cause de la dissolution des particules en milieu acide (diminution de la surface) et de l'agitation (restriction de la taille à cause des forces de cisaillement).

Les taux de relaxation à pH basique varient linéairement avec la concentration de boehmite et de façon distincte, selon que la mesure est faite en pH acide ou en pH basique. La différence entre les deux pH peut être provoquée par des phénomènes de nucléation et de croissance équivalente, une variation du pH ou de la force ionique (la température, la pression et la viscosité sont supposées constantes).

La synthèse de boehmite par swing pH s'effectue à deux pH différents : pH=3 et pH=9. Or nous avons vu, dans le chapitre III, que l'épaisseur de la couche d'eau λ varie en fonction du pH. Pour des pH=3 et des pH=9, nous prendrons, comme valeur d'épaisseur de couche d'eau, les valeurs respectives de $\lambda = 0,9 \text{ nm}$ et $\lambda = 0,55 \text{ nm}$. Ces valeurs diffèrent du chapitre III. En effet dans le chapitre III, les matériaux analysés en solution ont un pH=8. Il faut donc ajuster λ en fonction du pH.

La Figure 57 représente l'évolution des valeurs des rapports S/V en fonction de la quantité d'aluminium introduite.

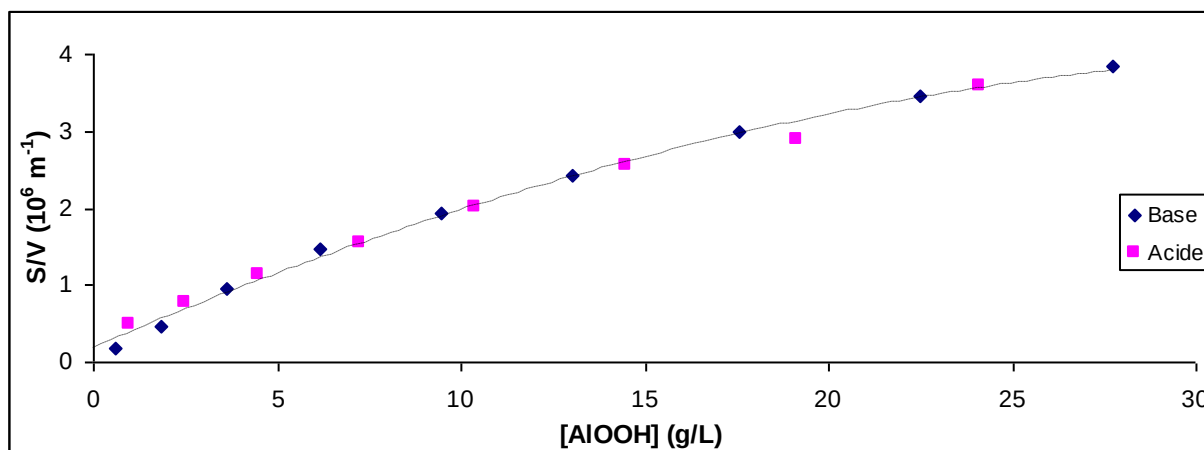


Figure 57 : Variation de la surface en fonction de la concentration de boehmite. Les points en rose correspondent à des valeurs des rapports S/V d'un échantillon acide et les points en bleu à des échantillons analysés à pH basique.

Nous pouvons constater que la valeur du rapport S/V est proportionnelle à la concentration en milieu basique et acide.

Du côté acide, l'apport de matière entraîne la formation de petites particules augmentant la surface développée. Du côté basique, la croissance devrait diminuer la surface développée par les agrégats. Or les valeurs des rapports S/V augmentent. La quantité de matière apportée par l'aluminate de sodium crée également des particules. La nucléation et la croissance sont donc en compétition mais l'effet de la nucléation est prépondérant.

Le rapport S/V augmente, mais le taux d'augmentation diminue avec la quantité de solide formé. Ce rapport S/V semble atteindre une valeur limite de l'ordre de 4.10^6 m^{-1} . Nous avons vu, avec la granulométrie laser, que la taille des particules n'évoluait plus après le troisième swing. Nous pouvons donc dire qu'à partir du troisième swing, l'augmentation des valeurs de S/V est principalement due par la création de nouvelles particules. Le ralentissement de la croissance est provoqué par une augmentation du volume poreux.

Les valeurs des rapports S/V tendent vers une valeur limite en fonction de la concentration. La surface spécifique diminue donc, ce qui permet de vérifier la deuxième conclusion de T. Ono. Au fur et à mesure des swings, la surface spécifique des particules/agrégats diminue.

De la même manière que pour la valeur du rapport S/V, il est très facile de déterminer une surface spécifique par relaxométrie RMN en utilisant l'équation de dilution pour un pH donné :

$$R_2 = R_{2,b} + R_{2,s} \cdot \rho \cdot S_{RMN} \cdot \lambda \cdot C \Rightarrow S_{RMN} = \frac{R_2 - R_{2,b}}{C} \cdot \frac{1}{\rho \cdot \lambda \cdot R_{2,s}} = \frac{R_2 - R_{2,b}}{C} \cdot K \quad \text{Équation 27}$$

Avec K constant

Ce suivi de surface spécifique permet de comparer les résultats obtenus dans tout le chapitre avec les résultats obtenus par T. Ono.

La valeur de la surface spécifique peut-être déterminée en même temps que la valeur du rapport S/V puisque le taux de relaxation utilisé pour déterminer la valeur de S/V ou S_{RMN} est

la même. La variation de la surface spécifique en fonction de la concentration est représentée sur la Figure 58.

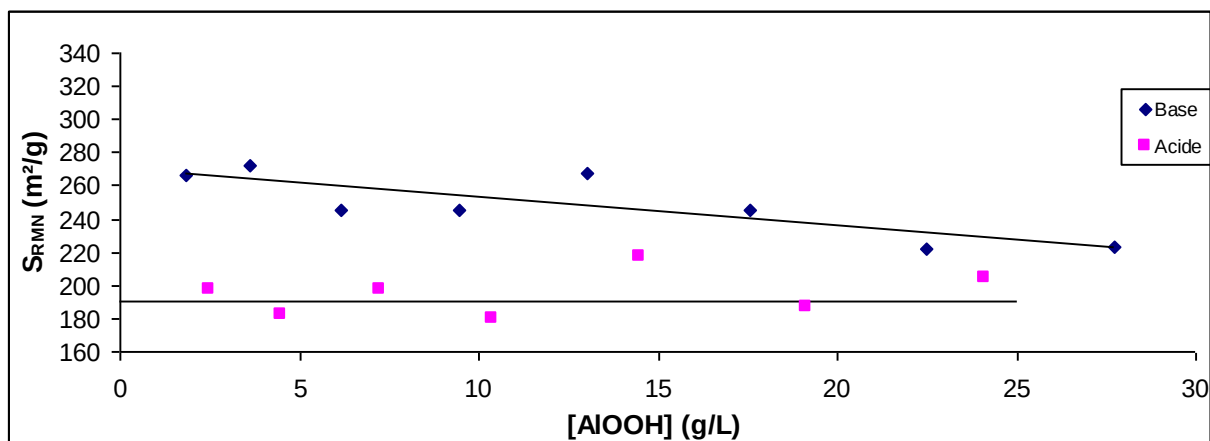


Figure 58 : Variation de la surface spécifique en fonction du nombre de swings. Les points en rose correspondent à des S_{RMN} d'un échantillon acide et les points en bleu à des échantillons analysés à pH basique. Les droites noires représentent les droites de régression linéaire.

En milieu basique, la surface spécifique diminue de 270 m²/g à 220 m²/g avec l'augmentation de la teneur en aluminium. Le taux d'erreur d'une mesure RMN est de 10% environ. Un écart de 50 m²/g est donc significatif. Comme la taille des particules/agrégats reste constante, une diminution de la surface spécifique entraîne une diminution du volume poreux. Pour les swings à pH acide, la surface spécifique est constante ($\approx 190 - 200$ m²/g). Or, nous nous attendons à la création de particules (phénomène de nucléation prépondérant) à pH acide et donc à créer de la surface ; alors qu'un swing à pH basique, nous nous attendons à ce que le phénomène de croissance soit prépondérant et donc à une diminution de la surface spécifique.

Les expériences réalisées suggèrent :

- En milieu basique, nous observons une diminution de la surface spécifique des particules formées. Comme le nombre de particules augmente, nous pouvons supposer que le phénomène de croissance des particules est prépondérant à pH basique.
- En milieu acide, la surface spécifique n'évolue pas. L'apport d'aluminium et donc la création de particules n'entraîne pas une augmentation de la surface développée. Nous pouvons donc supposer qu'à pH acide, le phénomène de nucléation est en compétition avec la dissolution des petites particules.
- D'après la Figure 58, en milieu basique la surface spécifique est plus élevée qu'en milieu acide. Le phénomène de nucléation en milieu basique apporte plus de surface que la compétition nucléation/dissolution des particules en milieu acide.

Comme T. Ono, nous démontrons que la synthèse de boehmite par swing pH entraîne une diminution de la surface spécifique en milieu basique. En milieu acide, nous montrons la compétition entre les phénomènes de nucléation et de dissolution. La Figure 59 représente la surface spécifique trouvée pour chacune des techniques (RMN, physisorption d'azote, reportée par T. Ono) en fonction du nombre de swings. Seuls les swings à pH basiques seront représentés.

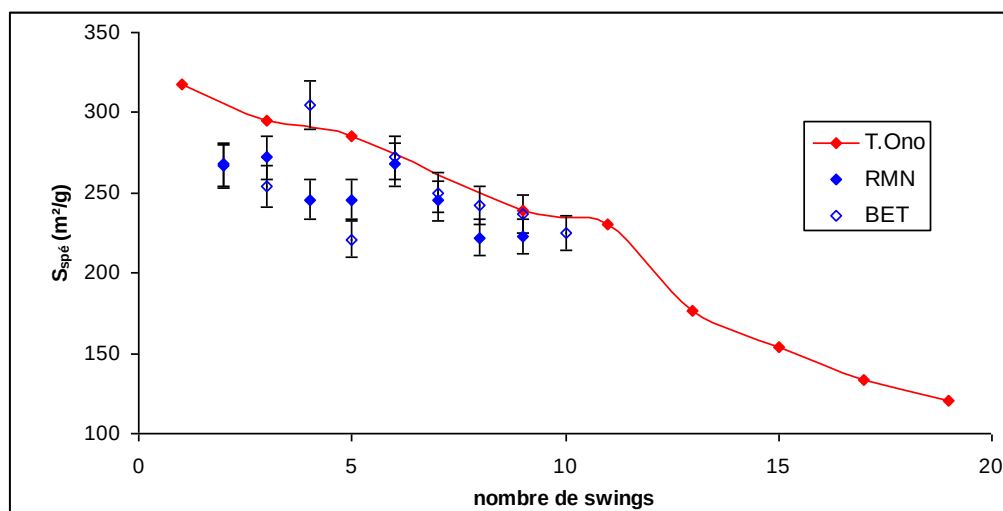


Figure 59 : Comparaison des surfaces spécifiques (pH basique) en fonction du nombre de swings. La courbe en rouge représente les valeurs de surfaces spécifiques données par T. Ono. Les losanges vides en bleu représentent les surfaces spécifiques obtenues par physisorption d'azote. Les losanges pleins en bleu montrent les valeurs obtenues par RMN.

Pour chaque technique, la surface spécifique diminue en fonction du nombre de swings. L'adsorption d'azote et la RMN sont du même ordre de grandeur que les surfaces spécifiques trouvées par T. Ono. Il faut rappeler toutefois que :

- L'étude de T. Ono ne reporte aucune valeur sur les quantités de précurseurs ajoutées à chaque swing. Elle mentionne juste que les échantillons sont lavés, filtrés et séchés pendant trois heures à 120°C. Chaque échantillon provient d'une synthèse différente (les conditions expérimentales de synthèse et d'analyse peuvent être légèrement modifiées). Les valeurs de T. Ono sont justes à titre indicatif. Comme les quantités ne sont pas fournies, il n'est pas possible de remonter à une surface totale du matériau ni à un diamètre poreux.
- Un résultat BET provient d'une synthèse de boehmite arrêtée à un swing donné. Le contenu du réacteur est filtré et séché à l'étuve pendant une nuit à $T=130^{\circ}\text{C}$. La boehmite séchée est ensuite analysée par physisorption d'azote. Les neuf résultats BET proviennent donc de neuf synthèses différentes.
- En RMN, les valeurs des surfaces spécifiques sont obtenues à partir d'une seule synthèse swing pH. Les échantillons sont prélevés directement dans le réacteur et analysés sans traitement post-synthèse.

La corrélation des surfaces spécifiques obtenues par RMN d'un échantillon à l'état liquide et la BET d'un échantillon à l'état solide montre que les traitements post-synthèse n'ont pas d'influence sur la structure du matériau pour une synthèse de boehmite par la méthode swing pH. De plus cette corrélation montre que la relaxométrie RMN est tout à fait adaptée pour un suivi *in situ* de formation de matériau.

A partir des résultats de cette synthèse, nous en avons profité pour changer les précurseurs afin d'étudier les processus de nucléation et de croissance des particules.

3 Processus de Nucléation / Croissance des particules

Les précurseurs utilisés lors d'une synthèse jouent un rôle essentiel sur la finalité du matériau formé. Ce sont eux, avec des conditions opératoires fixées, qui vont influencer les phénomènes de nucléation, croissance et mûrissement d'Ostwald. Or il est très difficile de comprendre le rôle des précurseurs dans une synthèse, puisque les investigations sont menées sur des matériaux post-synthèse. Par exemple, T. Ono suppose que pour une synthèse de boehmite, un précurseur à pH acide contenant de l'aluminium favorise la nucléation des particules et le précurseur à pH basique la croissance des particules. Il a pu obtenir ces résultats en changeant la nature ou la quantité du précurseur.

Pendant la synthèse, le développement de la nucléation/croissance, décrit en théorie par T. Ono, peut être illustré avec la Figure 60.

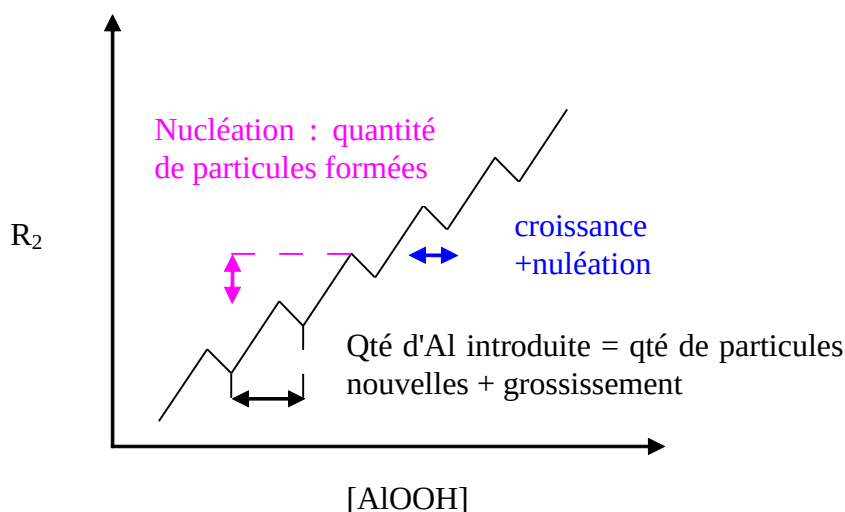


Figure 60 : Représentation schématique de l'évolution des particules de boehmite au cours d'une synthèse swing pH

Comme nous l'avons démontré, la Figure 60 ne représente la réalité puisque les phénomènes de nucléation et croissance se passent en milieu acide et basique. L'inconvénient majeur d'utiliser deux précurseurs contenant de l'aluminium est qu'il est difficile de dissocier ces phénomènes, un apport de matière ayant lieu à chaque pH. C'est pour cette raison que des expériences de synthèses de boehmite par swing pH ont été menées en variant la nature du précurseur en choisissant un sel sans apport d'aluminium. Les autres précurseurs sont choisis de manière à ne pas modifier le type de sel obtenu lors d'une synthèse par swing pH classique. Pour le précurseur acide, l'acide sulfurique est utilisé pour obtenir des ions SO_4^{2-} et pour le précurseur basique, la soude est utilisée pour l'apport des ions Na^+ . De cette manière, la force ionique n'intervient pas sur les variations de temps de relaxation puisque les sels restent du Na_2SO_4 .

3.1 Focus sur la nucléation : ajout d'un seul précurseur contenant de l'aluminium en milieu acide

L'objectif de cette partie est d'étudier le processus de nucléation en n'utilisant en source d'aluminium qu'un précurseur en milieu acide. Pour cela, le précurseur d'aluminate de sodium est remplacé par de la soude lors d'une synthèse de boehmite par swing pH.

Les valeurs des taux de relaxation obtenus pour une synthèse de boehmite par swing pH utilisant du sulfate d'aluminium et de la soude sont représentées sur la Figure 61.

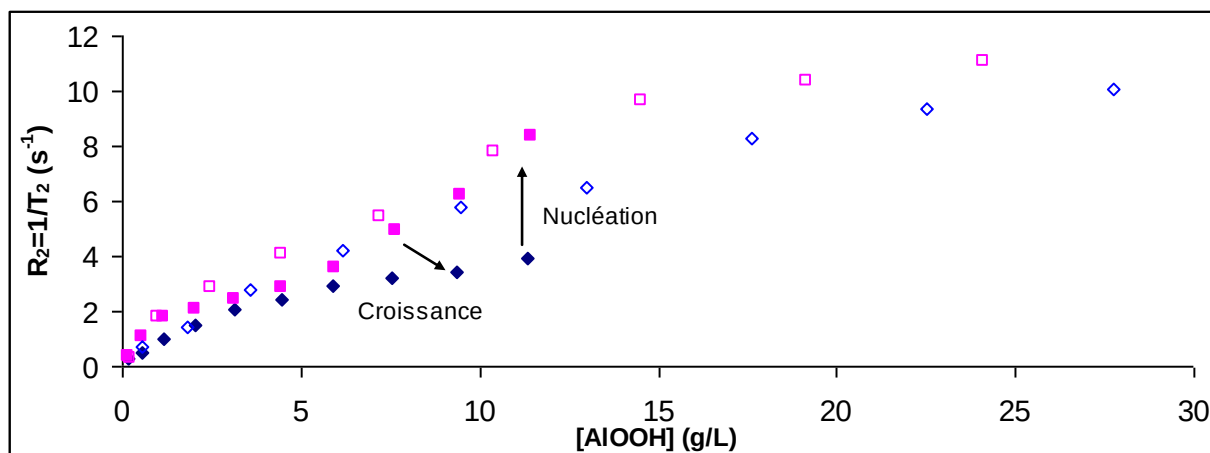


Figure 61 : Variation des valeurs de R_2 en fonction de la quantité d'aluminium introduite pour une synthèse de boehmite par swing pH utilisant de la soude et du sulfate d'aluminium. Les carrés représentent les valeurs de R_2 à pH acide et les losanges les valeurs de R_2 à pH basique. Les symboles pleins correspondent aux valeurs de R_2 pour une synthèse de boehmite par swing pH utilisant du sulfate d'aluminium et de la soude. Les symboles creux correspondent aux valeurs de R_2 pour une synthèse utilisant de l'aluminat de sodium et du sulfate d'aluminium

Jusqu'au cinquième swing, les taux de relaxation à pH acide et à pH basique augmentent de manière linéaire. Au-delà du cinquième swing, la différence des taux de relaxation augmente de 3 s^{-1} pour le cinquième swing à $8,5 \text{ s}^{-1}$ pour le neuvième swing.

Jusqu'au cinquième swing, nous n'observons pas de différences entre les valeurs des R_2 obtenues (en milieu basique ou acide) lors d'un swing à pH classique et ceux lors de l'expérience avec ajout d'aluminium en milieu acide seul. Le phénomène de nucléation est prépondérant.

A partir du sixième swing, nous observons une différence significative entre les deux expériences et entre les voies acides et basiques. Les écarts des valeurs de R_2 à pH acide et à pH basique sont typiques des phénomènes de nucléation et de croissance des particules et agrégats de boehmite :

- A pH acide, l'ajout de sulfate d'aluminium permet la formation de particules de boehmite (ou une modification de la structure), ce qui se traduit par une augmentation de la surface développée par les particules de boehmite.
- A pH basique, n'ayant pas d'apport d'aluminium, la nucléation est inexistante. Nous constatons que les valeurs des taux de relaxation diminuent, ce qui indique une diminution de la surface totale. Ce phénomène peut être dû à la croissance des particules ou à leur dissolution.

Pour un swing donné, la concentration en boehmite est plus faible pour une synthèse de boehmite utilisant du sulfate d'aluminium et de la soude. N'ayant qu'une source d'aluminium, il y a moins de boehmite formée que pour une synthèse classique utilisant deux sources d'aluminium.

3.2 Focus sur la croissance : ajout d'un seul précurseur contenant de l'aluminium en milieu basique

L'objectif de cette partie est de se focaliser sur le processus de croissance en n'utilisant en source d'aluminium qu'un précurseur en milieu basique. Pour cela, le précurseur de sulfate d'aluminium est remplacé par de l'acide sulfurique. Les valeurs des taux de relaxation obtenus pour une synthèse de boehmite par swing pH utilisant de l'aluminate de sodium et de l'acide sulfurique sont représentées sur la Figure 62.

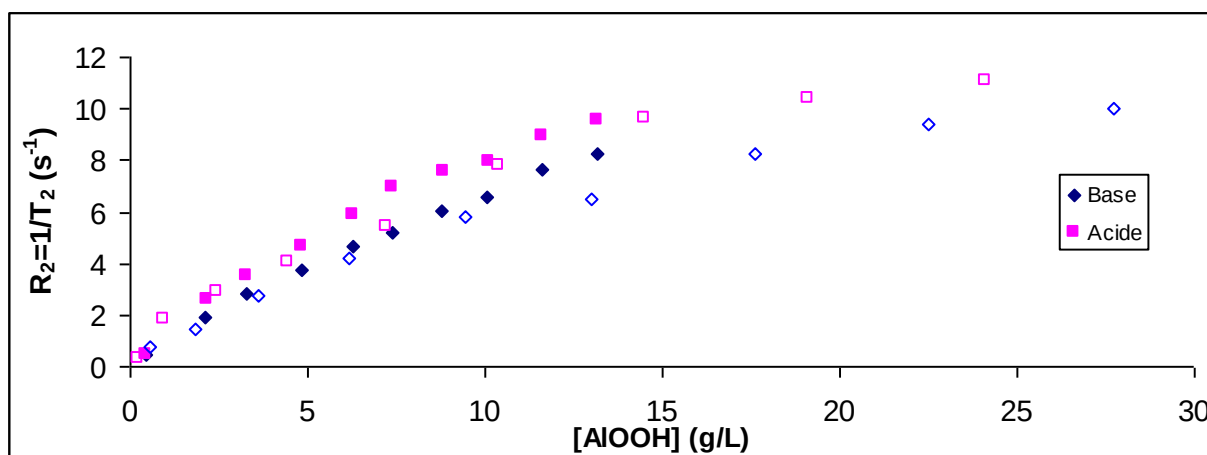


Figure 62 : Variation des valeurs de R_2 pour une synthèse de boehmite par swing pH utilisant de l'acide sulfurique et de l'aluminate de sodium. Les carrés représentent les valeurs de R_2 à pH acide et les losanges les valeurs de R_2 à pH basique. Les symboles pleins correspondent aux valeurs de R_2 pour une synthèse de boehmite swing pH utilisant de l'aluminate de sodium et de l'acide sulfurique. Les symboles creux correspondent aux valeurs de R_2 pour une synthèse utilisant de l'aluminate de sodium et du sulfate d'aluminium.

Nous constatons que les valeurs moyennes de R_2 augmentent en fonction de la concentration. Au cours de la réaction, nous observons des différences significatives entre les synthèses utilisant un ou deux précurseurs contenant de l'aluminium.

L'acide sulfurique permet d'apporter les ions H^+ pour permettre la conversion de l'aluminate de sodium en boehmite. Une part importante de la nucléation a lieu en milieu basique.

La nucléation et la croissance (et également la dissolution) sont donc en compétition en milieu basique. Comme les taux de relaxation augmentent en fonction de la concentration, le phénomène de nucléation est prépondérant sur le phénomène de croissance (et de dissolution).

3.3 Comparaison avec une synthèse de type gel

Pour étudier l'impact du pH sur les phénomènes de nucléation/croissance/dissolution, la synthèse de boehmite par swing pH ne doit utiliser aucun précurseur contenant de l'aluminium. Pour cela, nous avons étudié une synthèse de boehmite en introduisant initialement du sulfate d'aluminium et de l'aluminate de sodium pour obtenir une concentration de boehmite à $C=9.74$ g/L à pH=9,5 puis ensuite des précurseurs exempt d'aluminium : l'acide sulfurique et la soude. Le protocole expérimental de la synthèse reste identique à une synthèse de boehmite classique. Le pH est fixé de manière à être proche du PCN de la boehmite (pour se trouver dans les conditions de synthèse de boehmite).

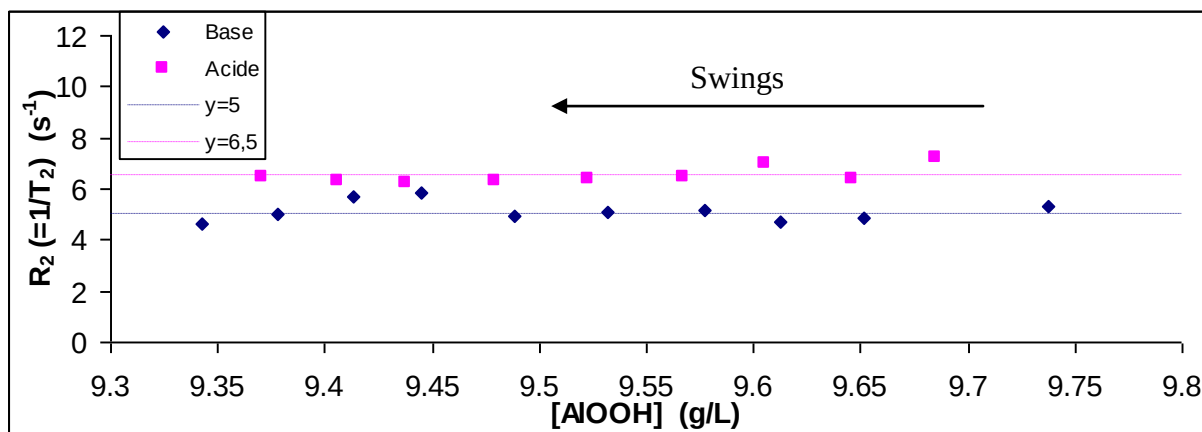


Figure 63 : Variation des valeurs de R_2 pour une synthèse de boehmite par swing pH utilisant de l'acide sulfurique et de l'aluminate de sodium. Les valeurs des taux de relaxation en milieu basique sont représentés par les losanges bleus et les valeurs des taux de relaxation en milieu acide par les carrés roses

La Figure 63 représente la variation des valeurs des taux de relaxation en fonction de la concentration pour une synthèse de boehmite par swing pH. La concentration initiale en boehmite est fixée à $C=9,74$ g/L. Les swings sont réalisés par ajouts d'acide sulfurique et de soude. Au fur et à mesure des swings, les ajouts d'acide et de base diluent la solution. La concentration diminue.

En ayant changé les deux précurseurs, les valeurs moyennes des temps de relaxation sont identiques d'un swing à l'autre à pH acide ou à pH basique. La surface spécifique est constante et le rayon des pores également. Cependant, l'ajout rapide des précurseurs dans l'eau a modifié la nature physique du produit. Les agrégats de boehmite qui sédimentent rapidement sont inexistantes. La solution contenue dans le réacteur est sous forme de gel. La comparaison avec les précédents résultats n'est pas possible puisque le matériau créé possède des propriétés physico-chimiques différentes.

4 Influence des conditions opératoires sur l'aire interfaciale développée

4.1 Rôle du pH sur le taux de relaxation de surface

La variation de pH influe sur les interactions entre l'eau de surface et la particule, ce qui change le paramètre $\rho_2 (= R_{2,s}\lambda)$. Cependant, il est difficile de déterminer la valeur de $R_{2,s}$ et/ou λ en fonction du pH. Connaître les variations de ρ_2 permet de calculer correctement une surface totale développée.

$R_{2,s}$ est obtenu à partir d'une analyse de poudre qui a subi des étapes post-synthèse (filtration et séchage). Il est difficile de se placer de cette manière dans les mêmes conditions analytiques qu'une synthèse. $R_{2,s}$ est une donnée intrinsèque et est supposée constante quelles que soient les conditions analytiques.

L'épaisseur de la couche d'eau est fixée constante pour un pH donné. Pour déterminer sa valeur, nous pouvons la calculer à partir de l'Équation 16. Cette équation nécessite de connaître $R_{2,s}$ et une donnée obtenue à partir du matériau fini : S_{BET} .

$$\lambda = \frac{R_2 - R_{2,b}}{R_{2,s} - R_{2,b}} \cdot \frac{1}{\rho \cdot S_{BET} \cdot C} \quad \text{Équation 28}$$

Pour vérifier l'influence de la valeur du pH, nous avons analysé des échantillons provenant d'une synthèse de boehmite par swing pH. Certains de ces échantillons ont ensuite été filtrés, lavés (deux lavages à l'eau et un lavage à l'ammoniaque pour enlever les sels) et séchés à l'étuve à 130°C pendant une journée. Ils sont ensuite mis en solution dans l'eau pendant 24 h, comme le montre la Figure 64.

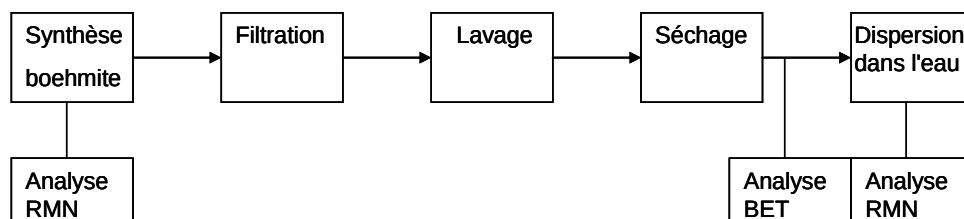


Figure 64 : Schéma du protocole expérimental de la redispersion en solution d'échantillons de boehmite obtenue après une synthèse swing pH

Le lavage a permis de neutraliser la poudre et d'enlever plus de 90% des sels Na_2SO_4 .

Les valeurs des surfaces spécifiques RMN des échantillons provenant directement d'une synthèse swing pH ou après des étapes de traitement post-synthèse sont comparées sur la Figure 65.

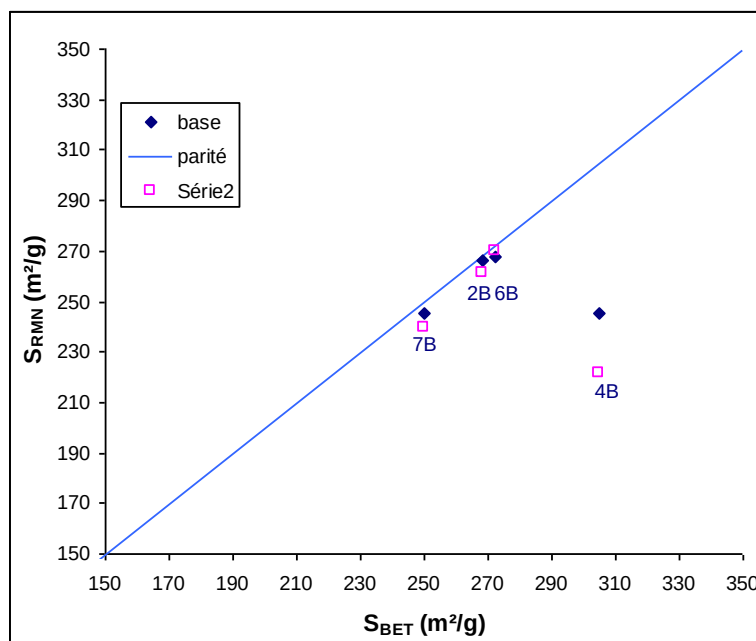


Figure 65 : Comparaison de la méthode BET avec la méthode de relaxométrie RMN. Les points en bleu correspondent à des échantillons prélevés lors d'une synthèse de boehmite par swing pH. Les points en rose correspondent à des poudres de boehmite lavées et redispersées dans l'eau. La ligne bleue représente la droite de parité. Le chiffre correspond au numéro du swing et le B à la phase basique

La Figure 65 compare les surfaces spécifiques RMN et BET pour des échantillons de boehmite dans des conditions opératoires différentes.

La surface S_{RMN} pour l'échantillon 4B ne correspond pas avec la surface S_{BET} . Cet échantillon correspond au changement de phase de la boehmite. Il faudrait surement prendre en compte d'autre phénomènes pour le calcul de S_{RMN} .

La surface spécifique des échantillons prélevés en cours de synthèse a été calculée en prenant $\lambda = 0,55 \text{ nm}$ (pH=9). La poudre en solution dans l'eau a un pH compris entre 7,5 et 8. Il correspond au point de charge nulle (PCN) de la boehmite. La surface spécifique de ces échantillons a été calculée en prenant $\lambda = 0,39 \text{ nm}$.

En modifiant la valeur de λ en fonction du pH, la corrélation entre la relaxométrie RMN et l'adsorption d'azote est très bonne (l'ensemble des valeurs se situe sur la droite de parité). La différence entre les résultats d'un même swing avant et après post-traitements est provoquée par une modification de la force ionique (les sels sont enlevés lors du lavage). Mais aucune étude approfondie n'a été réalisée sur l'impact de la force ionique sur les temps de relaxation.

4.2 Influence du temps de mûrissement

L'étude du temps de mûrissement permet d'optimiser les conditions de synthèse. En effet, nous avons vu que pour un temps de mûrissement de 15 minutes, toute la boehmite a précipité et il ne reste plus de précurseurs. Nous allons voir s'il y a un impact sur la formation des particules en réduisant ce temps de mûrissement. Réduire cet intervalle permettrait de réduire considérablement le temps de synthèse (rappel : durée d'expérience $\approx$ temps de mûrissement * nombre de swings).

Deux synthèses de boehmite ont été préparées dans les mêmes conditions (température du bain, précurseurs provenant du même lot...) excepté l'intervalle de temps entre deux swings (Figure 66). Les échantillons sont analysés par RMN avec la séquence CPMG sans agitation (nécessite cinq minutes supplémentaires pour que toutes les particules de boehmite sédimentent). Si la sédimentation n'est pas totale, les temps de relaxation ne seront pas homogènes d'une expérience à une autre. La Figure 66 montre des distributions de temps de relaxation d'un échantillon de boehmite au cinquième swing acide et basique.

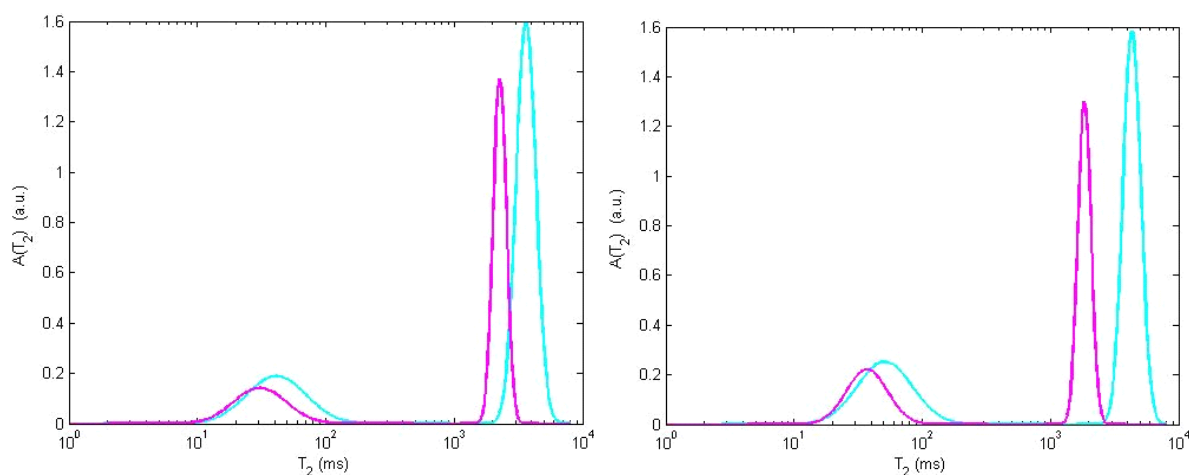


Figure 66 : Distributions des temps de relaxation d'un échantillon acide (à gauche) et basique (à droite) pour deux synthèses avec un temps de mûrissement de 5 min (en bleu) et de 15 min (en rose)

Avec la sédimentation, nous retrouvons bien deux temps de relaxation puisque le système est composé de deux phases. Le temps court correspond au dépôt de la boehmite au fond du tube RMN et le temps long à l'eau.

Pour $t=5$ minutes, les temps de relaxation sont plus courts que ce soit pour le bulk ($T_2 \approx 4$ secondes $\approx T_2$ de l'eau à $T=60^\circ\text{C}$) ou pour la boehmite ($T_2=50$ millisecondes). De ce graphique viennent deux hypothèses :

- Pour un temps de mûrissement de cinq minutes, il reste encore des précurseurs en solution réduisant le temps de relaxation de l'eau alors que pour un temps de 15 minutes, tous les précurseurs ont réagi. Mais cela voudrait dire qu'il y a moins de particules de boehmite formées. Le temps de relaxation de la boehmite à $t=5\text{min}$ devrait être plus grand, ce qui n'est pas le cas. Toutes les particules de boehmite ne se sont pas encore formées.
- Pour un temps de mûrissement de cinq minutes, toute la boehmite n'a pas sédimenté. Il reste des particules dans le bulk réduisant le temps de relaxation. Pour un temps de mûrissement de 15 minutes, les précurseurs ont entièrement réagi. La distribution est plus large car la surface apportée par les particules est plus importante. La courbe du bulk à droite est déplacée car la boehmite a entièrement sédimenté et il ne reste que de l'eau.

La deuxième hypothèse semble plus favorable. Un temps de mûrissement de 15 minutes semble nécessaire pour que les précurseurs réagissent totalement.

La relaxométrie RMN permet donc d'optimiser le temps de mûrissement. Un temps de mûrissement de 15 minutes est nécessaire pour que tous les réactifs aient réagis. Mais un temps de mûrissement de cinq minutes permet de réduire considérablement la durée de la synthèse de boehmite par swing pH. Il faudra faire un compromis entre l'augmentation de la quantité de boehmite obtenue avec un temps de mûrissement de 15 minutes et le gain de temps de plusieurs heures d'une synthèse.

5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié une synthèse de boehmite par swing pH par RMN. L'étude du temps de relaxation T_2 permet de suivre la formation de particules, les phénomènes de nucléation et de croissance par relaxométrie RMN et de suivre la formation de particules. Cette synthèse décrite par T. Ono met en jeu un précurseur d'aluminium à pH acide et un précurseur d'aluminium à pH basique. D'après T. Ono, un swing acide permet la nucléation de particules et un swing basique permet la croissance (Figure 14). L'augmentation du nombre de swings diminue la surface spécifique et augmente le diamètre poreux moyen et la polydispersité en taille de pore.

Nous avons pu mettre en évidence que :

- La réaction de synthèse de boehmite est totale. Grâce à la RMN 156 MHz, nous avons pu constater qu'il ne restait plus de précurseurs dans le réacteur. Toute la boehmite a précipité.
- L'ajout d'un précurseur acide permet la création de particules et la dissolution de petites particules. L'ajout d'un précurseur basique permet la formation et la croissance des agrégats. La taille augmente rapidement puis diminue au bout du troisième swing avant de se stabiliser.

- L'étude de la vitesse de sédimentation par relaxométrie RMN montre qu'il est possible d'obtenir un ordre de grandeur du volume des agrégats. L'avantage de cette étude est qu'elle est valable pour tout type de liquides contenant des protons. Le désavantage est que si nous voulons une caractérisation rapide, il vaut mieux utiliser une analyse par granulométrie laser qui est une technique de caractérisation *in situ*.

La relaxométrie RMN peut caractériser une valeur d'un rapport S/V et une surface spécifique pendant la synthèse. Le terme S correspond à la surface caractérisée par la porosité. Le terme V correspond au volume total comprenant le volume poreux et le volume d'eau supplémentaire. Ne pouvant pas connaître la quantité du volume d'eau à l'intérieur des pores, le volume poreux et/ou le diamètre de pores moyen ne peuvent être définis.

La corrélation entre la méthode BET et la relaxométrie RMN est excellente. La valeur de l'épaisseur de la couche d'eau a été modifiée de 0,39 nm à 0,9 nm pour un swing à pH acide et de 0,39 à 0,55 nm pour un swing à pH basique (la variation de pH a un impact significatif sur la valeur de ρ_2). En fait, ce n'est pas forcément la valeur de la couche d'eau qui est modifiée, mais c'est le produit $R_{2,s} \cdot \lambda$ qui l'est. A ce stade, nous ne pouvons savoir si l'un des deux paramètres est modifié ou si les deux sont modifiés à cause du pH.

Les résultats obtenus confirment la théorie de T. Ono. Au fur et à mesure des swings (un swing = un swing acide + un swing basique), la surface spécifique diminue et le volume poreux augmente. La distribution de la taille de pore augmente également.

Grâce à la relaxométrie RMN, nous pouvons suivre la formation de particules de boehmite. Pendant la synthèse, nous avons pu à tout moment suivre l'évolution de la surface de boehmite. Nous avons pu également déterminer l'impact des précurseurs sur les différents phénomènes de nucléation et de croissance et connaître les conditions opératoires optimales pour la synthèse (borne de pH, temps de mûrissement). Ces différents résultats nous permettent de proposer un mécanisme de formation de particule.

Mécanisme de synthèse de la boehmite swing pH

Les conditions opératoires ($T=60^\circ\text{C}$, $\text{pH}_{\text{acide}}=3$ et $\text{pH}_{\text{basique}}=9$, temps de mûrissement de 15 minutes) sont totalement adaptées pour une synthèse de boehmite par swing pH. Les bornes de pH et la température permettent de créer de la boehmite et non de la gibbsite ou de la bayerite.

La réaction de précipitation de la boehmite est très rapide. Le temps de mûrissement de 15 minutes est nécessaire et suffisant pour que les phénomènes de nucléation, de croissance et de mûrissement d'Ostwald soient finis.

L'introduction de l'aluminate de sodium permet au milieu réactionnel d'avoir des ions Al^{3+} et d'acidifier la solution. Lors de l'ajout de l'aluminate de sodium, la précipitation de la boehmite commence.

Les particules élémentaires de boehmite s'assemblent pour former des agrégats. Les agrégats vont grossir dans un premier temps. A partir d'une certaine concentration, les forces de cisaillement vont briser les agrégats et leurs tailles vont diminuer jusqu'à se stabiliser.

L'aluminate de sodium et le sulfate d'aluminium permettent la création de particules de boehmite. La croissance des particules n'est effectuée qu'en milieu basique. Comme les particules de boehmite sont créées à pH acide et basique, l'ajout d'un précurseur permet d'augmenter la surface totale de la boehmite.

A partir du troisième swing, la taille des agrégats reste constante. L'augmentation du nombre de swings ou de la concentration n'augmente pas la taille des agrégats mais diminue la surface spécifique. Cette diminution est caractéristique d'une augmentation du volume poreux.

L'augmentation du nombre de swings et donc de la concentration favorise la polydispersité en taille des particules.

Les agrégats sont donc constitués d'un amas de particules élémentaires. A pH=3, à cause de l'acidité de la solution, des particules élémentaires de boehmite se détachent de ces amas. Ces particules élémentaires vont s'agréger à pH basique pour former d'autres amas. L'acide permet donc de créer des amas avec un plus gros volume poreux, d'où une diminution de la surface spécifique.

Conclusions et perspectives

La relaxométrie par résonance magnétique nucléaire appliquée aux milieux poreux est un domaine récent en développement rapide. Dans ce travail, nous avons appliqué la mesure des temps de relaxation à la description de la porosité interne et de la surface externe de particules.

Pour cela, nous avons mesuré les temps de relaxation longitudinale T_1 et transversale T_2 caractéristiques des protons en interaction ou non avec les particules. Dans les systèmes aluminiques inorganiques que nous avons étudiés, plusieurs protons contribuent au signal RMN mesuré (Figure 5) :

- les protons de l'eau solvant qui ne sont pas influencés par l'interface liquide / solide et qui se comportent comme les protons de l'eau libre, ce sont les protons de la fraction volumique de liquide dans le volume du pore. Ils se caractérisent par une distribution de temps de relaxation transversale T_{2B} ou longitudinale T_{1B} ,
- les protons de l'eau de la couche de solvation qui sont perturbés par les interactions liquide / solide de l'interface, ils correspondent aux protons de la fraction de molécules de surface (associés aux distributions de temps de relaxation transversale T_{2S} ou longitudinale T_{1S}),
- les protons du cœur du matériau. A bas champ magnétique, le signal d'aimantation nucléaire n'est sensible qu'aux protons des liquides, les protons solides ayant des temps de relaxation trop courts pour pouvoir être détectés.

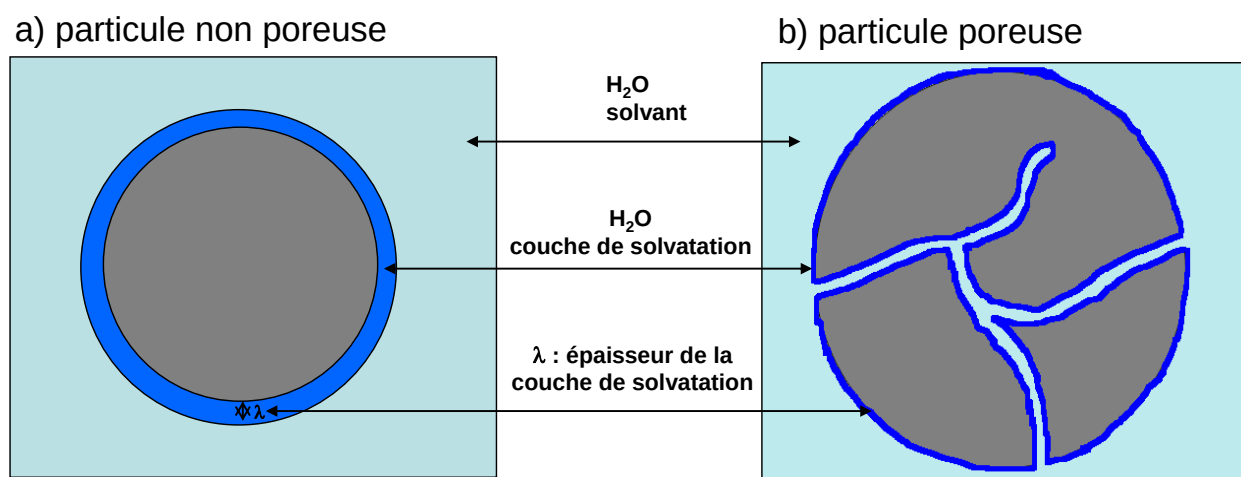


Figure 5 : Schéma du cortège de solvation d'une particule non poreuse (a) et d'une particule poreuse (b) en solution

Dans notre étude, nous sommes partis de l'hypothèse de "relaxation homogène" de Zimmerman et Brittin [21] ainsi que Brownstein et Tarr [28] c'est-à-dire sur la base d'un échange biphasique rapide entre les populations de spins de surface et de volume. Ceci équivaut à considérer que les temps de relaxation T_1 et T_2 mesurés sont très supérieurs au temps d'échange $\tau_{\text{échange}}$. Cette hypothèse peut être discutable dans le cas des solides microporeux pour lesquels les phénomènes de diffusion intracristalline et entre la porosité interne et le volume sont vraisemblablement à prendre en compte.

Dans le cas où l'hypothèse de "relaxation homogène" est vérifiée, il existe une relation simple entre les temps de relaxation mesurés T_1 et T_2 et la surface interfaciale développée :

$$\frac{1}{T_{1,2}} = \frac{1}{T_{1,2,B}} + \frac{1}{\frac{T_{1,2,S} \cdot r}{\alpha \cdot \lambda} + \frac{r^2}{2\alpha \cdot D}}$$

- $T_{1,2}$ le temps de relaxation longitudinale ou transversale,
- $T_{1,2,b}$ le temps de relaxation de l'eau volumique,
- $T_{1,2,S}$, le temps de relaxation de l'eau de surface,
- r est le rayon de pore moyen,
- $\alpha = 1, 2$ ou 3 est le coefficient de forme respectivement pour une géométrie de pore plane, cylindrique ou sphérique,
- D est le coefficient de diffusion de l'eau à l'intérieur des pores (translation),
- λ est l'épaisseur de la couche d'eau de surface.

Cette relation, souvent exprimée en vitesse de relaxation $R_{1,2}$ peut s'écrire sous la forme :

$$R_{1,2} = \frac{1}{T_{1,2}} = \frac{f_s}{T_{1,2S}} + \frac{f_B}{T_{1,2B}} \approx \frac{\lambda S}{V} \frac{1}{T_{1,2S}} + \frac{1}{T_{1,2B}} \quad \text{Équation 5}$$

avec S et V la surface et le volume du pore respectivement, λ l'épaisseur de la couche de surface, $T_{1,2B}$ la relaxation longitudinale et transversale de la fraction volumique (notée f_B) de liquide dans le volume du pore et $T_{1,2S}$ la relaxation longitudinale et transversale de la fraction de molécules de surface (notée f_S).

Les temps de relaxation T_1 et T_2 sont obtenus à l'aide d'une transformée inverse de Laplace. Nous avons choisi d'utiliser le logiciel MEA (Multi Exponential Analysis) développé par M Fleury qui permet de réaliser ce traitement mathématique en limitant les hypothèses de départ. Par ailleurs, le calcul est peu sensible au bruit et permet d'obtenir des distributions de temps de relaxation avec ou sans hypothèse sur le nombre de composantes.

L'objectif principal de la thèse était le suivi *in situ* de la formation de matériaux par relaxométrie RMN. Une première étude réalisée par P Flauder [2] portant sur des solutions colloïdales monodisperses. Ce travail a montré que la relaxométrie RMN est un outil important pour l'optimisation rapide de conditions de synthèse de particules non poreuses. Le challenge de cette thèse est de déployer la méthodologie mise en place à des systèmes plus complexes : les particules poreuses polydisperses en termes de taille de particules et de distribution poreuse.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'étude de la synthèse de matériaux macro (taille de pores supérieure à 50nm) et mésoporeux (taille de pores comprises entre 2 et 50nm) en solution aqueuse. La validation de la méthodologie a consisté en l'étude de matériaux modèles. Les matériaux macro et mésoporeux étudiés présentent des tailles de pores suffisamment grandes pour que les protons de l'eau interfaciale soit en échange chimique rapide avec les protons de l'eau volumique. Nous avons ainsi vérifié que la surface interfaciale mesurée par RMN est comparable à celle obtenue par la méthode de référence par isotherme d'azote.

Dans un second temps, nous avons cherché à étendre la méthodologie à la caractérisation de matériaux microporeux (taille de pores inférieure à 2 nm) pour lesquels plusieurs limitations sont apparues :

- le confinement dans le réseau poreux qui implique de tenir compte des phénomènes d'échange,
- une mesure fortement dépendante de l'état de surface (nature et quantité des cations), du volume microporeux et de la taille de cristaux,
- une difficulté technique pour mesurer les temps de relaxation transverse en raison de valeur très courtes.

Pour cela, nous avons développé au cours de ce travail une séquence RMN alternative permettant une mesure rapide des temps de relaxation longitudinale T_1 . Cette séquence appelée FAST T_1 permet pour les systèmes très confinés de réaliser des mesures dynamiques des temps de relaxation.

Au final, nous avons étudié la synthèse de boehmite par la méthode dite de swing-pH, qui consiste à ajouter alternativement un sel d'aluminium acide puis un sel d'aluminium basique afin de maîtriser les phénomènes de nucléation et de croissance et de limiter la polydispersité des particules colloïdales élémentaires ainsi obtenues. Il s'agit d'un cas d'école intéressant pour tester la méthode et pour améliorer notre compréhension du rôle des précurseurs dans les phénomènes de nucléation, de croissance et d'agrégation.

La très grande majorité des résultats décrits ont été obtenus en utilisant le sulfate d'aluminium comme sel acide et l'aluminate de sodium comme sel basique. Ces résultats peuvent se résumer comme suit.

- Nous avons mis en évidence une augmentation de la vitesse de relaxation moyenne R_2 avec le nombre de swings, N_{sw} , c'est-à-dire avec la quantité d'aluminium introduite. Ceci traduit globalement une augmentation de la quantité de matière colloïdale produite et, donc, de l'aire interfaciale solide-solution,

- Qui plus est, la pente de cette augmentation $R_2 = f(N_{sw})$ dépend des conditions acido-basiques. La pente et donc, l'augmentation de l'aire interfaciale *spécifique* (aire produite par unité de matière précipitée), est supérieure lorsque la mesure de R_2 est faite au pôle basique du procédé. Les phénomènes de nucléation et de croissance se déroulent simultanément ; cependant la nucléation est favorisée à pH basique par rapport à la croissance et à pH acide les phénomènes de nucléation et de dissolution des particules sont concurrents,
- Les valeurs de surface spécifique obtenues à partir de la pente des relations $R_2 = f(\text{quantité d'Al introduite})$ sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par adsorption d'azote (méthode BET) sur les produits séchés.

Vers un modèle d'agrégation

Les résultats qui viennent d'être résumés soulèvent des questions. En effet, comment concilier les trois éléments suivants, issus de nos propres travaux,

- les particules élémentaires de boehmite qui précipitent sont des objets de quelques nm qui s'agrègent pour former des agrégats beaucoup plus gros,
- ces agrégats développent une surface spécifique qui est essentiellement déterminée par la taille des objets élémentaires qui les constituent et qui reste quasi constante, quel que soit le nombre de swings et donc la taille des agrégats (dans le domaine étudié dans cette thèse),
- l'interface qui génère cette aire spécifique est suffisamment accessible pour que les molécules d'eau à son contact soient en conditions d'échange rapide avec les molécules contenues dans l'espace poreux intra- et inter-agrégats,

Avec le résultat suivant, obtenu par T. Ono

- à mesure que le nombre de swings augmente, la taille moyenne des pores augmente considérablement, de 5 à plus de 80 nm pour une vingtaine de swings. A nombre de swings égal à celui que nous avons exploré (une dizaine), la taille moyenne de pores augmente de plus d'un facteur 4. On remarque également que, en plus du glissement du pic de distribution des tailles de pores, il subsiste une queue de distribution vers les petites tailles de pores.

A première vue, le résultat de T.Ono est contradictoire avec les trois premiers éléments. En effet, intuitivement, on est tenté de considérer qu'un matériau qui se construit en gardant sa surface spécifique globalement constante (de 27 0m²/g à 210 m²/g pour neuf swings) doit également garder une taille moyenne de pores constante. En réalité, ce raisonnement tombe en défaut pour une vaste famille d'agrégats présentant des propriétés d'invariance d'échelle. La croissance de ces agrégats (à ne pas confondre avec la croissance des objets élémentaires dont ils sont constitués) résulte très souvent d'un processus de croissance limité par la diffusion des éléments constitutifs.

A titre d'exemple, la Figure 67 illustre des agrégats que l'on peut qualifier de « normaux » en ce sens que le nombre d'objets élémentaires dont ils sont constitués, N_e , augmente linéairement avec le volume apparent de l'agrégat, ce dernier évoluant avec la taille de l'agrégat R comme

$$N_e \propto R^3$$

Quelle que soit leur taille, la surface spécifique et la taille moyenne des pores dans de tels agrégats restent constantes. La taille moyenne des pores est déterminée par l'espace moyen entre objet élémentaires, qui n'évolue pas si l'agrégat grossi. La masse (M), la surface totale (S) et la porosité (P) totale augmentent linéairement avec le nombre N_e d'objets élémentaires constitutifs [88] [89] :

$$M \propto N_e$$

$$S \propto N_e$$

$$P \propto N_e$$

La surface spécifique, $S_s = S/M$ reste donc constante :

$$S_s \propto R^{3-3} \equiv cst$$

(Notons que S est plus petit que la somme des aires développées par un ensemble de N_e objets isolés car il faut tenir compte des aires de contact qui assurent la cohésion mécanique de l'agrégat)

La porosité, définie comme le rapport entre volume poreux et volume apparent, reste également constante.



Figure 67 : Exemples d'agrégats, de sphères, de fibres ou de plaquettes, dont la surface spécifique et la taille moyenne de pores sont indépendantes de la taille de l'agrégat

Par opposition, les agrégats illustrés dans la figure suivante sont caractérisés par une porosité et une taille moyenne de pores qui augmente avec la taille de l'agrégat (Figure 68) [90].

$$S_s \propto R^{3-3} \equiv cst$$



Figure 68 : Exemples d'objets dont la surface spécifique est indépendante de la taille de l'objet, mais dont la porosité et la taille moyenne de pores augmente avec la taille de l'objet. Les objets sur le cliché de gauche sont des agrégats de particules de silice de précipitations. L'objet de droite est une boule de papier froissé, montré en coupe. On peut en imaginer la version « agrégat » en remplaçant la feuille qui a été froissée par un « patch-work » de timbres postes par exemple. La structure d'un agrégat réel de boehmite possédant des propriétés analogues reste à imaginer, sur un mode voisin

La caractéristique essentielle de tels agrégats est que le nombre d'objets élémentaires qu'ils contiennent augmente moins rapidement que le volume apparent de l'agrégat :

$$N_e \propto R^D, \text{ avec } D \text{ strictement plus petit que } 3$$

La surface spécifique est toujours indépendante de la taille de l'agrégat puisque

$$S_s = S / M \propto R^{D-D} \equiv \text{cst}$$

En revanche, la porosité augmente avec la taille de l'agrégat puisque la densité apparente de l'agrégat ρ_{app} = (masse / volume apparent) diminue à mesure qu'il grossit:

$$\rho_{app} \propto R^{-\alpha} \text{ avec } \alpha = 3 - D$$

En d'autres termes, de tels agrégats contiennent des vides de tailles croissantes à mesure qu'ils grandissent. La taille moyenne des pores augmente donc. Malgré tout, les plus petits pores subsistent encore et de nouveaux pores, plus grands, sont venus compléter la distribution porale.

Ce comportement est assez semblable à celui observé par T. Ono. On constate en effet que, à mesure que le nombre de swings augmente, le pic de distribution de tailles de pores glisse bien vers les grandes tailles mais, simultanément, la distribution garde une « queue » de plus en plus longue vers les petites tailles.

Il faut cependant remarquer que le comportement qui vient d'être décrit devrait avoir une limite du côté des grandes tailles d'agrégat. En effet, la diminution de densité apparente des agrégats avec leur taille les rend de plus en plus fragiles sur le plan mécanique. On peut donc s'attendre à une taille limite au-delà de laquelle un effondrement partiel devrait intervenir.

En conclusion, le suivi dynamique de la synthèse de boehmite par la méthode dite de swing-pH confirme la pertinence de la relaxométrie RMN comme méthode de suivi *in situ* des phénomènes de nucléation, de croissance et d'agréation lors de la synthèse de supports de

catalyseurs en milieu aqueux. Nous pouvons étendre cette étude à l'optimisation des conditions opératoires optimales à l'obtention d'un solide poreux cible ou au suivi de particules poreuses en milieu non aqueux (présence d'un agent structurant organique ou en milieu liquide ionique par exemple).

Dans cette thèse, nous avons démontré toute la potentialité de la relaxométrie RMN comme outil de suivi de synthèse de matériaux poreux polydispersés en termes de taille de particule et de distribution poreuse mais dont la taille de pores est comprise entre 1nm et 240nm. En deçà de la limite de 1nm, la diffusion des molécules d'eau dans la porosité interne n'est plus négligeable et les phénomènes d'échange sont à prendre en compte. L'étude de la diffusion est nécessaire pour déterminer la limite de la méthode et les relations issues des hypothèses de "relaxation homogène" de Zimmerman et Brittin [21] ainsi que Brownstein et Tarr [28] ne s'appliquent plus. Le développement d'un modèle pour les solides microporeux semble être indispensable.

Enfin, il serait intéressant d'étudier l'étape d'imprégnation de particules colloïdales métalliques (telles que les particules d'oxyde de palladium étudiées par P. Flauder [2]) à la surface de particules poreuses telles que les alumines. La relaxométrie paraît être un outil efficace pour la mise en place rapide de protocoles expérimentaux optimisés.

Références bibliographiques

- 1 Adam-Berret M., Riaublanc A., Rondeau-Mouro C., Mariette F., Effects of Crystal Growth and Polymorphism of Triacylglycerols on NMR Relaxation Parameters 1. Evidence of a relationship between Crystal Size and Spin-Lattice Relaxation Time, *Crystal growth & Design*, **9**, n°10 (2009), 4273-4280
- 2 Flauder P., Étude de l'interface oxyde-solution par relaxométrie RMN – Application à la synthèse de nanoparticules catalytiques. PhD: Ecole Normale Supérieure de Lyon, 2007, 167 p
- 3 Ono T., Ohgushi Y., Togari O., Control of the Pore Structure of Porous Alumina, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **16** (1983), 631-641, Preparation of Catalysts III — Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts
- 4 Brunauer S., Emmett P. H., Teller E., Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *Journal of the American Chemical Society*, **60** (1938), 309–319
- 5 Thomas J. J., Jennings H. M., and Allen A. J., The Surface Area of Hardened Cement Paste as Measured by Various Techniques, *Concrete Science and Engineering*, **1** (1999), 45-64.
- 6 Garci J. M. C. and Jennings H. M., The use of nitrogen adsorption to assess the microstructure of cement paste, *Cement and Concrete Research*, **31** (2001), 883-892
- 7 Bhattacharja S., D'Orazio F., Tarczoz J. C., and Halperin W. P., Internal structure of porous silica: A model system for characterization by Nuclear Magnetic Resonance. *Journal of the American Chemical Society*, **72** (1989), 2126-2130
- 8 D'Orazio F., Bhattacharja S., Halperin W. P., Eguchi K., and Mizusaki T., Molecular diffusion and nuclear magnetic resonance relaxation of water in unsaturated silica glass. *Physical Review B*, **42** (1990), 9810-9818.
- 9 Korb J. P., Structure et Dynamique d'une couche de liquide au voisinage d'une surface solide de milieux nanoporeux. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 1998. **53**(4): 495-500.
- 10 Godefroy S., Etudes RMN de la dynamique des molécules aux interfaces solide-liquide: des matériaux poreux calibrés aux roches pétrolifères. 2001, Thèse de doctorat de l'Ecole polytechnique: France. p. 177.
- 11 Godefroy S., Korb J. P., Fleury M., and Bryant R. G., Surface nuclear magnetic relaxation and dynamics of water and oil in macroporous media, *Physical Review E*, **64** (2001), 021605
- 12 Godefroy S., Korb J. P., Fleury M., and Bryant R. G., New ways of probing surface nuclear relaxation and microdynamics of water and oil in porous media, *Magnetic Resonance Imaging*, **19** (2001), 517-519.
- 13 Korb, J. P., Surface dynamics of liquids in porous media, *Magnetic Resonance Imaging*, **19** (2001), 363-368.
- 14 Jaffel H., PhD, caractérisation multi-échelle de matériaux poreux en évolution : Cas du plâtre, Ecole polytechnique, 2006, 177p
- 15 Korb J. P., Delville A., Xu S., and Jonas, J., Nuclear relaxation of liquids in confinements, *Magnetic Resonance Imaging*, **12** (1994), 179-181.

- 16 Korb J. P., Whaley-Hodges M., and Bryant R. G., Translational diffusion of liquids at surfaces of microporous materials: Theoretical analysis of field-cycling magnetic relaxation measurements. *Physical Review E*, **56** (1997), 1934-1945
- 17 Valckenborg R. M. E., PhD: NMR on technological porous materials, University of technology, Eindhoven, 2001, p. 123.
- 18 Rijniers L. A., Magusin P. C., Huinink H. P., Pel L., and Kopinga K., Sodium NMR relaxation in porous materials. *Journal of Magnetic Resonance*, **167** (2004), 25-30
- 19 Brian L. Cushing, Vladimir L. Kolesnichenko, and Charles J. O'Connor, Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles, *Chemical Reviews*, **104** (2004), 3893-3946
- 20 Zimmerman J. R., Holmes B. G., Lasater J. A., A Study of Adsorbed Water on Silica Gel by Nuclear Resonance Techniques, *Journal of Physical Chemistry*, **60** (1956), 1157-1161
- 21 Zimmerman J. R., Brittin W. E., Nuclear Magnetic Resonance Studies in Multiple Phase Systems: Lifetime of a Water Molecule in an Adsorbing Phase on Silica Gel, *Journal of Physical Chemistry*, **61** (1957), 1328-1333
- 22 Zimmerman J. R., Lasater J. A., Nuclear Magnetic Resonance Relaxation Studies of Adsorbed Water on Silica Gel, *Journal of Physical Chemistry*, **62** (1958), 1157-1163
- 23 Bloch F. , Nuclear Induction, *Physics Review*, **70** (1946), 460-473
- 24 Slichter C. P., *Principles of Magnetic Resonance*. 3rd Edition. Springer. Germany: 1990, 655 p. ISBN 3540501576
- 25 Abragam A., *Principles of Nuclear Magnetism*. 1st Edition. Oxford University Press. United States: 1983, 603p. ISBN: 019852014X
- 26 Carr H. Y., Purcell E. M., Effects of Diffusion on Free Precession in Nuclear Magnetic Resonance Experiments, *Physical Review*, **94** (1954), 630-638
- 27 Meiboom S., Gill D., Modified spin-echo method for measuring nuclear relaxation times, *Review of Scientific Instruments*, **29** (1958), 688-691
- 28 Brownstein K.R., Tarr C.E., Spin-lattice relaxation in a system governed by diffusion, *Journal of Magnetic Resonance*, **26** (1977), 17-24
- 29 Korb J.-P., Godefroy S., Fleury M., Surface nuclear magnetic relaxation and dynamics of water and oil in granular packings and rocks, *Magnetic Resonance Imaging*, **21** (2003), 193-199
- 30 Brown R.J.S., Information available and unavailable from multiexponential relaxation data, *Journal of Magnetic Resonance*, **82** (1989), 539-561
- 31 Barberon F., Korb J.-P., Petit D., Morin V., Bermejo E., What is the surface specific area of porous cement-based material? A nuclear magnetic relaxation dispersion approach, *Magnetic Resonance Imaging*, **21** (2003), 355-357
- 32 Gun'ko V. M., Zarko V. I., Leboda R., Chibowski E., Aqueous, suspension of fumed oxides: particle size distribution and zeta potential, *Advances in colloid and interface science*, **91** (2001), 1-112
- 33 Thorek D. L. J., Tsourkas A., Size, charge and concentration dependant uptake of iron, *Biomaterials*, **29** (2008), 3583-3590
- 34 Provencher S. W., CONTIN: A general purpose constrained regularization program for inverting noisy linear algebraic and integral equations, *Computer Physics Communications*, **27** (1982), 229
- 35 Istratov A. A., Vyvenko O. F., Exponential analysis in physical phenomena, *Review of Scientific Instruments*, **70**

- (1999), 1233-1257
- 36 Godefroy S., Fleury M., Deflandre F., Korb J.-P., Temperature effect on NMR surface relaxation in rocks for well logging applications, *Journal of physical chemistry, Journal of Physical Chemistry B*, **106** (2002), 11183-11190
 - 37 Fripiat J. J., Letellier M., Levitz P., Interaction of water with clay surfaces, *Philosophical Transactions of the Royal Society London A*, **311** (1984), 287-299
 - 38 Korb J.-P., NMR and nuclear spin relaxation of cement and concrete materials, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **14** (2009), 192-202
 - 39 D'Orazio F., Bahttacharja S., Halperin W. P., Molecular diffusion and nuclear-magnetic-resonance relaxation of water in unsaturated porous silica glass, *Physical Review B*, **42** (1990), 9810-9818
 - 40 Allen S. G., Stephenson P. C. L., Strange, J. H., Morphology of porous media studied by nuclear magnetic resonance, *Journal of Chemical Physics*, **106** (1997), 7802-7809
 - 41 Jehng J.-Y., PhD Microstructure of wet cement pastes: a nuclear magnetic resonance study, Evanston, Illinois (1995), 187p
 - 42 Rigby S.P., Gladden L.F., Deconvolving pore shielding effects in mercury porosimetry data using NMR techniques, *Chemical Engineering Science*, **55** (2000), 5599-5612
 - 43 Roose P., Van Craen J., Pathmamanoharan C., Eisendrath H., Determination of the saturation adsorption density of paramagnetic ion complexes on colloidal silica by NMR field-cycling relaxation spectroscopy, *Journal of Colloid and Interface Science*, **188** (1997), 115-120
 - 44 Trompette J. L., Clifton M. J., Influence on the microstructure and the strength of gelled colloidal silica suspensions, *Journal of Colloid and Interface Science*, **276** (2004), 475-482
 - 45 Bertram H. C., Kristensen M., Andersen H. J., Functionality of myofibrillar proteins as affected by pH, ionic strength and heat treatment – a low-field NMR study, *Meat Science*, **68** (2004), 249-256
 - 46 Rijniers L. A., Magusin P. C. M. M., Huinink H. P., Pel L., Kopinga K., Sodium NMR relaxation in porous materials, *Journal of Magnetic Resonance*, **167** (2004), 25-30
 - 47 Papée D., Tertian R., Biais R., Recherches sur la constitution des gels et des hydrates cristallisés d'alumine. Bulletin de la société Chimique de France, p1301-1310, (1958)
 - 48 P. Raybaud, M. Digne, R. Iftimie, W. Wellens, P. Euzen and H. Toulhoat, Morphology and Surface Properties of Boehmite (AlOOH): A Density Functional Theory Study, *Journal of Catalysis*, **201** (2001), 236–246
 - 49 Euzen, P., Schüth, F., Sing, K. S. W. & Weitkamp, J., Handbook of Porous Solids, Volume 3 (2002), pp. 1591-1677
 - 50 Digne M., Sautet P., Raybaud P., Euzen P., Toulhoat H., Hydroxyl Groups on γ -Alumina Surfaces: A DFT Study, *Journal of Catalysis*, **211** (2002), 1–5
 - 51 Chiola V., Ritsko J. E., Vanderpool C. D., Process for producing low-bulk density silica, United States Patent Office 3556725 (1971)
 - 52 Monnier A., Schüth F., Huo Q., Kumar D., Margolese D., Maxwell R. S., Stucky G. D., Krishnamurty M., Petroff P., Firouzi A., Janicke M., Chmelka B. F., Cooperative formation of inorganic-organic interfaces in the synthesis of silicate mesostructures, *Science*, **261** (1993), 1299-1303
 - 53 Corma A., From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis, *Chemical Reviews*, **97** (1997), 2373-2419

- 54 Arends I. W. C. E.; Sheldon R. A., Wallau M.; Schuchardt U, Oxidative Transformations of Organic Compounds Mediated by Redox Molecular Sieves, *Angewandte Chemie International Edition in English*, **36** (1997), 1144-1163
- 55 Ying J. Y., Mehnert C. P., Wong M. S., Synthesis and applications of supramolecular-templated mesoporous materials, *Angewandte Chemie*, **38** (1999), 56-82
- 56 Unger K. K., Kumar D., Grün M., Buchel G., Ludtke S., Adam T., Schumacher K., Renker S., Synthesis of spherical porous silicas in the micron and submicron size range: challenges and opportunities for miniaturized high-resolution chromatographic and electrokinetic separations, *Journal of Chromatography A*, **892** (2000), 47–55.
- 57 Vartuli J. C., Schmitt K. D., Kresge C. T., Roth W. J., Leonowicz M. E., McCullen S. B., Hellring S. D., Beck J. S., Schlenker J. L., Olson D. H. et Sheppardt E. W., Effect of surfactant/silica molar ratios on the formation of mesoporous molecular sieves: inorganic mimicry of surfactant liquid-crystal phases and mechanistic implications, *Chemistry of Materials*, **6** (1994), 2317-2326.
- 58 Collart O., Van der Voort P., Vansant E. F., Desplantier D., Galarneau A., Di Renzo F., Fajula F., A high-yield reproducible synthesis of MCM-48 starting from fumed silica, *Journal of Physical Chemistry B*, **105** (2001), 12771-12777
- 59 Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N., Fredrickson B. F., Chmelka B. F., Stucky G. D., Triblock copolymer synthesis of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores, *Science*, **279** (1998), 548-552
- 60 Leon V., Étude des effets de confinement dans la silice mésoporeuse et dans certaines nanostructures carbonées., thèse: Université d'Orléans, 2006, 165p
- 61 Pichon C., Etude structurale et énergétique de l'adsorption des isomères para et méta- du xylène dans les zéolithe BaX préhydratée, Thèse : Université de Bourgogne, Dijon (1999)
- 62 Sherry H., Handbook of zeolite science and technology. (Ed. S. M. Auerbach, K. A. Carrado: P. K. Dutta) Marcel Dekker Inc., New York (2001) 1007-1062
- 63 Chabert B., Synthèse de support de catalyseurs par la méthode swing pH, *rapport interne IFPEN*, (2006), 83p
- 64 D'Agostino C, Mitchell J., Gladden L. F., Mantle M. D., Hydrogen Bonding Network Disruption in Mesoporous Catalyst Supports Probed by PFG-NMR Diffusometry and NMR Relaxometry, *Journal of Physical Chemistry C*, **116** (2012), 8975–8982
- 65 Marciani L., Manoj P., Hills B. P., Moore R. J., Young P., Fillery-Travis A., Spiller R. C., Gowland P. A., Echo-Planar Imaging Relaxometry to Measure the Viscosity of a Model Meal, *Journal of Magnetic Resonance*, **135** (1998), 82-86
- 66 Davies E., Huang Y., Harper J. B., Hook J. M., Thomas D. S., Bugar I. M., Lillford P. J. , Dynamics of water in agar gel studied using low and high resolution ¹H NMR spectroscopy, *International Journal of Food Science and Technology*, **45** (2010), 2502-2507
- 67 Mesnier R., Etude des liens entre la texture et les propriétés de diffusion de molécules modèles dans les milieux poreux bimodaux. Thèse : Institut National Polytechnique, Toulouse (2008), 139p
- 68 Gjerdaker L., Aksnes D. W., Sorland G. H., Stöcker M., Relaxation and diffusion studies of cyclohexane confined in MCM-41 by NMR, *Microporous and Mesoporous Materials*, **42** (2001), 89-96
- 69 Fleys M., Thompson R. W., MacDonald J. C., Comparison of behavior of water in Silicate and Dealuminated Zeolite Y at different temperatures by molecular Dynamics Simulations, *Journal of Physical Chemistry B*, **108** (2004), 12197-12203

- 70 Gutsze A, Masierak W., Geil B, Kruk D., Pahlke H., Fujara F., On the problem of field-gradient NMR measurements of intracrystalline diffusion in small-crystallites – Water in NaA zeolites as an example, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, **28** (2005), 244-249
- 71 Sigmund E. E., Caudal N., Song Y.-Q., Rapid T1 measurement via decay-recovery decomposition: application in fringe field and distributed relaxation experiments, *Solid State Magnetic Resonance*, **29** (2006), 232-241
- 72 Hsu J. J., Glover G. H., Rapid MRI method for mapping the longitudinal relaxation time, *Journal of Magnetic Resonance*, **181** (2006), 98-106
- 73 Hsu J.-J., Lowe I. J., Spin-lattice relaxation and a Fast T1-map acquisition method in MRI with transient-state magnetization, *Journal of Magnetic Resonance*, **169** (2004), 270-278
- 74 Venturi L., Wright K., Hills B., Ultrafast T1-T2 relaxometry using FLOP sequences, *Journal of Magnetic Resonance*, **205** (2010), 224-234
- 75 Cougnard C., hydrophobic/organophilic behavior of Y zeolithes with various Si/Al ratio by the adsorption of water, methanol, n-hexane vapour and nitrogen. Importance of the choice of the molecular probe, PhD : Université de Dijon, Dijon (1996), 172p
- 76 Fayad E., Ionothermal Synthesis of zeolites and related materials. PhD : Katholieke Universiteit, Leuven (2010), 194p
- 77 Fayad E. J., Bats N., Kirschhock C. E. A., Rebours B., Quoineaud A.-A., Martens J. A., A Rational Approach to the Ionothermal Synthesis of an AlPO₄, Molecular Sieve with an LTA-Type Framework, *Angewandte Chemie International Edition*, **49** (2010), 4585-4588
- 78 Escarabajal F., *rapport interne IFP*, 2006, 124p
- 79 Singhal A., Keefer K. D., a study of aluminum speciation in aluminum chloride solution by small angle x-ray scattering and ²⁷Al NMR, *Journal of Materials Research*, **9** (1994), 1973-1983
- 80 Akitt J. W., Elders M., Multinuclear magnetic resonance studies of the hydrolysis of aluminium(III). Part 8. base hydrolysis monitored at very high magnetic field, *Journal of Chemical society Dalton Transactions*, (1988), 1347-1355
- 81 Klopogge J. T., Seykens D., Geus J. W., Jansen B. H., the effect of concentration of hydrolysis on the oligomerization and polymerization of Al(III) as evident from the ²⁷Al NMR chemical shifts and linewidths, *Journal of non-crystalline solids*, **160** (1993), 144-151
- 82 Klopogge J. T., Seykens D., Jansen J. B. H., Geus J. W., a ²⁷Al nuclear magnetic resonance study on the optimization of the development of the Al₁₃ polymer, *Journal of non-crystalline solids*, **142** (1992), 94- 102
- 83 Okada K., Nagashima T., Kameshima Y., Yasumori A., Tsukada T., Relationship between Formation Conditions, Properties, and Crystallite Size of Boehmite, *Journal of Colloid and Interface Science*, **253** (2002), 308-314
- 84 Xiaoyi G., Zimin N., Moaxu Q., Jun L., Pederson L. A., Hobbs D. T., McDuffie N. G., Gibbsite to Boehmite Transformation in strongly caustic and Nitrate Environments, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **42** (2003), 2163-2170
- 85 Fujita K., Kayama I., Influence of Aluminium Sulfate Concentration and Urea Content upon Particle Diameter of Alumina Hydrate Gel synthesized by homogeneous Precipitation Method, *Proceedings of the Faculty of Science of Tokai University*, **19** (1984), 59-64
- 86 Allison S., Analysis of the electrophoretic mobility and viscosity of dilute Ludox solutions in terms of a spherical gel layer model, *Journal of Colloid and Interface Science*, **277** (2004), 248-254
- 87 Marciani L., Manoj P., Hills B. P., Moore R. J., Young P., Fillery-Travis A., Spiller R. C., Gowland P. A., Echo-

- Planar Imaging Relaxometry to Measure the Viscosity of a Model Meal, *Journal of Magnetic Resonance*, **135** (1998), 82-86
- 88** Van Damme H., Levitz P., Gatineau L., Alcover J. F., Fripiat J. J., On the determination of the surface fractal dimension of powders by granulometric analysis, *Journal of Colloid and Interface Science*, **122** (1988), 1-8
- 89** Ben Ohoud M., Obrecht F., Gatineau L., Levitz P., Van Damme H., Surface area, mass fractal dimension, and apparent density of powders, *Journal of Colloid and Interface Science*, **124** (1988), 156-161
- 90** H. Van Damme, Agrégats, Agglomérats, Poreux, Chap. 4 dans « Caractérisation des poudres et des céramiques », J.-L. Chermant coord., Hermès, Paris (1992)
- 91** Fleury M. , Gautier S., Norrant F., Kohler E., Characterization of nanoporous systems with low field NMR: application to kaolinite and smectite clays, This paper was prepared for presentation at the International Symposium of the Society of Core Analysts held in Austin, september 18th-20th 2011, Texas, USA
- 92** Buttlar J. P., Reeds J. A., Dawson S. V., Estimating solutions of first kind integral equations with nonnegative constraints and optimal smoothing, *SIAM Journal of Numerical Analysis*, **18** (1981), 381-397

Annexe 1 : Conditions d'analyses et avantages / inconvénients des techniques de caractérisation de la porosité

Technique	Pores mini	Pore maxi	Taille maxi échantillon	Séchage échantillon	Avantage	Inconvénients
Isotherme d'adsorption	1 nm	200 nm	1 cm	oui	Relativement simple	Vide poussé. Modèles de pores lisses. Influence de la polarité de surface pour N ₂ , CO ₂ ou H ₂ O. Pores de moins de 200nm uniquement.
Thermo-porométrie par désorption d'eau	1 nm	10 µm	1 cm	non	Echantillon humide. Extrusion d'eau complémentaire de la poro Hg (intrusion). Connectivité du réseau poreux	Modèle comme pour la poro Hg. Manip très longue (2 jours). Impossible d'étudier des échantillons stoppés à jeune âge. Risque de modification de la microstructure par précipitation de cristaux lors de la désaturation.
Cryo-porométrie (DSC ou RMN)	1 nm	10 µm	1 cm	non	Echantillon saturé. Véritable distribution de la taille de pores.	Modèle nécessaire. Altération possible de l'échantillon par passage à basse température.
Relaxométrie RMN	1 nm	0,1 µm	1 cm	non	Echantillon saturé. Véritable distribution de tailles de pores. Température ambiante.	Modèle nécessaire. Forte influence de la présence d'ions paramagnétiques (Fe, Mn...)
Diffusion aux petits angles (SAXS, SANS)	1 nm	1 µm	1 cm	non	Echantillon humide. Distribution de tailles de pores. Surface spécifique.	Source synchrotron. Modèle nécessaire. Echantillons minces peu représentatifs.
Porosimétrie	4 nm	400 µm	1 cm	oui	Large gamme de	Modèle nécessaire.

Annexe 1

mercure					porosité. Connectivité du réseau poreux.	Diamètre d'entrée et non distribution de tailles de pores. Séchage. Mercure toxique.
Analyses d'images sur coupe MEB	100 nm	Qq mm	10 cm	oui	Large gamme de tailles.	Imprégnation de résine. Polissage pouvant induire des artefacts. résolution limitée. Analyse d'image rapidement fastidieuse. Modèles nécessaires pour passer du 2D à 3D.
Analyses d'images 3D par tomo FIB	10 nm	Qq µm	100 µm	oui	Véritable distribution de tailles de pores, sans modèle.	Calculs 3D très lourds. Nécessitent un super- calculateur. Résolution limitée.
Analyses d'images 3D par tomo X	1 µm	1 mm	1 cm	Non	Véritable distribution de tailles de pores, sans modèle.	Calculs 3D très lourds. Nécessitent un super- calculateur. Résolution limitée. Synchrotron nécessaire pour descendre à 1µm. Si non résolution de 50µm.
Analyses d'images 3D par IRM	50 µm	Qq mm	1 cm	non	Véritable distribution de tailles de pores, sans modèle.	Calculs 3D très lourds. Nécessitent un super- calculateur. Résolution limitée.

Annexe 2 : Principes de la relaxation RMN

1 Etat de spin nucléaire

La plupart des noyaux atomiques possèdent un moment cinétique intrinsèque appelé spin I .

Pour être observable par RMN, un noyau doit posséder un spin nucléaire I non nul. Le noyau de chaque atome d'hydrogène ^1H possède un unique proton et a un spin $I=1/2$. Les isotopes les plus répandus en RMN sont répertoriés dans le Tableau 16. La faisabilité de l'expérience RMN dépend aussi de l'abondance naturelle et du rapport gyromagnétique de l'élément observé.

Tableau 16 : Les isotopes les plus courants observables en RMN avec leur valeur de spin et leur abondance naturelle

Noyau	Valeur de spin	Abondance Naturelle	Noyau	Valeur de spin	Abondance Naturelle
^1H	1/2	99,98%	^{19}F	1/2	100%
^{13}C	1/2	1,11%	^{29}Si	1/2	4,7%
^{15}N	1/2	0,37%	^{27}Al	5/2	100%
^{31}P	1/2	100%	^{23}Na	3/2	100%

Ces noyaux possèdent un moment magnétique $\vec{\mu}$, tel que :

$$\vec{\mu} = \gamma \cdot \hbar \cdot \vec{I}$$

Équation 29

La constante de proportionnalité γ est appelée rapport gyromagnétique. Le rapport gyromagnétique de l'atome d'hydrogène est $\gamma = 267,513 \text{ rad}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$. $\hbar$ est la constante de planck ($h = 6.623 \cdot 10^{-34} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$) divisée par 2π .

2 L'effet Zeeman et niveaux d'énergie

En l'absence de champ magnétique, les moments magnétiques des différents noyaux sont orientés dans des directions quelconques et leur somme est nulle. Les états de spins ont des énergies très proches et sont indissociables. En présence d'un champ magnétique, ces états de spins n'ont pas la même énergie. Ils prennent deux orientations possibles : parallèle ou antiparallèle (Figure 69) par rapport au champ appliqué, et entraînent une levée de dégénérescence des ordres. C'est l'effet Zeeman.

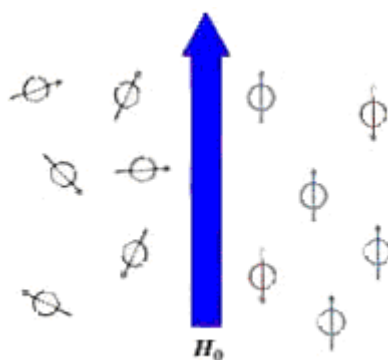


Figure 69 : Orientation des spins en l'absence d'un champ magnétique (à gauche) et en présence d'un champ magnétique (à droite)

Il apparaît alors $2I+1$ niveaux d'énergie distincts dont la différence d'énergie est $\Delta E = \gamma \hbar \vec{B}_0$. Pour le cas de l'atome d'hydrogène possédant un spin $I=1/2$, il n'y aura que deux niveaux d'énergie (Figure 70). Les spins plus stables en énergie prennent une position parallèle au champ B_0 . C'est l'effet inverse pour les spins plus faibles en énergie.

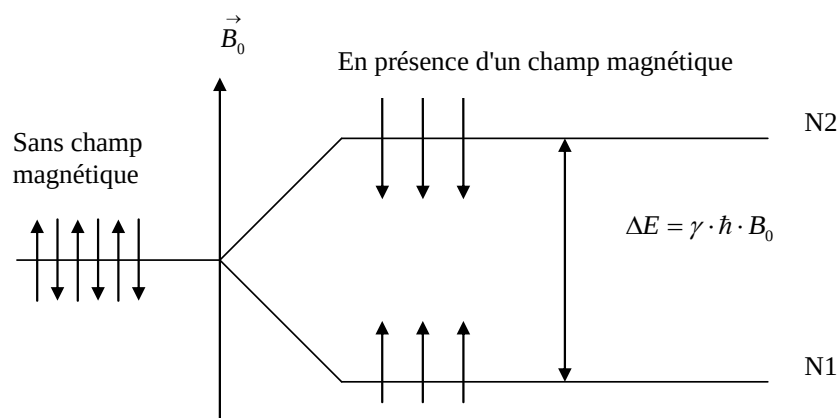


Figure 70 : Diagramme des niveaux d'énergie pour le noyau 1H

3 Précession de spin

En présence d'un champ magnétique, les moments magnétiques interagissent avec B_0 . Les spins vont tourner autour de B_0 avec une vitesse ω_0 . Ce mouvement, représenté sur la Figure 71, est appelé la précession de Larmor.

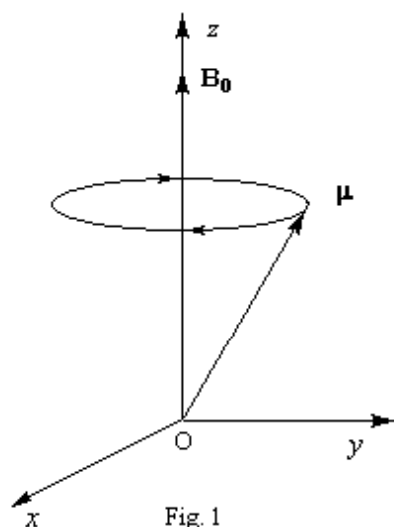


Figure 71 : Mouvement de précession de Larmor

La vitesse de précession de Larmor ω_0 est proportionnelle à l'intensité du champ magnétique. Elle est caractérisée par la fréquence de précession ν_0 (nombre de rotation par seconde) :

$$\omega_0 = 2\pi \cdot \nu_0 = \gamma \cdot B_0.$$

4 RMN pulsée

Les séquences impulsionnelles utilisées en RMN permettent de suivre l'évolution de l'aimantation du système. Cette évolution est propre à chaque système.

Les impulsions consistent en l'application d'un champ radiofréquence B_1 pendant un temps τ . A la fréquence de résonance, l'aimantation est basculée d'un angle θ tel que :

$$\theta = \gamma \cdot B_1 \cdot \tau \quad \text{Équation 30}$$

A partir du moment où l'excitation disparaît, le système étudié va retourner vers son équilibre thermodynamique selon les phénomènes de relaxation.

La précession de l'aimantation transversale après une impulsion de radiofréquence est très petite. Néanmoins, elle est détectable. Le détecteur est placé perpendiculairement au champ magnétique principal pour détecter l'aimantation transversale.

Lorsque les impulsions s'arrêtent, le signal RMN décroît jusqu'à ce que le système retourne à son équilibre thermodynamique (Figure 72). Ce signal est appelé FID (Free Induction Decay).

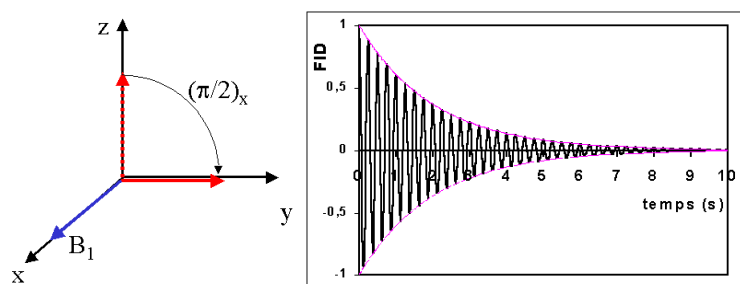


Figure 72 : Représentation d'une FID après une impulsion de $\pi/2$ (basculement de l'aimantation de 90°C)

Annexe 3 : Principe de l'algorithme MEA pour l'application de la transformée de Laplace inverse

1 Sans hypothèse sur le nombre de composantes

Pour résoudre le problème numériquement, les différentes variables sont discrétisées. Le problème revient à déterminer les $A = (A_i)_{i=1 \dots n_A} > 0$ tels que :

$$SE^2 = \sum_{j=1}^n \left(M_j - \sum_i^{n_A} A_i \exp\left(-\frac{t_j}{T_{2i}}\right) \right)^2 \quad \text{Équation 31}$$

L'obtention de A_i nécessite de connaître les M_j et donc d'avoir échantillonné le signal. Mais le signal étant bruité, l'obtention des A_i conduit à une solution oscillante avec une multitude de pics. Pour éviter ce problème, l'idée naturelle est de minimiser l'erreur standard en incluant un facteur de lissage (comme pour CONTIN mais avec l'amplitude carrée) :

$$SE^2(A) = \sum_{k=1}^{N_t} (s(t_k) - \sum_{i=1}^{n_A} A_i e^{-\frac{t_k}{T_{2i}}})^2 + \lambda \cdot \sum_i^{n_A} A_i^2 \quad \text{Équation 32}$$

λ optimum est déterminé en construisant une courbe SE en fonction de λ . λ peut également être imposé [91]. L'avantage de cette méthode est qu'elle permet une grande souplesse au niveau du choix des contraintes. Mais les temps de calcul sont relativement longs. La méthode utilisée BRD [92], une adaptation matricielle, permet de réduire considérablement ces temps de calculs.

2 Avec hypothèse sur le nombre de composantes

La deuxième méthode utilise une forme prédéfinie de distribution et ne nécessite pas de lissage. Le type de fonction utilisée est une somme de distributions normales en échelle log, abusivement dénommées log-normales. Si $M(t)$ est le signal, il est défini par :

$$M(t) = \sum_j A(T_j) \exp(-t/T_j) \quad \text{Équation 33}$$

Où les amplitudes $A(T)$ sont ajustées au signal $M(t)$ suivant la formule :

$$A(T_j) = \sum_{i=1}^{n \leq 5} \frac{a_i}{\sqrt{2\pi}\sigma_i} \exp \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\log(T_j) - \log(Tm_i)}{\sigma_i} \right)^2 \right] \quad \text{Équation 34}$$

L'indice i désigne la loi normale i (en échelle log) dont les paramètres sont

a_i : amplitude proportionnelle à la quantité de produit

Tm_i : temps de relaxation moyen (en échelle log)

σ_i : largeur de la distribution

Les coefficients a_i , Tm_i et σ_i pour chaque distribution log-normale sont calculés de façon à minimiser la fonction erreur :

$$\chi^2 = \sum_{k=1}^{n_c} (s(t_k) - \sum_{i=1}^{n_A} A_i e^{-\frac{t_k}{T_{2i}}})^2 \quad \text{Équation 35}$$

$$SE^2(A) = \sum_{k=1}^{n_c} \left(s(t_k) - \sum_{i=1}^m A_i \exp(-t_k / T_i) \right) \quad \text{Équation 36}$$

où n_c est le nombre de points du signal et m est le nombre de composantes décrivant la distribution. Cette seconde méthode plus simple permet de s'assurer que les distributions obtenues à partir de la première méthode sont réalistes. En restreignant la gamme des valeurs de σ à une valeur faible unique, elle permet également de déterminer des solutions comprenant un nombre très faible de temps de relaxation, soit l'équivalent d'un ajustement à l'aide d'une ou plusieurs exponentielles

Annexe 4 : séquence sur MARAN + paramètres spectro

1 Séquence d'impulsions CPMG

La séquence d'impulsions CPMG est constituée d'une série d'impulsions espacées de temps d'attente nécessaires pour le déphasage des spins et de la stabilisation de l'appareillage (Figure 73).

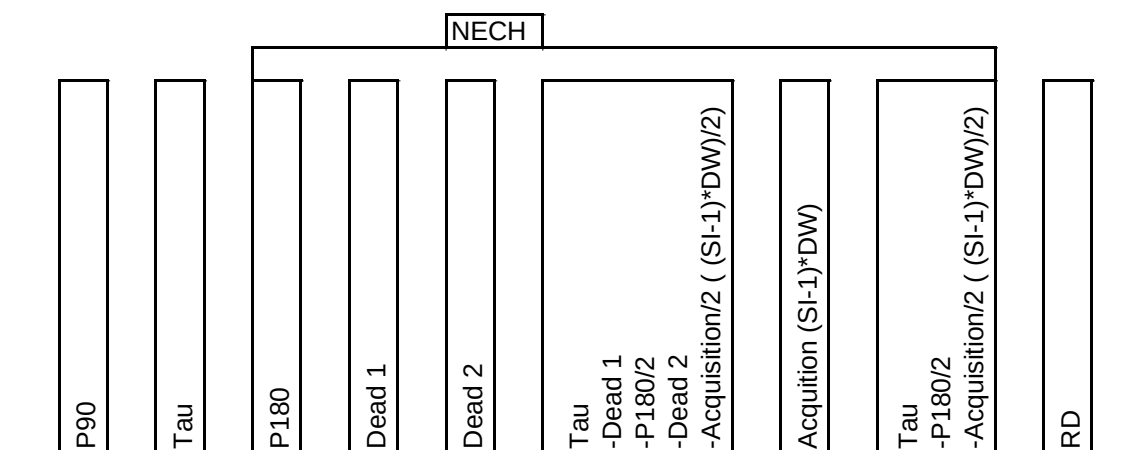


Figure 73 : Séquence d'impulsions CPMG

Les impulsions et les temps d'attente sont paramètres critiques qui peuvent être classés en trois catégories :

- Paramètres physiques liés aux interactions physiques des particules,
- Paramètres liés à la quantité de particules présentes,
- Paramètres liés à l'appareillage.

Paramètres physiques liés aux interactions physiques des particules avec leur environnement (champs locaux, anisotropie de déplacement chimique...)

RD (relaxation Delay) correspond à la durée nécessaire pour que le système retourne complètement à l'équilibre avant de lancer une nouvelle série d'impulsions. Généralement RD est fixé à $5T_1$. Les échantillons comme l'eau ont un grand temps de relaxation T_1 moyen de l'ordre de la seconde, les huiles un temps T_1 moyen de la milliseconde à la seconde et les solides un temps T_1 de quelques millisecondes. Pour les matériaux en dispersion étudiés, les temps de relaxation T_1 varient de 750 ms à 3500 ms.

Tau est le temps entre chaque impulsion de rephasage et des acquisitions de données. Entre chaque impulsion de rephasage, il s'est écoulé 2 Tau. Avec un trop grand Tau, le système retournerait rapidement à l'équilibre. Dans notre cas, Tau varie de 150 μ s à 800 μ s.

Paramètres liés à la porosité totale présente (quantité de protons présents dans les cavités ou les pores)

Le problème principal est le rapport signal/bruit. Il s'agit de trouver un bon compromis entre la quantité/concentration de particules et les paramètres RMN.

Le nombre d'échos (NECH) correspond au nombre d'impulsions π que nous voulons appliquer. Si SI=1 (nombre de points par écho), le nombre d'échos détermine le nombre de données par analyse. En général, le nombre d'échos et Tau sont liés. Ils sont fixés de manière à pouvoir observer distinctement la décroissance du signal sans pour autant avoir trop de signal revenu à zéro. Avoir trop de points aux alentours de zéro pourrait fausser le calcul de la transformée de Laplace. Classiquement, pour des échantillons à C=50 g/L développant une grande surface spécifique et de petits pores, NECH varie de 2500 à 6000. Pour des échantillons à C= 50g/L développant une faible surface et de larges pores, NECH varie de 8000 à 14000. En suivi de synthèse, la concentration et/ou la taille des particules/agrégats va évoluer. Il faudra ajuster NECH en fonction du produit synthétisé.

RG représente le pourcentage d'amplification qui est appliqué au signal RMN avant qu'il soit collecté. Si ce pourcentage est trop grand, le signal RMN risque de saturer le récepteur.

NS est le nombre de scans. NS consiste à répéter l'expérience pour augmenter le rapport signal sur bruit. L'augmentation du nombre de scans augmente la durée d'analyse.

La grande difficulté d'une analyse est de pouvoir paramétrer convenablement une séquence RMN. Il faut pouvoir choisir convenablement Tau, NECH et NS pour obtenir une courbe d'aimantation décroissante contenant toute l'information (prise en compte de tous les spins). La Figure 74 montre un exemple de courbe CPMG mal paramétrée d'une zéolithe NaY en dispersion dans l'eau.

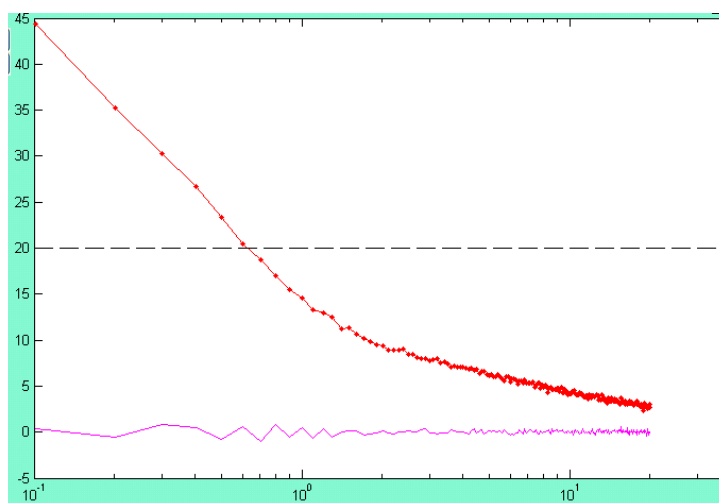


Figure 74 : Exemple de courbe d'aimantation CPMG mal paramétrée. La courbe rouge correspond à la décroissance de l'aimantation. La courbe rose correspond au signal du bruit. L'axe des abscisses est en échelle logarithmique

L'aimantation commence déjà à décroître. Tau est trop grand. Les spins ont déjà commencé à relaxer. Une partie de l'information (porosité, surface) ne sera pas prise en compte lors de l'enregistrement.

Le signal n'est pas non plus retourné à zéro. Une partie des spins n'a pas fini de relaxer. Il manque également une partie de l'information.

Le signal s'élargit en fin de courbe et le signal devient bruité. Il faut augmenter le nombre de scans pour permettre au logiciel de traitement une bonne corrélation entre le signal obtenu et la distribution calculée. Cela a un impact direct sur le temps d'analyse (doubler NS, double la durée d'analyse).

Paramètres liés à l'appareillage

Size of acquisition buffer in points, SI, est le nombre de points enregistrés pendant une FID.

P90 est la durée d'impulsion pour que les spins basculent de 90° dans le plan $x\hat{O}y$.

P180 est la durée d'impulsion pour que les spins basculent de 180° dans le plan $x\hat{O}y$.

Dwell Time, DW, est le temps entre chaque point enregistré pendant une FID. Le temps d'acquisition total après une série d'impulsions est de $SI \cdot DW$.

Filter Width, FW, est la valeur de la fréquence d'utilisation du filtre pour lisser le signal RMN et réduire le bruit.

Dead2 est le temps d'attente pour que le filtre se stabilise. Ce filtre est appliqué sur le signal dont la bande passante est FW.

Dead1 est le temps d'attente pour que la bobine se stabilise. Après une impulsion radiofréquence appliquée à un échantillon, la bobine résonne. Pendant ce temps aucun signal RMN exploitable ne peut être enregistré. Ce temps est connu comme le temps mort d'une bobine et varie d'une sonde à une autre.

2 Sequence d'impulsions Inversion-Récupération

La séquence d'impulsions CPMG est constituée d'une série d'impulsions espacées de temps d'attente nécessaires pour le déphasage des spins et de la stabilisation de l'appareillage (Figure 75)

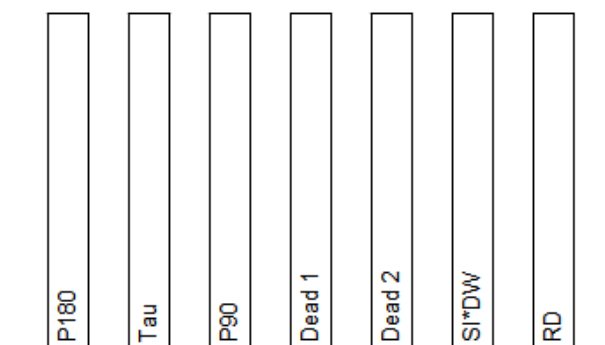


Figure 75 : Séquence d'impulsions Inversion-Récupération

Les impulsions et les temps d'attente sont similaires à la séquence CPMG mis à part SI qui correspond au nombre de points enregistrés après la pulsation P90.

Annexe 5 : programme et cyclage de phase de la séquence d'impulsion Fast T_1

1 Programme de la séquence

Le programme de la séquence qui suit est écrit en langage turbo pascal.

```
PROGRAM T1 FAST;  
{ Mesure rapide du T1 en incrémentant Tau de manière logarithmique }  
{ MARAN ULTRA }
```

```
{ SUGGESTED PHASE LISTS }
```

```
{ PH1=1 }
```

```
{ PH2=0213 }
```

```
{ PH3=0213 }
```

```
{ PH4=2031 }
```

```
{ $I COMPILE.INC }
```

```
USES
```

```
{ $I UNITS.INC }
```

```
VAR
```

```
    n : LONGINT;
```

```
    Count : LONGINT;
```

```
    Tauvar : REAL;
```

```
PROCEDURE Sequence;
```

```
BEGIN
```



```
Tauvar:=Tau;
Duration(D10,TXEnable1);           {Enable CH1 RF}
ZeroTime;

Duration(P180,RF(PH1)+TXEnable1);  {180 Degree Pulse, CH1, Phase PH1}
Duration(Tau-D10-P90-DEAD1-DEAD2,0); {Wait For D1-D10}
Duration(D10,TXEnable1);           {Wait for D10, Enable CH1 RF}
Duration(P90,RF(PH2)+TXEnable1);   {90 Degree Pulse, CH1, Phase PH2}
Duration(Dead1,0);                  {Wait For Probe Ring Down}
Duration(Dead2,REC);                {Filter Settle, Enable Receiver}

FOR n:=1 TO SI DO
    Duration(DW,ADC(PH3)+REC);       {Acquire FID, Phase PH3}
    Duration(D1-D10,0);
    Duration(D10,TXEnable1);
    Duration(P90,RF(PH4)+TXEnable1); {90 Pulse, CH1=PH4}
    Duration(Tau-D10-D1-P90-P90-DEAD1-DEAD2-SI*DW,0);
    Duration(D10,TXEnable1);

    FOR Count:=2 TO NumEchoes DO    {NumEcho est le nombre de basculement}
        BEGIN
            IF Tauvar<=D7 THEN        {D7 valeur max de tau}
                tauvar:=exp((ln(Tau)*(NumEchoes-1-Count)+ln(D7)*Count)/(NumEchoes-1));
            {Increase tau}
            Duration(P90,RF(PH2)+TXEnable1); {90 Degree Pulse, CH1, Phase PH2}
            Duration(Dead1,0);             {Wait For Probe Ring Down}
            Duration(Dead2,REC);            {Filter Settle, Enable Receiver}
            FOR n:=1 TO SI DO
                Duration(DW,ADC(PH3)+REC); {Acquire FID, Phase PH3}
                Duration(D1-D10,0);
                Duration(D10,TXEnable1);
                Duration(P90,RF(PH4)+TXEnable1); {90 Pulse, CH1=PH4}
                Duration(Tau-D10-D1-P90-P90-DEAD1-DEAD2-SI*DW,0);
                Duration(D10,TXEnable1);
                IF SeqError<>0 THEN
```

```

Break;
END;

```

```

Next(PH1);           {Increment Phase Lists}
Next(PH2);
Next(PH3);
Next(PH4);
Duration(RD,0);      {Wait For Relaxation Delay}
END;

```

```

BEGIN

```

```

Run(Sequence);

```

```

END.

```

2 Cyclage de phase

Pour déterminer le cyclage de phase, il faut séparer la séquence en deux étapes. La première étape est similaire à un cyclage de phase d'une séquence inversion-récupération.

La deuxième étape consiste à appliquer deux impulsions $\pi/2$.

Le chemin de cohérence est représenté sur la Figure 76.

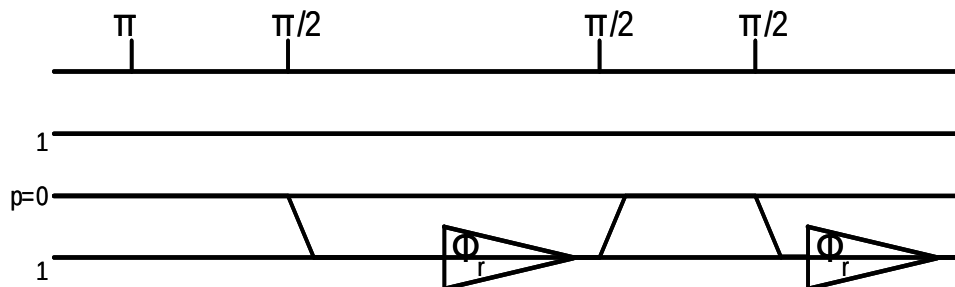


Figure 76 : Chemin de cohérence de la séquence Fast T_1

Annexe 6 : Solides microporeux modèles

Le Tableau 17 présente les différentes valeurs des données utilisées dans tout le chapitre III.

Tableau 17 : Données théoriques et expérimentales des zéolithes étudiées

	Nom	T _{1,s} (ms)	T ₁ (ms)	Largeur mi-hauteur (solide)	Largeur mi-hauteur (liquide)	Rapport Si/Al	Porosité	Taille de Pores (Å)	Surface Spécifique (m ² /g)	pH
Faujasite	Y-1 H ⁺	6.8	496.19	10.3	247.91	2,6 (Zeolyst)	Micropores	7,4 x 7,4 & 6,8 x 6,8	600	7.54
	Y-2 Na ⁺	25	992.33	14.52	239.84	2,4 (Zeolyst)			735	8.74
	X Na ⁺ K ⁺	16.24	863.66	10.52	312.35	1,28 (Sigma)			743	9.19
Mordénite	MOR-1 NH ₄ ⁺	0.64	113.11	0.41	42.89	10 (Zeolyst)		6,5 x 7,0 & 2,6 x 5,7	424	7.61
	MOR-2 NH ₄ ⁺	0.69	115.76	0.41	58.78	7,5 (Zeolyst)			531	8.44
	MOR-3 Na ⁺	0.78	113.11	0.71	42.89	7,5 (Zeolyst)			424	7.25
	MOR-4 H ⁺	9.48	1015.52	5.07	524.42	7,5 (Zeolyst)			504	2.8
Béta	BEA-1 H ⁺	8.96	844.15	6.75	419.19	150 (Zeolyst)		6,6 x 6,7 & 5,6 x 5,6	635	3.22
	BEA-2 NH ₄ ⁺	1.75	221.05	1.22	118.19	75 (Zeolyst)			607	2.9
	BEA-3 NH ₄ ⁺	4.25	384.84	2.9	197.28	75 (Zeolyst)			562	4.74
	BEA-4 NH ₄ ⁺	4.56	583.29	8.06	252.42	37,5 (Zeolyst)			566	4.97
	BEA-5 NH ₄ ⁺	12.89	884.07	18.77	344.79	20 (Zeolyst)			660	5.55
	BEA-6 NH ₄ ⁺	35.09	1575.16	33.07	962.39	13 (Zeolyst)			666	6.13
LTA	A-1 Na ⁺ K ⁺	6.96	156.31	10.84	71.02	1,4 (Aldrich)		4,1 x 4,1	29	9.58
	A-2 Na ⁺ K ⁺	13.37	1050.29	7.16	396.03	1 (Aldrich)			0	9.53
MFI	MFI-1 NH ₄ ⁺	0.55	167.53	0.38	124.24	40 (Zeolyst)		5,1 x 5,5 & 5,3 x 5,6	415	3.55
	MFI-2 NH ₄ ⁺	1.55	305.46	1.53	119.46	15 (Zeolyst)			424	3.43
	MFI-3 NH ₄ ⁺	6.02	718.1	3.08	253.16	12,7 (Zeolyst)			426	7.25

Résumé :

Les catalyseurs sont des matériaux largement utilisés en chimie et particulièrement dans le domaine du raffinage pour convertir les produits lourds du pétrole peu valorisables en produits légers entrant dans le pool carburant (essence, kérosène ou gazole).

L'amélioration de nouveaux supports peut être conduite par la synthèse de matériaux à morphologie contrôlée, par l'augmentation de la surface d'échange entre le catalyseur et le réactif ou encore par l'augmentation de la surface de contact des particules métalliques avec le réactif. L'amélioration et le développement de nouveaux matériaux nécessitent la mise en place d'outils analytiques performants permettant de suivre leur genèse.

Dans le cadre de ce travail, nous avons développé une nouvelle méthodologie RMN basée sur la mesure des temps de relaxation transversale (durée de la disparition de l'aimantation transversale) et longitudinale (durée du retour de l'aimantation longitudinale).

Nous avons pu montrer que cette technique permet de décrire finement, au cours de la synthèse, les paramètres caractéristiques des particules formées. Elle est applicable à des supports inorganiques amorphes, hiérarchiquement organisés ou cristallisés sur une large gamme de porosité de 4,5Å à 240nm. Elle permet d'accéder à :

- La texture des particules : rugosité (surface externe) et surface interne développée (micro, méso et macroporosité),
- La taille et la proportion de particules formées.

Pour une famille de matériaux donnée, cette technique est particulièrement sensible à la composition de surface : proportion d'aluminium et d'hydroxyle.

Mots-clefs : RMN, relaxométrie, temps de relaxation, diffusion, distribution, épaisseur de couche d'eau, macro, méso et microporosité, oxydes d'aluminium, boehmites, oxydes de silice, zéolithe

Abstract :

Catalysts are materials widely used in chemistry and particularly in the field of refining to convert heavy oil products in light products present in gasoline pool.

The improvement of new supports can be driven by the synthesis of controlled morphology materials, the increase of the exchange surface between the catalyst and the reagent or the increase of the contact area of the metallic particles with the reagent. The improvement and the development of new materials require the implementation of successful analytical tools which can follow their genesis.

In this work, we developed a new NMR methodology based on the measurement of the transverse relaxation time (lasted the disappearance of the transverse magnetization) and the longitudinal relaxation time (lasted the return of the longitudinal magnetization).

We were able to show that this technique allows to finely describe, during the synthesis, the characteristic parameters of formed particles. It is applicable to amorphous inorganic supports, hierarchically organized materials or crystallized materials, on a wide range of porosity from 4,5 Å to 240nm. It allows to reach in:

- The texture of particle: roughness (outer surface) and developed internal surface (micro, meso and macroporosity)
- The size and proportion of formed particles.

For a given family of materials, this technique is particularly sensitive to surface composition: aluminum and hydroxyl proportion.

Key-words: NMR, relaxometry, relaxation time, diffusion, distribution, thickness of water layer, macro, meso and microporosity, aluminum oxides, boehmites, silica oxides, zeolite

[75] Cougnard C., hydrophobic/organophilic behavior of Y zeolites with various Si/Al ratio by the adsorption of water, methanol, n-hexane vapour and nitrogen. Importance of the choice of the molecular probe, PhD