



**HAL**  
open science

# Etude de la stabilité de dispersions colloïdales de zircone yttrée pour la fabrication de céramiques à grains fins

Marie Laure Rami

## ► To cite this version:

Marie Laure Rami. Etude de la stabilité de dispersions colloïdales de zircone yttrée pour la fabrication de céramiques à grains fins. Génie des procédés. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2010. Français. NNT: . tel-00691594

**HAL Id: tel-00691594**

**<https://theses.hal.science/tel-00691594>**

Submitted on 26 Apr 2012

**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.



Université  
de Toulouse

# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

**Délivré par** *l'Université de Toulouse III Paul Sabatier*

**Discipline ou spécialité :** *Génie des procédés et de l'environnement*

---

**Présentée et soutenue par** *Marie-Laure RAMI*

**Le** *10 décembre 2010*

**Titre :** *Etude de la stabilité de dispersions colloïdales de zircone yttrée pour la fabrication de céramiques à grains fins*

---

### JURY

*Jean Pierre JOLIVET, Professeur Université Pierre et Marie Curie, Paris, Rapporteur*

*Laurent MICHOT, Directeur CNRS, LEM Nancy, Rapporteur*

*Florence ANSART, Professeur, Université de Toulouse, Examineur*

*Christophe BARAVIAN, Professeur Université Henri Poincaré de Nancy, Examineur*

*Bernard CABANE, Directeur CNRS PMMH ESPCI Paris, Examineur*

*Christian GUIZARD, Directeur CNRS LSFC Saint-Gobain CREE, Directeur industriel*

*Martine MEIRELES, Directrice CNRS, LGC Toulouse, Directrice de thèse*

---

**Ecole doctorale** *Mécanique, Energétique, Génie Civil et Procédés*

**Unité de recherche :** *Laboratoire de Génie Chimique UMR 5503*

**Directeur(s) de Thèse :** *Martine MEIRELES*

**Rapporteurs :** *Jean Pierre JOLIVET et Laurent MICHOT*

## Remerciements

*Cette thèse s'est déroulée au Laboratoire de Génie Chimique à Toulouse, au sein de l'équipe PSeM (Procédés de Séparation Membranaires). A ce titre, je souhaiterais tout d'abord remercier Pierre Aimar, directeur adjoint et responsable de l'équipe PSeM pour son accueil pendant ces trois ans.*

*Les travaux, présentés dans ce mémoire, ont été réalisés dans le cadre d'une thèse CIFRE financée par Saint-Gobain CREE à Cavaillon sous la direction industrielle de Christian Guizard, que je remercie également, ainsi que son équipe.*

*Que ma directrice de thèse, Martine Meireles (LGC, Toulouse), trouve ici mes remerciements pour son encadrement de qualité, tant sur le plan scientifique que sur le plan humain. Tu vois, on y est finalement arrivé ! Je tiens ici à la remercier pour son soutien tout au long de la thèse, dans les hauts et les bas, au cours de nos fabuleux voyages au Japon (Arigato Gozaimasu), à New York (Thanks) pour présenter nos travaux : j'ai beaucoup appris à son contact.*

*De même, j'exprime ici ma sincère reconnaissance à Bernard Cabane (PMMH, Paris), avec qui j'ai eu le plaisir de travailler. Je le remercie particulièrement pour avoir pris le temps de partager avec moi ses points de vue, ses connaissances sur le monde merveilleux de l'infiniment petit et sa curiosité.*

*Je tiens aussi à adresser mes remerciements à l'ensemble des chercheurs ayant participé à l'ANR CRUNCH, au GDR 2980 pour leurs discussions aux quatre coins de la France, et même jusqu'à Inuyama au Japon et à New York.*

*Mes remerciements vont également à Florence Ansart (CIRIMAT, Toulouse) pour avoir accepté la présidence du jury de soutenance de thèse. Que Jean-Pierre Jolivet (Université de Paris) et Laurent Michaux (LEM, Nancy) trouvent ici mes remerciements pour avoir accepté et pris le temps de rapporter ce travail. Je tiens aussi à remercier Christophe Baravian (LEM, Nancy) pour son aide sur la rhéologie et sa présence au jury de soutenance.*

*De plus, je voudrais, ici, mentionner l'ensemble des personnes du Laboratoire qui, par leur sympathie autant au cours de discussions scientifiques, (Patrice, vive la compression osmotique !) qu'au quotidien le temps d'un café, ont su rendre agréable, ma période de thèse. Notamment, n'oublions pas mes proches collègues, Julie et Gwenaëlle, qui ont débuté leurs thèses la même année que moi. De même que tous mes autres compatriotes : ma padawan Deka, Ryohei, Jakkrit, Julie M., Fred, Christophe, Nathalie, Charlotte, Virginie et Aurélie.*

*Je prie les personnes, que j'ai oubliées de m'excuser, mais sachez, que je vous remercie pour votre aide et votre soutien.*

*D'autre part, un clin d'œil à mes amis pour les moments de détente, (ou là là, ça il en faut !) et bien sûr, leur amitié.*

*Egalement un grand merci à Michèle, pour son soutien et ses corrections de dernières minutes, ainsi qu'à Nicolas et Corinne pour leurs encouragements.*

*Enfin, je tiens tout particulièrement à remercier les gens qui par leur amour m'ont accompagnée depuis le départ de ce fabuleux projet : ma mère, mon père, mon frère et les autres membres de ma famille.*

*J'adresse ces derniers mots à mon homme qui a su me rappeler par sa patience que « le cœur a ses raisons que la raison ne connaît point » (B. Pascal). Je te dis tout simplement : MERCI.*

*Une page se tourne maintenant...*

<b>Nomenclature .....</b>	<b>vi</b>
<b>Avant-propos .....</b>	<b>1</b>
<b>I. Contexte et problématique .....</b>	<b>4</b>
<b>I.1 Généralités sol-gel.....</b>	<b>5</b>
<b>I.2 Les colloïdes .....</b>	<b>8</b>
I.2.1 Les colloïdes et leur changement d'états .....	8
I.2.2 Les colloïdes et leurs interactions .....	9
<b>I.3 Les colloïdes de zircon et sa constante d'Hamaker .....</b>	<b>12</b>
I.3.1 La zircon .....	12
I.3.2 Un matériau peu compris .....	13
<b>I.4 Problématique .....</b>	<b>14</b>
<b>Table des illustrations .....</b>	<b>15</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>16</b>
<b>II. Techniques et modèles pour l'étude des dispersions colloïdales de zircon yttrée .....</b>	<b>17</b>
<b>II.1 Diffusion quasi-élastique de lumière (DLS) ou Spectroscopie de Corrélation de Photons .....</b>	<b>18</b>
II.1.1 Généralités.....	18
II.1.2 Description de la méthode.....	18
<b>II.2 Diffusion de rayons-X aux petits angles (SAXS) .....</b>	<b>24</b>
II.2.1 Généralités.....	24
II.2.2 Principe de la mesure .....	26
II.2.3 Traitement des spectres.....	28
II.2.4 Modèles de sphères monodisperses .....	31
II.2.5 Modèles de sphères polydisperses .....	32
<b>II.3 Mesure du potentiel zêta .....</b>	<b>39</b>
II.3.1 Pourquoi mesurer un potentiel zêta ?.....	39
II.3.2 Technique de mesure .....	39
<b>II.4 Rhéologie .....</b>	<b>40</b>
II.4.1 Viscosité d'une dispersion .....	40
II.4.2 Dispositif de mesure .....	41
II.4.3 Modélisation de la rhéofluidification .....	43
II.4.4 Viscoélasticité d'un milieu.....	45
<b>II.5 Stress Osmotique .....</b>	<b>48</b>
II.5.1 Méthode de compression osmotique .....	49
II.5.2 Solution du polymère stresser.....	49
II.5.3 Choix du sac à dialyse .....	51
II.5.4 Protocole pas à pas .....	51
II.5.5 Test de redispersion .....	53
<b>II.6 Conclusions .....</b>	<b>57</b>
<b>II.7 Table des illustrations .....</b>	<b>58</b>
<b>II.8 Références bibliographiques .....</b>	<b>59</b>
<b>III. Préparation et contrôle des propriétés physico-chimiques des dispersions de zircon yttrée .....</b>	<b>61</b>
<b>III.1 Propriétés de la poudre .....</b>	<b>62</b>

III.1.1	Choix du matériau .....	62
III.1.2	Caractéristiques de la poudre .....	62
<b>III.2</b>	<b>Préparation des dispersions aqueuses.....</b>	<b>65</b>
III.2.1	Choix de la méthode de mise en dispersion .....	65
III.2.2	Précautions et optimisation .....	67
III.2.3	Contrôle de la distribution de taille de particules par DLS .....	70
III.2.4	Contrôle de la distribution de taille par SAXS .....	71
<b>III.3</b>	<b>Effet du pH sur la charge des particules .....</b>	<b>73</b>
III.3.1	Mesure du potentiel zêta en fonction du pH .....	74
III.3.2	Point isoélectrique .....	76
III.3.3	Hypothèses 1 et 2 : Le traitement thermique.....	78
III.3.4	Hypothèse 3 : ions dissous.....	79
<b>III.4</b>	<b>Comparaison acide nitrique / acide acétique.....</b>	<b>82</b>
III.4.1	Effet de l'acide sur la charge des particules .....	82
III.4.2	Effet de la force ionique sur la stabilité des dispersions .....	84
	<b>Conclusions .....</b>	<b>95</b>
	<b>Table des illustrations .....</b>	<b>96</b>
	<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>97</b>
<b>IV.</b>	<b>Transition liquide - gel dans les dispersions aqueuses de zirconium yttré .....</b>	<b>98</b>
<b>IV.1</b>	<b>Transitions liquide/gel des dispersions de particules TZ3Y ....</b>	<b>100</b>
IV.1.1	L'état « gel » .....	100
IV.1.2	Transition dans l'acide acétique.....	102
IV.1.3	Transition liquide / gel dans l'eau et dans l'acide nitrique .....	103
<b>IV.2</b>	<b>Régime I : Etat liquide - Modélisation de la pression osmotique</b>	<b>107</b>
IV.2.1	Modélisation par Carnahan Starling .....	108
IV.2.2	Modélisation par le modèle de Carnahan-Starling pour des sphères chargées .....	110
IV.2.3	Modèle de Poisson Boltzmann Cell .....	111
IV.2.4	Modélisation par le modèle de Baxter .....	115
IV.2.5	Modèle Carnahan-Starling pour des sphères polydisperses .....	116
IV.2.6	Analyse de la fraction de fines .....	117
IV.2.7	Conclusions du régime I.....	120
<b>IV.3</b>	<b>Régime II : Etude rhéologique et transition liquide/gel .....</b>	<b>120</b>
IV.3.1	Comportement viscoélastique des dispersions.....	120
IV.3.2	Modélisation des courbes de viscosité $\eta(\sigma)$ .....	124
IV.3.3	Modélisation des courbes $G'(\Phi)$ .....	130
IV.3.4	Analogie pression - viscoélasticité .....	133
IV.3.5	Discussion sur la rhéologie .....	134
<b>IV.4</b>	<b>Réversibilité .....</b>	<b>136</b>
IV.4.1	Test de redispersion .....	136
IV.4.2	Regonflement .....	139
IV.4.3	Forces d'adhésion et d'érosion .....	141
IV.4.4	Conclusions redispersabilité.....	142
<b>IV.5</b>	<b>Analyse des Spectres de diffusion aux petits angles.....</b>	<b>143</b>
IV.5.1	Gel de particules TZ3Y dans l'acide acétique.....	143
IV.5.2	Gel de fines particules TZ3Y dans l'acide acétique .....	147
<b>IV.6</b>	<b>Les origines de la transition liquide/gel des particules TZ3Y ..</b>	<b>149</b>
<b>IV.7</b>	<b>Transition liquide/gel des dispersions de particules TZ10YS ..</b>	<b>150</b>
IV.7.1	Propriétés des particules TZ10YS .....	150
IV.7.2	Transition liquide/gel des particules TZ10YS .....	153

IV.7.3 Discussion.....	156
<b>Conclusions .....</b>	<b>158</b>
<b>Table des illustrations .....</b>	<b>160</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>162</b>
<b>V. Effet d'un dispersant – l'acide citrique – sur la transition liquide / gel.....</b>	<b>164</b>
<b>V.1 Pourquoi choisir l'acide citrique ?.....</b>	<b>165</b>
<b>V.2 Isotherme d'adsorption .....</b>	<b>166</b>
V.2.1 Principe .....	166
V.2.2 Préparation des dispersions .....	167
V.2.3 Résultats isothermes d'adsorption .....	168
V.2.4 Zone de stabilité en fonction du pH .....	171
<b>V.3 Viscosité des dispersions concentrées avec l'acide citrique ....</b>	<b>174</b>
<b>V.4 Transition liquide/gel avec l'acide citrique .....</b>	<b>176</b>
V.4.1 Précautions expérimentales.....	176
V.4.2 Courbes de pression osmotique $\Pi(\Phi)$ .....	177
<b>V.5 Etude rhéologique de la transition liquide / gel.....</b>	<b>181</b>
V.5.1 Evolution de la viscosité.....	181
V.5.2 Viscoélasticité.....	186
V.5.3 Redispersion.....	189
V.5.4 Spectres de diffusion .....	192
<b>V.6 Discussion .....</b>	<b>194</b>
<b>Conclusions .....</b>	<b>195</b>
<b>Tables des illustrations.....</b>	<b>197</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>198</b>
<b>VI. Étude de la stabilité de mélanges de microparticules de zircon ytrié et de nanoparticules .....</b>	<b>199</b>
<b>VI.1 L'effet « halo ».....</b>	<b>201</b>
<b>VI.2 Choix des mélanges micro / nano.....</b>	<b>203</b>
VI.2.1 Nyacol AC .....	203
VI.2.2 Ludox .....	208
VI.2.3 Formulations choisies .....	209
<b>VI.3 Microparticules / nano-zircone.....</b>	<b>212</b>
VI.3.1 Mélange microparticules (+) / nano-zircone (+).....	212
VI.3.2 Mélange microparticules (-) / nano-zircone (+).....	219
<b>VI.4 Microparticules (+) / nano-silice (-) .....</b>	<b>223</b>
VI.4.1 Milieu dilué.....	224
VI.4.2 Milieu concentré.....	229
VI.4.3 Compression osmotique du mélange microparticules / nano-silices.....	232
VI.4.4 Conclusions et perspectives sur le mélange zircon /nano-silices..	234
<b>Conclusions .....</b>	<b>235</b>
<b>Table des illustrations .....</b>	<b>236</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>238</b>
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>239</b>

## Nomenclature

A	Constante dans l'expression de l'énergie potentielle U	
$A_H$	Constante de Hamaker	J ou kT
$A(q)$	Amplitude totale diffusée (SAXS)	
a	Rayon de particules	m
$a_i(q)$	Amplitude de chaque particule (SAXS)	
$C(q)$	Fonction $C(q)$ du modèle de Percus Yevick	
D	Coefficient de diffusion brownien	
$D_f$	Dimension fractale	
$d_H$	Diamètre hydrodynamique	m
$F(q)$	Amplitude diffusée normalisée	
$fN$	Taux de couverture, nombre de nanoparticules / 1 microparticule	
$f'N$	nombre de nanoparticules / nombre maximal de nanoparticules/1microparticule	
$G(q)$	Fonction d'auto-corrélation DLS	
$G'$	Module élastique	Pa
$G'^\infty$	Module élastique à fréquence infinie	Pa
$G''$	Module visqueux	Pa
$g(r)$	Fonction de corrélation de paires	
h	Distance entre deux surfaces de particules	m
I	Intensité diffusée	
I	Force ionique	$\text{mol.L}^{-1}$
$k_B$	Constante de Boltzmann $k_B=1,381.10^{-23} \text{ JK}^{-1}$	
M	Masse molaire	$\text{g.mol}^{-1}$
N	Nombre de particules	
$n_0$	Indice de réfraction du milieu	
$N_A$	Nombre d'Avogadro	Molécules/mol
$P(q)$	Facteur de forme	
$PdI$	Facteur de polydispersité (DLS)	
$Pe$	Nombre adimensionnel de Peclet	
q	Vecteur d'onde	$\text{m}^{-1}$
R	Rayon d'une particule	m
$R_g$	Rayon de giration d'une particule	m
$r_i$	positions individuelles	
s	Ecart type distribution	
$S(q)$	Facteur de structure	
t	Temps	s
T	Température	K
U	Energie potentielle	J ou kT
$U_E$	Mobilité électro-phorétique	$\mu\text{m.cm/Vs}$
$V_E$	Vitesse électro-phorétique	
w	Fraction massique en particules	

Z	Facteur de polydispersité dans le modèle de Schulz	
Z <sub>av</sub>	Diamètre moyen en intensité (DLS)	nm
A	Facteur de correction	
Γ	Taux de décroissance (DLS)	
Γ <sub>ads</sub>	Quantité adsorbée	
Γ(Z)	Fonction gamma modèle de Schulz	
$\dot{\gamma}$	Vitesse de cisaillement	s <sup>-1</sup>
γ	Déformation	%
Δρ*	Contraste de diffusion	
α	Déphasage tan α	
ε	Constante diélectrique du milieu	
ζ	Potentiel zêta	V
κ <sup>-1</sup>	Longueur de Debye	m
λ	Longueur d'onde DLS, SAXS	m
μ <sub>s</sub>	potentiels chimiques du solvant	
θ	Angle de détection	°
η <sub>F</sub>	Viscosité du solvant	Pas
η <sub>∞</sub>	Viscosité à gradient de vitesse infini	Pas
η <sub>0</sub>	Viscosité à gradient de vitesse nul	Pas
Λ	% de particules redispersées dans le surnageant du test de redispersion	
Π	Pression Osmotique	Pa
ρ	Densité en nombre en particules	
ρ <sub>e</sub>	Masse volumique de l'eau	kg.m <sup>-3</sup>
ρ <sub>p</sub>	Masse volumique en particules	kg.m <sup>-3</sup>
σ <sub>r</sub>	Contrainte réduite	Pa
σ <sub>c</sub>	Contrainte critique	Pa
σ <sub>y</sub>	Contrainte seuil	Pa
Φ	Fraction volumique en particules	
Φ <sub>eff</sub>	Fraction volumique effective en particules	
Φ <sub>FCC</sub>	Fraction volumique d'empilement de sphères pour un empilement cubique face centré =0.74	
Φ <sub>C</sub>	Fraction volumique en particules critique (Φ <sub>gel</sub> )	
Φ <sub>LG</sub>	Fraction volumique en particules de la transition liquide/gel	
Φ <sub>m</sub>	Fraction volumique maximale d'empilement	
Φ <sub>max</sub>		
τ	Temps d'échantillonnage DLS	s
χ	Index rhéologique	
Ψ	Potentiel électrostatique	
Ψ <sub>s</sub>	Potentiel électrostatique de surface	
ω	Vitesse angulaire (rad/s)	rad.s <sup>-1</sup>

## Avant-propos

Voici la fabuleuse histoire d'une rencontre, celle d'un céramiste et d'un physico-chimiste. Mais auparavant replongeons-nous dans le temps, à l'aube de l'ère des premiers céramistes...

Le céramiste s'intéressait à la fabrication de matériaux céramiques, qui pouvaient résister à la chaleur (matériaux réfractaires), à l'usure et aux contraintes mécaniques (dureté). Plus tard nous saurons que ces matériaux, ni métalliques, ni organiques, peuvent être des oxydes métalliques, des nitrides ou des carbides sous forme amorphe ou cristalline. Pour le céramiste, c'était avant tout des terres cuites, des faïences ou des émaux.

De son côté, le physico-chimiste, lui, s'intéressait au fil du temps, aux colloïdes, terme proposé par Graham à la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle et issu du grec kolla, qui veut dire « colle », et eidos apparence. L'acceptation moderne du terme colloïdes fait référence à des objets (nanoparticules, gouttes, protéines,...), dont la taille caractéristique est comprise entre 1 nm et 1  $\mu$ m. Lorsqu'ils sont dispersés dans un fluide, ces petits objets ont un mouvement qui leur est propre, le mouvement brownien, qui empêche la séparation de phases : en apparence, le mélange est un « liquide » homogène.

C'est donc à son insu que le céramiste a utilisé des colloïdes, dans ses poteries, principalement fabriquées à base d'argiles, dans leurs ornements et ses pigments. C'est ainsi que les alchimistes concoctaient secrètement des préparations, pour rechercher la formule des métaux précieux comme l'or.

Il faudra attendre les XX<sup>ème</sup> et XXI<sup>ème</sup> siècles pour voir se développer avec l'avènement des céramiques plus techniques et multifonctionnelles, les procédés sol-gel. En effet, sa passion du métier et des exigences du marché vont progressivement amener le céramiste à abandonner ses barbotines pour travailler avec des céramiques à grains de plus en plus fins avec une surface spécifique très importante. Pour s'en convaincre, il suffit de considérer une particule de 10  $\mu$ m de diamètre, sa surface spécifique sera de l'ordre de 0.1 m<sup>2</sup>/g, alors que, celle d'une nanoparticule de 100 nm, sera de 10 m<sup>2</sup>/g. Pour la même masse de poudre, la surface développée par les nanoparticules sera donc 100 fois plus importante que celle d'une microparticule.

Ce faisant, le céramiste augmentait la réactivité chimique de son matériau ou abaissait sa température de frittage ; les architectures particulières, que les colloïdes étaient capables de former, ouvraient alors la voie vers la microstructuration de ses matériaux. De plus la taille nanométrique des particules présente dans ces dispersions lui permettait également, de réaliser des couches de faible épaisseur (100  $\mu$ m), constituant un avantage dans un grand nombre d'applications.

Au fil du temps, dans un contexte de « chimie et développement durable », le céramiste va s'orienter également vers des matériaux élaborés par des

procédés « propres », c'est-à-dire limitant le recours à des composés organiques, et économes en termes d'énergie et de solvant. La mise en œuvre de matériaux céramiques par voie sol-gel à partir de colloïdes en voie aqueuse était donc une problématique d'actualité.

Néanmoins, un problème allait rapidement se poser au céramiste, car la mise en œuvre de dispersions colloïdales pour l'élaboration d'un matériau par voie sol-gel repose sur la délicate maîtrise de la stabilité de ces particules en voie aqueuse, qui se « collent » les unes aux autres lorsque l'on va modifier la composition du milieu aqueux ou tout simplement les concentrer. Tout ceci n'était pas préhensible par le céramiste. Que fera-t-il donc, face à des colloïdes qui se collent ? Pour commencer, il ouvra un énorme livre de mémoire de toutes les recettes élaborées au cours du temps. Mais un dilemme se présenta : laquelle choisir ? Quelles étaient les règles ? Et si la recette ne contenait pas les ingrédients qui l'intéressaient ?

C'est alors, que la rencontre avec le physico-chimiste intervient. C'est là que commence l'histoire qui nous intéresse.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'un partenariat entre le Laboratoire de Synthèse et Fonctionnalisation des Céramique de Saint-Gobain, Laboratoire, le Laboratoire de Génie Chimique, et le Laboratoire de Physique et Mécanique des Milieux Hétérogènes de Paris.

L'étude porte sur une poudre commerciale, de zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium utilisée, après mise en forme, pour des applications industrielles : comme matériau électrolyte pour SOFC (Solid Oxide Fuel Cells), catalyse, barrière thermique.

L'objectif de ce travail est d'apporter une bonne compréhension des mécanismes de stabilisation de ces dispersions avant la formation de ces couches. Si, pour des particules modèles comme la silice, les mécanismes de stabilisation sont relativement connus, en revanche le comportement de dispersions colloïdales de zircone a été moins étudié. Plusieurs voies sont, ici, explorées, afin d'expliquer les mécanismes de stabilisation dans le cas de la zircone : l'utilisation de dispersants ou d'ions spécifiques, mais aussi l'addition de nanoparticules chargées (taille inférieure à 20nm) à la dispersion de microparticules peu chargées (taille supérieure à 100 nm).

Dans le Chapitre I, nous présenterons le contexte et la problématique de l'étude. Dans le Chapitre II, nous décrivons les techniques et modèles utilisés pour décrire les propriétés physico-chimiques des particules en milieu dilué et concentré. Ensuite, nous examinerons dans le chapitre III, les propriétés des particules et leur comportement en milieu dilué. Dans le Chapitre IV, nous

étudierons le comportement de ces particules lorsqu'elles sont dispersées dans l'acide acétique, puis concentrées. En étudiant les propriétés structurales et rhéologiques, nous souhaitons comprendre comment et pourquoi les dispersions de zircone passe d'un état liquide à un état gel. Dans le Chapitre V, nous verrons, ensuite, comment la transition liquide/gel s'opère lorsque l'on modifie la chimie de surface, en adsorbant de l'acide citrique sur les particules. Enfin, dans le chapitre VI, nous discuterons de l'intérêt d'une nouvelle méthode, rapportée dans la littérature sous le nom « d'effet halo », qui consiste à ajouter des nanoparticules, chargées positivement ou négativement, à la dispersion.

## I. Contexte et problématique

Nous allons tout d'abord présenter rapidement les principes de l'élaboration de matériaux par voie sol-gel et les enjeux des matériaux d'oxydes nanostructurés, fabriqués à partir de dispersions colloïdales. Nous verrons, ensuite, les problèmes liés à la stabilité colloïdale, pour terminer nous soulignerons la spécificité des colloïdes de zircone yttrée.

I. Contexte et problématique.....	4
I.1 Généralités sol-gel .....	5
I.2 Les colloïdes.....	8
I.2.1 Les colloïdes et leur changement d'états.....	8
I.2.2 Les colloïdes et leurs interactions .....	9
I.3 Les colloïdes de zircone et sa constante d'Hamaker .....	12
I.3.1 La zircone.....	12
I.3.2 Un matériau peu compris .....	13
I.4 Problématique .....	14
I.5 Table des illustrations.....	15
I.6 Références bibliographiques .....	16

## I.1 Généralités sol-gel

Depuis le milieu du XXème siècle, les procédés « sol-gel » sont exploités afin de produire des matériaux, présentant des propriétés particulières, dans le domaine optique, électronique, chimique ou mécanique. L'idée de base de ces procédés, décrits dans la littérature [1-3] consiste à transformer un précurseur liquide en un « gel » ou un « solide », par des réactions chimiques ayant lieu à température ambiante. Le solide obtenu est poreux, amorphe et se densifie à température ambiante. Les constituants du « sol » peuvent être de deux natures. Ce sont soit des particules colloïdales dispersées dans un liquide soit des précurseurs organométalliques en solution dans un solvant. Nous nous intéresserons, ici, uniquement à la première famille.

Si ces procédés ont été largement développés jusqu'aux années 70 pour la synthèse de verre à partir de précurseur de silice, ils sont maintenant bien décrits pour la préparation de divers oxydes de métaux et métaux de transition (Al, Fe, Ti, Zr, etc). Ces procédés « sol-gel » aussi appelés « chimie douce » se caractérisent par une polymérisation inorganique donnant accès à des oxydes en phase condensée à des températures modérées (ambiante ou quelques centaines de degrés) à partir de précurseurs initialement en solution, en passant éventuellement par une étape de gélification. Il est ainsi possible de préparer des sols dont la viscosité est adaptée à diverses opérations de mises en forme, telles que le dépôt de couches minces, l'étirage de films ou le moulage de formes complexes.

Un des aspects intéressants de la voie sol-gel, comme l'illustre le schéma de la Figure 1, est l'obtention directe, à partir d'une dispersion colloïdale, appelée « sol », de matériau sous plusieurs formes : films, fibres, monolithes ou poudres submicroniques.

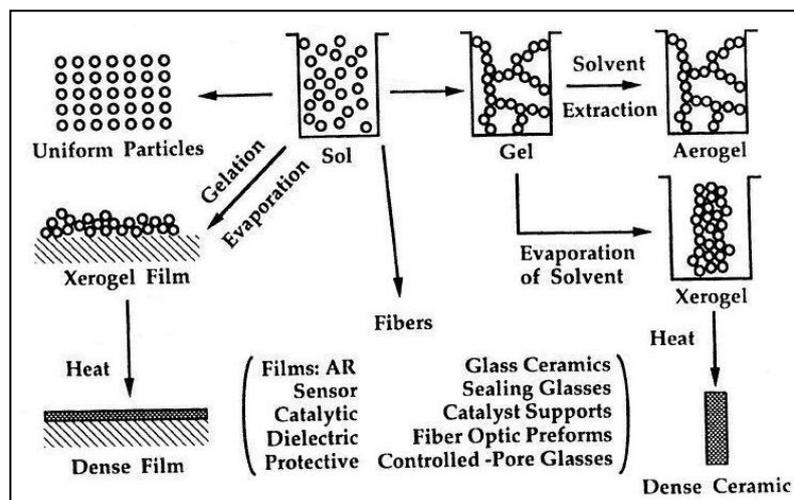


Figure I-1 Les différentes voies pour fabriquer un matériau sol-gel

Il est possible de former des fibres par extrusion, des gels auto-supportés. Les procédés de spin- ou dip-coating, eux, permettent l'obtention de films de grandes surfaces et avec de faibles épaisseurs de l'ordre de 0.1 à 10  $\mu\text{m}$ , avec un bon contrôle de l'épaisseur de la couche, sur des formes simples ou pour des géométries plus complexes, dans de nombreuses applications (couche de protection, couches pour piles à combustible...) [2-3].

Dans la technique du dip-coating, le substrat est trempé dans le sol puis retiré à une vitesse contrôlée. Le support se recouvre alors d'un film qui va ensuite sécher. Ce procédé pouvant s'appliquer à toute forme de pièces, nous retrouvons les applications dans le domaine des céramiques par la réalisation de couches protectrices, des revêtements abrasifs mais aussi des films hybrides pour des applications optiques, et pour la réalisation de membranes céramiques.

Alternatifs à des procédés physiques, comme le CVD (Dépôt Chimique en phase Vapeur) ou la projection plasma SPS (Spark Plasma Sintering), les procédés sol-gel apparaissent souvent moins coûteux et plus efficaces, pour le contrôle de la microstructure du matériau (porosité, surface spécifique,...). Nous avons résumé, dans le Tableau I-1, les avantages et inconvénients rapportés de la littérature.

Avantages	Inconvénients
Matières premières plus pures	Coût élevé des matières premières
Elaboration à basse température : Economie d'énergie Perte par évaporation minimisée Pollution de l'air minimisée	Porosité résiduelle
Produits spéciaux, réalisation de formes complexes par moulage	Maîtrise délicate du séchage
Obtention de films de faibles épaisseurs (0.1 à 10 $\mu\text{m}$ )	
Matériaux hybrides minéral / organique	

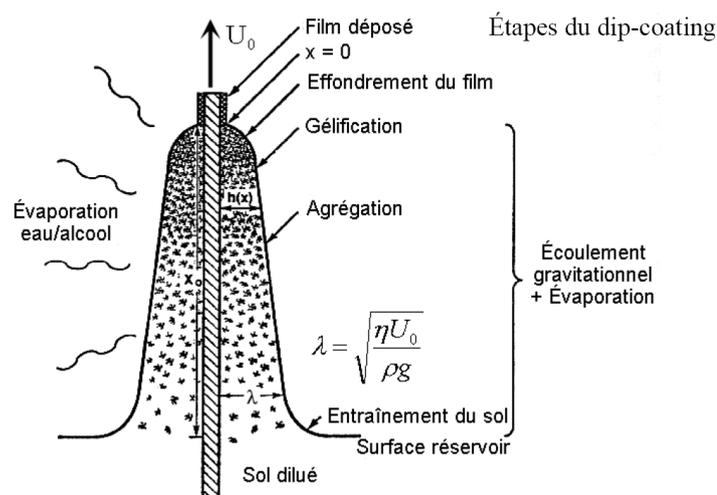
**Tableau I-1 Avantages et inconvénients du procédé sol-gel pour l'obtention de matériaux céramiques**

Pour illustrer ce procédé, nous proposons de prendre l'exemple de la mise en forme par dip-coating. La formation du film à la surface se déroule en plusieurs étapes : le substrat est plongé dans le sol, puis, après une immersion complète, est retiré à vitesse contrôlée. Le film, au contact de l'air, commence à se former, à s'affiner puis il sèche.

Le passage du film « cru » au matériau final comprend encore deux étapes : un séchage puis un traitement thermique. Le séchage à température ambiante permet essentiellement d'évaporer le solvant. Le traitement thermique aura comme rôle d'éliminer les organiques, obtenir une phase cristalline désirée ou densifier le matériau.

Les propriétés du film pourront dépendre des paramètres du procédé (vitesse de trempage,  $T^\circ$  de séchage, humidité,...), du substrat mais aussi des propriétés du sol (viscosité, taille des particules, qualité de la dispersion).

Comme l'illustre la Figure 2, durant la formation du film, les particules se concentrent de plus en plus et les distances entre particules sont de plus en plus réduites. Du fait des forces d'attraction existantes entre les particules, des agrégats peuvent se former dans la dispersion, conduisant à une porosité hétérogène dans la couche finale. Le contrôle des forces entre particules, durant cette étape d'évaporation, doit permettre de minimiser la migration de particules et l'émergence d'hétérogénéités.



**Figure I-2 Schéma illustrant, le drainage et l'évaporation lors de la remontée du substrat pendant lors d'un procédé de dip-coating [2]**

La dispersion des particules dans le milieu liquide est une étape souvent déterminante lors de la fabrication d'une encre, d'une barbotine ou d'une pâte céramique. Lors de la manipulation de ces dispersions, de l'étalement au séchage, le passage, souvent mal maîtrisé, de l'état liquide où les particules sont bien dispersées, à un état gel ou solide pour lequel les particules sont en contact, est pourtant un élément qui conditionnera les propriétés finales d'usage et la durée de vie des matériaux. Savoir bien disperser les particules dans un liquide, afin de minimiser leur agrégation et leur sédimentation, fait appel à la physico-chimie des colloïdes.

## I.2 Les colloïdes

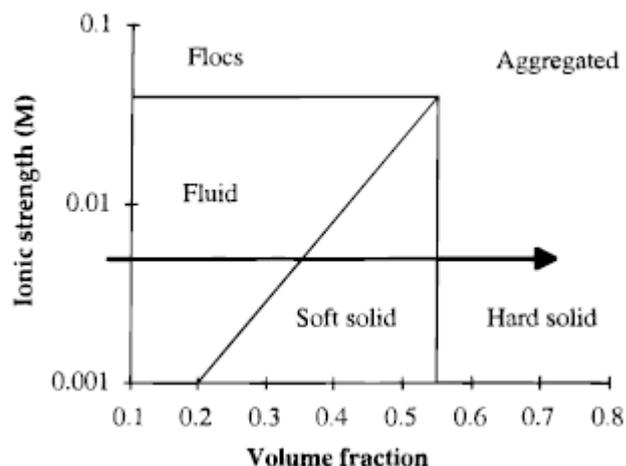
Nous avons vu que, dans les procédés céramiques, des matériaux denses peuvent être obtenus à partir de colloïdes et que la stabilité de dispersions colloïdales concentrées apparaît comme un paramètre clé pour la mise en forme de nombreux produits industriels tels que les peintures, les encres, les couches céramiques, etc...

Il est donc important de connaître certaines propriétés des colloïdes et des forces pouvant être mises en jeu dans ces dispersions.

Les dispersions colloïdales ont pour caractéristique commune de contenir de la matière solide ou liquide finement divisée. On parle de dispersions colloïdales, plutôt que de suspensions, car les particules ont une dimension inférieure au micromètre, et qu'elles ne sédimentent pas.

### I.2.1 Les colloïdes et leur changement d'états

La Figure I-3, montre un exemple de diagramme de « phases », pour des particules de silice dispersées dans de l'eau. Cette figure illustre le basculement d'un état liquide vers un état solide ou agrégé, dès lors qu'un paramètre est modifié, telles que la fraction volumique (en abscisse) ou la concentration en sel (en ordonnée).



**Figure I-3 Exemple de diagramme de phases pour une dispersion de particules de silice dans de l'eau.**

Ces transitions de phases peuvent être bénéfiques pour modifier la texture de ces systèmes lorsqu'on cherche à fabriquer des pâtes, mais a contrario, elles peuvent être subies.

Par la voie dite sol-gel, la dispersion liquide, en séchant, va « basculer » vers un état solide (le « corps cru » en termes de céramiste). Selon le type de particules et les interactions, l'état solide peut intervenir à différentes fractions volumiques en particules et le solide formé pourra être sous la forme de gel ou de pâte.

### **I.2.2 Les colloïdes et leurs interactions**

Dans cette partie, nous aborderons de façon succincte quelques des définitions et éléments nécessaires pour la compréhension des interactions inter-particulaires et particules-solvant. La physique de ces systèmes est dominée par les interactions de surface (interactions de Van der Waals, électrostatiques, hydrophile/hydrophobe...).

La notion de stabilité d'un colloïde est très difficile à définir tellement elle est large. Dans notre cas, nous considérons que la stabilité d'un colloïde est sa capacité à ne pas s'agréger dans le temps. Par abus de langage, on va parler d'une solution stable mais en réalité, une dispersion est soit « métastable » soit « instable », selon la durée d'observation et la cinétique d'agrégation.

En chimie des colloïdes, l'étape de stabilisation des particules est classiquement décrite d'un point de vue thermodynamique par la théorie DLVO [Deryaguin-Landau (1941), Vervey-Overbeek (1948)], qui décrit l'interaction entre deux particules comme la somme d'une énergie attractive  $V_A$  à courte portée et d'une énergie répulsive  $V_R$  à plus longue portée mais sensible à la force ionique de la dispersion.[4]

$$V = V_A + V_R \quad \text{Eq. I.1}$$

Le terme énergétique attractif résulte des forces de London-Van der Waals et ne dépend que de la différence de polarisabilité entre les particules et le solvant. Nous verrons dans la partie suivante, quels sont les paramètres qui influencent cette force.

Entre deux sphères identiques (même charge et même nature) de rayon  $a$ , dont les surfaces sont espacées d'une distance  $h$ , l'énergie potentielle d'attraction de Van der Waals s'exprime par :

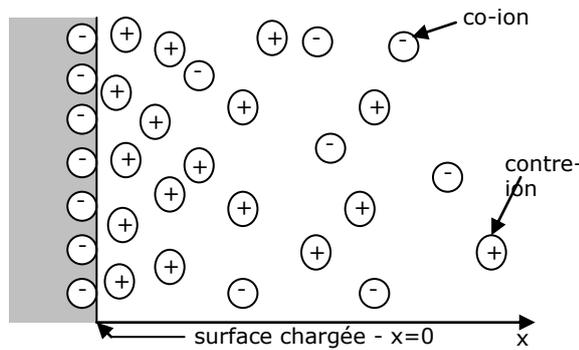
$$V_A(h) = \frac{A_H}{12} \frac{1}{x(x+2)} + \frac{1}{(x+1)^2} + 2 \ln \frac{x(x+2)}{(x+1)^2} \quad \text{où } x = \frac{h}{2a} \quad \text{Eq. I.2}$$

Avec  $A_H$  la constante d'Hamaker tabulée pour la zircone dopée à 3% en Yttrium,  $3Y-ZrO_2$ ,  $A_H = 7,23 \cdot 10^{-20}$  J [5].

Le terme énergétique répulsif noté  $V_R$  résulte lui de l'interpénétration des doubles couches électriques (ou ioniques) environnant la surface des particules considérées. L'existence d'une double-couche électrique est la

conséquence de la compétition entre énergie et entropie pour les contre-ions, c'est-à-dire les ions de charges opposées à celles de surface, qui compensent les charges de surface des particules.

La plupart des particules colloïdales portent en surface des charges pouvant provenir, par exemple, de l'ionisation des groupements de surface des particules. Les nanoparticules d'oxydes minéraux, comme la zircone, possèdent en surface des groupes M-OH amphotères qui peuvent s'ioniser en M-O<sup>-</sup> ou M-OH<sub>2</sub><sup>+</sup> selon le pH de la solution. En phase aqueuse, les forces inter-particulaires répulsives seront surtout liées à la présence de ces groupes ionisés. Dans une solution électrolytique, la distribution ionique est assez homogène loin de la surface des particules mais s'organise de manière plus hétérogène lorsque l'on se rapproche de la surface. En effet, les contre-ions ont tendance à se concentrer préférentiellement à la surface des particules, alors que les co-ions, c'est-à-dire les ions de même charge que ceux de surface, sont alors repoussés plus loin dans la suspension. On appelle double-couche électrique (ou double-couche ionique) l'ensemble formé par les charges de surface et les contre-ions.



**Figure I-4 Distribution schématique des ions aux abords d'une surface chargée.**

La structure de cette double-couche dépend de la nature des particules mais aussi de la force ionique du milieu, qui rend compte de la nature et de la concentration des ions. Cette force ionique  $I$  se détermine grâce à l'expression suivante :

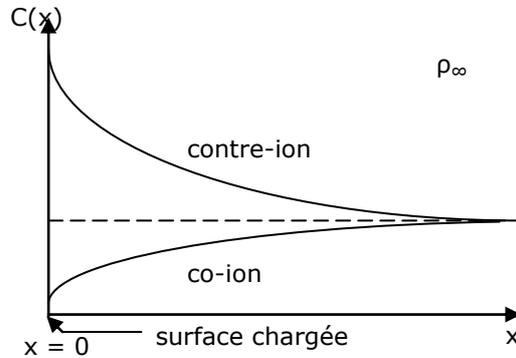
$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad \text{Eq. I.3}$$

avec  $c_i$  la concentration en ions  $i$ , et  $z_i$  le nombre de charge de ces ions.

La théorie de la double-couche de Gouy-Chapman détermine la distribution des charges et du potentiel en fonction de la distance à la surface de la particule. Comme l'illustre la Figure I-5, cette théorie décrit une décroissance exponentielle du potentiel en partant de la surface (considérée comme plane) selon le modèle

$$\psi(h) = \psi_s \exp(-\kappa h) \quad \text{Eq. I.4}$$

où  $\psi$  est le potentiel à la distance  $x$ ,  $\psi_s$  le potentiel de la surface chargée et  $\kappa$  le paramètre de Debye-Hückel ( $1/\kappa$ ) représente l'épaisseur de la double-couche et correspond à la portée des forces électrostatiques.



**Figure I-5 Evolution de la concentration en ions avec la distance à la surface de la particule.**

L'énergie potentielle de répulsion électrostatique entre deux sphères identiques (même charge et même nature) de rayon  $a$ , dont les surfaces sont espacées d'une distance  $h$  sera donnée par :

$$V_R(h) = \frac{64\pi n_0 k_B T}{\kappa^2} a \gamma_G^2 \exp(-\kappa h) \quad \text{Eq. I.5}$$

Avec le coefficient de Gouy-Chapman :

$$\gamma_G = \tanh \frac{ze\psi_0}{4k_B T} \quad \text{Eq. I.6}$$

$z$  la valence de l'ion ( $z=1$ ),  $e$  la charge électronique ( $1,60 \cdot 10^{-19}$  C),  $k_B$  la constante de Boltzmann ( $1,38 \cdot 10^{-23}$  J.K<sup>-1</sup>) et  $T$  la température du système (ici  $T=293$  K). La longueur de Debye  $\kappa^{-1}$  à 25 °C dépend de la force ionique  $I$  qui correspond à la concentration (mol.L<sup>-1</sup>) d'un sel monovalent symétrique (1:1) comme NaNO<sub>3</sub> [4]. Dans l'expression suivante,  $\kappa^{-1}$  est donné en (m) et  $I$  en (mol.L<sup>-1</sup>)

$$\kappa^{-1} = \frac{3.07 \cdot 10^{-10}}{\sqrt{I}} \quad \text{Eq. I.7}$$

Les comportements de certains systèmes, non expliqués par la théorie DLVO, ont amené les chercheurs à réfléchir sur l'existence d'autres forces que les forces de Van der Waals et les forces électrostatiques. Par exemple, il existe donc d'autres forces structurales dues au solvant parmi lesquelles, les

forces de solvatation, de même que les forces de proximité et les liaisons hydrogène.

La théorie DLVO repose sur des équations dont les domaines de validité sont relativement restreints, mais en première approche, elle permet une description de la plupart des systèmes.

### **I.3 Les colloïdes de zirconium et sa constante d'Hamaker**

Lors de cette étude nous nous sommes principalement intéressés à l'étude de la stabilité de dispersions de nanoparticules d'oxydes de zirconium, qui sont fournies sous la forme d'une poudre commerciale (Tosoh TZ3Y), sur recommandation de Saint-Gobain.

#### **I.3.1 La zirconium**

Dans la littérature, cette poudre est une des références principales dans la mise en œuvre de dispersions fines pour des procédés sol-gel et la réalisation de films [6-9].

Le choix de ce matériau a été motivé par un certain nombre de considérations industrielles : par exemple, les couches électrolytes des piles SOFC de  $ZrO_2$  stabilisée à un taux de 3%mol en  $Y_2O_3$  présentent une bonne conductivité ionique des ions  $O^{2-}$  et une température de fonctionnement basse [10-13].

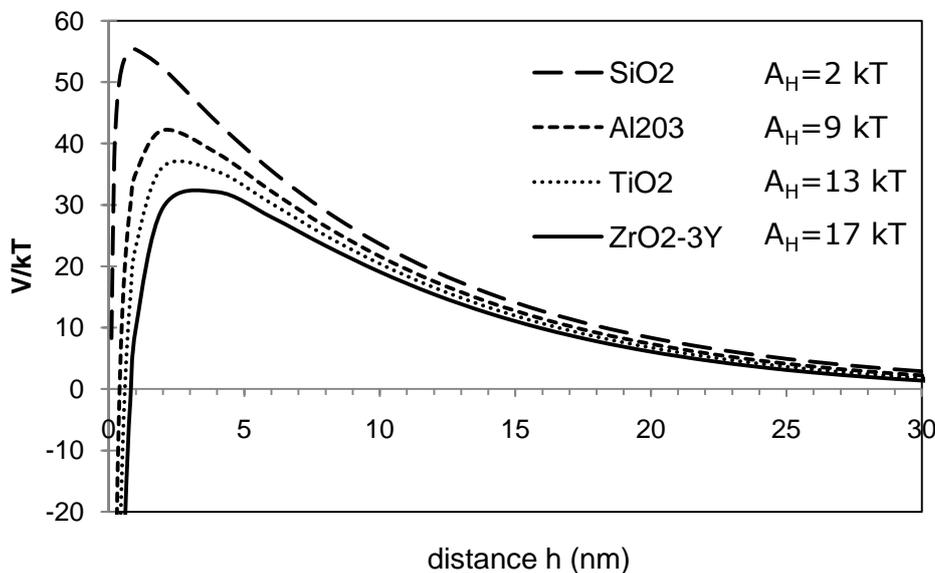
La zirconium est également un matériau céramique, de type oxydes, qui également utilisé dans de nombreux domaines, au regard de ces autres principales propriétés, brièvement rappelées ci-dessous :

- Optiques avec un fort indice de réfraction,
- Conductivité ionique élevée,
- Résistance mécanique,
- Résistance à la chaleur (barrière thermique),
- Résistance à l'usure,
- Matériau biocompatible, utilisé pour des applications médicales.

La structure cristallographique de la zirconium pure contient de nombreuses lacunes électroniques, ce qui rend sa structure instable. C'est pourquoi il est courant d'utiliser des dopants, comme l'oxyde d'yttrium, qui stabilisent la forme cristalline cubique ou quadratique de la zirconium à température ambiante.

### I.3.2 Un matériau peu compris

Les poudres ultrafines de zircone, dopées avec des oxydes mixtes, sont encore plus sujettes à l'agrégation que la plupart des dispersions colloïdales, à cause des réactions de surface dans les solutions aqueuses et des forces attractives de Van der Waals élevées. Nous comparons, sur la Figure I-6, l'effet de la nature de l'oxyde et de sa constante d'Hamaker sur l'énergie potentielle d'interaction totale par la théorie DLVO. Pour la zircone yttrée, le titane, l'alumine  $\alpha$  et la silice [5], l'énergie entre deux sphères de diamètre  $2a=70$  nm, pour un même potentiel zêta de  $+45$  mV et une longueur de Debye  $\kappa^{-1}=10$  nm, est tracé en fonction de la distance entre particules (i.e. en fonction de la fraction volumique, comme nous pourrions le voir plus loin).



**Figure I-6** Energie totale d'interaction entre deux sphères de zircone 3Y-ZrO<sub>2</sub> de rayon  $a=35$  nm chargées ( $\zeta = +45$  mV) en fonction de leur distance de séparation  $h$

Nous remarquons que le cas de la zircone yttrée est le cas le plus défavorable. Pour la silice, avec une faible constante de Hamaker, la barrière de potentielle est élevée, les répulsions électrostatiques prédominent largement sur les forces d'attraction. Les particules ont toutes les chances de rester dispersées, mais il faudra utiliser des énergies potentielles significatives (supérieure à l'énergie de la barrière de potentielle) pour la déstabiliser.

De par sa nature, la zircone, avec une constante de Hamaker relativement élevée (17 kT), se distingue de beaucoup d'autres systèmes, par ailleurs assez largement étudiés comme la silice ou alumine, avec une barrière de potentielle réduite à 30 kT. Cela signifie que la zircone sera plus sensible aux forces d'attraction de Van der Waals, que la silice par exemple, la formation d'agrégats pouvant apparaître pour des fractions volumiques relativement faibles.

## **I.4 Problématique**

La problématique générale est de pouvoir mettre en forme des matériaux céramiques à grains fins avec des particules de tailles inférieures au micron en milieu liquide car comme nous l'avons vu, ces particules offrent de nombreux avantages. L'utilisation de ces particules n'est pas novatrice mais la mise en dispersion reste basée sur l'empirisme et n'est pas toujours comprise. L'objectif de nos travaux, basé sur une approche expérimentale, est donc d'apporter une meilleure compréhension de la stabilité des dispersions colloïdales de zircone yttrée en milieu dilué et concentré :

- Quels mécanismes gouvernent la stabilisation ?
- Comment les quantifier ?
- Quelles forces d'interactions prédominent en milieu concentré lorsque la fraction volumique en particules évolue vers l'empilement maximal et que les particules sont rapprochées ?

Deux voies sont classiquement utilisées pour stabiliser les dispersions de particules céramiques. La première est d'agir sur les interactions entre les particules, par des répulsions électrostatiques, mais les conditions de pH ou de salinité sont très restreintes ce qui amène à préférer la deuxième voie. L'ajout d'un dispersant de nature organique, qui, en s'adsorbant à la surface, crée une barrière stérique et recharge les surfaces, ce qui permet d'étendre les conditions de préparation de telles dispersions. Cependant, il est préféré de diminuer la teneur en composés organiques pour les performances finales du matériau et s'orienter vers des formulations 100% minérales pour la fabrication de nouveaux matériaux composites ou à porosité contrôlée. Ces dernières années, une nouvelle méthode est proposée dans la littérature « l'effet halo ». Elle consiste à ajouter des petites nanoparticules à des microparticules de taille supérieure. Le principe sera détaillé dans le Chapitre VI.

Ce mélange de tailles de particules peut être conçu de deux manières. LA première consiste à utiliser un mélange naturel des particules poly disperses avec une fraction de fines particules suffisante. Cette approche constitue le travail principal de cette thèse –Chapitres II à V. Nous avons choisi de moduler les interactions entre particules en dispersant les particules de zircone :

- dans l'acide acétique,
- en adsorbant de l'acide citrique à la surface des particules,
- en les mélangeant avec des petites particules de zircone et de silice.

La deuxième consiste à mélanger volontairement deux sources différentes, ce point étant décrit dans le chapitre VI.

Par la suite, nous allons confronter quantitativement l'effet stabilisant des différentes voies de stabilisation.

## **Table des illustrations**

Figure I 1 Les différentes voies pour fabriquer un matériau sol-gel.....	5
Figure I 2 Schéma illustrant, le drainage et l'évaporation lors de la remontée du substrat pendant lors d'un procédé de dip-coating [2].....	7
Figure I 3 Exemple de diagramme de phases pour une dispersion de particules de silice dans de l'eau.....	8
Figure I 4 Distribution schématique des ions aux abords d'une surface chargée. ....	10
Figure I 5 Evolution de la concentration en ions avec la distance à la surface de la particule....	11
Figure I 6 Energie totale d'interaction entre deux sphères de zircone 3Y-ZrO <sub>2</sub> de rayon a=35 nm chargées ( $\zeta = + 45$ mV) en fonction de leur distance de séparation h.....	13
Tableau I 1 Avantages et inconvénients du procédé sol-gel pour l'obtention de matériaux céramiques .....	6

## **Références bibliographiques**

- (1) Boch P.: Propriétés et applications des céramiques. Hermès Science, 2001.
- (2) Brinker C.J., Scherer G.W.: Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. ed 5, Academic Press, 1990.
- (3) Haussonne J. CCBP: Céramiques et verres : principes et techniques d'élaboration. 2005.
- (4) Israelachvili Jacob N: Intermolecular and surface forces. 1992.
- (5) Bergstrom L: Hamaker constants of inorganic materials. Advances in Colloid and Interface Science 1997; 70:125-169.
- (6) Greenwood R, Kendall K: Selection of Suitable Dispersants for Aqueous Suspensions of Zirconia and Titania Powders using Acoustophoresis. Journal of the European Ceramic Society 1999; 19(4):479-488.
- (7) Greenwood R, Kendall K: Acoustophoretic studies of aqueous suspensions of alumina and 8 mol% yttria stabilised zirconia powders. Journal of the European Ceramic Society 2000; 20(1):77-84.
- (8) Kimel RA, Adair JH: Aqueous Degradation and Chemical Passivation of Yttria-Tetragonally-Stabilized Zirconia at 25oC. Journal of the American Ceramic Society 2002; 85(6):1403-1408.
- (9) Wei WCJ, Wang SC, Ho FY: Electrokinetic properties of colloidal zirconia powders in aqueous suspension. Journal of the American Ceramic Society 1999; 82(12):3385-3392.
- (10) Chen K, Lu Z, Ai N, Huang X, Zhang Y, Xin X, Zhu R, Su W: Development of yttria-stabilized zirconia thin films via slurry spin coating for intermediate-to-low temperature solid oxide fuel cells. Journal of Power Sources 2006; 160(1):436-438.
- (11) Zhu Q, Fan B: Low temperature sintering of 8YSZ electrolyte film for intermediate temperature solid oxide fuel cells. Solid State Ionics 2005; 176(9-10):889-894.
- (12) Zhang Y, Gao J, Peng D, Guangyao M, Liu X: Dip-coating thin yttria-stabilized zirconia films for solid oxide fuel cell applications. Ceramics International 2004; 30(6):1049-1053.
- (13) Hattori M, Takeda Y, Sakaki Y, Nakanishi A, Ohara S, Mukai K, Lee JH, Fukui T: Effect of aging on conductivity of yttria stabilized zirconia. Journal of Power Sources 2004; 126(1-2):23-27.

## II. Techniques et modèles pour l'étude des dispersions colloïdales de zircone yttrée

Par la suite, nous allons nous intéresser à des dispersions obtenues à partir d'une poudre de zircone yttrée TZ3Y remise en suspension en milieu aqueux, en caractérisant la distribution de taille puis ses propriétés électrocinétiques et étudier sa stabilité en régime dilué. Nous allons également explorer leur comportement dans des régimes concentrés, notamment étudier leur comportement mécanique et leur organisation au-delà de la transition liquide-solide. Ce chapitre présente les différentes techniques ainsi que les modèles utilisés pour étudier les dispersions et leur comportement dans les régimes dilué et concentré.

- Diffusion quasi-élastique de la lumière
- Diffusion de rayonnement aux petits angles
- Mesure de potentiel zêta par électrophorèse
- Rhéologie
- Stress osmotique
- Test de redispersion
- 

II. Techniques et modèles pour l'étude des dispersions colloïdales de zircone yttrée	
II.1 Diffusion quasi-élastique de lumière (DLS) ou Spectroscopie de Corrélation de Photons .....	
II.1.1 Généralités .....	18
II.1.2 Description de la méthode .....	18
II.2 Diffusion de rayons-X aux petits angles (SAXS) .....	24
II.2.1 Généralités .....	24
II.2.2 Principe de la mesure .....	26
II.2.3 Traitement des spectres .....	28
II.2.4 Modèles de sphères monodisperses .....	31
II.2.5 Modèles de sphères polydisperses .....	32
II.3 Mesure du potentiel zêta .....	39
II.3.1 Pourquoi mesurer un potentiel zêta ? .....	39
II.3.2 Technique de mesure .....	39
II.4 Rhéologie .....	40
II.4.1 Viscosité d'une dispersion .....	40
II.4.2 Dispositif de mesure .....	41
II.4.3 Modélisation de la rhéofluidification .....	43
II.4.4 Viscoélasticité d'un milieu .....	45
II.5 Stress Osmotique .....	49
II.5.1 Méthode de compression osmotique .....	49
II.5.2 Solution du polymère stresser .....	49
II.5.3 Choix du sac à dialyse .....	51
II.5.4 Protocole pas à pas .....	51
II.5.5 Test de redispersion .....	54
II.6 Conclusions .....	57
II.7 Table des illustrations .....	58
II.8 Références bibliographiques .....	59

## **II.1 Diffusion quasi-élastique de lumière (DLS) ou Spectroscopie de Corrélation de Photons**

### **II.1.1 Généralités**

D'un point de vue général, la diffusion de lumière implique que lorsqu'un faisceau de lumière rencontre des particules, il est atténué : une partie du faisceau est diffusée et une autre absorbée par les particules. L'intensité de diffusion dépend de la taille, de la forme et de l'indice de réfraction des particules mais aussi des propriétés du faisceau de lumière (longueur d'onde, angle d'observation) [1-2]. Lorsqu'un faisceau de lumière rencontre des petites particules, la lumière est diffusée dans toutes les directions (diffusion de Rayleigh) à condition que la taille des particules soit plus faible que la longueur d'onde de la lumière. Si la source de lumière est un laser, source monochromatique et cohérente, alors on observe des fluctuations temporelles de l'intensité diffusée. Ces fluctuations sont dues au mouvement brownien des particules dans la suspension, mouvement qui induit des variations temporelles des distances entre objets diffusants. La lumière diffusée résultant des interférences constructives ou destructives entre tous les objets de la suspension contient ainsi toutes les informations sur l'échelle de temps du mouvement des particules.

La diffusion quasi-élastique de la lumière est une méthode qui permet d'accéder à la mesure du coefficient de diffusion brownienne des particules dans une dispersion à partir de l'analyse de la corrélation temporelle de lumière diffusée.

### **II.1.2 Description de la méthode**

L'appareil utilisé dans cette étude est un Zetasizer 3000 (Malvern Instrument, Ltd, UK). L'appareil est muni d'un laser He-Ne qui émet une lumière monochromatique de longueur d'onde 633 nm. La diffusion de l'échantillon est détectée à un angle de 90° par rapport au faisceau incident.

Une cuve rectangulaire plastique est remplie avec 4 mL de dispersion très diluée (0,05%wt de poudre de zircone) afin que le faisceau laser traverse la dispersion.

Un photomultiplicateur permet d'enregistrer les fluctuations d'intensité de la lumière causées par les changements de positions des particules au cours du temps. Le signal est ensuite traité par un corrélateur numérique afin d'obtenir la fonction d'auto-corrélation du deuxième ordre du signal  $G(q,\tau)$  [3] :

$$G(q, \tau) = \frac{\langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \quad \text{Eq. II.1}$$

où  $I$  est l'intensité au temps  $t$ ,  $\tau$  le temps d'échantillonnage et  $q$  le vecteur d'onde défini par :

$$q = \frac{4\pi n_0}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad \text{Eq. II.2}$$

$\theta$  correspondant à l'angle de détection,  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau et  $n_0$  l'indice de réfraction du milieu.

Cette fonction représente la probabilité de retrouver une particule à un instant  $(t+\tau)$  au même point de l'espace où elle se trouvait à l'instant  $t$ . Pour un temps d'échantillonnage  $\tau$  faible, les particules se sont très peu déplacées par rapport à leur position initiale. Les signaux enregistrés aux temps  $t$  et  $(t+\tau)$  sont donc fortement corrélés. Lorsque la valeur du temps d'échantillonnage croît, la corrélation décroît jusqu'à tendre vers une valeur nulle pour un temps au-delà duquel, le mouvement brownien étant parfaitement aléatoire, il n'y a plus aucune corrélation entre la position finale de la particule et sa position initiale.

La décroissance de la fonction d'auto-corrélation étant la signature phénoménologique du mouvement brownien des particules, nous pouvons donc, a priori, accéder au coefficient de diffusion brownien des particules dans la dispersion. Pour cela, différents modèles mathématiques de la fonction d'auto-corrélation sont utilisés.

Si la dispersion contient des particules monodisperses, la décroissance de la fonction d'auto-corrélation avec le temps d'échantillonnage sera assimilée à une simple fonction exponentielle.

La fonction de corrélation est donnée par l'équation suivante :

$$G(\tau) = [1 + A \exp(-2\Gamma\tau)] \quad \text{Eq. II.3}$$

où  $A$  est un facteur de correction qui dépend de la géométrie et de l'alignement du laser,  $\tau$  le temps d'échantillonnage et  $\Gamma$  le taux de décroissance.

Pour une valeur donnée du vecteur d'onde (i.e. pour un angle de détection donné) ou pour une gamme de vecteur d'onde, le coefficient de diffusion brownien est alors dérivé de l'équation :

$$\Gamma = D q \quad \text{Eq. II.4}$$

En fonction de l'anisotropie et de la polydispersité du système, la variation  $\Gamma/q^2$  avec  $q^2$  peut présenter une dépendance angulaire. Les petites particules sphériques présentent peu de dépendance angulaire.

La relation de Stokes-Einstein permet, par la suite, de relier le coefficient de diffusion  $D$  de la particule au diamètre hydrodynamique des particules avec  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température et  $\eta$  la viscosité de la phase continue [2].

$$d_H = \frac{k_B T}{3\pi \eta_F D} \quad \text{Eq. II.5}$$

Le diamètre hydrodynamique prend en compte la couche de solvatation du voisinage de la surface. Ce diamètre n'est pas une taille intrinsèque de la particule et dépend fortement du solvant (viscosité), des interactions entre particules et de la force ionique  $I$  qui est reliée à la variation de l'épaisseur de la couche diffuse.

Dans la plupart des cas, cependant, les dispersions sont constituées de particules polydisperses. La fonction d'auto-corrélation peut alors être représentée comme une somme de décroissance exponentielle, chaque décroissance exponentielle étant caractéristique d'une classe de population. En pratique, il faut résoudre le problème inverse, c'est-à-dire déduire de la fonction d'auto-corrélation totale, l'information correspondante à chaque classe.

Un premier algorithme est basé sur la méthode des cumulants qui permet de donner une approximation de la répartition granulométrique en intensité de l'échantillon en 24 classes [3-5]. Le principe de cette analyse consiste à effectuer un développement limité à l'ordre 2 du logarithme de la fonction d'auto-corrélation comme s'il n'existait qu'une sorte de particules sphériques et à inclure l'écart dans un coefficient de polydispersité.

$$\log(G(\tau) - 1) = a + b\tau + c\tau^2 \quad \text{Eq. II.6}$$

avec  $b$  le diamètre moyen des particules et  $(2c/b^2)$  la variance de la distribution. La méthode des cumulants donne accès au diamètre moyen en intensité «  $Z_{av}$  » et au facteur de polydispersité  $PdI$  donné comme une équivalence de la variance sur une distribution log-normale :

$$PdI = \frac{s^2}{Z_{av}^2} \quad \text{Eq. II.7}$$

Pour l'analyse de la fonction d'auto-corrélation, une méthode alternative est basée sur l'inversion d'une transformée de Laplace. Cette méthode connue sous le nom de CONTIN a été développée par Steven Provencher [6;7].

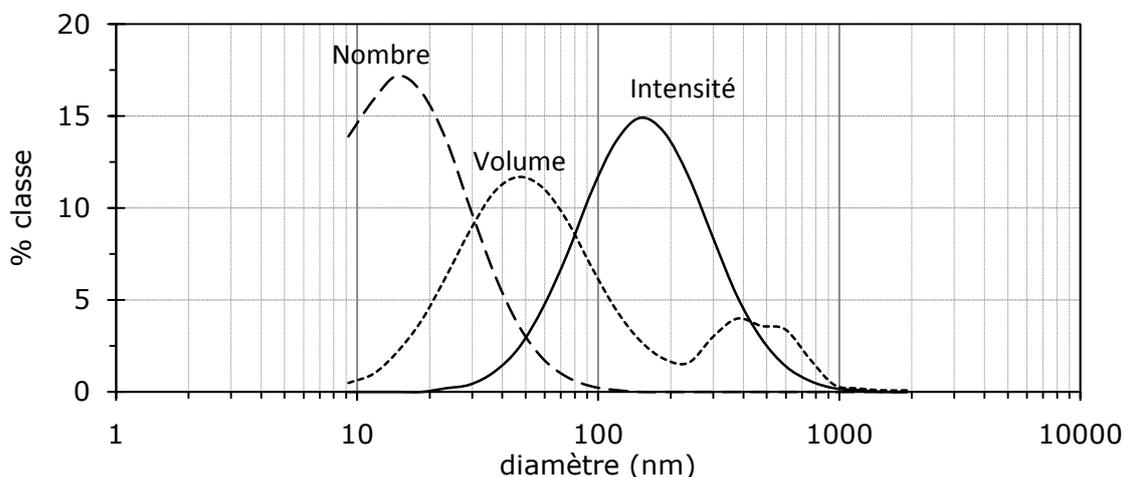
L'analyse par un algorithme de type CONTIN est recommandée pour les systèmes multimodaux ou fortement polydisperses.

Lorsque la fonction d'auto-corrélation a été traitée par l'une ou l'autre des méthodes et en considérant, comme précédemment, que le coefficient de diffusion, mesuré par DLS, est associé à chaque classe, nous pouvons accéder au diamètre hydrodynamique des particules, et obtenir une fonction représentant la distribution d'intensité en fonction de la taille des particules présentes dans la dispersion.

La distribution en nombre est calculée par la théorie de Mie à partir de la distribution en intensité. La représentation de la distribution en volume nécessite de connaître les indices de réfractons  $n$  du milieu et des particules : l'indice de réfraction de l'eau  $n_{\text{eau}}$  vaut 1.33 et celui des particules de zircone yttrée est approché par celui de la zircone pure  $n_{\text{ZrO}_2} = 2.16 + i0.1$  (d'après les tables Malvern).

Dans notre étude, la distribution de taille de chaque dispersion est obtenue à partir de trois prélèvements avec une moyenne de dix mesures par prélèvement pour assurer une mesure représentative.

La Figure II-1 illustre la comparaison des distributions en intensité, en volume et en nombre, obtenues pour une dispersion de particules TZ3Y redispersées en milieu acétique à pH3. Dans cet exemple, c'est la méthode des cumulants (ou méthode « monomodale ») qui est utilisée.



**Figure II-1 Distributions granulométriques en intensité, en volume et en nombre calculées avec l'algorithme monomodal – exemple de dispersion de particules TZ3Y dans l'acide acétique à pH3**

Comme le montre la Figure II-1, les traitements en intensité, nombre ou volume ne donnent pas les mêmes représentations. Nous remarquons que sur cet échantillon la distribution en nombre est tronquée aux faibles tailles. Il s'agit probablement d'une limite de la procédure de traitement de la fonction

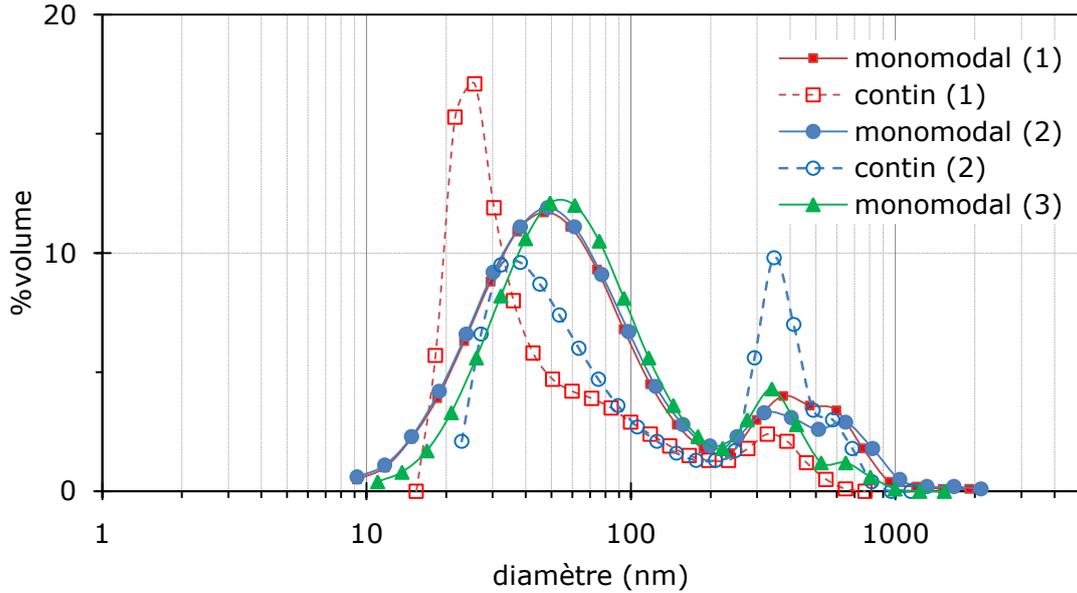
d'auto-corrélation ; l'algorithme déconvolue le signal avec un nombre limité de classes de tailles de particules.

Nous pouvons conclure que cet échantillon a une polydispersité trop élevée pour être traité de façon satisfaisante par cet algorithme.

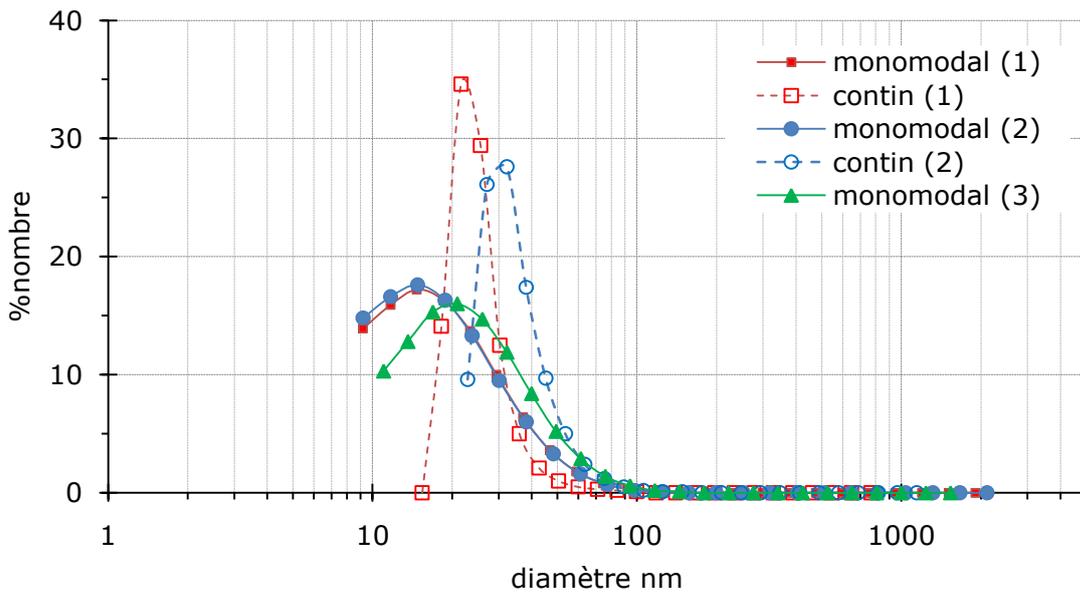
La mesure par diffusion de lumière reste qualitative étant donné la forte polydispersité des particules de zircone étudiées avec un facteur moyen PdI entre 0.2-0.5. La méthode des cumulants, dite « monomodal », n'est pas la plus adaptée pour des échantillons très polydisperses ( $PdI > 0.2$ ). Cependant, avec les autres algorithmes proposés par Malvern, tel que « CONTIN », nous voyons que la méthode CONTIN donne des pics irréalistes dans la distribution de tailles des particules. La Microscopie Electronique en Transmission (§III.1.2) montre des distributions de tailles très larges, plutôt en accord avec les distributions données par la méthode des cumulants. Ceci est illustré sur la Figure 2 avec la distribution en volume, sur la Figure 3 en nombre, toutes deux calculées avec les deux méthodes « monomodal » et « CONTIN » sur trois prélèvements.

L'analyse peut être difficile si l'échantillon contient une distribution de très grandes particules de plusieurs microns et de très petites particules de quelques nanomètres.

Nous avons également présenté, sur les Figures 2 et 3, l'effet de l'échantillonnage avec 3 prélèvements : la position du pic majoritaire reste reproductible mais la répartition des plus grosses particules ( $> 500$  nm) varie. Ces grosses particules peuvent, néanmoins, sédimenter pendant la mesure. Sur les distributions en nombre avec la méthode « monomodal » et sur les distributions en volume avec la méthode « CONTIN », les pics sont également tronqués pour les plus petites tailles de particules inférieures à un diamètre de 20 nm. Nous décidons de travailler avec les distributions en volume avec la méthode « monomodale ».



**Figure II-2 Distributions granulométriques calculées en volume avec les algorithmes « monomodal » et « CONTIN » – exemple dispersion de particules TZ3Y dans l'acide acétique à pH3 –(1)  $Z_{av}=160$  nm et  $PdI=0.439$  ( $\sigma=86$  nm)**



**Figure II-3 Distribution granulométrique en nombre calculée avec les algorithmes « monomodal » et « CONTIN » – exemple dispersion TZ3Y dans l'acide acétique à pH3 –(1)  $Z_{av}=160$  nm et  $PdI=0.439$  ( $\sigma=86$  nm)**

Etant donné la polydispersité des particules étudiées de TZ3Y, cette technique n'apparaît pas complètement satisfaisante pour caractériser précisément la distribution de tailles des particules mais elle sera suffisante pour qualifier qualitativement la dispersibilité ou l'agrégation, processus pour lesquels la variation d'un diamètre moyen constitue une information suffisante.

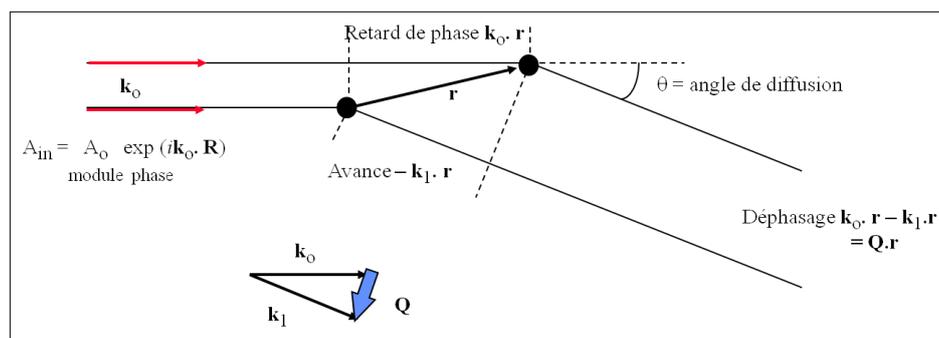
## II.2 Diffusion de rayons-X aux petits angles (SAXS)

### II.2.1 Généralités

La diffusion de rayonnement est un outil riche permettant d'examiner les objets colloïdaux, leur structure et leur organisation. Toutes les techniques de diffusion donnent accès à une image du système sondé dans l'espace réciproque via des grandeurs statistiques.

La diffusion de rayons-X aux petits angles (Small Angle X-rays Scattering soit SAXS) est une méthode de diffusion permettant de donner une image de l'organisation de particules dans une dispersion sur une gamme de distances comprises entre 1 à 1000 nm. En comparaison avec la diffusion de lumière présentée précédemment qui était une méthode de diffusion dynamique basée sur le mouvement des particules, la diffusion de rayons-X est de type statique (ou élastique). Dans le cas où l'on travaille à des petits angles tels que  $\theta < 10^\circ$ , l'énergie transférée est négligeable. L'énergie est transformée en radiation de même longueur d'onde que le rayon incident.

En SAXS, les photons interagissent avec les électrons présents dans l'échantillon. La diffusion est alors associée aux variations de densité électronique [8-9]. Chaque élément interférant avec l'onde incidente étant à l'origine d'une nouvelle onde, le spectre obtenu résultera des interférences entre les ondes émises par chacun des centres diffuseurs et de leurs positions relatives.



**Figure II-4 Schéma de principe de diffusion de rayonnement aux petits angles (SAXS)**

Le vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  détermine les différences de phases pour une position  $\mathbf{r}_i$  donnée. Il est défini par l'équation suivante :

$$q = |k_i - k_0| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad \text{Eq. II.8}$$

Dans une dispersion de particules, nous considérons un ensemble de N particules à des positions individuelles  $r_i$ . En supposant comme approximation que la diffusion d'un atome diffusant ne dépend pas de la diffusion par des autres atomes (approximation de Born), l'amplitude totale diffusée  $A(q)$  est définie comme la somme de l'amplitude de chaque particule  $a_i(q)$  en un point  $r_i$ . Un facteur de déphasage rend compte des interférences entre les ondes (ici rayons X) diffusées [8-9].

$$A(q) = \sum_i^N a_i(q) \exp(-iqr_i) \quad \text{Eq. II.9}$$

En diffusion aux petits angles, l'échelle de longueur étudiée étant largement supérieure à la distance interatomique, la somme de l'équation Eq. II.9 est remplacée par une intégrale. Par ailleurs, en SAXS l'amplitude individuelle est proportionnelle à la densité électronique  $\rho_e$ , ce qui donne :

$$A(q) = \int_V \rho_e(r) \exp(-iqr) dr \quad \text{Eq. II.10}$$

Enfin, l'intensité totale diffusée par unité de volume V peut être reliée au produit complexe des amplitudes :

$$I(q) = \frac{A(q)A^*(q)}{V} \quad \text{Eq. II.11}$$

Ce qui donne l'intensité diffusée par l'ensemble des N particules :

$$I(q) = \int_V \int_V \rho_e(r) \rho_e(r') \exp(iq(r_i - r_i')) dr dr' \quad \text{Eq. II.12}$$

### Particules indépendantes

Dans le cas où les particules sont *indépendantes* et que leurs positions *ne sont pas corrélées*, ce qui implique que les phases des amplitudes ne sont pas corrélées, les intensités de chaque particule s'ajoutent et l'expression de l'intensité devient :

$$I(q) = \sum_{i=1}^n A_i A_i^* \quad \text{Eq. II.13}$$

L'expression de l'intensité diffusée totale  $I(q)$  par unité de volume, pour des sphères monodisperses, est proportionnelle, à une fonction  $P(q)$  appelée facteur de forme d'une particule.

$$I(q) \approx KN_p V_p^2 (\rho_p - \rho_s)^2 P(q) \quad \text{Eq. II.14}$$

avec  $N_p$  le nombre de particules par unité de volume,  $V_p$  le volume d'une particule,  $\rho_p$  la densité électronique moyenne d'une particule et  $\rho_s$  celle du solvant.

### Particules corrélées

Par contre lorsque les particules non indépendantes sont corrélées dans l'espace, avec des interactions identiques, il faut prendre en compte la modification de l'intensité d'une particule due à la présence des autres particules environnantes. On définit comme position  $r=r_i+u$  [8-9].

$$I(q) = \sum_{i=1}^n A_i A_i^* + \sum_{i,j=1}^n A_i A_j^* \quad \text{Eq. II.15}$$

$$I(q) = \frac{N}{V} \left\{ \left\langle \iint_{VV} \rho(u) \rho(v) \exp(-iq(u-v)) du dv \right\rangle \left\{ \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \exp(-iq(r_j - r_i)) \right\rangle \right\} \right\} \quad \text{Eq. II.16}$$

Le premier terme de ce produit est le facteur de forme et le deuxième terme est appelé facteur de structure  $S(q)$ . Nous nous intéressons plus particulièrement au facteur de structure  $S(q)$ , car il décrit comment les particules sont arrangées dans la dispersion : c'est une transformée de Fourier de la fonction de corrélation de paires  $g(r)$ . Le facteur  $S(q)$  est simplifié pour des sphères monodisperses :

$$S(q) = 1 + \frac{1}{N_p} \left\langle \sum_{i,j} e^{iq(r-r_j)} \right\rangle_N \quad \text{Eq. II.17}$$

Au final, pour des particules monodisperses et corrélées, l'équation Eq.II.16 peut s'écrire sous la forme simple :

$$I(q) \approx N_p (\Delta\rho^*)^2 V_p^2 P(q) S(q) \quad \text{Eq. II.18}$$

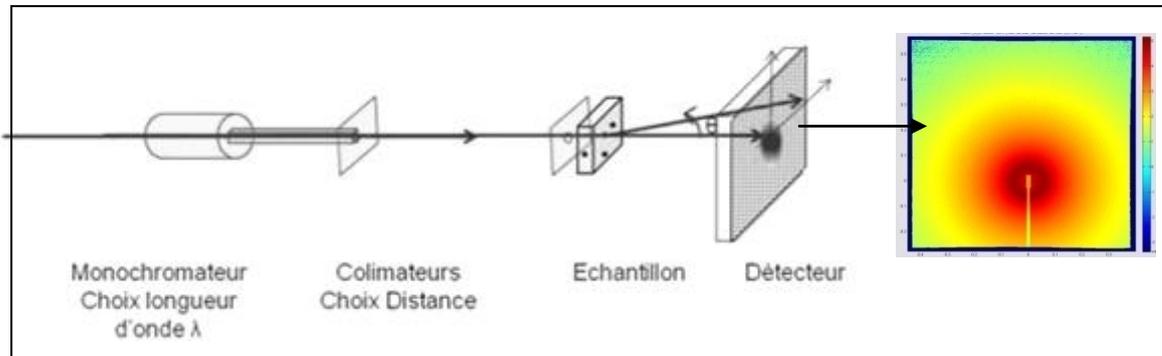
Le terme  $\Delta\rho^*$  représente « le contraste » à savoir la différence de densité de longueur de diffusion aux rayons-X entre les particules et le solvant.

## **II.2.2 Principe de la mesure**

Les expériences de diffusion ont été réalisées à l'ESRF à Grenoble sur la ligne ID02 (expérience SC/2631).

Le faisceau incident de rayons-X traverse l'échantillon. La présence d'objets diffusant dans l'échantillon entraîne un changement de direction de propagation du rayonnement diffusé. Un détecteur (caméra CCD) placé en

aval de l'installation permet de déterminer la répartition du rayonnement diffusé et de traduire, par intégration de l'image de diffusion, l'intensité diffusée mesurée  $I(q)$  à différents angles.



**Figure II-5 Schéma d'un diffractomètre aux petits angles et exemple d'une image de diffusion**

La gamme de vecteur d'onde  $q$  de nos expériences dépend de :

- la distance de collimation, ici à 8 m et 1 m
- la longueur d'onde de rayons-X, ici  $\lambda=1 \text{ \AA}$ .

La modulation de ces paramètres donne accès à une gamme de  $q$  de  $\{0.0106-4.81 \text{ nm}\}$  soit une taille d'objets de 1 à 600 nm. Les spectres en intensité présentés dans cette étude sont le résultat d'une moyenne de 10 spectres. De plus, ils sont présentés en unité absolue en prenant en compte la transmission des échantillons, la diffusion de l'eau et celle de la cellule.

Les dispersions sont contenues entre deux feuilles minces de mica (pas de diffusion) de diamètre 16 mm et d'épaisseur 10-20  $\mu\text{m}$ . (modèle WN 1.1-R0x16-3 A.2 de Richard Jahre GmbH) espacées de 0.5 mm.

La Figure 6 montre un exemple de spectre de diffusion obtenu pour une dispersion de particules de TZ3Y pour une faible fraction volumique  $\Phi=0.01$ . Aux grandes valeurs de  $q$ , nous observons une variation de l'intensité diffusée en loi de Porod. Ce régime asymptotique renseigne sur la forme des objets diffusants. Dans notre cas, tous les spectres  $I(q)$  des dispersions de Tosoh TZ3Y suivent une loi de puissance en  $q^{-4}$ , nous pouvons en déduire la présence d'objets globulaires denses.

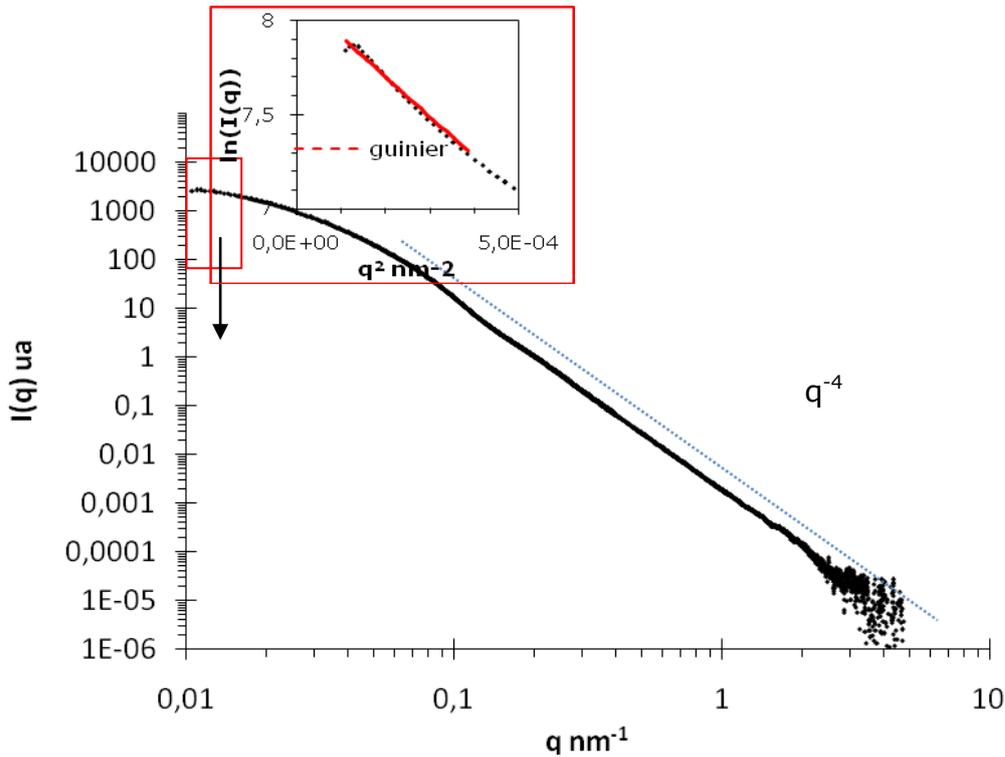
Pour de faibles valeurs de  $q$  ( $qR_g \ll 1$ ), appelé domaine de Guinier, pour des particules compactes et indépendantes, la taille des particules est donnée par le calcul du rayon de giration  $R_g$  d'une sphère de rayon  $R$  :

$$\ln I(q) \approx \ln(I_0) - \frac{q^2 R_g^2}{3} \quad \text{Eq. II.19}$$

$$R_g^2 = \frac{3}{5} R^2 \Leftrightarrow R = \frac{R_g}{\sqrt{\frac{3}{5}}} \quad \text{Eq. II.20}$$

où  $I_0$  est une constante.

Nous recherchons alors le rayon  $R_g$  qui conduit au meilleur accord entre les points expérimentaux (courbe  $\ln(I(q))_{\text{exp}}$  en fonction de  $q^2$ ) et les points théoriques de la loi de Guinier.



**Figure II-6** Courbe expérimentale d'intensité  $I(q)$ - Courbes théoriques de la loi de Guinier pour ( $q < 0.001$ ) et de la loi de Porod ( $I \approx q^{-4}$ ) pour  $q > 0.1$

Les courbes SAXS en intensité sont plus riches en informations et semblent plus précises que les distributions données par DLS car, elles nous renseignent aux faibles valeurs de  $q$  sur la taille des agrégats et, à plus grandes valeurs de  $q$ , sur la taille et la forme des objets. S'il y a de la polydispersité, nous pourrions également calculer une taille moyenne et un facteur de polydispersité.

### II.2.3 Traitement des spectres

Un schéma général du traitement des spectres de diffusion est résumé sur la Figure II-7. Les cas de sphères monodisperses et polydisperses sont discutés plus en détails dans les sections suivantes.

Une première étape consiste à extraire le facteur de forme  $P(q)$ . Il faut alors pouvoir connaître le facteur  $S(q)$  dans l'équation II.18. Un cas pratique est la suspension infiniment diluée où les particules se comportent comme les molécules d'un gaz parfait. Quelle que soit la valeur du vecteur d'onde, le facteur de structure est alors égal à 1.

La seconde étape consiste à isoler le facteur de structure, tous les termes autres que le facteur de structure et la fraction volumique étant alors connus. En pratique, le spectre  $S(Q)$  des dispersions concentrées est obtenu en divisant l'intensité de l'échantillon concentré par l'intensité obtenue pour l'échantillon dilué.

Dans notre étude, nous rencontrons plusieurs problèmes pour le traitement des spectres :

- Entre deux préparations d'échantillons dilués, il est souhaitable d'avoir le même facteur de forme de particules, ce qui n'est pas le cas car nous n'avons pas exactement le même nombre de particules pour chaque classe à cause de la sédimentation.
- Lorsque le signal est faible, nous n'avons pas une pente rigoureusement égale à  $q^{-4}$  aux grandes valeurs de  $q$  car nous mesurons également le bruit du détecteur. Nous utilisons alors un spectre lissé aux grandes valeurs de  $q$ .

Le spectre  $I(q)$  d'une dispersion stable diluée (0.1% en volume) a donc été choisi comme spectre de référence pour le calcul du facteur de forme, puis son intensité a été modélisée par des modèles de facteur de forme de sphères polydisperses. Ce facteur de forme calculé par le modèle est ensuite utilisé pour la détermination des facteurs de structure des échantillons concentrés :

$$S(q) \text{ ech. concentré} = I(q) \text{ ech concentré exp} / P(q) \text{ modèle ech dilué}$$

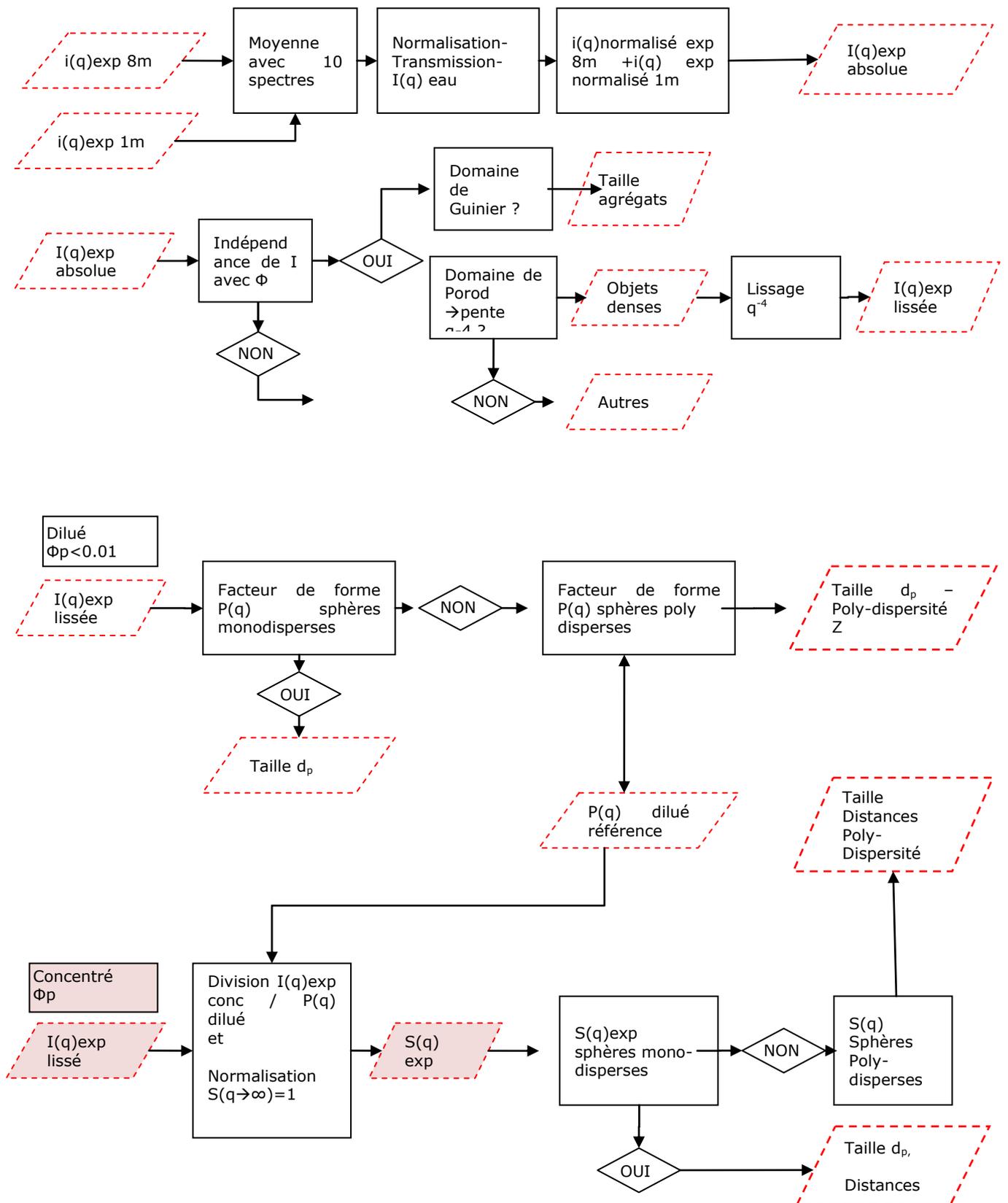


Figure II-7 Traitement des spectres de diffusion- décomposition en facteurs de forme et de structure

## II.2.4 Modèles de sphères monodisperses

### Facteur de forme P(q)

Dans le cas de dispersions diluées ( $\Phi < 0.01$ ), les particules sont situées à de longues distances, leurs positions ne sont pas corrélées et le facteur de structure  $S(q) = 1$ . L'intensité diffusée mesurée correspond alors au facteur de forme  $P(q)$ .

L'amplitude diffusée normalisée est donnée par l'intégrale suivante :

$$F(q) = \int_{V_p} \rho_e(r) \exp(-i q r_i) dr \quad \text{Eq. II.21}$$

Et pour une particule,

$$I(q) = F(q)F^*(q) = V_p^2 \Delta\rho^2 P(q) \quad \text{Eq. II.22}$$

Pour des particules sphériques monodisperses de rayon  $R$ ,  $P(q)$  s'exprime à partir d'une solution analytique :

$$P(q) = \frac{1}{V_p^2} \left| \int \rho_e(r) \exp(-i q r_i) dr \right|^2 = \left( 3 \frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right)^2 \quad \text{Eq. II.23}$$

### Facteur de structure S(q)

Quand  $N$  particules identiques indépendantes diffusent, l'intensité diffusée par les différentes particules peut être ajoutée et  $S(q)$  devient significatif.

De l'équation générale, nous en déduisons, sur un intervalle continu, la transformée de Fourier de la fonction de corrélation ( $h(r) = g(r) - 1$ ) avec  $g(r)$  la fonction de corrélation de paires dépendante des interactions entre particules et  $N_p$  le nombre de particules par unité de volume.

$$S(q) = 1 + N_p \int e^{iqr} (g(r) - 1) dr \quad \text{Eq. II.24}$$

Plus précisément, la fonction  $g(r)$  est proportionnelle à la probabilité d'avoir deux centres de particules à une distance  $r$ .

Pour des sphères avec des interactions infiniment répulsives au contact et nulles au delà (« sphères dures »), la théorie de Percus-Yevick admet une solution analytique qui permet de calculer  $S(q)$  [8;10-11]. Les paramètres sont la fraction volumique  $\Phi$  et le rayon  $R$  (soit le diamètre  $2R = d$ ) de sphères. L'expression du facteur de structure  $S(q)$  est la suivante :

$$S(q) = \frac{1}{1 - 24\phi C(q)} \quad \text{Eq. II.25}$$

avec l'expression Eq. II.26 de la fonction  $C(q)$  :

$$C(q) = (C_0(\Phi) * c_0(q)) + (C_1(\Phi) * c_1(q)) + (C_3(\Phi) * c_3(q))$$

$$c_0(q) = \frac{\sin(qD) - qD \cos(qD)}{(qD)^3}$$

$$C_0(\Phi) = \frac{(1 + 2\Phi)^2}{(1 - \Phi)^4}$$

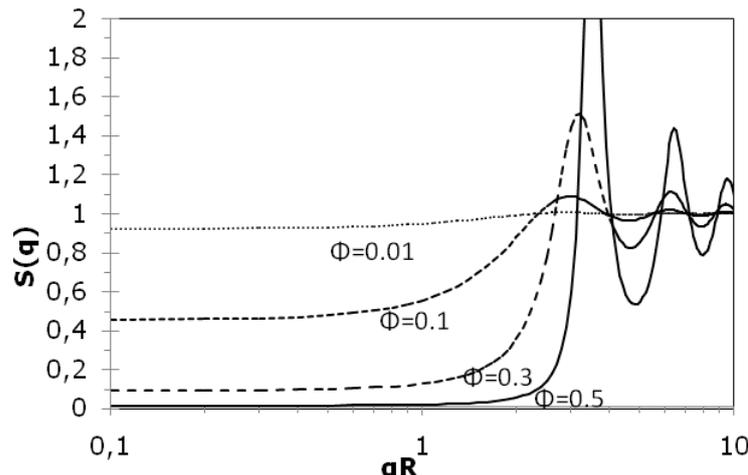
$$c_1(q) = \frac{(qD)^2 \cos(qD) + 2(qD) \sin(qD) + 2 \cos(qD)}{(qD)^4}$$

$$C_1(\Phi) = \frac{6\Phi(1 + \Phi/2)^2}{(1 - \Phi)^4}$$

$$c_3(q) = \frac{(qD)^4 \cos(qD) + 4(qD)^3 \sin(qD) + 12(qD)^2 \cos(qD) - 24qD \sin(qD) - 24 \cos(qD) + 24}{(qD)^6}$$

$$C_3(\Phi) = \frac{0,5\Phi(1 + 2\Phi)^2}{(1 - \Phi)^4}$$

Sur la Figure II-8, en traçant la courbe représentative de cette fonction  $S(q)$  à différentes fractions volumiques, nous observons que les courbes des systèmes dilués tendent bien vers une asymptote  $S(q)=1$  lorsque la fraction volumique diminue. L'amplitude des pics est une mesure de l'organisation des particules : plus la fraction volumique augmente, plus le nombre de particules voisines à une particule individuelle augmente.



**Figure II-8** Effet de la fraction volumique sur le facteur de structure  $S(q)$  en fonction de  $qR$  calculé par le modèle de Percus Yevick

### II.2.5 Modèles de sphères polydisperses

Dans des dispersions de particules réelles, les particules sont souvent polydisperses en taille et les équations présentées ne sont plus valables. Pour traiter le cas de sphères polydisperses, deux cas sont possibles :

- La polydispersité ne joue que sur le facteur de forme  $P(q)$  et pas sur le facteur de structure  $S(q)$ .
- La polydispersité joue sur le facteur de forme  $P(q)$  et sur le facteur de structure avec des corrélations entre des particules de mêmes tailles et/ou de tailles différentes.

### Facteur de forme avec la distribution de Schulz

Dans le cas de particules polydisperses, le facteur de forme du modèle de Schulz est la convolution de facteurs de formes de particules individuelles pondérées par un facteur issu de la fonction de distribution de tailles  $f(R)$  [12-13]

$$P(q)_{\text{poly disperse}} = \int_0^{\infty} f(R)P(q,R)dR \quad \text{Eq. II.27}$$

La fonction de distribution de Schulz  $f_s(R)$  est exprimée par :

$$f_s(R) = \frac{Z+1}{\bar{R}} R^{Z+1} \exp\left(-\frac{Z+1}{\bar{R}} R\right) / \Gamma(Z+1), \quad Z > 1 \quad \text{Eq. II.28}$$

où  $R$  est le rayon de la particule,  $\bar{R}$  le rayon moyen,  $Z$  le paramètre de largeur qui est relié à l'écart type  $s_R$  et  $\Gamma(Z)$  la fonction gamma [6].

L'écart type est défini par :

$$s_R = \left(\overline{R^2} - \bar{R}^2\right) = \frac{\bar{R}}{\sqrt{Z+1}} \quad \text{Eq. II.29}$$

L'expression du facteur de forme  $P(q)$  de l'équation a comme solution analytique :

$$P(q) = (Z+1) \alpha^{Z+7} G_1(q) \quad \text{Eq. II.30}$$

avec la fonction  $G(q)$  définie par les sous-fonctions  $g_1(\alpha)$ ,  $g_2(\alpha)$  et  $g_3(\alpha)$  où

$$\alpha = \frac{Z+1}{qR} \quad \text{Eq. II.31}$$

$$G_1(q) = g_1(\alpha) + g_2(\alpha) + g_3(\alpha) \quad \text{Eq. II.32}$$

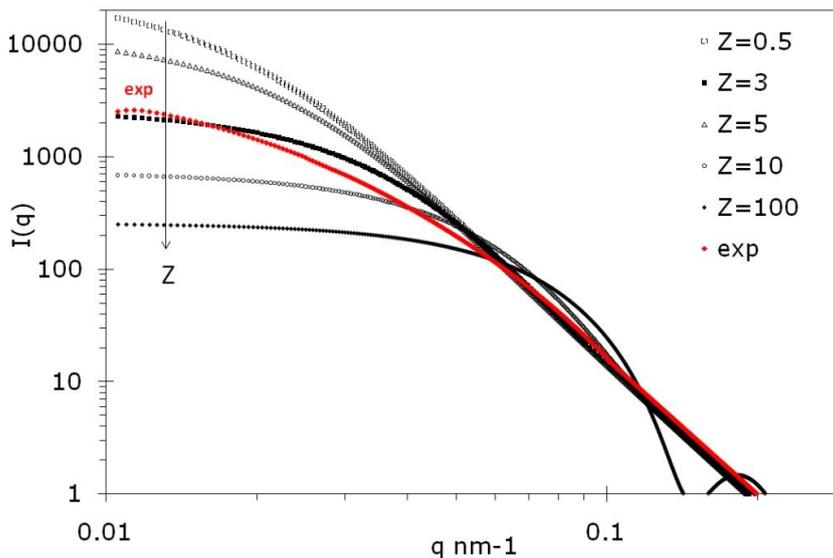
$$g_1(\alpha) = \alpha^{Z+1} (4+\alpha^2)^{\frac{Z-1}{2}} * \cos\left((Z+1) * \arctan \frac{2}{\alpha}\right)$$

$$g_2(\alpha) = (Z+1)(Z+2) \alpha^{Z+3} + (4+\alpha^2)^{\frac{Z-3}{2}} * \cos\left((Z+3) * \arctan \frac{2}{\alpha}\right)$$

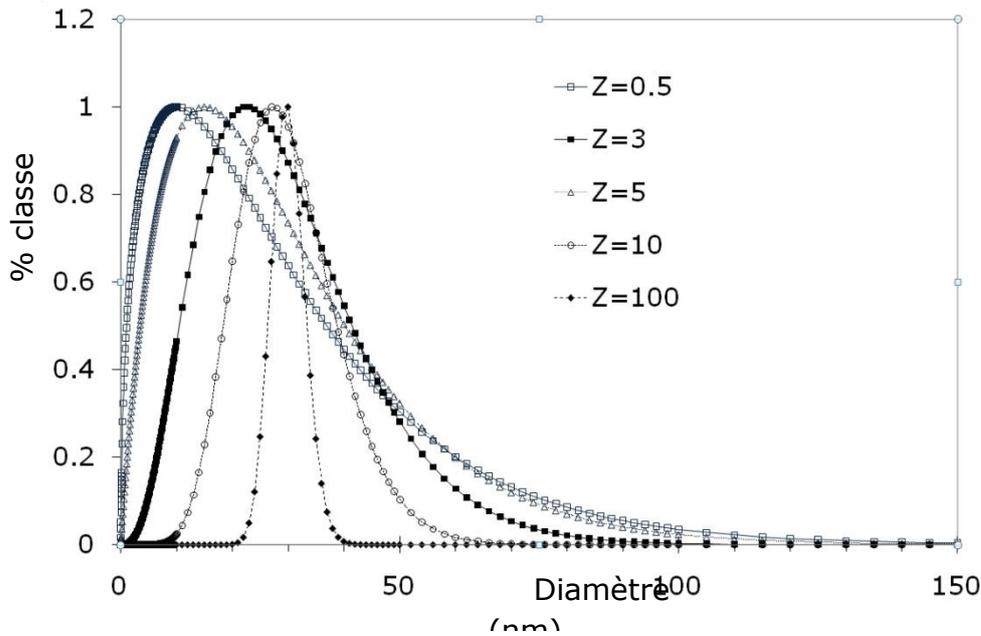
$$g_3(\alpha) = 2 * (Z+1) (4+\alpha^2)^{\frac{Z-2}{2}} * \sin\left((Z+2) * \arctan \frac{2}{\alpha}\right)$$

Sur la Figure 9, nous comparons ce modèle de facteur de forme de sphères polydisperses à l'intensité diffusée d'une dispersion diluée de particules Tosoh TZ3Y. Nous rappelons que dans le cas d'une dispersion diluée, l'intensité correspond uniquement au facteur de forme des particules. Concernant le modèle en lui-même, la polydispersité atténue d'autant les oscillations du facteur de forme que le facteur de polydispersité  $Z$  diminue (la largeur de la distribution augmentant). Les distributions correspondantes à chaque  $Z$  sont exposées sur la Figure 10. Nous remarquons que pour une distribution large, soit une valeur de  $Z$  faible ( $Z < 5$ ), ce modèle donne une distribution asymétrique pour laquelle les petites particules ont un poids assez faible en regard des plus grosses.

Dans cet exemple, sur la Figure II-9, et pour toutes les dispersions stables diluées de Tosoh TZ3Y, le spectre théorique ne coïncide pas exactement avec les spectres expérimentaux : il faut prendre un diamètre central faible ( $R=30$  nm), et une valeur de  $Z$  faible ( $Z=3$ ). L'intensité calculée est quand même trop faible aux grandes valeurs de  $q$ . Pour une valeur de  $Z$  plus élevée, c'est aux faibles valeurs de  $q$ , que les modèles s'écartent du spectre expérimental. Ces désaccords semblent venir du fait, que dans la distribution de Schulz, la proportion de petites sphères reste toujours un peu faible.



**Figure II-9 Intensité diffusée expérimentale ( $\phi=0.1\%$ ) et facteurs de forme  $P(q)$  calculés par le modèle de Schulz avec  $\bar{R} = 30$  nm pour différents  $Z$**



**Figure II-10 Distributions granulométriques normalisées calculées par la fonction de Schulz avec  $R = 30$  nm correspondant à la Figure 9**

#### Facteur de forme avec une distribution gaussienne

Dans notre étude, comme la distribution de Schulz ne permet pas de décrire parfaitement les spectres expérimentaux, nous avons aussi testé une distribution de 12 rayons de sphères  $R_i$  dont l'importance est pondérée d'un coefficient  $k_j$  décrivant une distribution gaussienne en nombre de la taille des particules.

Les paramètres sont le rayon moyen  $R_0$  ( $k_0=1$ ), la demi-largeur de la distribution  $s_R$ . Les rayons s'expriment par l'équation suivante :

$$R_j = R_0(1 - c_j s_R) \quad \text{et} \quad R_j = R_0(1 + c_j s_R) \quad \text{Eq. II.33}$$

$$k_j = \exp\left(-\left(\frac{R_0 - R_j}{s_R}\right)^2\right) \quad \text{Eq. II.34}$$

Le facteur de forme  $P(q)$  est la somme pondérée par  $k_j$  de  $p(q)$  pour chaque rayon  $R_j$  :

$$P(q, k_j, R_j) = \sum_{j=6}^{j=6} k_j p(qR_j) \quad \text{Eq. II.35}$$

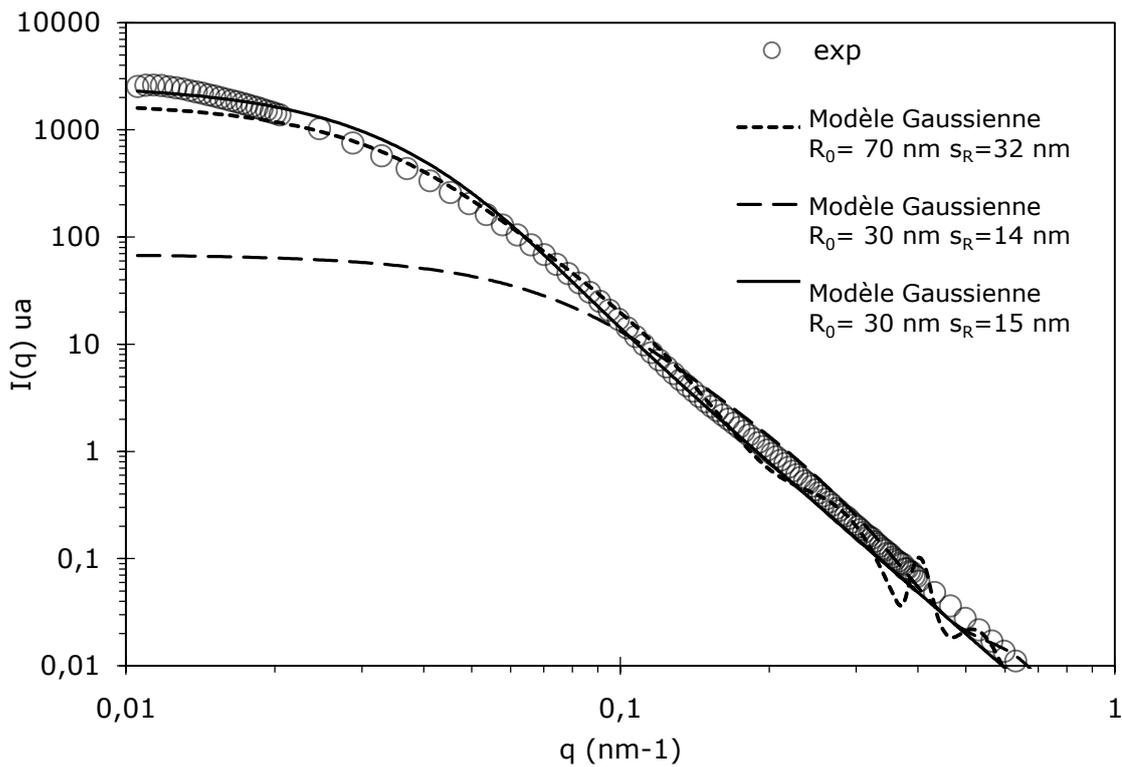
$$p(q) = \left(3 \frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3}\right)^2 \quad \text{Eq. II.36}$$

Par la suite, sur la Figure II-11, nous présentons la représentation de ce modèle de facteur de forme de sphères polydisperses avec les paramètres

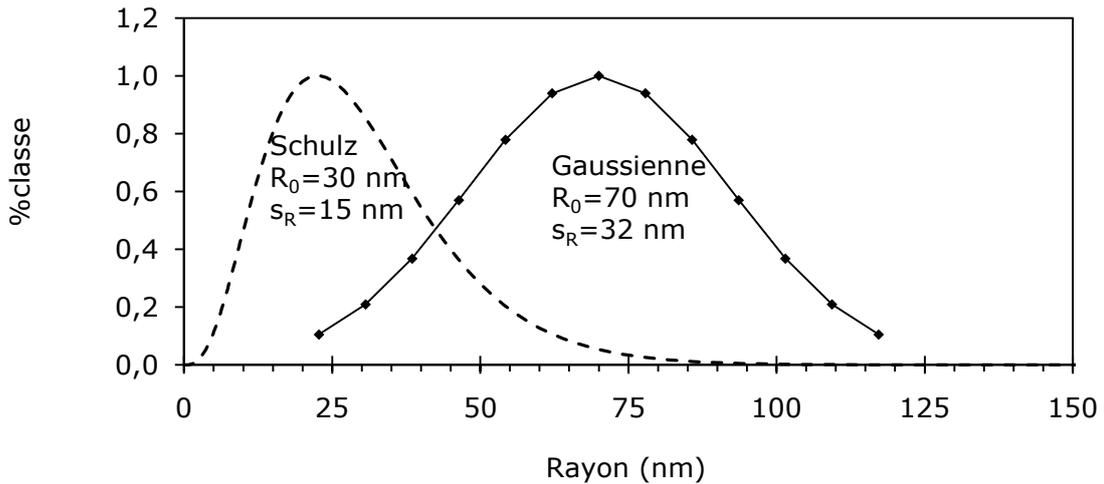
$(R_0, s_R)$  qui correspondent au mieux aux valeurs expérimentales des dispersions diluées. Nous effectuons également une comparaison avec le modèle de Schulz et, à nouveau, avec une courbe expérimentale.

Comme nous pouvons le remarquer sur ces graphes, à faibles valeurs de  $q$  ( $q < 0.1$ ), le modèle de distribution gaussienne, avec un rayon moyen  $R_0 = 30$  nm, donne des valeurs nettement inférieures aux valeurs expérimentales d'un facteur 10. Pour ajuster cette modélisation aux valeurs expérimentales, il faut choisir un rayon 2.5 fois plus élevé que 30 nm avec un rayon moyen de 70 nm. Cependant, aux grandes valeurs de  $q$  ( $q > 0.2$ ), des oscillations apparaissent, provenant du nombre insuffisant de classes dans la distribution choisie.

La distribution gaussienne présentée sur la Figure 12, est centrée sur un rayon moyen de 70 nm soit 2.5 fois plus élevé que le rayon moyen de la distribution de Schulz (30nm) bien que les deux distributions soient aussi large ( $s_R/R = 0.5$ ). Nous verrons dans le Chapitre 3, que le rayon moyen de ces particules élémentaires est de l'ordre de 35 nm, soit plus proche de la distribution de Schulz.



**Figure II-11 Modélisation par des facteurs de forme de sphères polydisperses de l'intensité diffusée pour une dispersion de particules TZ3Y avec  $\Phi = 0.1\%$  vol ; (-) modèle  $P(q)$  gaussienne  $R_0 = 70$  nm et  $s_R = 32$  nm ; (---) modèle  $P(q)$  gaussienne  $R_0 = 30$  nm  $s_R = 14$  nm ; (- -) modèle  $P(q)$  Schulz  $R_0 = 30$  nm  $Z = 3$   $s_R = 15$  nm**



**Figure II-12 Distributions en taille correspondantes aux modélisations du facteur de forme de sphères polydisperses sur la Figure II-11**

Du fait de ces perturbations aux faibles valeurs de  $q$  et de cet écart aux valeurs expérimentales, nous préférons travailler avec le modèle de Schulz qui correspond mieux à nos valeurs expérimentales. Ce facteur de forme  $P(q)$  calculé avec la distribution de Schulz avec le rayon moyen  $R=30$  nm et un facteur de polydispersité  $Z=3$ , sera utilisé pour calculer le facteur de structure  $S(q)$  des dispersions concentrées.

#### Facteur de structure de particules polydisperses

Lorsque les particules sont très polydisperses et que les interactions sont fortes, nous ne pouvons plus considérer que les tailles et les positions sont découplées, il faut prendre en compte des interactions entre particules de tailles différentes. L'expression simplifiée (Eq.II.18) qui relie l'intensité au facteur de structure n'est plus valable. Pour rappel :

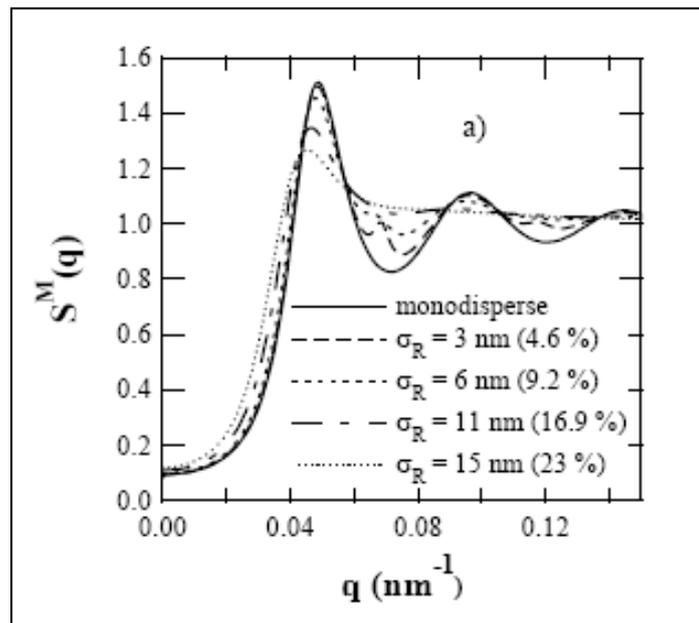
$$I(q) \approx N_p (\Delta\rho^*)^2 V_p^2 P(q) S(q) \quad \text{Eq.II.18}$$

Dans la littérature, des modèles sont proposés pour prendre en compte le couplage des tailles et des positions de sphères polydisperses [8;13-16].

Un premier modèle est basé sur le modèle de Percus-Yevick pour des sphères dures en ajoutant des couplages de tailles de particules différentes. L'équation suivante du facteur de structure pour des particules polydisperses fait intervenir  $S_{\alpha\beta}(q)$ , un facteur partiel de structure qui correspond aux interactions entre les espèces  $\alpha$  et  $\beta$  et des amplitudes du facteur de forme  $f(q)$  de chaque espèce  $\alpha$  et  $\beta$  [8;13].

$$S^M(q) = \frac{1}{f^2(q)} \sum_{\alpha, \beta=1}^m f_{\alpha}(q) f_{\beta}(q) S_{\alpha\beta}(q) \quad \text{Eq. II.37}$$

La résolution numérique de cette équation est assez complexe et nous nous contentons, dans cette étude, de présenter un exemple extrait de la littérature [13] pour évaluer qualitativement l'effet de la polydispersité sur le facteur de structure. Sur les graphes présentés sur la Figure 13, plusieurs facteurs de structure ont été tracés pour des largeurs de distribution  $\sigma_R$  différentes.



**Figure II-13 Facteurs de structure théoriques pour des particules de rayon  $R_{moyen} = 65 \text{ nm}$  et de fraction volumique  $\Phi = 0.3$  pour différents degrés de polydispersité. La légende indique les écarts-types pour chaque degré.[13]**

Nous observons que la polydispersité se traduit par une diminution de la hauteur de premier pic du facteur de structure et un amortissement plus marqué des pics en comparaison du cas des particules monodisperses car les particules sont empilées de manière plus irrégulière que pour des particules monodisperses.

## **II.3 Mesure du potentiel zêta**

### **II.3.1 Pourquoi mesurer un potentiel zêta ?**

En milieu aqueux, les particules d'oxydes possèdent une charge de surface qui peut varier en fonction du pH, d'ions ou d'autres espèces adsorbées. La connaissance de la charge de surface est approchée par la mesure du potentiel zêta qui est le potentiel au plan de glissement entre la couche de Stern et la couche diffuse. Plus le potentiel zêta des particules est élevé, plus les particules ont tendance à se repousser mutuellement, ce qui favorise la stabilisation de la dispersion.

### **II.3.2 Technique de mesure**

Le phénomène le plus connu et le plus exploité pour mesurer le potentiel zêta est l'électrophorèse, c'est-à-dire le mouvement de particules chargées, en suspension dans un liquide, sous un champ électrique. Dans notre cas, le champ appliqué sera alternatif afin d'éviter la polarisation des électrodes.

L'appareil est un Zetasizer 3000 de Malvern Instruments. Les particules dispersées sont placées dans une cellule de mesure en quartz. Les parois de la cellule, en contact avec de l'eau, se chargent négativement. Ce phénomène appelé électro-osmose implique qu'en tout point de la cellule, la vitesse observée des particules est la somme des vitesses des particules chargées soumises à l'action du champ (électrophorèse) et de la vitesse du solvant (électro-osmose). Le profil des vitesses, qui a une allure parabolique dans un plan contenant l'axe de la cellule, est caractérisé par deux zones situées à 17% de la hauteur à partir de la paroi de la cellule (capillaire cylindrique dans notre cas). Ces deux zones définissent chacune un plan stationnaire, au niveau duquel la vitesse d'électro-osmose est nulle et où il convient de mesurer la mobilité électro-phorétique. La vitesse constante à laquelle se déplacent les particules dépend de la force du champ électrique  $E$ , de la constante diélectrique  $\epsilon$ , de la viscosité  $\eta_F$  de la phase continue, ici l'eau, du milieu et du potentiel zêta. En effet, la mobilité électro-phorétique  $U_E$  s'exprime de la manière suivante :

$$U_E = \frac{V_E}{E} \quad \text{Eq. II.38}$$

Le potentiel zêta,  $\zeta$ , est déduit par la loi de Henry :

$$U_E = \frac{\varepsilon \zeta f(\kappa a)}{6\pi\eta_F} \quad \text{Eq. II.39}$$

où,  $\kappa$  est l'inverse de la longueur de Debye  $\kappa^{-1}$ ,  $a$  le rayon de la particule.

La fonction de Henry  $f(\kappa a)$ , tend vers 1 pour de faibles valeurs de  $(\kappa a)$ , à savoir pour de petites particules. Pour des particules plus grosses, c'est-à-dire des valeurs  $(\kappa a)$  plus élevées, la fonction tend vers 1.5 : il s'agit de l'approximation de Smoluchovski.

La mesure de potentiel zêta par cette technique nécessite de travailler avec une dispersion très diluée (0.01%wt) pour acquérir une bonne qualité de signal. L'échantillon est préparé en milieu dilué en dispersant directement la poudre dans la solution à un pH et force ionique souhaités. Quand l'échantillon est concentré et doit être dilué, il l'est avec la solution utilisée pour préparer la dispersion. Dans le cas d'une formulation complexe (avec l'acide citrique, pH ajusté), la dispersion est centrifugée et la dispersion est diluée avec le surnageant afin de conserver les conditions physico-chimiques (pH, salinité).

Les valeurs présentées dans le manuscrit correspondent à une valeur moyenne calculée pour trois prélèvements avec 5 mesures par prélèvement, ce qui assure une mesure significative. Avec cette méthode, un écart entre deux échantillons est significatif pour un écart supérieur à  $\zeta > 5$  mV.

## **II.4 Rhéologie**

L'écoulement le plus simple est celui des fluides newtoniens où la contrainte varie linéairement avec le gradient de cisaillement. Cependant, la majorité des fluides, dont les dispersions, présente des comportements non newtoniens plus complexes. Ces comportements sont souvent la signature des interactions entre particules qui se développent au sein des dispersions. Nous exploitons les mesures de viscosité sous cisaillement et de viscoélasticité pour quantifier le changement de comportement d'un état liquide vers un état de gel.

### **II.4.1 Viscosité d'une dispersion**

La viscosité d'une dispersion peut être influencée par la taille des particules, leur distribution granulométrique, la fraction volumique ou l'état d'agrégation. Dans cette partie, les relations pour des sphères dures non déformables et non agrégées sont discutées.

La présence d'une particule au sein d'un fluide provoque une perturbation des champs de vitesses par rapport à un fluide sans particules. La viscosité

apparente d'une dispersion est proportionnelle à la concentration en particules et peut être exprimée sous la forme  $\eta=f(\Phi)$ . De nombreux modèles empiriques tels que les modèles de Quemada ou Krieger-Dougherty sont proposés dans la littérature pour établir une relation entre la viscosité et la concentration en particules des dispersions [17-19].

Pour les dispersions de particules dures, il existe une fraction volumique d'empilement maximal des particules  $\Phi_m$ , qui est inférieure à 1. Quand la fraction volumique  $\Phi$  tend vers  $\Phi_m$ , la viscosité diverge vers l'infini.

Pour décrire les dispersions à fortes concentrations jusqu'à  $\Phi=0.5$ , nous optons pour le modèle le plus classique pour les dispersions colloïdales, le modèle de Quemada, qui dépend de la fraction volumique et d'une fraction volumique d'empilement maximal  $\Phi_m$ . Le modèle empirique de Quemada est basé sur l'hypothèse qu'une particule voit autour d'elle un fluide homogène dont la viscosité ne dépend que de  $\Phi$  et de la viscosité du fluide interstitiel [17].

L'expression du modèle de Quemada est la suivante :

$$\eta=\eta_f\left(1-\frac{\Phi}{\Phi_m}\right)^2 \quad \text{Eq. II.40}$$

Ce modèle sera testé pour évaluer l'évolution de la viscosité des dispersions concentrées en fonction de la fraction volumique en particules.

## II.4.2 **Dispositif de mesure**

### Critères de choix de mesures

En rhéométrie rotative, le fluide est soumis à un cisaillement entre deux surfaces, l'une en rotation sur son axe (le rotor) et l'autre immobile (le stator). Ces surfaces peuvent être de géométries différentes : la géométrie plan-plan, cône-plan ou bien encore, à cylindres coaxiaux (plus communément appelée géométrie Couette). Les grandeurs rhéologiques accessibles sont d'une part la vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma}$  déterminée à partir de la géométrie de la surface et de la vitesse de rotation, et d'autre part, la contrainte de cisaillement  $\sigma$  mesurée à partir du couple à appliquer pour maintenir le mouvement du rotor. Ces deux grandeurs permettent d'établir le rhéogramme  $\sigma=f(\dot{\gamma})$ , signature de l'écoulement du matériau.

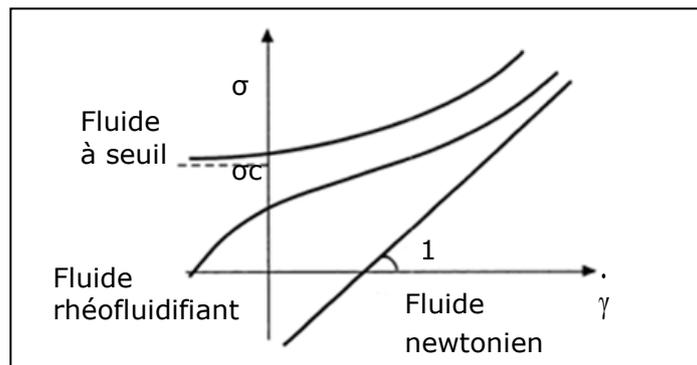
Des mesures sont effectuées sur un rhéomètre Anton Paar MCR301 avec deux géométries :

- Avec la géométrie cône-plan (un diamètre de 50 mm, un angle de  $1^\circ$  et un entrefer de  $50 \mu\text{m}$ ) pour les dispersions qui sont très visqueuses et les gels. Cette géométrie présente l'avantage d'un cisaillement uniforme et constant dans tout l'entrefer entre le cône et le plan, ce qui engendre une déformation homogène du liquide. Par contre, la déformation de la surface libre à haute vitesse de rotation, peut constituer un inconvénient notable.
- Avec une géométrie plan-plan (un diamètre de 25 mm, un entrefer de 0.5 mm) pour les gels pour lesquels il n'est pas possible d'obtenir un entrefer de  $50 \mu\text{m}$  étant donné la forte résistance à l'étalement. L'avantage de la géométrie plan-plan est son entrefer variable. Son inconvénient majeur est l'inhomogénéité du cisaillement.

La dispersion est déposée sur le plan fixe et le cône ou le plan mobile est en mouvement à une vitesse de descente constante afin d'avoir un étalement identique quelque soit l'échantillon. Une huile de vaseline (Esso lot V1-2) est appliquée à l'extérieur du mobile afin d'éviter toute évaporation.

La méthode consiste à appliquer un gradient de vitesse en rampe logarithmique de  $10$  à  $2000 \text{ s}^{-1}$  (de  $10 \text{ s}$  à  $1 \text{ s}$  par point) et de  $2000$  à  $10 \text{ s}^{-1}$  (de  $1 \text{ s}$  à  $10 \text{ s}$  par point), gamme de vitesse en régime laminaire. Nous nous intéressons, alors, à la variation de la viscosité et de la contrainte en fonction du gradient de vitesse. Nous notons uniquement un phénomène d'hystérèse, sur les courbes de viscosité – gradient de vitesse, pour les dispersions les plus concentrées – à l'état de solide - pour des fractions volumiques supérieures à  $0.4$ . Ceci peut être expliqué, d'une part, par une fracturation des agrégats sous l'effet de la contrainte appliquée, entraînant une diminution de la viscosité pour le chemin retour de  $2000$  à  $10 \text{ s}^{-1}$ , et d'autre part, par une éventuelle inhomogénéité de la dispersion solide qui s'étale difficilement entre les plans.

Le comportement rhéologique dépend fortement de l'agrégation des particules et des contacts qui les connectent. Dans le cas d'une dispersion stable, les particules ne sont pas agrégées, il n'y a pas de résistance au cisaillement et nous obtenons un comportement newtonien.



**Figure II-14 Comportement de fluide sous cisaillement – fluide newtonien, rhéofluidifiant et à seuil**

Mais la majorité des fluides, comme les dispersions, se comporte comme des fluides dits non-newtoniens dépendant de la vitesse de cisaillement. Les deux comportements les plus courants sont [17] :

- *Rhéofluidifiant* : la viscosité décroît lorsque le cisaillement augmente. Les dispersions se présentent souvent comme des fluides rhéofluidifiants : les particules s'organisent sous l'effet de l'écoulement et le cisaillement par des forces hydrodynamiques qui peuvent causer la rupture d'agrégats.
- *Rhéopaississant* : la viscosité augmente lorsque le cisaillement augmente. Ce caractère est moins marqué pour les dispersions : pour des dispersions très concentrées, l'augmentation du cisaillement entraînent un désordre dans la dispersion et une réorganisation causant l'augmentation de la viscosité.

### II.4.3 Modélisation de la rhéofluidification

Dans la suite de ce travail, nous utiliserons des modèles pour décrire le comportement non newtonien des dispersions soumises à un cisaillement. Le modèle choisi est appliqué avec succès dans la littérature [20-24] pour des dispersions ou des gels de particules minérales ou polymères pour des tailles et des formes différentes.

Nous introduisons, ici, la notion de contrainte réduite  $\sigma_r$  qui s'exprime par la relation suivante :

$$\sigma_r = \frac{\sigma}{\sigma_c} \quad \text{Eq. II.41}$$

avec  $\sigma_c$  la contrainte critique qui est reliée au rayon  $a$  de particules assimilées à des sphères dures.

$$\sigma_c = \frac{k_B T}{a^3} \quad \text{Eq. II.42}$$

Cette expression est valable pour des particules sans interactions pour lesquelles les forces de cisaillement sont en compétition avec le mouvement brownien des particules.

Les viscosités limites  $\eta_\infty$  à gradient de vitesse infini et  $\eta_0$  à gradient de vitesse nul sont définies respectivement pour  $\sigma_r \gg 1$  et  $\sigma_r \ll 1$ . Dans cette partie, nous proposons de modéliser le comportement non newtonien de sphères avec un dernier paramètre  $\chi$ , appelé index rhéologique, par l'équation suivante :

$$\eta(\sigma) = \eta_\infty \frac{1 + \sigma/\sigma_c}{\chi + \sigma/\sigma_c} \quad \text{Eq. II.43}$$

La variation de l'index rhéologique  $\chi$  renseigne sur le comportement rhéologique.

- si  $\chi = 1$ , il s'agit d'un comportement newtonien
- si  $0 < \chi < 1$ , il s'agit d'un comportement « pseudo-plastique » ou « rhéofluidifiant » en écoulement stationnaire. Dans ce cas, en ajustant la viscosité  $\eta_\infty$ , nous calculons, par la relation suivante, la viscosité  $\eta_0$  :

Eq. II.44

$$\chi = \left(\frac{\eta_\infty}{\eta_0}\right)^{\frac{1}{2}} \Leftrightarrow \eta_0 = \left(\frac{\eta_\infty}{\chi^2}\right)$$

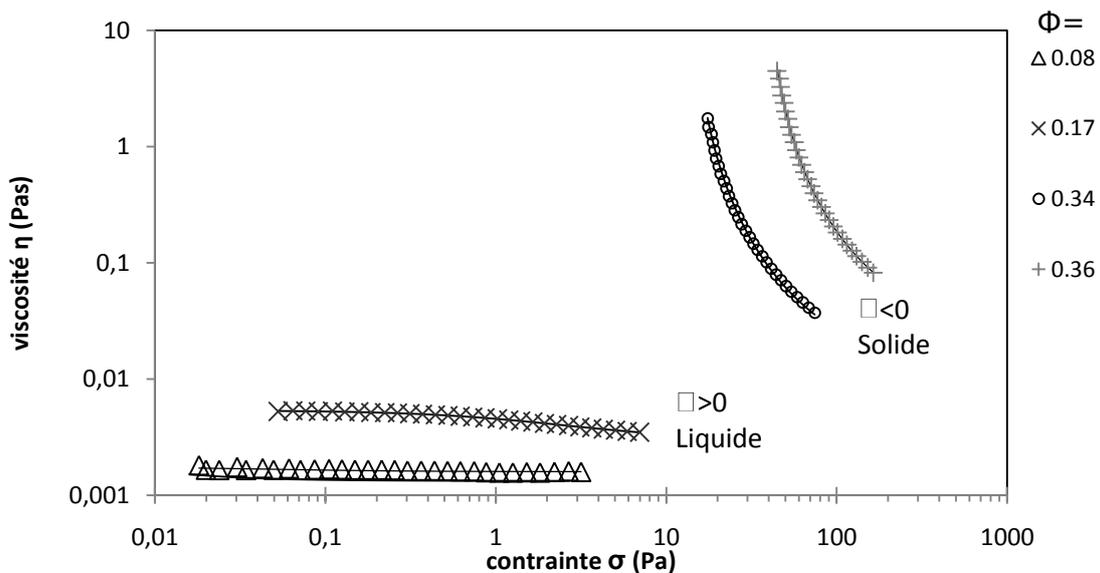
- si  $\chi \leq 0$ , il s'agit du comportement plastique.

Nous pouvons définir une contrainte seuil  $\sigma_y$  qui est reliée à la contrainte critique  $\sigma_c$  et  $\chi$  par l'équation suivante :

$$\chi = - \frac{\sigma_y}{\sigma_c} \Leftrightarrow \sigma_y = -\chi\sigma_c \quad \text{Eq. II.45}$$

La détermination du changement de signe de l'index  $\chi$  pour une dispersion est une méthode pour déterminer si la dispersion se comporte comme un liquide ou un solide : pour  $\chi \leq 0$ , la dispersion est considérée à l'état solide. La Figure II-15 illustre la modélisation de la viscosité en fonction de la contrainte de cisaillement pour différentes fractions volumiques  $\Phi$  en particules. La Figure II-15 montre que plus la fraction volumique augmente plus la viscosité décroît rapidement pour des contraintes de plus en plus élevées. Autrement dit, plus la fraction volumique est élevée, plus le comportement tend vers un comportement rhéofluidifiant.

**Figure II-15 Viscosité mesurée en fonction de la contrainte  $\sigma$  pour différentes fractions volumiques en particules – Courbes issues de la modélisation  $\eta(\sigma)$  par l'équation Eq.II.43**



Sous cisaillement, les particules sont soumises aux forces hydrodynamiques, au mouvement brownien et aux interactions. La balance entre les forces hydrodynamiques et l'énergie brownienne est donnée par le nombre de Peclet  $Pe$ , sous la forme suivante, pour des sphères de rayon  $a$ :

$$Pe \approx \frac{\sigma a^3}{k_B T} \quad \text{Eq. II.46}$$

En considérant que, dans les systèmes concentrés et  $\sigma \approx \sigma_c$ , les effets hydrodynamiques sont comparables à l'énergie potentielle de paire notée U et/ou au mouvement brownien ( $Pe=1$ ), l'énergie potentielle U est, auquel cas, approchée par l'énergie mécanique  $\sigma a^3$ . Nous pouvons alors relier l'énergie potentielle de paire U entre deux particules sphériques à la contrainte critique  $\sigma_c$  par l'équation ci-dessous.

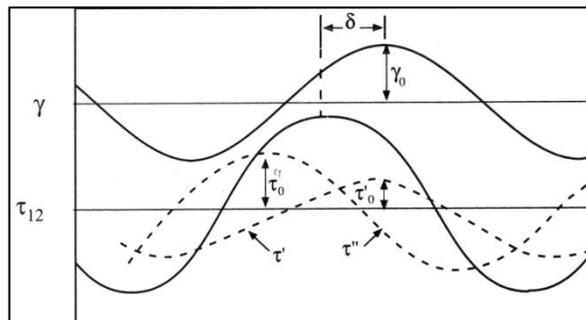
$$U = a^3 \sigma_c \quad \text{Eq. II.47}$$

#### II.4.4 Viscoélasticité d'un milieu

Les propriétés d'écoulement des gels colloïdaux et notamment la viscoélasticité sont utilisées pour évaluer si la dispersion est à l'état liquide ou à l'état de gel (viscoélastique) mais aussi pour caractériser les forces inter-particulaires et la nature du réseau formé par les particules. Nous présenterons le protocole de mesure du module élastique puis les approchées utilisées pour décrire l'évolution du module élastique lorsque la fraction volumique en particules croît.

##### Mesure en écoulement dynamique

En dynamique, l'échantillon est déformé sinusoidalement. La méthode consiste à appliquer une déformation  $\gamma$  de 0,01% à 100% à une vitesse angulaire  $\omega$  constante de 10 rad/s (0.6 Hz) et à mesurer la variation du module élastique  $G'$  et du module visqueux  $G''$ .



**Figure II-16 Signal sinusoïdal de la déformation  $\gamma$  appliquée à une vitesse angulaire  $\omega$ , sur ce schéma la contrainte est symbolisée par  $\tau$  [25]**

Pour analyser la réponse de l'échantillon soumis à la déformation  $\gamma$ , le signal est décomposé en deux oscillations, l'une en phase permettant de calculer  $G'$  et l'autre en déphasage pour  $G''$  pour une fréquence  $\omega$ . Par la suite, nous pouvons écrire l'expression de la contrainte, ici notée  $\tau$  [17;25]

$$\tau = \tau' + \tau'' = \tau_0' \sin \omega t + \tau_0'' \cos \omega t \quad \text{Eq. II.48}$$

$$\tau = \gamma_0 (G'(\omega) \sin(\omega t) + G''(\omega) \cos(\omega t)) \quad \text{Eq. II.49}$$

Le module élastique  $G'$ , ou module de conservation en phase, s'écrit :

$$G' = \frac{\tau_0'}{\gamma_0} = G^* \cos \delta \quad \text{Eq. II.50}$$

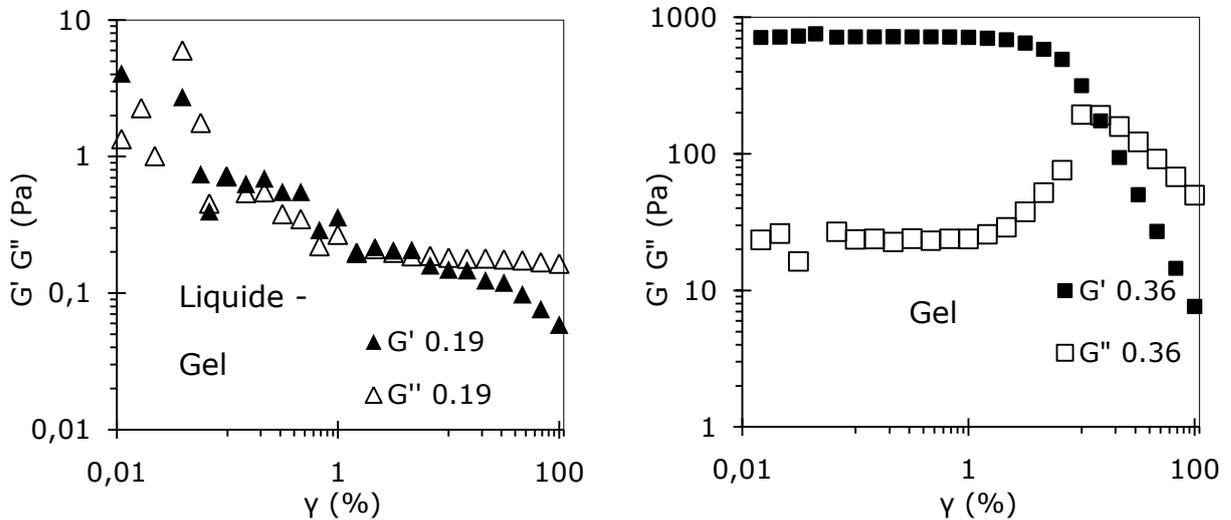
et le module visqueux  $G''$ , ou module de perte en déphasage, s'écrit :

$$G'' = \frac{\tau_0''}{\gamma_0} = G^* \sin \delta \quad \text{Eq. II.51}$$

Nous obtenons le déphasage  $\tan \delta$  :

$$\tan \delta = \frac{\tau_0''}{\tau_0'} \quad \text{Eq. II.52}$$

Nous utilisons la représentation classique log-log des modules élastiques et visqueux en fonction de la déformation représentée sur la Figure II-17 pour une dispersion à la transition liquide / gel ( $\Phi=0.19$ ) et sur la Figure II-18 pour un gel ( $\Phi=0.36$ ).



**Figure II-17 (gauche) Comportement viscoélastique d'une dispersion à la transition liquide/gel de particules de zircone TZ3Y ( $\Phi=0.19$ ) pour une fréquence  $f=0.6$  Hz**

**Figure II-18 (droite) Comportement viscoélastique d'une dispersion à l'état gel de particules de zircone TZ3Y ( $\Phi=0.36$ ) pour une fréquence  $f=0.6$  Hz**

Nous définissons la zone LVE (Linear Visco Elasticity) pour laquelle la valeur du module  $G'$  décrit un plateau pour les faibles déformations.

Lorsque le module élastique  $G'$  est supérieur au module visqueux  $G''$  dans la zone LVE et  $G' \geq 1 \text{ Pa}$ , nous qualifions la dispersion à l'état d'un solide viscoélastique mais comme ce solide a des propriétés de regonflement, nous utiliserons le terme de « gel », en sous-entendant la notion de gel viscoélastique (voir § Ch.IV.1 pour la définition du gel).

Au point de croisement  $G'=G''$ , la valeur de déformation ou contrainte seuil représente une valeur de déformation suffisante pour désorganiser les particules et modifier le réseau de particules connectées et obtenir un comportement liquide. La valeur de  $\tan \delta$  est alors égale à 1. Au-delà de cette valeur seuil, pour des déformations élevées le comportement liquide domine, le module visqueux  $G''$  est plus élevé que le module élastique  $G'$ .

Sur le même principe, des mesures peuvent être réalisées à déformation imposée dans la gamme de la zone LVE pour vérifier que les modules  $G'$ ,  $G''$  ne dépendent pas de la fréquence sur une gamme de 0.1 à 10 Hz.

### Modèles $G'(\Phi)$

L'application d'une faible déformation suffit à perturber la microstructure d'une dispersion colloïdale, d'un gel et la mesure de  $G'$  reflète à la fois l'énergie d'interactions inter particulaires et la structure au sein de la dispersion.

L'expression de Zwangig and Mountain proposée dans la littérature [20-22;26], est une première approche pour corréler le module élastique à fréquence infinie  $G'_\infty$  avec l'énergie potentielle  $U$ . Ce modèle tend à décrire un système plutôt répulsif en comparaison avec le modèle suivant. Cette équation considère une structure cristalline (cubique face centré) de la dispersion avec la fraction d'empilement maximal pour des sphères monodisperses  $\Phi^* = \Phi_{\text{FCC}} = 0.74$  et le nombre de coordination qui représente le nombre de particules voisines à une particule avec  $N=12$  pour des sphères.

$$G'_\infty = \frac{N\phi^*}{5\pi h} \frac{\partial U}{\partial h^2} \quad \text{Eq. II.53}$$

Dans l'équation Eq.II.53, le calcul de la distance  $h$  entre deux surfaces de particules est obtenu à partir de la fraction volumique en particules, considérant des sphères dures de rayon  $a$  et la fraction volumique d'empilement maximal de sphères monodisperses soit  $\Phi^* = \Phi_{\text{FCC}} = 0.74$ .

$$h = 2a \left( \left( \frac{\Phi^*}{\Phi} \right)^{1/3} - 1 \right) \quad \text{Eq. II.54}$$

Dans l'équation Eq.II.53, le calcul de la dérivée de l'énergie potentielle est réalisé avec l'expression pour une énergie potentielle de répulsions. Pour des systèmes concentrés, pour  $h < 2\kappa^{-1}$ , l'énergie potentielle de répulsion peut être approchée par l'équation Eq.II.55 avec une constante A, une longueur L que l'on assimile à la longueur de Debye  $L=\kappa^{-1}$  et h la distance entre particules :

$$U(h) = A \exp(-h/L) = A \exp(-h/\kappa^{-1}) = A \exp(-\kappa h) \quad \text{Eq. II.55}$$

Par conséquent, le calcul de la dérivée de U est le suivant :

$$\frac{\partial U(h)}{\partial h} = -A\kappa \exp(-\kappa h) \quad \text{Eq. II.56}$$

$$\frac{\partial^2 U(h)}{\partial h^2} = A(\kappa)^2 \exp(-\kappa h) = (\kappa)^2 U(h) \quad \text{Eq. II.57}$$

Pour décrire les interactions dans les dispersions concentrées une autre approche repose sur la détermination de la loi puissance pour les résultats  $G'(\Phi)$ . [19;27-32] Les lois puissances proposées dans la littérature relèvent de plusieurs approches.

Sur la base d'un modèle fractal, le module élastique  $G'$  peut être décrit par une loi puissance  $\Phi^n$ . De nombreux auteurs ont reporté une analogie entre la valeur de n et l'agrégation des particules pour des valeurs de n comprise entre  $n=2$  et  $n=4.5$  [19]. La valeur de n peut être corrélée aux forces attractives inter particulaires et à la dimension fractale  $D_f$  d'agrégats pour des systèmes faiblement ou fortement floculés. Par exemple il est rapporté dans la littérature pour  $n=4.1$ , une agrégation de particules dont la dimension fractale est  $D_f=2$  [33].

Une autre approche plus générale, basée sur le modèle de percolation [31;34-35], est proposée pour décrire les variations du module élastique avec la fraction volumique par une loi puissance de la forme :

$$G' = G'_0 (\phi - \phi_c)^n \quad \text{Eq. II.58}$$

Il est défini une fraction critique  $\Phi_c$  ou fraction de gel, au-delà de laquelle la dispersion est considérée comme un gel. La constante  $G'_0$  reflète la force des liens entre les particules connectées. La valeur de l'exposant caractérise la nature de la microstructure et donne des indications sur la nature du gel. Il est par exemple montré dans la littérature [27-32] qu'un exposant entre 2 et 4 est significatif d'un modèle de percolation pour lequel les particules se sont agrégées [27-32].

## **II.5 Stress Osmotique**

### II.5.1 Méthode de compression osmotique

Pour concentrer des dispersions à un pH donné, à une force ionique donnée, la compression osmotique est un procédé homogène. Cette méthode de compression chimique, a été exploitée pour obtenir des dispersions concentrées mais aussi pour étudier l'agrégation et les interactions entre particules en milieu concentré [36-38].

Cette méthode consiste à plonger des sacs semi-perméables remplis d'une dispersion colloïdale, dans une solution de polymères de pression osmotique connue. L'équilibre thermodynamique est atteint quand la pression osmotique est la même à l'intérieur du sac qu'à l'extérieur. La fraction volumique en particules à l'intérieur du sac et la concentration en polymères à l'extérieur sont déterminées. Nous obtenons des courbes de pression osmotique à l'équilibre en fonction de la fraction volumique en particules.

Dans notre travail, le type de méthode de compression chimique est privilégié car :

- La méthode est précise,
- Elle ne nécessite pas de matériel spécifique, elle est relativement facile à mettre en œuvre.
- Il n'y a pas de gradient de concentration en particules dans un échantillon par rapport à des sédiments obtenus par centrifugation ou à un gâteau de filtration.

### II.5.2 Solution du polymère stresser

Le polymère sert à fixer la pression osmotique appliquée sur les dispersions ; pour cette raison il est souvent appelé polymère stresser. Le polymère stresser doit avoir les propriétés suivantes :

- neutre : il ne doit pas réagir lors de l'ajout de sel, d'acide, de base et donc résister à une gamme de pH de pH1 à pH12,
- non thermosensible,
- hydrosoluble car les dispersions préparées sont en milieu aqueux,
- de masse molaire monodisperse, pour éviter les erreurs de dosage,
- facilement dosable, ici par mesure de Carbone Organique Total,
- de taille supérieure au seuil de coupure de la membrane pour qu'il ne traverse pas la membrane et pour qu'il ne se retrouve pas dans la dispersion à concentrer. Nous le vérifions d'après le calcul du rayon hydrodynamique du PEG [39].

$$r_{\text{hyd}} = \frac{3\mu\text{M}}{4\pi\zeta N_A}^{\frac{1}{3}} \quad \text{Eq.II.59}$$

Avec  $\mu$  la viscosité intrinsèque de la solution soit pour le PEG :

$$\mu = 4.9 \times 10^{-8} \text{M}^{0.672} \quad \text{Eq.II.60}$$

$\mu\text{M}$  le volume hydrodynamique

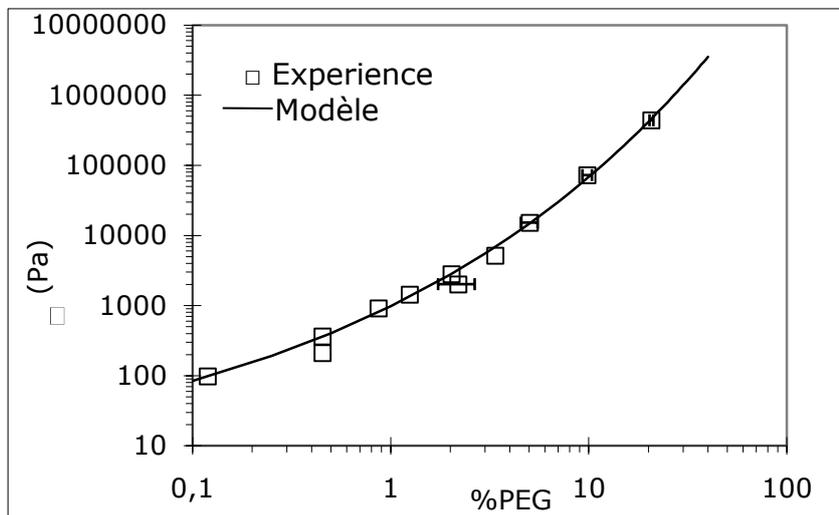
$\xi$  la constante de proportionnalité entre le rayon de la sphère équivalente et le rayon de giration du polymère (ici  $\xi=1$ )

$N_A$  le nombre d'Avogadro

$M$  la masse molaire du soluté

Un polymère répondant à ces critères est le PolyEthylèneGlycol (PEG) de masse molaire  $35000 \text{ g.mol}^{-1}$  (Fluka). Par application au PEG avec une masse molaire de  $35 \text{ kg.mol}^{-1}$ , le rayon hydrodynamique est de  $9.2 \text{ nm}$  soit un diamètre de  $18.4 \text{ nm}$ , supérieur au seuil de coupure théorique de la membrane. La pression osmotique ( $\pi$  en Pa) de ce polymère, déterminée expérimentalement [40], est donnée par l'équation Eq.II.61 en fonction de sa concentration (en %wt) et est représentée sur la Figure 19.

$$\log \Pi_{\text{PEG}} = a + b(\%w)^c \quad \text{avec } a=0.49 \quad b=2.5 \quad c=0.24 \quad \text{Eq. II.61}$$



**Figure II-19 Pression osmotique (Pa) en fonction de la fraction massique en PEG35000 (en %w)**

Pendant la compression osmotique, il faut éviter le transfert d'ions à travers la membrane. Pour contrôler ce transfert d'ions, de part et d'autre de la membrane, nous équilibrons avec la même concentration en ions dans la dispersion et dans la solution de dialyse.

Par exemple, les solutions de PEG contiennent de l'acide acétique à  $0.05M$  afin de conserver l'équilibre osmotique entre la dispersion et la solution de dialyse. Le dosage du PEG étant réalisé par une mesure du Carbone organique Total (COT), la mesure brute prend en compte la valeur de COT du PEG et de l'acide acétique. De ce fait, le COT de l'acide acétique est soustrait pour obtenir uniquement la concentration finale en PEG et par conséquent la pression osmotique finale.

### **II.5.3 Choix du sac à dialyse**

La membrane choisie est, ici, un sac de dialyse de seuil de coupure de 12 à 14 kD (Specta/Por®, Spectrum, Rancho Dominguez, USA) qui laisse passer l'eau, les sels, et les petites molécules mais ni les particules supérieures à 5 nm, ni le polymère stresser. Le diamètre du sac est de 32 mm, et la longueur effective utilisée de 200 mm. Le sac peut ainsi contenir 30 mL de dispersion.

### **II.5.4 Protocole pas à pas**

Le protocole opératoire de mesure de pression osmotique est directement inspiré de précédents travaux sur des dispersions de latex [41-42]. La forme finale des sacs ne doit être ni trop gonflée ni trop aplatie afin que le potentiel chimique soit le même à l'intérieur du sac et dans la solution de PEG et que la résistance mécanique des sacs de dialyse n'intervienne pas. Pour que la résistance des sacs soit minimale, ceux-ci doivent avoir la forme de globules rouges, aplatis au centre et gonflés sur les côtés.

Il a été vérifié que pour la dispersion de Tosoh TZ3Y dans l'acide acétique, l'équilibre thermodynamique est atteint en 14 jours, durée au bout de laquelle il n'y a plus de variation de fractions volumiques à une pression fixée. Les différentes étapes de préparation sont décrites ci-dessous.

**J-2** Avant l'expérience, les sacs sont trempés 24 heures dans de l'eau ultrapure pour éliminer les traces de glycérine et d'azide de sodium.

**J-1** Les sacs sont retirés de l'eau ultrapure et sont immergés dans la solution équivalente à la solution de polymères (même pH, même salinité).

Les solutions de polymères stressers sont préparées (15 min de dissolution sous agitation) dans une solution de même acide, même force ionique que celle des dispersions. Les volumes de solution de PEG (200 mL) utilisés sont beaucoup plus importants que ceux des dispersions de zircone (25 à 50 mL), ce qui conduit, à la fin, à une dilution maximale de la solution en polymère de 20% en volume.

**J0** La dispersion est préparée à moins que la préparation ne nécessite une durée plus longue qu'une journée. L'état initial est caractérisé par le pH, la viscosité, la taille des particules et le potentiel zêta.

Les sacs de dialyse sont remplis avec la dispersion et fermés de part et d'autre. Les sacs remplis sont ensuite placés dans des béciers en verre (250 mL) contenant les solutions de PEG. Les béciers sont fermés hermétiquement

pour éviter toute pollution et évaporation. Du fait du transfert d'eau de part et d'autre de la membrane, la concentration du bain de polymère varie pendant la compression et pour homogénéiser la concentration dans tous les béciers, ces derniers sont placés sur une table vibrante.

**J0 à J+7** La forme des sacs, le volume de dispersions et de solution polymère sont contrôlés. Les sacs de dialyse sont remplis régulièrement avec la dispersion initiale pendant les 7 premiers jours.

Les dispersions ne sont pas homogènes sur 7 jours, les particules sédimentent et un gradient de concentration en particules apparaît dans le sens de la hauteur du sac de dialyse. Les sacs sont donc régulièrement retournés et secoués pour éviter une accumulation de particules au fond du sac.

En fonction de la pression appliquée, deux cas sont possibles :

Si  $\Pi_{\text{dispersion}} > \Pi_{\text{PEG}}$  : l'eau est transférée de la solution de polymère vers la dispersion et la dispersion se dilue lors de la compression osmotique. Les sacs gonflent, il faut contrôler que le sac n'éclate pas.

Si  $\Pi_{\text{dispersion}} < \Pi_{\text{PEG}}$ , il y a un processus de concentration en particules des dispersions due à un transfert d'eau de la dispersion vers la solution en polymères. Les sacs sont remplis régulièrement avec la dispersion initiale pour obtenir une quantité suffisante à la fin de la compression pour analyser l'extrait sec et la viscosité du contenu du sac.

**J+7** Les solutions de polymères sont changées car le transfert d'eau modifie la concentration en polymères, la pression appliquée n'est plus la pression souhaitée.

**J+8** Les sacs sont remplis une dernière fois.

**J+7 à J+14** comme pour **J0 à J+7**. Cependant les sacs de dialyse ne sont plus remplis pour que l'équilibre thermodynamique s'opère.

**J+14** Fin de la compression.

Le sac est sorti de la solution de polymères et la dispersion est immédiatement analysée. Elle n'est pas conservée car elle sèche vite.

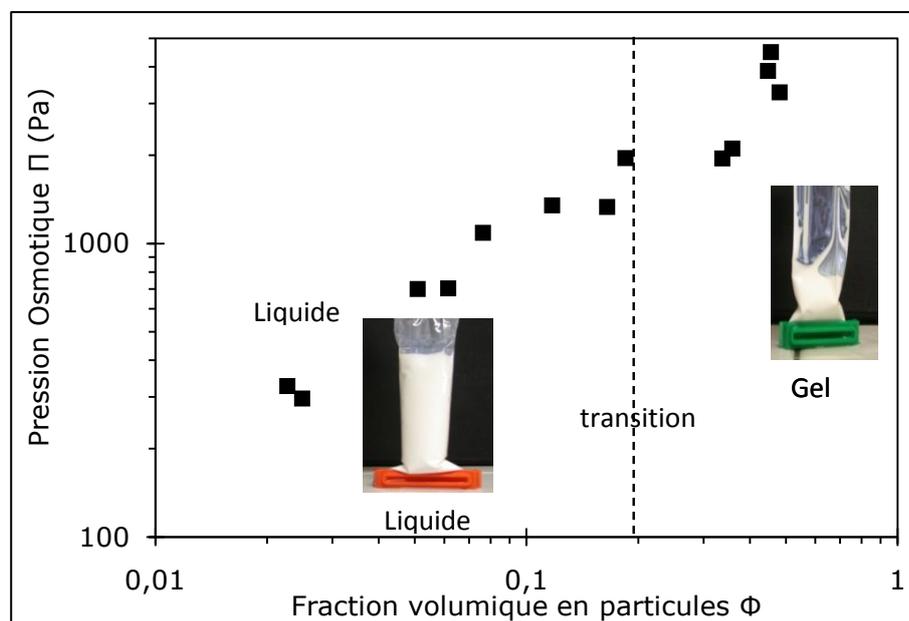
À la fin de l'expérience, la fraction massique en particules dans le sac de dialyse est déterminée par extrait sec avec une balance dessicatrice (Halogen moisture analyser, HR73, Mettler Toledo, Greifensee, Suisse) à une température de 120°C jusqu'à la stabilisation de la masse sèche avec une précision de 0.001g.

Le comportement rhéologique (viscosité, modules viscoélastiques) des dispersions est étudié. Ces mesures permettent, d'une part, de confirmer l'observation visuelle de l'état de la dispersion, à savoir liquide, gel ou solide

et, d'autre part, une caractérisation de la dispersion en référence à l'état initial.

Pour la solution de polymère stresser, le pH est mesuré et la concentration finale en PEG est analysée par la mesure de la teneur en Carbone Organique Total (analyseur Shimadzu TOC 5050A) ce qui donne la pression osmotique à l'équilibre.

À partir des résultats obtenus, nous traçons les courbes de pressions osmotiques finales  $\Pi(\Phi)$  en fonction de la fraction volumique en particules en précisant la nature de la dispersion avec la transition liquide / gel. Les courbes seront présentées dans le manuscrit sur le modèle de la Figure II-20.



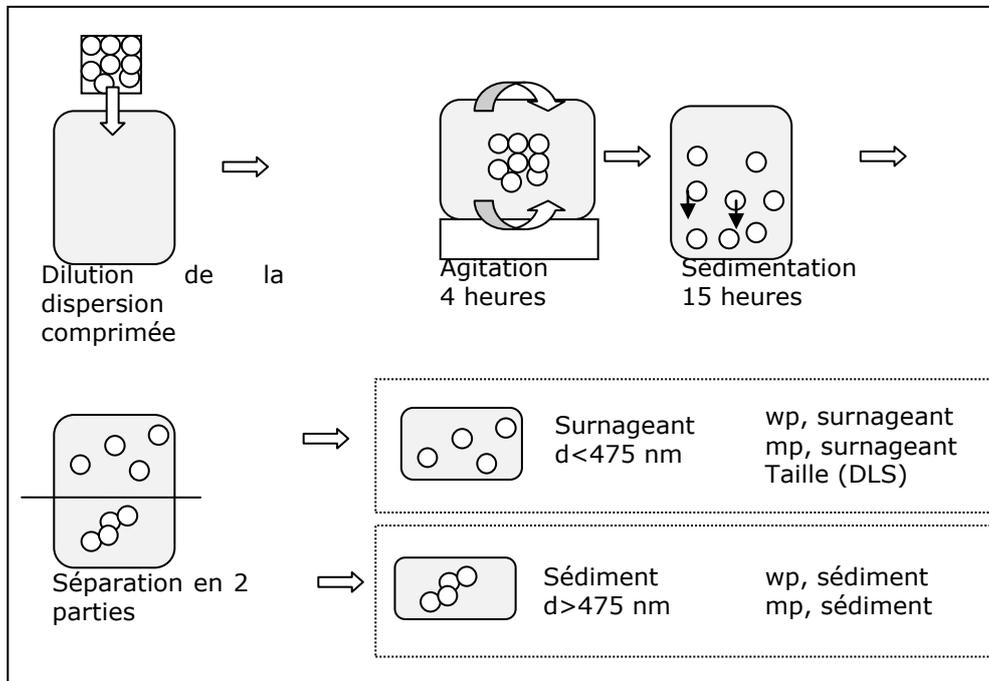
**Figure II-20** Pression osmotique en fonction de la fraction volumique pour une dispersion de Tosoh TZ3Y dans l'acide acétique (pH3)- états des dispersions : liquide ou gel

### II.5.5 Test de redispersion

Pour évaluer la proportion de particules qui se sont agrégées et évaluer la taille des particules après une compression osmotique, un protocole a été mis au point, sur la base d'un protocole de redispersion de poudre d'alumine proposé dans la littérature [43].

## Protocole

Les différentes étapes du protocole sont schématisées sur la Figure 21 et détaillées ci-dessous.



**Figure II-21 Schéma de principe du test de redispersion**

Etape 1 Prélèvement d'une masse de 1 g de dispersion comprimée,

Etape 2 Dilution avec un volume de 30 mL d'eau ultrapure

Etape 3 Légère agitation par ultrasons avec une faible puissance de 100W pendant 30s

Etape 4 Mise sous agitation des pots pendant 4 heures sur un agitateur rotatif (Intelli-Mixer RM2, Elmi Ltd) sur 360° avec une faible vitesse de rotation (10 rpm).

Etape 5 Sédimentation pendant 15 heures

Etape 6a Séparation de la dispersion diluée en deux parties : un surnageant et les sédiments.

Prélèvement du surnageant sur 30 mm soit un volume prélevé de 18 mL → d'après loi de Stokes (avec  $\rho_p=5500\text{kg.m}^{-3}$ ,  $\rho_e=1000\text{kg.m}^{-3}$ ,  $\eta_f=1\text{ mPas}$ ,  $v=30\text{ mm/15 heures}$ ) les particules contenues dans le surnageant ont un diamètre inférieur à 475 nm

Etape 6b Pesée du surnageant

Etape 6c Mesure du diamètre des particules par DLS à l'aide du Zetasizer3000 ( $d < 475$  nm)

Etape 6d Mise sous ultrasons une puissance de 450W pendant 10s du surnageant pour homogénéiser

Etape 6e Mesure de la turbidité (voir ci-après) du surnageant pour évaluer la fraction massique en particules dans le surnageant  $w_{\text{surnageant}}$  et la masse en particules dans le surnageant  $mp_{\text{surnageant}}$

Etape 7a Pesée du sédiment

Etape 7b Agitation par ultrasons avec une puissance de 450W pendant 60s pour homogénéiser

Etape 7c Mesure de l'extrait sec avec la balance dessicatrice pour quantifier la fraction massique  $w_{\text{sédiment}}$  en particules et la masse en particules  $mp_{\text{sédiment}}$  dans le sédiment ( $d > 500$  nm)

A la fin du test de redispersion, nous pouvons calculer un rapport massique  $\Lambda$  de particules redispersées qui se trouvent dans le surnageant. Le rapport  $(1 - \Lambda)$  représente la fraction massique de gros agrégats qui ne sont pas redispersés et qui se trouvent dans le sédiment :

$$\Lambda = \frac{m_{p,\text{surnageant}}}{m_{p,\text{surnageant}} + m_{p,\text{sédiment}}} \quad \text{Eq. II.62}$$

$$1 - \Lambda = \frac{mp, \text{ sédiments}}{mp, \text{ surnageant} + mp, \text{ sédiments}} \quad \text{Eq. II.63}$$

Dans le sédiment, nous calculons le ratio de particules dont le diamètre est supérieur à 475 nm. Si nous obtenons une fraction  $(1 - \Lambda)(d > 500 \text{ nm}) = 100\%$ , cela signifie que les particules se sont fortement agrégées et qu'elles ont toutes sédimenté.

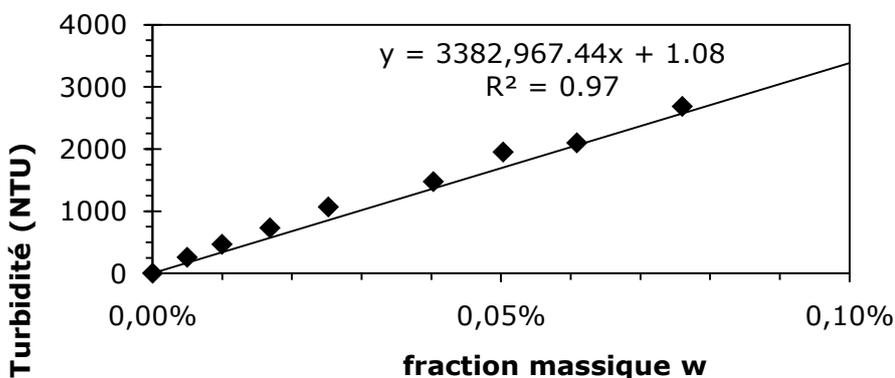
A l'inverse, si les particules se redispersent bien, nous ne mesurons pas dans le surnageant  $\Lambda (d < 500 \text{ nm}) = 100\%$ , car les particules sont réparties uniformément dans toute la hauteur du flacon et nous mesurons la sédimentation naturelle des particules.

Nous nous référons à une dispersion témoin, non comprimée, qui n'est pas agrégée. Nous mesurons alors pour ce témoin uniquement la sédimentation naturelle. Nous obtenons :

- un pourcentage égal à  $\Lambda = 61\%$  en masse de particules redispersées dans le surnageant avec un diamètre théorique  $d < 500$  nm. Le diamètre mesuré en volume par DLS est égal à 129 nm.
- un pourcentage égal à  $(1 - \Lambda) = 39\%$  en masse de particules redispersées dans le sédiment.

### Etalonnage Turbidité

La concentration en particules de poudre Tosoh TZ3Y, dans une dispersion diluée peut être déterminée par la mesure de la turbidité pour une fraction massique inférieure à 0.1%wt sur le Turbidimeter 2100N (Hach) et pour un volume minimal de 30 mL. Chaque dispersion est préparée dans l'eau ultrapure avec ultrasons (10 s x 90% x 500 W) afin d'obtenir une turbidité uniforme dans l'échantillon et à éviter d'avoir des agrégats et donc un phénomène de sédimentation qui perturberaient la mesure.



**Figure II-22 Turbidité d'une dispersion de Tosoh TZ3Y en fonction de la fraction massique – régression linéaire de la Turbidité en fonction de la fraction massique en particules**

Comme le montre la Figure II-22, il y a une relation linéaire entre la turbidité et la fraction massique pour la gamme 0-0.1%wt, au-delà de laquelle, la valeur maximale de l'appareil est atteinte avec 4000 NTU, ainsi nous pouvons utiliser cette technique pour le test de redispersion afin de déterminer la fraction massique en particules dans le surnageant, notée  $W_{p,surnageant}$ .

## **II.6 Conclusions**

**Dans ce chapitre, les principes des différentes techniques et modèles, qui seront mis en œuvre, ont été abordés.**

**A l'échelle macroscopique, nous pouvons déjà mesurer l'agrégation par une observation visuelle dans le cas de forte agrégation et par la rhéologie des dispersions.**

**Par la diffusion de lumière et surtout par la diffusion de rayons-X aux petits angles, plus sensible et plus riche en informations, nous pouvons analyser, à l'échelle d'une particule isolée, la taille sur des échelles allant de quelques nanomètres au micron et la distribution spatiale de particules colloïdales au sein d'une dispersion concentrée.**

**Toutes ces techniques apparaissent particulièrement adaptées pour mettre en évidence et étudier les phénomènes de stabilisation et les transitions liquide/solide ou liquide/gel et les modifications au sein de l'organisation.**

**Dans les chapitres suivants, ces techniques seront exploitées pour appréhender le comportement des dispersions de zircone en fonction des espèces présentes en solution.**

## II.7 Table des illustrations

Figure II 1 Distributions granulométriques en intensité, en volume et en nombre calculées avec l'algorithme monomodal – exemple de dispersion de particules TZ3Y dans l'acide acétique à pH3 .....	21
Figure II 2 Distributions granulométriques calculées en volume avec les algorithmes « monomodal » et « CONTIN » – exemple dispersion de particules TZ3Y dans l'acide acétique à pH3 –(1) $Z_{av}=160$ nm et $PdI=0.439$ ( $\sigma=86$ nm) .....	23
Figure II 3 Distribution granulométrique en nombre calculée avec les algorithmes « monomodal » et « CONTIN » – exemple dispersion TZ3Y dans l'acide acétique à pH3 –(1) $Z_{av}=160$ nm et $PdI=0.439$ ( $\sigma=86$ nm).....	23
Figure II 4 Schéma de principe de diffusion de rayonnement aux petits angles (SAXS) .....	24
Figure II 5 Schéma d'un diffractomètre aux petits angles et exemple d'une image de diffusion	27
Figure II 6 Courbe expérimentale d'intensité $I(q)$ - Courbes théoriques de la loi de Guinier pour ( $q < 0.001$ ) et de la loi de Porod ( $I \approx q^{-4}$ ) pour $q > 0.1$ .....	28
Figure II 7 Traitement des spectres de diffusion- décomposition en facteurs de forme et de structure.....	30
Figure II 8 Effet de la fraction volumique sur le facteur de structure $S(q)$ en fonction de $qR$ calculé par le modèle de Percus Yevick .....	32
Figure II 9 Intensité diffusée expérimentale ( $\Phi=0.1\%$ vol) et facteurs de forme $P(q)$ calculés par le modèle de Schulz avec $R=30$ nm pour différents $Z$ .....	34
Figure II 10 Distributions granulométriques normées calculées par la fonction de Schulz avec $R=30$ nm correspondant à la Figure 9.....	35
Figure II 11 Modélisation par des facteurs de forme de sphères polydisperses de l'intensité diffusée pour une dispersion de particules TZ3Y avec $\Phi=0.1\%$ vol ; (-) modèle $P(q)$ gaussienne $R_0=70$ nm et $sR=32$ nm ; (....) modèle $P(q)$ gaussienne $R_0=30$ nm $sR=14$ nm ; (--) modèle $P(q)$ Schulz $R_0=30$ nm $Z=3$ $sR=15$ nm.....	36
Figure II 12 Distributions en taille correspondantes aux modélisations du facteur de forme de sphères polydisperses sur la Figure 17.....	37
Figure II 13 Facteurs de structure théoriques pour des particules de rayon $R_{moyen} = 65$ nm et de fraction volumique $\Phi= 0.3$ pour différents degrés de polydispersité. La légende indique les écarts- types pour chaque degré.[13].....	38
Figure II 14 Comportement de fluide sous cisaillement – fluide newtonien, rhéofluidifiant et à seuil.....	42
Figure II 15 Viscosité mesurée en fonction de la contrainte $\sigma$ pour différentes fractions volumiques en particules – Courbes issues de la modélisation $\eta(\sigma)$ par l'équation Eq.II.43.	44
Figure II 16 Signal sinusoïdal de la déformation $\gamma$ appliquée à une vitesse angulaire $\omega$ , sur ce schéma la contrainte est symbolisée par $\tau$ [25].....	45
Figure II 17 (gauche) Comportement viscoélastique d'une dispersion à la transition liquide/gel de particules de zircone TZ3Y ( $\Phi=0.19$ ) pour une fréquence $f=0.6$ Hz .....	46
Figure II 18 (droite) Comportement viscoélastique d'une dispersion à l'état gel de particules de zircone TZ3Y ( $\Phi=0.36$ ) pour une fréquence $f=0.6$ Hz .....	47
Figure II 19 Pression osmotique (Pa) en fonction de la fraction massique en PEG35000 (en %w) .....	50
Figure II 20 Pression osmotique en fonction de la fraction volumique pour une dispersion de Tosoh TZ3Y dans l'acide acétique (pH3)- états des dispersions : liquide ou gel .....	53
Figure II 21 Schéma de principe du test de redispersion .....	54
Figure II 22 Turbidité d'une dispersion de Tosoh TZ3Y en fonction de la fraction massique – régression linéaire de la Turbidité en fonction de la fraction massique en particules.....	56

## **II.8 Références bibliographiques**

- (1) Hulst H.C.: Light scattering by small particles. ed 2nd, Courier Dover Publications, 1981.
- (2) Elimelech M., Williams R., Gregory J., Jia X.: Particle deposition and aggregation, measurement, modeling and simulation. Butterworth-Heinemann, 1995.
- (3) Malvern Instruments. Guide pratique de la granulométrie laser 2ème édition. Malvern, editor. 1997.  
Ref Type: Unpublished Work
- (4) Frisken BJ: Revisiting the Method of Cumulants for the Analysis of Dynamic Light-Scattering Data. *Appl Opt* 2001; 40(24):4087-4091.
- (5) Koppel DE: Analysis of Macromolecular Polydispersity in Intensity Correlation Spectroscopy: The Method of Cumulants. *J Chem Phys* 1972; 57(11):4814-4820.
- (6) Provencher SW: A constrained regularization method for inverting data represented by linear algebraic or integral equations. *Computer Physics Communications* 1982; 27(3):213-227.
- (7) Provencher SW: CONTIN: A general purpose constrained regularization program for inverting noisy linear algebraic and integral equations. *Computer Physics Communications* 1982; 27(3):229-242.
- (8) Lindner P, Zemb Th.: Neutron X-rays & light : scattering methods applied to soft condensed matter. 2002.
- (9) Espinat D.: Application des techniques de diffusion de la lumière, des rayons X et des neutrons à l'étude des systèmes colloïdaux. Editions TECHNIP, 1992.
- (10) Wertheim MS: Analytic Solution of the Percus-Yevick Equation. *Journal of Mathematical Physics* 1964; 5(5):643-651.
- (11) Wertheim MS: Exact Solution of the Percus-Yevick Integral Equation for Hard Spheres. *Physical Review Letters* 1963; 10(8):321.
- (12) Kotlarchyk M, Chen S-H: Analysis of small angle neutron scattering spectra from polydisperse interacting colloids. *J Chem Phys* 1983; 79(5):2461-2469.
- (13) Gábor BELINA. Multilevel Structure and Rheological Behaviour of Short Ranged Interacting Colloids. 2004.  
Ref Type: Thesis/Dissertation
- (14) Liu Y, Chen WR, Chen SH: Cluster formation in two-Yukawa fluids. *Journal of Chemical Physics* 2005; 122(4).
- (15) Vrij A: Influence of Polydispersity on Light-Scattering of Concentrated Dispersions of Spherical-Particles. *Chemical Physics Letters* 1978; 53(1):144-147.
- (16) Vrij A: Mixtures of Hard-Spheres in the Percus-Yevick Approximation - Light-Scattering at Finite Angles. *Journal of Chemical Physics* 1979; 71(8):3267-3270.
- (17) Coussot P., Ancy C.: Rhéophysique des pâtes et des suspensions. EDP Science, 1999.
- (18) Kugge C, Daicic J: Shear response of concentrated calcium carbonate suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science* 2004; 271(1):241-248.
- (19) Tadros T: Correlation of viscoelastic properties of stable and flocculated suspensions with their interparticle interactions. *Advances in Colloid and Interface Science* 1996; 68:97-200.
- (20) Baravian C, Vantelon D, Thomas F: Rheological determination of interaction potential energy for aqueous clay suspensions. *Langmuir* 2003; 19(19):8109-8114.
- (21) Quemada D, Berli C: Energy of interaction in colloids and its implications in rheological modeling. *Advances in Colloid and Interface Science* 2002; 98(1):51-85.
- (22) Berli CLA, Quemada D: Rheological Modeling of Microgel Suspensions Involving Solid Liquid Transition. *Langmuir* 2000; 16(21):7968-7974.
- (23) Quemada D: Modélisation rhéologique structurelle. 2006.
- (24) Michot LJ, Baravian C, Bihannic I, Maddi S, Moyne C, Duval JüéFL, Levitz P, Davidson P: Sol-Gel and Isotropic/Nematic Transitions in Aqueous Suspensions of Natural Nontronite Clay. Influence of Particle Anisotropy. 2. Gel Structure and Mechanical Properties. *Langmuir* 2008; 25(1):127-139.
- (25) Macosko C.W.: Rheology: Principles, Measurements, and Applications. ed 1st, Wiley-VCH, 1994.

- (26) Megias-Alguacil D: Correlation between the high-frequency elastic modulus and the interparticle interaction potential in zirconium oxide colloidal suspensions. *Rheologica Acta* 2005; 45(2):174-183.
- (27) Kamp SW, Kilfoil ML: Universal behaviour in the mechanical properties of weakly aggregated colloidal particles. *Soft Matter* 2009; 5(12):2438-2447.
- (28) Rueb CJ, Zukoski CF: Viscoelastic properties of colloidal gels. *J Rheol* 1997; 41(2):197-218.
- (29) Trappe V, Weitz DA: Scaling of the Viscoelasticity of Weakly Attractive Particles. *Physical Review Letters* 2000; 85(2):449.
- (30) Osuji CO, Kim C, Weitz DA: Shear thickening and scaling of the elastic modulus in a fractal colloidal system with attractive interactions. *Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics)* 2008; 77(6):060402-060404.
- (31) Grant MC, Russel WB: Volume-fraction dependence of elastic moduli and transition temperatures for colloidal silica gels. *Phys Rev E* 1993; 47(4):2606.
- (32) Trappe V, Prasad V, Cipelletti L, Segre PN, Weitz DA: Jamming phase diagram for attractive particles. *Nature* 2001; 411(6839):772-775.
- (33) Shih WH, Shih WY, Kim SI, Liu J, Aksay IA: Scaling behavior of the elastic properties of colloidal gels. *Phys Rev A* 1990; 42(8):4772.
- (34) De Gennes PG: On a relation between percolation theory and the elasticity of gels. *J Physique Lett* 1976; 37(1):1-2.
- (35) Feng S, Sen PN: Percolation on Elastic Networks: New Exponent and Threshold. *Physical Review Letters* 1984; 52(3):216.
- (36) Bonnet-Gonnet C, Belloni L, Cabane B: Osmotic Pressure of latex dispersions. *Langmuir* 1994; 10:4012-4021.
- (37) Hunt WJ, Zukoski CF: The Equilibrium Properties and Microstructure of Mixtures of Colloidal Particles with Long-Range, Soft Repulsions. *Journal of Colloid and Interface Science* 1999; 210(2):332-342.
- (38) Vauthier C., Cabane B, Labarre D.: How to concentrate nanoparticles and avoid aggregation. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 2008.
- (39) Meireles M, Bessieres A, Rogissart I, Aimar P, Sanchez V: An appropriate molecular size parameter for porous membranes calibration. *Journal of Membrane Science* 1995; 103(1-2):105-115.
- (40) Bouchoux A, Cayemite PE, Jardin J, Gesan-Guiziu G, Cabane B: Casein micelle dispersions under osmotic stress. *Biophys J* 2009; 96(2).
- (41) Espinasse B. Approche théorique et expérimentale de la filtration tangentielle de colloïdes: flux critiques et colmatage. 15-12-2003. Université de Toulouse III.
- (42) Bonnet-Gonnet Cécile. Dégonflement et regonflement osmotiques de dispersions de latex. 6-10-1993. Université de Paris 06, Paris, FRANCE.
- (43) Desset S. Redispersion de particules d'alumine dans l'eau : influence de l'état de surface. 1999. Université de Paris 06, France.

### III. Préparation et contrôle des propriétés physico-chimiques des dispersions de zircone yttrée

Les dispersions de particules de zircone yttrée que nous étudions sont obtenues par redispersion d'une poudre commerciale de zircone stabilisée en oxyde d'yttrium dans un milieu aqueux. Dans ce chapitre nous justifierons d'abord du choix de ces particules puis nous discuterons des principales caractéristiques physico-chimiques de cette poudre. Par la suite, nous indiquerons comment les dispersions colloïdales sont préparées ainsi que les paramètres qui garantissent une bonne redispersion. Nous préciserons les conditions de pH et de force ionique qui permettent d'assurer la stabilité de ces dispersions en milieu dilué : typiquement jusqu'à des fractions massiques  $w=0.5$  ou des fractions volumiques en particules  $\Phi=0.15$ .

III Préparation et contrôle des propriétés physico-chimiques des dispersions de zircone yttrée.....	61
III.1 Propriétés de la poudre .....	62
III.1.1 Choix du matériau .....	62
III.1.2 Caractéristiques de la poudre .....	62
III.2 Préparation des dispersions aqueuses .....	65
III.2.1 Choix de la méthode de mise en dispersion .....	65
III.2.2 Précautions et optimisation .....	67
III.2.3 Contrôle de la distribution de taille de particules par DLS .....	70
III.2.4 Contrôle de la distribution de taille par SAXS .....	71
III.3 Effet du pH sur la charge des particules.....	73
III.3.1 Mesure du potentiel zêta en fonction du pH .....	74
III.3.2 Point isoélectrique .....	76
III.3.3 Hypothèses 1 et 2 : Le traitement thermique.....	78
III.3.4 Hypothèse 3 : ions dissous.....	79
III.4 Comparaison acide nitrique / acide acétique .....	82
III.4.1 Effet de l'acide sur la charge des particules .....	82
III.4.2 Effet de la force ionique sur la stabilité des dispersions .....	84
Conclusions.....	95
Table des illustrations.....	96
Références bibliographiques .....	97

## **III.1 Propriétés de la poudre**

### **III.1.1 Choix du matériau**

La poudre utilisée dans cette étude est une poudre de zircone stabilisée à 3%mol en oxyde d'yttrium  $Y_2O_3$  (TZ3Y) commercialisée par Tosoh. Elle est sélectionnée pour cette étude en accord avec la société Saint-Gobain car elle répond aux critères énumérés ci-après.

Cette poudre intervient dans l'élaboration des électrolytes solides dans les piles à combustibles de type SOFC : les couches de  $ZrO_2$  stabilisée à un taux de 3%mol en  $Y_2O_3$  présentent, en effet, des performances requises pour cette application : une bonne conductivité ionique des ions  $O^{2-}$  et une température basse de fonctionnement. Cette poudre est également utilisée par Saint-Gobain CREE pour des études de frittage et de catalyse [1-2]. Dans la littérature, cette poudre est une des références principales dans la mise en œuvre de céramiques à grains fins pour des procédés sol-gel [3-6].

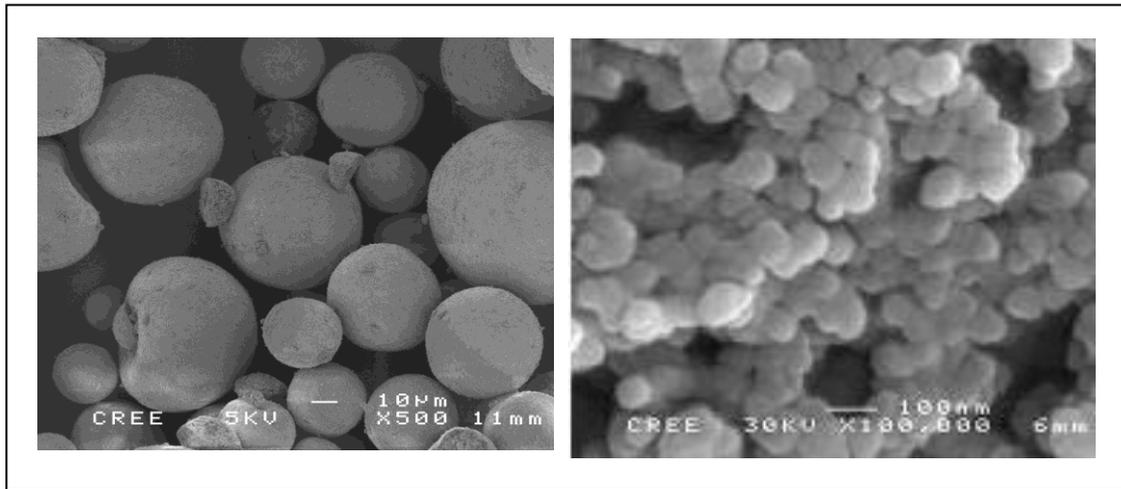
Sa gamme de taille (inférieures à 500 nm) et de forme (relativement globulaire) correspondent également à l'optique industrielle de former des couches de quelques microns par voie sol-gel.

Les expériences ont été réalisées sur un seul et même lot de poudre Tosoh TZ3Y (lot Z305565 P).

### **III.1.2 Caractéristiques de la poudre**

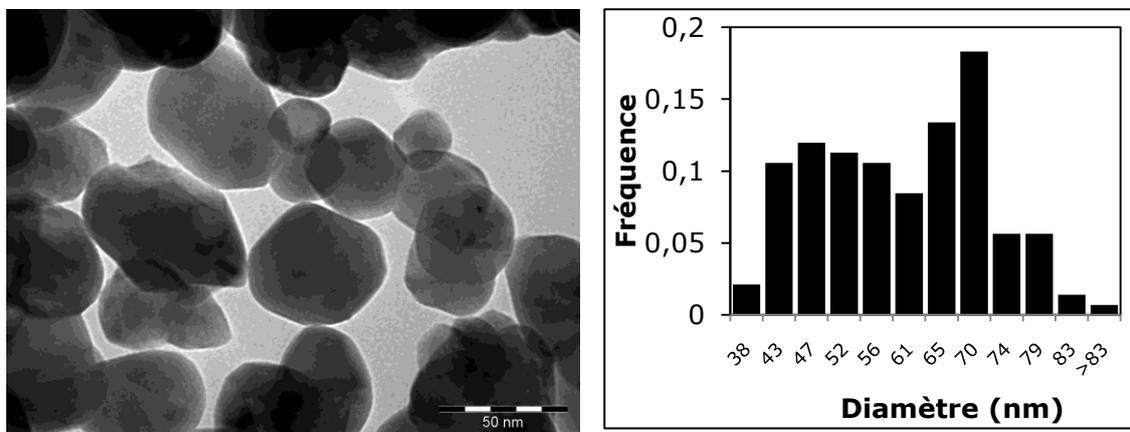
#### **Forme des particules sèches**

La poudre « Tosoh TZ3Y » est, a priori, issue d'une synthèse hydrothermale et d'une calcination. Des travaux de la compagnie Tosoh inc.[7] exposent la synthèse de ces poudres par hydrolyse de  $ZrOCl_2$  à pH basique suivie d'une calcination. D'après les images obtenues par Microscopie Electronique à Balayage, (Figure III-1), à l'échelle micrométrique, la poudre semble constituée de particules sphériques. Cette sphéricité peut provenir d'une étape supplémentaire d'atomisation.



**Figure III-1 Images MEB de la poudre Tosoh TZ3Y**

A première vue, cette poudre est formée de particules de taille micrométrique (20-50µm) mais, en réalité, ce sont des agglomérats de cristallites. Les cristallites sont observées à une échelle inférieure par Microscopie Électronique en Transmission (MET) sur un microscope JEOL JEM1011. La poudre est dispersée par ultrasons dans l'acide nitrique (pH2) et une goutte de cette dispersion est déposée sur une grille d'observation et séchée pendant 24 heures. La Figure III-2 montre la taille de particules élémentaires. Généralement, la taille des cristallites dépend des proportions stœchiométriques utilisées pour la synthèse, des températures d'hydrolyse et de calcination. Les particules primaires sont des particules facettées, polydisperses avec une légère anisotropie. Une analyse statistique est réalisée sur les images MET à partir d'un comptage sur 140 particules : le diamètre moyen en nombre est estimé à 58 nm ( $\pm 11$  nm). Nous observons une population majoritaire autour d'un diamètre de 70 nm (Figure III-3). Cette distribution de taille provient de l'agglomération des particules primaires que l'on appelle cristallites pour lesquelles les forces d'attraction sont importantes.



**Figure III-2 (gauche) Images MET de la poudre Tosoh TZ3Y**  
**Figure III-3 (droite) Histogramme en nombre issu de l'observation des images MET**

### Pureté Chimique

La poudre est également choisie en raison de sa pureté chimique par rapport à d'autres poudres concurrentes [4]. D'après une analyse chimique des éléments (Tableau 1) réalisée à Saint-Gobain (CREE), la poudre Tosoh TZ3Y contient majoritairement de l'oxyde de zirconium  $ZrO_2$ , de l'oxyde d'yttrium mais aussi un peu de sodium  $Na_2O$  et seulement 0.04%w d'impuretés. L'oxyde d'hafnium  $HfO_2$  est toujours présent dans les produits à base de zircone car il provient des minerais à partir desquels le zirconium et ses dérivés sont extraits. De plus, Zr et Hf ont des propriétés chimiques similaires, d'où une séparation complexe.

Elément	ZrO <sub>2</sub>	HfO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
%wt	92,6	1,93	0,002	0,0035	0,0005	0,0005	0,0015	0,024	0,003	0,003	0,005	5,47	0,54

**Tableau III-1. Analyses de la poudre Tosoh TZ3Y (3% mol Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par rapport à ZrO<sub>2</sub>)**

### Analyse cristallographique

Le diagramme de diffraction des Rayons X de la poudre TZ3Y est obtenu au CREE à l'aide de l'équipement X'Pert de PANalytical sur configuration Kam et détection rapide. Le traitement du diagramme est réalisé par un logiciel. L'échantillon n'est pas parfaitement cristallisé : le dosage des phases quadratique et cubique est difficile. L'échantillon contient 25% de zircone monoclinique et 75% de zircone stabilisée avec l'oxyde d'yttrium qui est majoritairement sous forme quadratique (appelée encore tétragonale). Du fait du mélange de phases, il n'est pas possible d'extraire une taille de cristallites.

### Masse volumique

La masse volumique de la poudre sèche vaut 6030 g.dm<sup>-3</sup> d'après une mesure par un pycnomètre He (ACCUPYC 1330 de Micromeritics). Nous confrontons cette valeur avec la valeur de la masse volumique en voie humide. Elle est déterminée sur une dispersion contenant 25% en masse de poudre à l'aide d'un densimètre Anton Paar DMA2000 dont la précision est de 10<sup>-5</sup>g.dm<sup>-3</sup>. À partir de la masse volumique mesurée de la dispersion  $\rho_d$ , la fraction massique  $w_p$  connue et la masse volumique de l'eau  $\rho_e$ , nous en déduisons la masse volumique des particules  $\rho_{particules}$  selon l'équation Eq.III.1.

Eq. III.1

$$\rho_d = \frac{\rho_e}{\rho_e + \frac{\rho_p}{w_p}} (\rho_p - \rho_e) + \rho_e$$

Par calcul, la masse volumique des particules est égale à 5447 g.dm<sup>-3</sup>.

### Surface spécifique

Par la méthode BET, la surface spécifique  $a_s$  mesurée de la TZ3Y vaut  $15.6 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  ; ce qui équivaut à un diamètre de sphères  $d_{\text{BET}}$  de 70 nm avec la relation :

$$a_s = \frac{6}{\rho_p d_{\text{BET}}} \quad \text{Eq. III.2}$$

Le diamètre calculé par la surface spécifique est en accord avec le diamètre de particules de la classe majoritaire issu de la Microscopie Electronique en Transmission. En ce qui concerne les calculs théoriques, nous utiliserons la valeur de 70 nm pour le diamètre des particules.

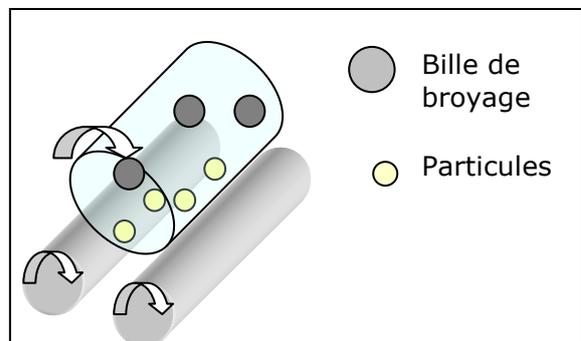
## **III.2 Préparation des dispersions aqueuses**

Dans la poudre, les particules sont maintenues ensemble par des forces d'attraction de diverses natures, comme les forces de Van der Waals entre les particules solides et la tension de surface entre le liquide et la surface des particules. Les forces d'attraction doivent ainsi être minimisées afin de désagglomérer les particules et de les disperser dans le milieu liquide.

Une première étape est le choix de la technique pour « casser » les agglomérats et homogénéiser la répartition des particules dans la dispersion liquide. La qualité de la redispersion est suivie par une mesure de taille moyenne par DLS dans l'échantillon et par une mesure de viscosité.

### **III.2.1 Choix de la méthode de mise en dispersion**

Classiquement pour les dispersions de particules céramiques, les poudres sont désagglomérées par broyage avec des billes céramiques comme l'illustre la Figure 4.



**Figure III-4 Schéma de la désagglomération par broyage**

L'attrition entre les billes permet de casser les agglomérats en particules élémentaires. Ce procédé présente plusieurs inconvénients : il est long (24 heures), il nécessite de séparer les billes des particules et ne permet pas de travailler avec des fractions volumiques élevées en particules pour de petits volumes [8]. Le contact avec les billes peut également entraîner une pollution due à l'attrition et une perte de matière en particules.

La désagglomération par ultrasons est de plus en plus développée dans l'étude de dispersions céramiques [8]. Les ultrasons génèrent des ondes dans les milieux liquides. La cavitation est le phénomène prépondérant induit par les ultrasons : lorsqu'un liquide est soumis à une onde de pression périodique, il y a création de bulles, croissance puis implosion. La cavitation par ultrasons génère des forces élevées de cisaillement qui cassent les agglomérats de particules en particules individuelles [9].

Les deux techniques sont expérimentées sur une dispersion de zirconie TZ3Y à pH4. Le broyage en voie humide est réalisé selon le protocole usuel pour la préparation de suspensions utilisé par Saint-Gobain (CREE) : un récipient fermé contenant la poudre, le liquide et des billes de zirconie est placé pendant 24 heures à l'horizontal sur des rouleaux en rotation, ce qui entraîne la rotation du récipient.

Pour la préparation par ultrasons, une sonde inox de 13 mm de diamètre est plongée directement dans la dispersion à 10 mm du fond pour conserver une recirculation des ondes générées. L'énergie est apportée par un sonificateur Vibracell doté d'une puissance maximale de 500 W. Les béchers en verre sont proscrits afin d'éviter une éventuelle dissolution de silice. Toutes les dispersions sont préparées dans des pots en plastique (polypropylène). Ces pots sont stériles, à usage unique, pour éviter toute pollution, et thermorésistants en raison de l'élévation de chaleur à cause des ultrasons (50 °C pour 5 min).

Quelle que soit la méthode de préparation, les résultats obtenus par DLS sont proches d'un point de vue de la taille moyenne mais des agrégats de tailles plus importantes sont observés avec la technique de broyage. Le broyage est plus représentatif d'un point de vue industriel mais à l'échelle laboratoire les ultrasons apportent de nombreux avantages surtout pour la rapidité et la reproductibilité de la préparation d'échantillons. Par la suite, les ultrasons seront choisis pour la préparation des dispersions.

### **III.2.2 Précautions et optimisation**

#### Précautions

Afin de conserver une bonne précision, les quantités à préparer sont calculées en masse et pesées sur une balance de précision Mettler AE240 ( $\pm 0.1$  mg). La poudre est directement pesée dans le pot de mise en dispersion pour éviter toute perte de matière étant donné la finesse de la poudre. Le liquide est ajouté à la poudre.

Afin de maîtriser les ions incorporés en solution, l'eau est de qualité milliQ et les acides, la soude NaOH ou le sel  $\text{NaNO}_3$  sont de qualité analytique, tous fournis par Acros Organics.

#### Mesure du pH

Après la mise en dispersion, nous contrôlons systématiquement le pH. La mesure de pH de la dispersion est réalisée avec une électrode pH sans fritté à membrane gel Unitrode (Metrohm), préconisée pour les fluides chargés en particules, et insensible à toute contamination avec un étalonnage journalier. La recirculation des ions étant tout de même perturbée par les mouvements des particules au sein du fluide, l'électrode est immergée pendant une durée constante de 15 s et la valeur de pH mesurée. Quand la dispersion n'est pas au pH désiré, le pH est ajusté par ajout d'une solution d'acide ou de base concentrée pour éviter une dilution trop importante de la dispersion.

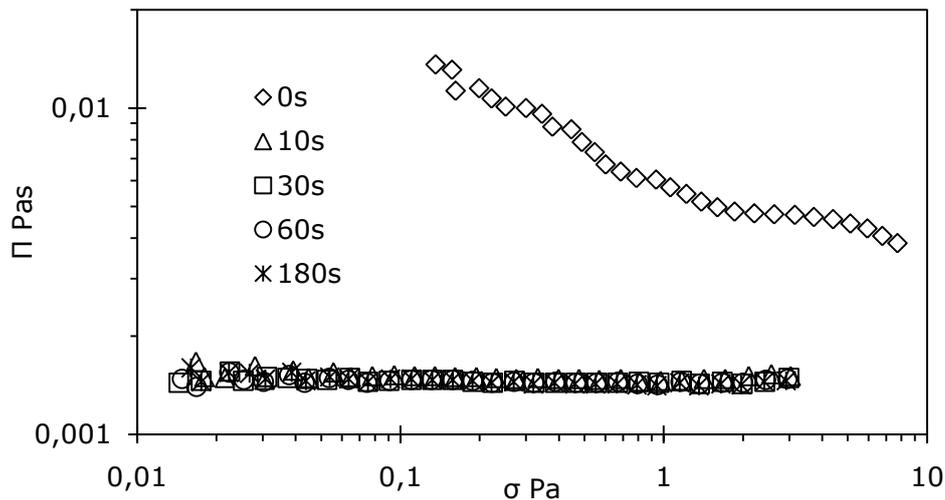
#### La mise en dispersion par ultrasons

Dans notre protocole, la poudre est préalablement mise au contact de l'eau par une agitation, sur une table vibrante avec ou sans ajustement de pH, dans le but d'hydrater la poudre. Les poudres céramiques, comme la poudre de zircone TZ3Y, sont des matériaux ayant des surfaces polaires qui peuvent aisément être dispersées dans des liquides polaires tels que l'eau [10]. Pendant cette première étape de mouillage, les molécules d'eau s'adsorbent à la surface de l'oxyde: les groupements de surface  $\text{Zr-OH}$  s'ionisent, devenant des porteurs de charges négatives ou positives [11]. Une durée minimale d'une heure est préconisée pour les dispersions diluées ( $\Phi < 0.02$ ), et 4 heures, pour les dispersions un peu plus concentrées ( $\Phi > 0.02$ ).

La qualité de la dispersion peut dépendre de la durée de mise sous ultrasons, du volume et de la fraction en particules des dispersions. Ces

paramètres sont vérifiés en utilisant la mesure de viscosité comme critère de redispersion. La même étude est réalisée en utilisant la mesure de taille par diffusion de lumière pour optimiser la préparation.

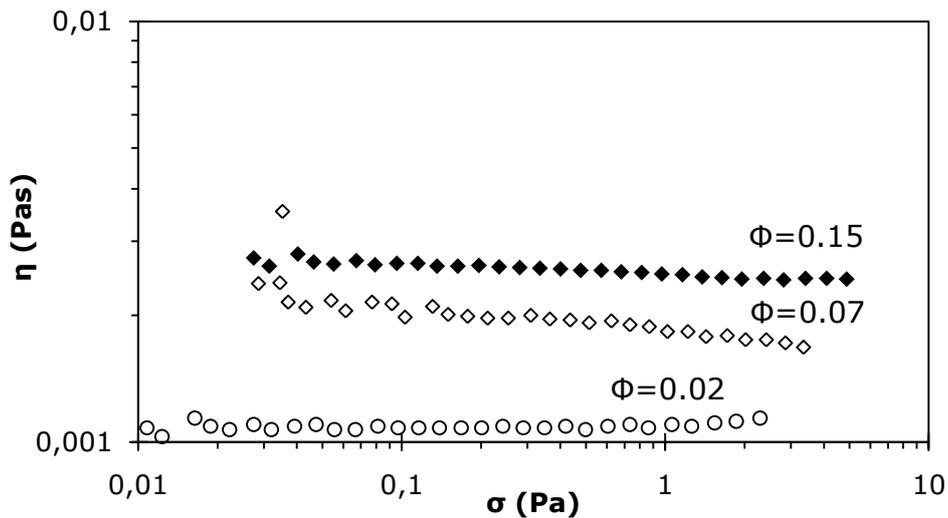
Des dispersions de volume  $V$  constant sont préparées à une fraction volumique  $\Phi=0.07$ , une puissance  $P$  constante (450 W) et une durée variable de mise sous ultrasons. Les valeurs de viscosité mesurées sur des échantillons obtenus pour des durées croissantes de mise sous ultrasons sont présentées sur la Figure 5.



**Figure III-5 Viscosité de dispersions de particules TZ3Y pour  $\Phi=0.07$  en fonction de la contrainte et de la durée d'ultrasons avec  $P= 450W$  et  $V= 30mL$**

Comme le montre la Figure 5, une viscosité de l'ordre de 1.6 mPas est atteinte dès 10 s de mise sous ultrasons. Cependant une durée de 10 s ne permet pas d'obtenir une désagglomération parfaite. Nous choisissons une durée optimale de 60 s pour laquelle un comportement newtonien est observé avec une viscosité de 1.4 mPas.

Nous préparons ensuite des dispersions à différentes fractions volumiques  $\Phi$  avec une même durée (60 s), même puissance d'ultrasons (450 W), et un même volume (30 mL). Les résultats des mesures de viscosité sous cisaillement sont présentés sur la Figure 6 en fonction de la contrainte.



**Figure III-6 Viscosité de dispersions de particules TZ3Y en fonction de la fraction volumique– durée, puissance ultrasons et volume constants**

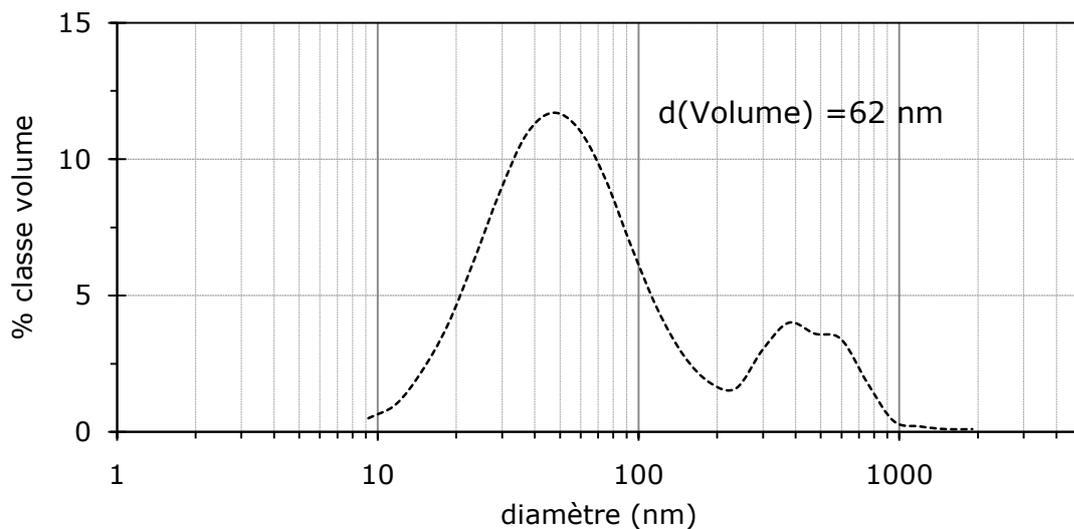
Pour des dispersions avec des fractions volumiques  $\Phi \leq 0.15$ , nous observons que la viscosité augmente avec la fraction volumique mais ne dépend pas de la contrainte. Ce comportement newtonien est significatif d'une dispersion qui ne contient pas d'agrégats.

La remise en suspension par ultrasons reste une méthode limitée aux dispersions qui contiennent une fraction en particules  $\Phi < 0.15$  (soit une fraction massique  $w = 0.5$ ), car au-delà de cette fraction il n'est pas possible d'avoir une dispersion visuellement homogène. Des grains ne sont pas mouillés par l'eau et nous avons une perte de matière non négligeable sur la sonde à ultrasons. L'étude des dispersions très concentrées avec  $\Phi > 0.15$  n'est possible que par compression osmotique, méthode décrite au Chapitre 2. Par ce dernier procédé, des dispersions diluées seront concentrées jusqu'à  $\Phi = 0.5$  soit  $w = 0.85$ .

Pour des volumes supérieurs à 50 mL, une agitation magnétique est ajoutée en supplément des ultrasons pour améliorer l'homogénéisation et la répartition des ondes. La durée est également augmentée à 90 s pour un volume de 100 mL et 120 s pour un volume de 200 mL. La viscosité est mesurée comme contrôle qualité pour s'assurer de la bonne préparation : un comportement newtonien doit être obtenu. Si ce contrôle est négatif, il faut apporter plus d'énergie pour mieux désagglomérer la poudre en augmentant la durée des ultrasons.

### III.2.3 Contrôle de la distribution de taille de particules par DLS

Les distributions de taille de particules sont obtenues par DLS sur le Zetasizer3000 en milieu dilué ( $\Phi=0,01\%$ vol soit  $w=0,05\%$ wt). Il est présenté, sur la Figure III-7, une distribution après mise sous ultrasons à pH3, pH auquel la dispersion est la plus stable.



**Figure III-7 Distribution de taille (en volume) par DLS de particules Tosoh TZ3Y dispersées à pH3 (acide acétique) par ultrasons**

La distribution en volume donne un pic centré sur 62 nm avec une polydispersité de 40%. La position du pic majoritaire est en accord avec la gamme de taille des cristallites (40-80 nm) mais nous notons, au demeurant, une polydispersité importante avec des particules ultrafines (<30 nm) et quelques agrégats subsistants de deux ou plusieurs cristallites. Rappelons tout de même que par DLS il s'agit d'un diamètre de particules hydratées prenant en compte des effets de solvatation des particules. Par la mesure de taille par DLS nous confirmons que les ultrasons permettent de bien disperser les particules.

Comme indiqué dans le chapitre précédent, la quantification par DLS de la distribution de taille des particules après remise en suspension est un peu hasardeuse compte-tenu de la polydispersité des particules. Pour caractériser ces distributions, nous allons plutôt avoir recours à la diffusion aux petits angles.

### **III.2.4 Contrôle de la distribution de taille par SAXS**

Dans ce chapitre nous nous intéressons ici uniquement à la taille et la forme des particules TZ3Y. Des dispersions sont préparées par ultrasons dans une solution d'acide acétique à pH3.

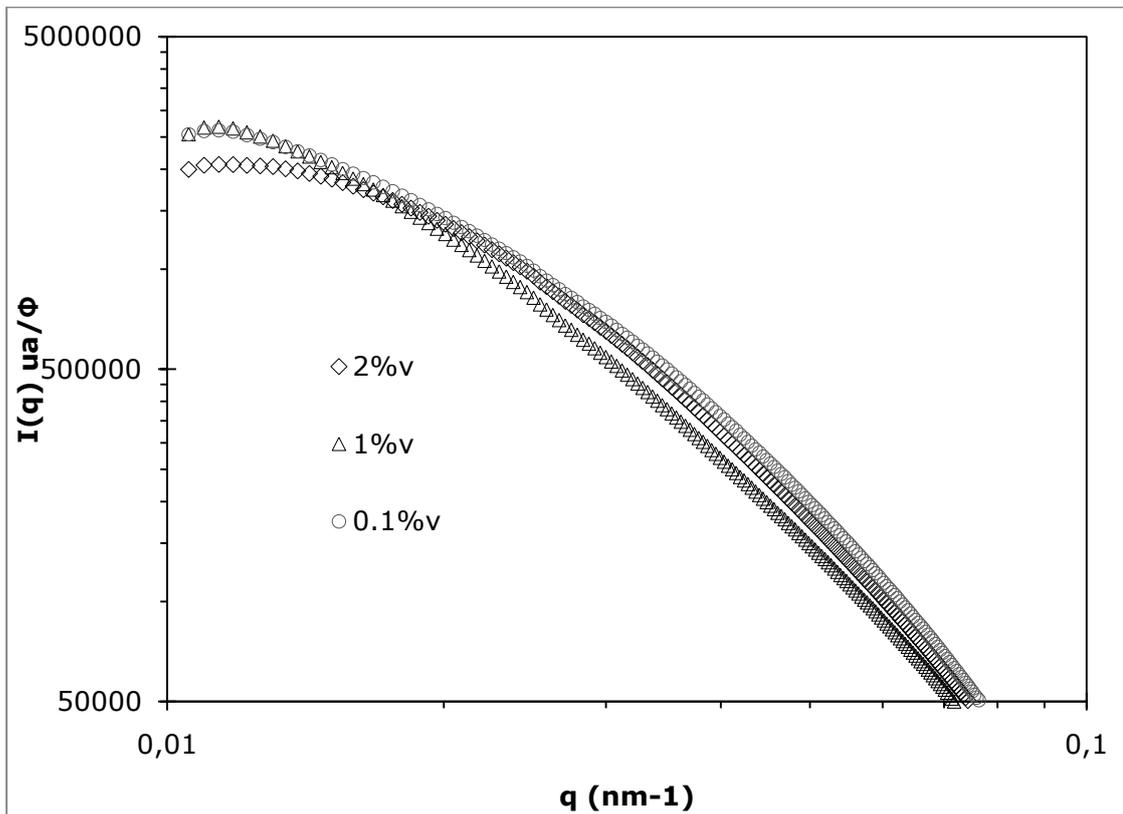
Les spectres d'intensité diffusée, présentés sur la Figure 9 (zoom sur les faibles valeurs de  $q$ ), sont issus du traitement décrit au chapitre 2. Ils sont obtenus pour des dispersions préparées pour des fractions volumiques en particules TZ3Y de 0.1% v/v, 1% v/v et 2% v/v.

Les spectres obtenus ont tous la même allure quelle que soit la concentration en particules. Lorsque les spectres sont normalisés par la fraction volumique, des dispersions, ils sont globalement superposables ce qui permet de vérifier que pour ces fractions volumiques, il n'y a pas d'interactions entre particules et que les positions des particules ne sont pas corrélées. Nous notons des légères différences aux petites valeurs de  $q$  qui peuvent provenir des prélèvements. Il y a peut-être aussi un effet des interférences entre particules pour le spectre à 2 %.

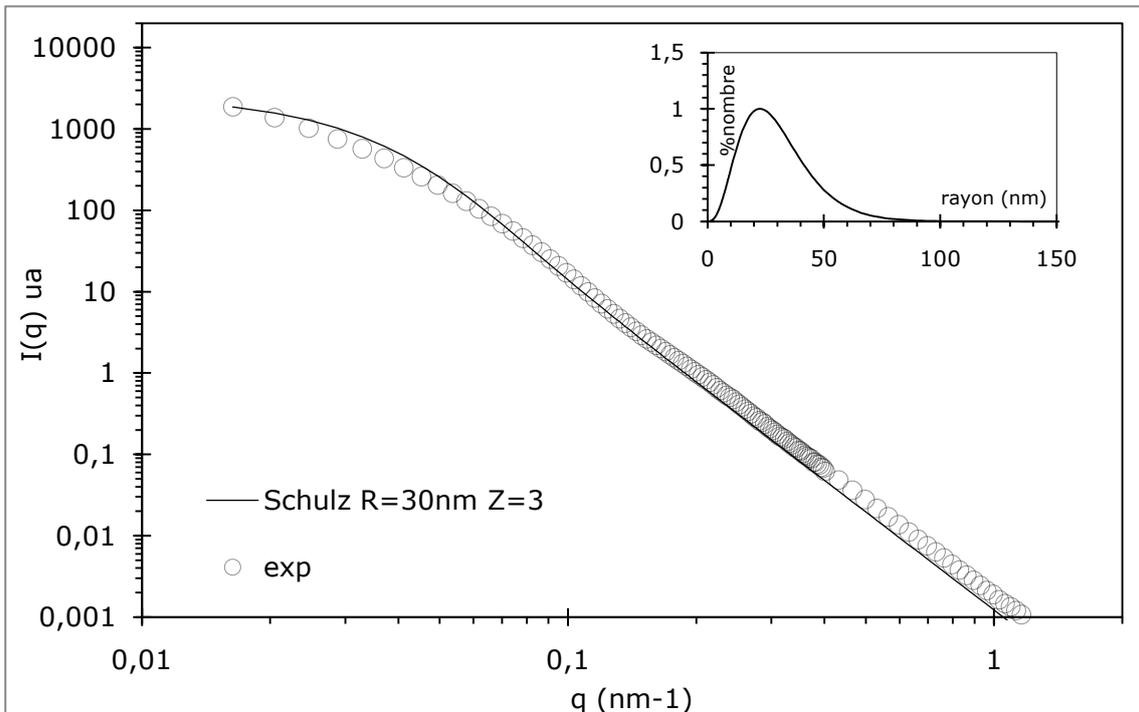
L'intensité diffusée mesurée sur la Figure 9 correspond alors au facteur de forme  $P(q)$  des particules. Nous sélectionnons comme spectre de référence le spectre correspondant à la fraction volumique de 0.1%vol ; ce spectre est confronté au spectre calculé à partir du modèle de Schulz qui décrit le facteur de forme de sphères polydisperses. (voir Chapitre II.2.5)

La modélisation du spectre mesuré de diffusion, par une distribution établie à partir du modèle de Schulz, semble bien adaptée puisque les courbes théoriques et expérimentales coïncident. La distribution de Schulz est une distribution en nombre centrée sur un diamètre moyen de  $2R=60\text{nm}$  avec un écart type de 30 nm. La population principale est formée de particules dont les tailles sont proches des cristallites élémentaires ( $2R=70\text{nm}$ ) mais avec une polydispersité importante. Ce spectre sera un spectre de référence pour l'étude des facteurs de structure en milieu concentré.

***Comme cela a été signalé pour les mesures par DLS, nous confirmons par les mesures de diffusion SAXS que le système est constitué de particules polydisperses.***



**Figure III-8 Influence de la concentration en particules sur l'intensité diffusée expérimentale pour trois échantillons dilués (2%v, 1%v, 0.1%v) à pH3 dans l'acide acétique**



**Figure III-9 Modélisation du facteur de forme : Intensité diffusée expérimentale pour  $\phi=0.1\%v$  à pH3 dans l'acide acétique et modèle de Schulz avec un rayon moyen  $R=30nm$ ,  $Z=3$  ( $s_R=15 nm$ ) – en encadré la distribution en nombre correspondante au modèle de Schulz**

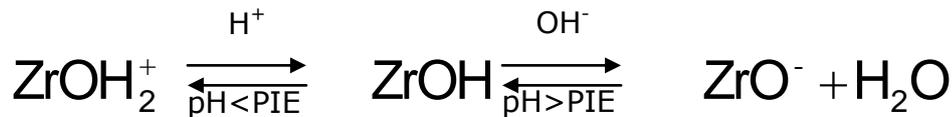
### III.3 Effet du pH sur la charge des particules

Nous allons, ici, nous intéresser aux effets du pH, de la force ionique et de la nature des ions sur la charge de particules de Tosoh TZ3Y.

En milieu aqueux, la surface des particules d'oxydes est constituée de groupements hydroxyles M-OH dont le caractère amphotère permet, selon le pH, de libérer ou de capter des ions H<sup>+</sup>. Ces réactions d'échanges à la surface hydratée de l'oxyde sont à l'origine de l'établissement d'une charge de surface. Les groupements de surface polarisés M-OH<sub>2</sub><sup>+</sup> et M-O<sup>-</sup> développent de très fortes interactions avec l'eau et exercent un effet structurant sur le liquide [11].

Une simple expérience montre qu'il y a des échanges entre la surface de l'oxyde et l'eau : une dispersion est préparée avec 2%v de poudre de TZ3Y dans de l'eau ultrapure (pH6.8). Après un temps de mise en équilibre d'une heure, le pH est mesuré, il vaut pH 5.2. Après une durée de 24 heures, le pH reste inchangé. Ce pH est appelé pH naturel.

La charge d'un oxyde métallique dépend du pH en référence à son point isoélectrique (PIE).



La variation du potentiel zêta en fonction du pH permet de comprendre la stabilité d'une dispersion. Plus le potentiel zêta est élevé, plus les répulsions ioniques entre particules sont dominantes devant les forces d'attraction. Généralement, il est considéré qu'une dispersion est stable si le potentiel zêta des particules est supérieur à 30 mV en valeur absolue. Ici, la mesure du potentiel zêta permet d'appréhender les propriétés de surface des particules en fonction de différentes conditions telles que le pH, l'ajout d'acide et de base.

La nature des ions (mono ou divalent, cosmo- ou chaotrope, etc.,...) comme le choix de l'acide peuvent également influencer la stabilité colloïdale [12]. Par rapport à des recommandations industrielles de Saint-Gobain, nous excluons l'utilisation de l'acide chlorhydrique à cause des ions Cl qui diminuent les performances du matériau. Nous favorisons l'étude de la stabilité dans l'acide acétique car cet acide donne au matériau des propriétés structurales intéressantes (non détaillées pour des problèmes de confidentialité) et nous souhaitons préciser l'influence de cet acide dans la stabilité des dispersions. Cependant dans la littérature, l'acide nitrique, plus neutre vis-à-vis de la surface de zircone, est plus couramment employé dans les études du potentiel zêta.

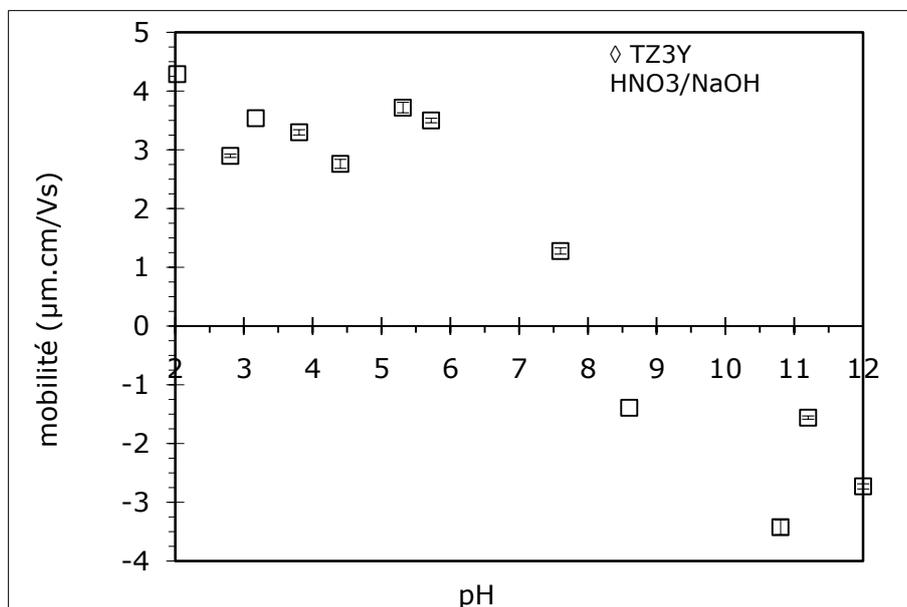
Par la suite, nous réalisons une étude des propriétés des particules dispersées en milieu nitrique, puis, nous effectuerons une comparaison avec l'acide acétique.

### III.3.1 Mesure du potentiel zêta en fonction du pH

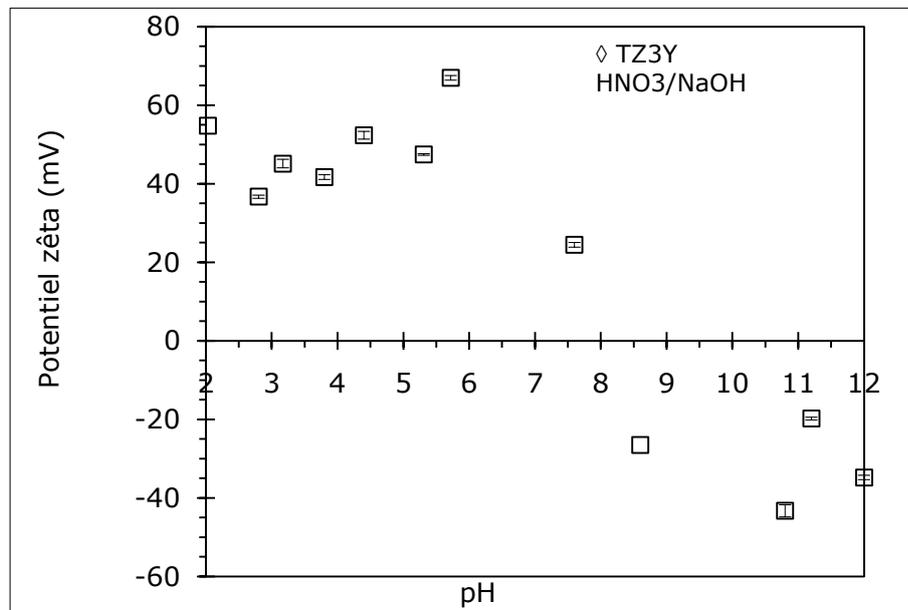
Les mesures de potentiel zêta sont réalisées à l'aide du Zetasizer3000 pour une dispersion à pH donné avec une fraction volumique  $\Phi=0.01\%v$  en particules. La poudre est dispersée dans l'acide nitrique pour un pH compris entre pH2 et pH7 et dans la soude NaOH pour les pH compris entre pH8 et pH12. Aucun fond ionique n'a été ajouté pour la mesure et seuls les ions des acides et bases sont présents.

Par défaut, le potentiel zêta est calculé par l'appareil à partir des mobilités électrophorétiques avec l'équation de Smoluchovski et la fonction de Henry  $f(\kappa a)=1.5$ . Ce calcul n'est vrai que si l'hypothèse  $\kappa a \gg 1$  est vérifiée. Dans notre cas, nous vérifions cette hypothèse et dans le cas où elle n'est pas correcte, les valeurs de potentiels sont corrigées en prenant en compte l'équation de Huckel et  $f(\kappa a)=1$ .

Les valeurs de mobilité et de potentiel zêta pour la poudre TZ3Y sont présentées respectivement sur les Figures 10 et 11.



**Figure III-10 Mobilité électrophorétique en fonction du pH pour une dispersion de Tosoh TZ3Y en milieu  $HNO_3$  ( $pH < pH7$ ) et milieu NaOH ( $pH > 7$ )**



**Figure III-11** Potentiel zêta en fonction du pH pour une dispersion de Tosoh TZ3Y en milieu  $\text{HNO}_3$  ( $\text{pH} < \text{pH}7$ ) et milieu  $\text{NaOH}$  ( $\text{pH} > 7$ )

Les mesures de mobilité électrophoretique sont reproductibles pour toutes les dispersions puisque les écarts-types sont inférieurs à  $0.2 \mu\text{m}\cdot\text{cm}/\text{Vs}$  et en termes de potentiels zêta, inférieurs à 2 mV. La mobilité électrophorétique (Figure 10) varie plus régulièrement que le potentiel zêta (Figure 11), ce qui suggère que le calcul du potentiel zêta n'est peut-être pas approprié.

A pH2, la mobilité est proche de  $4 \mu\text{m}\cdot\text{cm}/\text{Vs}$ , mais pour cette valeur la règle de Huckel Smoluchowski ne s'applique plus et le calcul du potentiel zêta à partir de la mobilité, n'est plus valable. Pour des pH entre pH3 et pH6, les valeurs des mobilités sont relativement constantes avec un plateau vers  $3.2 \mu\text{m}\cdot\text{cm}/\text{Vs}$  correspondant à un potentiel zêta de + 45 mV. Entre pH3-4, la poudre est parfaitement dispersée avec un diamètre moyen minimal (intensité) entre 150-200 nm Pour des pH entre pH4 et pH6, la taille est plus élevée avec un diamètre moyen de l'ordre de 200 nm. Nous pouvons noter un point particulier à pH6 où  $\kappa a = 0.7$ , valeur limite pour calculer le potentiel à partir de la mobilité, d'autant que la force ionique n'est pas contrôlée.

Nous observons une diminution rapide entre pH 6-8.5 avec un passage de particules chargées positivement vers des particules chargées négativement. Entre pH6-9, des agrégats de l'ordre du micron se forment et visuellement une sédimentation est observée.

**Nous commenterons, ci-après, plus en détails, la valeur du point isoélectrique à pH8 puis, la première partie de la courbe à pH acide pour laquelle nous observons un plateau avec un potentiel zêta  $\zeta$  constant vers  $\zeta = +45 \text{ mV}$ .**

### III.3.2 Point isoélectrique

Le point isoélectrique (PIE), est le pH pour lequel le potentiel zêta s'annule. Il ne faut pas confondre avec le point de charge de Charge Nulle (PCN) pour lequel la charge de surface s'annule alors que le potentiel zêta, lui, est défini au plan de cisaillement entre la couche de Stern et le liquide.

Le point isoélectrique est un pH critique pour lequel les répulsions ioniques ne sont pas suffisantes pour lutter contre les forces d'attraction ; la dispersion devient alors instable. Il est préconisé de se placer à deux unités de pH du PIE pour que les dispersions soient stables.

Le PIE, mesuré ici vers pH8, est comparé dans le Tableau 2 à des valeurs référencées dans la littérature pour des particules de zircone dopée à 3%mol en oxyde d'yttrium, en milieu nitrique avec ou sans ajustement de la force ionique. Nous remarquons que notre valeur de  $pH_{PIE}$  est en moyenne légèrement supérieure aux valeurs tabulées (Tableau 2). Seule une référence [5] donne une valeur proche à la valeur mesurée dans cette étude.

Ref.	Particules	Techniques	Conditions ioniques	PIE
Notre Etude	Tosoh TZ3Y	Electrophorèse	HNO <sub>3</sub> , NaOH, Pas de sel	8
[6]	Tosoh TZ3Y	Electrophorèse zetasiserIIC	HCl, NaOH, 0.01M NaCl	6.6
[6]	Tosoh TZ3Y	Électroacoustique	HCl, NaOH, 0.01M NaCl	6.6
[5]	Tosoh TZ3Y	Electrophorèse	HNO <sub>3</sub> , NaOH, Pas de sel	7-8
[13]	Tosoh TZ3Y	Electrophorèse	HNO <sub>3</sub> , TMAOH, 0.01M TMACl	7.5
[14]	Zirconiasales HSY3U 17m <sup>2</sup> /g,	Électroacoustique	HNO <sub>3</sub> , NaOH 0.001M NaCl	5.9
[15]	Mandoval 3Y-ZRO2 8m <sup>2</sup> /g,74%t,26%m	Électroacoustique	HNO <sub>3</sub> , NaOH Pas de sel	6.6
[16]	TZ3Y	Electrophorèse	?	7.7

**Tableau III-2 Valeurs de point isoélectrique issues de la littérature pour des particules de ZrO<sub>2</sub> dopée à 3%mol en Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

La zircone non dopée est connue pour avoir un point isoélectrique vers pH5-8 [17]. L'ajout du dopant Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> déplace le point isoélectrique vers des pH plus basiques, que celui de la zircone pure, en accord avec le PIE de l'oxyde d'yttrium pur à pH8-9 [17].

Nous pourrions expliquer l'écart entre nos valeurs expérimentales et les valeurs de la littérature par plusieurs facteurs tels que :

- (1) La variété cristalline du matériau.

(2) Les traitements physico-chimiques et thermiques de l'oxyde.

(3) La présence d'ions dans la solution et leur affinité pour la surface et les groupements hydroxyles : les espèces de surface  $M-OH_2^+$  et  $M-O^-$  intervenant à la fois dans les équilibres acido-basiques et dans les équilibres d'adsorption d'ions.

#### Hypothèse 1 et 2

Lorsque le traitement thermique (température, vitesse de montée en température) est modifié, les phases cristallographiques changent. Une étude montre que si  $ZrO_2$  est sous la forme 100% monoclinique, le point de charge nul vaut pH8.5 alors que sous la forme 100% tétragonale, il est déplacé vers des pH plus acide avec pH6 [18]. Avec la phase tétragonale, moins de groupes -OH chimisorbés sont présents, et moins de liaisons H (de l'eau) sont formées avec ces groupes. Les espèces OH en solution ont plus d'affinités avec les liaisons H cassées à la surface de l'oxyde, d'où une non dissociation des groupements OH et un déplacement du point de charge nul vers les solutions avec les ions  $H^+$ .

Pour savoir si la variété cristalline du matériau affecte le potentiel zêta de la poudre TZ3Y, nous allons calciner la poudre ; ce qui peut modifier à la fois la phase cristalline et la chimie de surface de la zircone yttrée.

#### Hypothèse 3

Plusieurs études [3-5;15;19] exposent le problème de dissolution de l'yttrium dans le cas où la préparation en voie aqueuse est privilégiée. Mais cette dégradation est surtout marquée à haute température et contribue en partie aux changements de phases cristallographiques. À température ambiante, une étude revendique qu'une très faible dissolution d'yttrium entraîne une variation de 5 mV, c'est-à-dire une variation inférieure à l'incertitude de la mesure du potentiel zêta.

Une étude [5] montre aussi que pour des dispersions à pH4, une augmentation de la concentration en particules d'un facteur 10, se traduit par un accroissement du potentiel zêta de +10 mV. Cette augmentation à pH acide pourrait être causée par la dissolution en yttrium qui renforce la charge positive à la surface des particules. Le PIE apparaît plus basique pour la concentration la plus élevée en particules.

Pour tester cette hypothèse, nous allons vérifier si nous détectons des ions dissous par un lavage de la poudre. Nous allons également comparer les nouvelles valeurs de potentiel zêta après le traitement thermique et après le lavage de la poudre Tosoh TZ3Y pour évaluer la pertinence de ces hypothèses. Ces informations peuvent également nous aider à comprendre ce qui gouverne la stabilité des dispersions et les mécanismes mis en jeu.

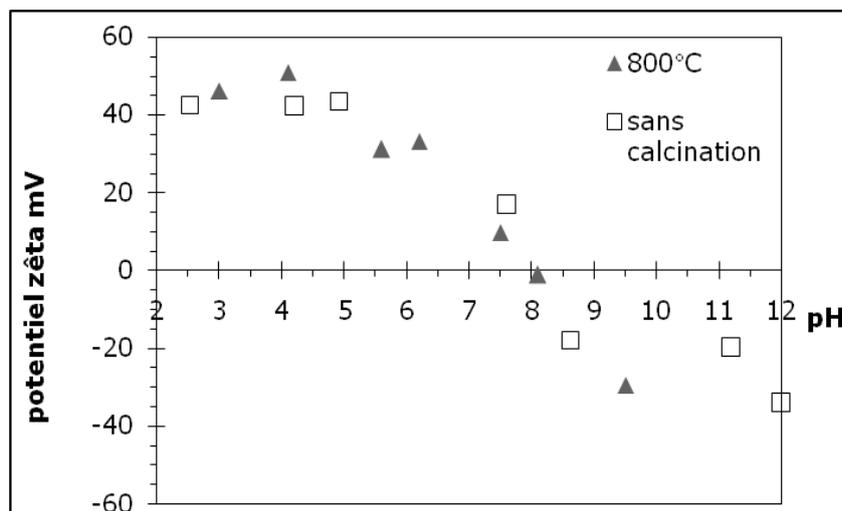
### III.3.3 Hypothèses 1 et 2 : Le traitement thermique

La première hypothèse testée concerne la variation du PIE après un nouveau traitement thermique.

La poudre Tosoh TZ3Y est une poudre qui a déjà subi, a priori, un traitement thermique mais la température n'est pas connue. En calcinant à nouveau la poudre, nous testons si un traitement supplémentaire perturbe la stabilité de la dispersion. Plusieurs températures sont testées entre 300°C et 1000°C mais seule la température de 800°C est présentée. Ces traitements sont réalisés à Saint-Gobain (CREE). Après une calcination à 800°C, avec une vitesse de montée en température de 1.7 °C/min, la surface BET est de 14.4 m<sup>2</sup>/g (soit  $d_{bet}=76$  nm) au lieu de 15.6 m<sup>2</sup>/g et la phase cristalline est composée de 94% de phase tétragonale et 6% de phase monoclinique au lieu de 75% de phase tétragonale et de 25% de monoclinique. Le changement de phase cristalline indique que la calcination a bien modifié les particules.

Visuellement, la poudre TZ3Y, calcinée à 800 °C, s'hydrate plus difficilement. Son hydratation a pu être modifiée soit par la variation du nombre de groupements OH à la surface de la zircone soit par la modification de la mouillabilité. Plus la température de calcination est poussée, plus le nombre de groupements hydroxyles diminue et, par conséquent, plus la réhydratation de la surface est lente et difficile [11].

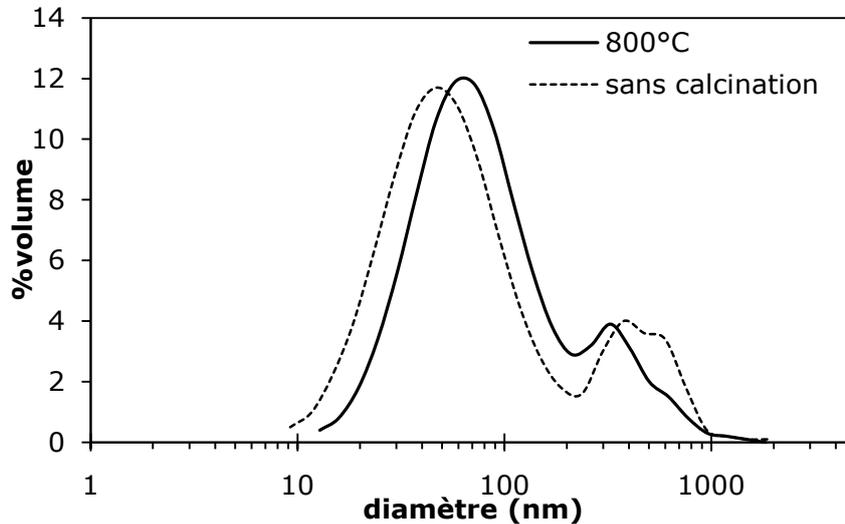
Avec le même protocole que pour la poudre de TZ3Y non traitée, nous mesurons la variation du potentiel zêta avec le pH.



**Figure III-12 Potentiel zêta en fonction du pH pour une dispersion de Tosoh TZ3Y non calcinée et calcinée à 800°C - le pH est ajusté par HNO<sub>3</sub> et NaOH**

D'après la Figure III-12, la calcination à 800 °C n'a pas d'effet sur la variation du potentiel zêta en fonction du pH, nous observons la même tendance que la poudre non calcinée avec un PIE vers pH8.

Nous mesurons la taille des particules calcinées par DLS à pH3. D'après la distribution granulométrique mesurée, sur la Figure III-13, le diamètre moyen en volume vaut 136 nm, soit +6 nm par rapport à la poudre non calcinée. Avec ou sans calcination, les particules sont polydisperses. La calcination aurait pu faire croître davantage les particules ; ce qui signifie que les particules sont thermiquement stables.



**Figure III-13** Distribution granulométrique d'une dispersion de Tosoh TZ3Y non calcinée et calcinée à 800°C - pH3

Il est à noter, que pour la poudre calcinée à 1000 °C, nous mesurons le même PIE, les mêmes potentiels zêta pour un pH donné, par contre, une proportion d'agrégats plus importante est visible pour une même durée et même puissance d'ultrasons.

### **III.3.4 Hypothèse 3 : ions dissous**

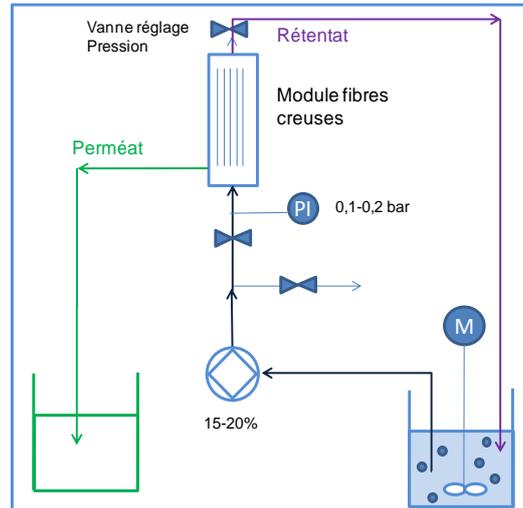
Nous testons la troisième hypothèse qui concerne la présence d'ions dissous. Nous évaluons la dissolution d'espèces solubles, en particulier l'yttrium, par un lavage de la poudre.

Remarquons que, dans notre cas, nous ne prenons pas en compte la dissolution du zirconium alors qu'il est le composant majoritaire car la dissolution apparaît pour des pH inférieurs à pH2 et nous ne travaillons pas dans cette gamme de pH [20].

La dispersion est préparée par dispersion des particules en milieu acide et dans l'eau ultrapure, puis le lavage est effectué après une période de « désorption » arbitrairement choisie à 72 heures.

Deux procédés de lavage sont testés :

- Une ultraFiltration sur fibres creuses (seuil de coupure 50kD) avec une recirculation du rétentat vers l'alimentation (Figure 14).
- Un volume de 2 L de dispersion est dilué 5x en volume pour laver. La filtration est effectuée à une pression relative de 0.2 bar. La filtration est arrêtée lorsque le rétentat contient 1 L de dispersion.



**Figure III-14 Schéma du procédé de lavage par ultrafiltration sur fibres creuses en mode tangentiel**

- Centrifugation : un volume de 100 mL d'une dispersion diluée de particules TZ3Y ( $\Phi=0.02$ ) est centrifugé à une vitesse de 1500 G pendant 1 heure. Nous obtenons un surnageant clair sans particules qui peut être analysé.

### Méthode de détection

Une analyse par chromatographie ionique (Dionex) détecte les ions mono- et divalents avec un seuil de détection de 1 mg/L. Une analyse par absorption atomique (ICP) confirme les résultats de chromatographie ionique pour le sodium, le calcium et le magnésium, puis, elle apporte des informations sur la présence de zirconium (Zr) et d'Yttrium (Y) et autres éléments métalliques, avec une limite de détection, de 1  $\mu\text{g/L}$ . Les valeurs de l'analyse du milieu (eau et acide) sans particules sont soustraites aux valeurs obtenues pour le surnageant et le perméat.

### Dans l'eau

Quelque soit le procédé, par filtration ou centrifugation, après lavage de la dispersion dans l'eau ultrapure (pH4.7), nous détectons la présence de sodium

(1 mg/L soit 0.4 mM) et des traces de chlore dans l'eau de lavage. Par centrifugation uniquement, nous mesurons dans l'eau une concentration de 26 mg/L en Y et 1 mg/L Zr.

Nous comparons ces résultats de lavage dans l'eau aux résultats obtenus dans l'acide.

#### Dans l'acide

Lorsque le lavage est effectué à pH3.2 par les deux procédés, des traces de sodium libres sont aussi présentes. Des travaux antérieurs [3-4;7;21] montrent pareillement la présence de sodium dissous lors de la mise en dispersion de poudre Tosoh TZ3Y dans l'eau. Les traces de chlore, sont également signalées et semblent provenir de la synthèse hydrothermale à partir de précurseurs chlorés de zircone.

Par filtration, dans le perméat aucune trace significative (<1 mg/L) de zirconium ou d'yttrium n'est détectée. En centrifugation en revanche des concentrations de 18 mg/L de Y et 12 mg/L de Zr sont mesurées.

Dans l'eau et dans l'acide, la présence d'yttrium et de zirconium n'est détectée que par centrifugation. Du fait du seuil de coupure des membranes de filtration à 50 kD, seuls les ions sont analysés dans le perméat alors qu'en centrifugation, lors du prélèvement, nous pouvons récupérer quelques particules qui ne sédimentent pas au fond du godet de centrifugation. Le procédé par filtration s'avère plus adapté à l'étude sur le lavage de poudre. Des centrifugations répétées auraient pu éviter ce problème mais signalons qu'après plusieurs centrifugations, il est difficile de redisperser efficacement les sédiments.

#### Potentiel zêta

Le potentiel zêta est mesuré avant et après le lavage, l'écart mesuré est inférieur à 5 mV quels que soient le milieu (eau ou acide) et le procédé. Cette variation n'est pas significative.

#### Conclusions sur le lavage

D'après ces résultats, comme le potentiel zêta n'est pas affecté par le lavage, nous considérons que la faible quantité d'ions libres détectée ne modifie pas le point isoélectrique et la stabilité des dispersions. Nous ne pouvons pas expliquer la valeur du point isoélectrique par la présence d'ions dissous.

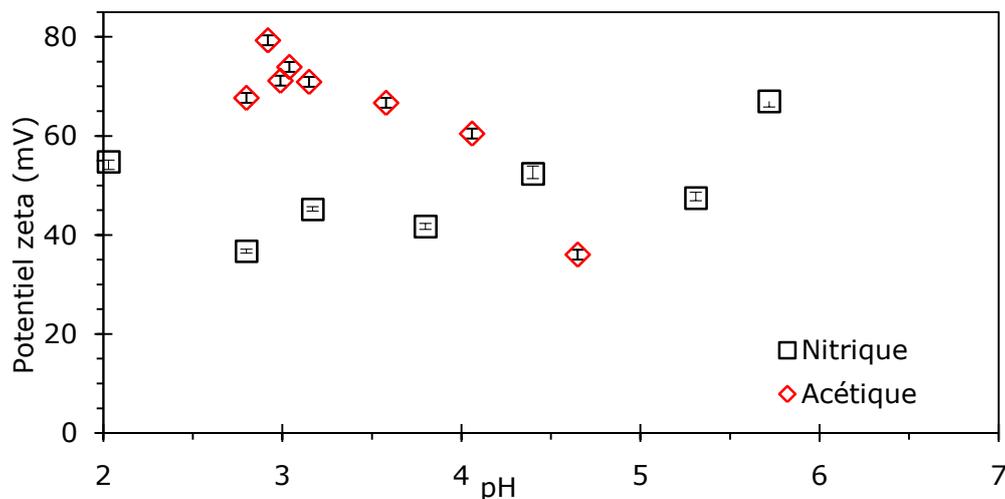
**En conclusion, la valeur élevée du point isoélectrique égale à pH8 ne peut être expliquée par la présence d'ions issus d'une éventuelle dissolution de la poudre ou par le traitement thermique car pour ces deux cas testés, aucune variation du potentiel zêta n'est observée. Une titration serait peut être une méthode plus pertinente que la mesure du potentiel zêta par la mesure de la mobilité électrophorétique et permettrait de distinguer les éventuels effets de complexation, et s'il existe des sites préférentiels sur la surface de la zircone. De plus, il faudrait vérifier l'effet de la force ionique sur les mesures de potentiels et sur la position du point isoélectrique.**

### III.4 Comparaison acide nitrique / acide acétique

Nous avons montré que les particules sont bien dispersées dans l'acide nitrique à pH3, milieu pour lequel les particules sont chargées positivement. Par la suite, nous comparons l'acide nitrique et l'acide acétique en mesurant le potentiel zêta et les limites de stabilité.

#### III.4.1 Effet de l'acide sur la charge des particules

Par le même protocole établi avec l'acide nitrique, § III.3.1, nous mesurons le potentiel zêta en fonction du pH pour l'acide acétique. Les résultats sont comparés à ceux obtenus pour l'acide nitrique sur la Figure III-15 .



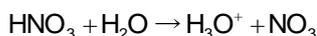
**Figure III-15 Evolution du potentiel zêta en fonction du pH (pH < pH7) - comparaison acide acétique / acide nitrique**

Avec l'acide acétique, le potentiel zêta diminue avec le pH alors que la courbe du potentiel zêta, en fonction du pH pour l'acide nitrique, décrit un plateau.

Les mesures du diamètre moyen effectuées par DLS indiquent une valeur minimale à pH3, pH pour lequel le potentiel zêta est le plus élevé. Ceci est un résultat logique puisqu'un potentiel zêta élevé des particules induit une forte répulsion ionique qui assure une bonne dispersabilité des particules. Dans la gamme pH3-4, nous notons un potentiel de +70 mV pour les dispersions préparées en milieu acétique en comparaison avec le milieu nitrique pour lequel nous mesurons un potentiel de + 45 mV.

Les deux acides n'ont pas les mêmes propriétés acido-basiques :

- l'acide nitrique est un acide fort, complètement dissocié,



- l'acide acétique (pKa 4,7) est un acide faible, en équilibre,



Les liaisons avec la zircone à pH acide dans les deux cas sont les suivantes :  $\text{ZrOH}_2^+ - \text{OOCCH}_3^-$  et  $\text{ZrOH}_2^+ - \text{ON}^-$ .

Dans la littérature des auteurs s'intéressent aux relations entre la l'hydratation des ions et l'agrégation des particules [22-23]. L'ion nitrate est moins hydraté que l'ion acétate. À pH acide, la surface des particules attire préférentiellement les ions  $\text{H}^+$ . Les acétates plus hydratés que les nitrates interagissent de préférence avec l'eau qu'avec la surface de l'oxyde. Ils se placent dans la couche diffuse et compensent moins la charge positive, d'où une charge positive globale plus importante. Ceci est valable dans ce cas précis car la surface est hydrophile et positive donc elle a des affinités avec l'eau et les anions.

Une autre hypothèse peut également expliquer la différence de potentiel zêta entre les deux contre-ions : le rayon de l'ion acétate hydraté (232pm) est plus gros que l'ion nitrate (179pm) [24]. Si l'ion acétate est plus volumineux, pour une même épaisseur de la première couche (=même force ionique), la couche de Stern aura une densité en ions acétate moins élevée qu'avec l'ion nitrate. En conséquence, la charge de surface positive sera moins compensée par les contre ions négatifs, d'où un potentiel zêta mesuré plus important pour l'ion acétate.

### **III.4.2 Effet de la force ionique sur la stabilité des dispersions**

#### Théorie – Concentration Critique de Coagulation

Nous pouvons mieux appréhender les forces mises en jeu dans la stabilisation de dispersions de particules de Tosoh de zircone yttrée TZ3Y, en déterminant la concentration critique de coagulation par l'approche théorique basée sur la théorie DLVO (Deryaguin-Landau, Vervey-Overbeek) [25].

Nous considérons, ici, l'interface d'une particule solide chargée dans un liquide et l'action de forces électrostatiques entre particules. Tenant compte du fait que la solution, dans son ensemble, est électriquement neutre, il existe donc, dans le voisinage immédiat de la particule chargée, une atmosphère ionique qui résulte de l'effet combiné de la distribution préférentielle de contre-ions (ions de charge opposée à celle de la particule) dans la double-couche, ainsi que de l'agitation thermique des particules. L'épaisseur de la double-couche est fortement sensible à la force ionique agissant en solution. L'augmentation de concentration d'un électrolyte de charge opposée à la charge de surface des particules a pour effet de comprimer cette double couche électrique, réduisant l'intensité et la portée des forces répulsives électrostatiques.

La théorie DLVO permet de calculer la concentration critique de coagulation (CCC), pour des sphères en interactions.

Nous rappelons, ici (voir Ch.I pour plus de détails sur les équations), l'expression de l'énergie totale d'interaction entre deux sphères identiques (même charge et même nature) de rayon  $a$ , dont les surfaces sont espacées d'une distance  $h$ :

$$V_{\text{totale}}(h) = V_R(h) + V_A(h) \quad \text{Eq. III.3}$$

avec l'énergie potentielle d'attraction  $V_A$  de Van der Waals, exprimée par

$$V_A(h) = \frac{A_H}{12} \left[ \frac{1}{x(x+2)} + \frac{1}{(x+1)^2} + 2 \ln \frac{x(x+2)}{(x+1)^2} \right] \quad \text{où } x = \frac{h}{2a} \quad \text{Eq. III.4}$$

et l'énergie potentielle de répulsion électrostatique  $V_R$ , donnée par :

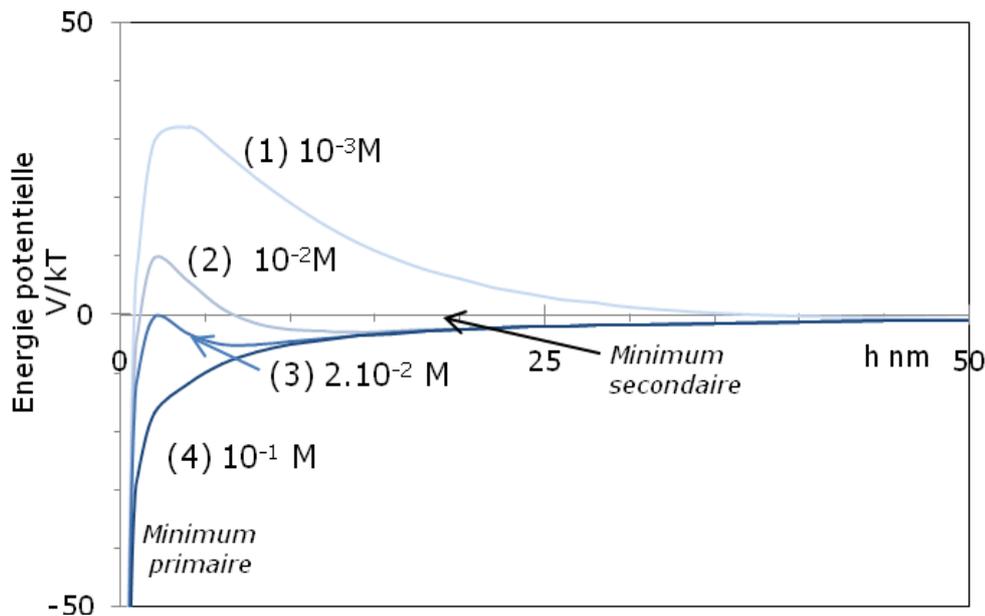
$$V_R(h) = \frac{64\pi n_0 k_B T}{\kappa^2} a \tan^2 h \frac{ze\psi_0}{4k_B T} \exp(-\kappa h) \quad \text{Eq. III.5}$$

Nous rappelons également, ici, l'expression de la longueur de Debye  $\kappa^{-1}$  à 25 °C en fonction de la force ionique  $I$ , correspondant à la concentration

(mol.L<sup>-1</sup>) d'un sel monovalent symétrique (1:1) comme NaNO<sub>3</sub> [26]. La longueur  $\kappa^{-1}$  est donné en (m) et I en (mol.L<sup>-1</sup>)

$$\kappa^{-1} = \frac{3.07 \cdot 10^{-10}}{\sqrt{I}} \quad \text{Eq. III.6}$$

Nous illustrons, sur la Figure I-6, l'effet de l'augmentation de la force ionique sur les courbes d'énergie potentielle  $V(h)$  entre deux sphères pour des particules de ZrO<sub>2</sub>-3Y de diamètre  $2a=70$  nm. La présence d'une barrière de potentiel dépend également de la taille des particules, de la charge des particules. Nous nous intéressons uniquement, dans un premier temps, à la variation de force ionique.



**Figure III-16** Energie totale d'interaction entre deux sphères de zircone 3Y-ZrO<sub>2</sub> de rayon  $a=35$  nm chargées (+ 45 mV) en fonction de leur distance de séparation  $h$  et de la force ionique

Lorsque la force ionique augmente, la dispersion passe d'un état stable à un état instable. Nous distinguons quatre cas :

- la force ionique est faible ( $I=1$  mM), la barrière de potentielle est élevée, les répulsions électrostatiques prédominent sur les forces d'attraction. Le minimum primaire d'énergie n'est pas accessible. La dispersion est stable.
- Pour une force ionique de  $10^{-2}$ M, la barrière de potentiel diminue et un minimum secondaire apparaît. Si les particules sont dans le minimum secondaire, les particules sont dans un état d'équilibre. Une agrégation faible et réversible peut apparaître. La dispersion est métastable.
- pour une force ionique de  $2 \cdot 10^{-2}$ M, la barrière d'énergie est nulle et l'agrégation n'est plus limitée par les répulsions et devient indépendante du sel ajouté : c'est la concentration critique de coagulation pour laquelle les particules s'agrègent lentement. La dispersion est instable.
- Pour des forces ioniques  $I > 2 \cdot 10^{-2}$ M, les forces attractives deviennent prépondérantes entre les particules, impliquant leur rapprochement et leur agrégation rapide et irréversible. La dispersion est instable.

La Concentration Critique de Coagulation (CCC) d'un électrolyte monovalent (ici le sel nitrate de sodium  $\text{NaNO}_3$ ), donnée en  $\text{mol.L}^{-1}$ , est définie par l'expression suivante :

$$\text{CCC} = 3,9 \cdot 10^{-39} \frac{\gamma_G^4}{A^2 Z^6} \quad \text{Eq. III.7}$$

Cette expression indique que la capacité d'un électrolyte à agréger les particules entre elles dépend essentiellement de sa charge  $z$  (règle de Schulze Hardy).

Expérimentalement nous déterminons la valeur de la CCC par trois méthodes:

- Variation de la taille moyenne au cours du temps par DLS d'une dispersion diluée.
- Mesure de la vitesse de sédimentation occasionnée par l'agrégation des particules.
- Mesure du comportement rhéologique.

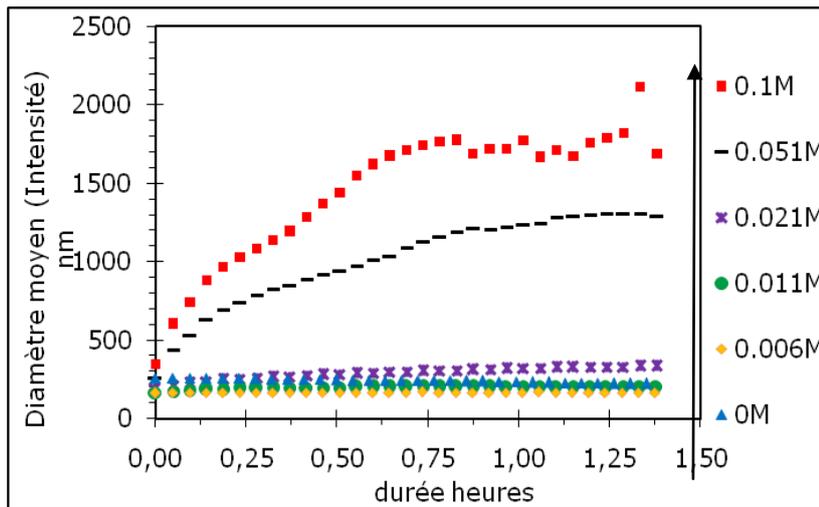
Pour chaque méthode, nous ajoutons l'électrolyte  $\text{NaNO}_3$  dont les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{NO}_3^-$  sont des ions « spectateurs », c'est-à-dire qui ont un faible pouvoir complexant vis-à-vis de la zircone. Nous évaluons la CCC sur plusieurs systèmes

- ◆ eau ultrapure (+6 mV),
- ◆ milieu acide nitrique à pH3 (+ 45 mV)
- ◆ milieu acide acétique à pH3 (+ 71 mV).

Pour le calcul de CCC, nous prenons en compte la force ionique totale en additionnant la concentration en sel et la concentration en molécules d'acide dissociées.

#### CCC – processus d'agrégation

Le suivi de la taille est réalisé par DLS avec le Zetasizer 3000. La cuve rectangulaire plastique est remplie avec 1 mL de dispersion à 0,1%wt de particules TZ3Y et 1 mL de solution saline au même pH que la dispersion. La cuve est agitée manuellement. La mesure de taille est effectuée sur 30 points toutes les 2 minutes, avec une durée de mesure de 30 s. La mesure est répétée cinq fois. La variation du diamètre en fonction du temps est donnée en intensité et est moyennée par une méthode de moyenne mobile sur 5 points pour lisser les données. Un exemple est présenté sur la Figure 17, pour des dispersions préparées en milieu acide nitrique.



**Figure III-17 Diamètre moyen ( $Z_{av}$ ) au cours du temps et en fonction de la force ionique d'une dispersion de Tosoh TZ3Y à pH3 (acide nitrique 1 mM).**

Pour une faible force ionique, le diamètre de particules varie peu au cours du temps. Pour une concentration  $I > 0.021$  M, les particules s'agrègent rapidement. Au bout de 30 min, nous mesurons une taille de particules proche du micron.

A partir des courbes donnant le diamètre moyen au cours du temps  $R_{agg}(t)$ , nous pouvons estimer la variation du nombre de particules au cours du temps  $N(t)$  en supposant que la taille d'un agrégat de rayon  $R_{agg}$ , composés de particules élémentaire de rayon  $a$ , varie comme :

$$N = k \left( \frac{R_{agg}}{a} \right)^{D_f} \quad \text{Eq. III.8}$$

$$\frac{N_t}{N_0} = k \left( \frac{R_{agg,t}}{R_{agg,0}} \right)^{D_f} \quad \text{Eq. III.9}$$

avec  $N_0$  le nombre de particules initiales et  $N_t$  le nombre de particules à un instant  $t$

N'ayant pas d'informations plus précises sur la dimension fractale des agrégats  $D_f$ , nous prenons une moyenne égale à  $D_f = 2.2$ , soit la moyenne entre les deux cas classiques  $D_f = 1.8$  et  $D_f = 2.2$ .

La vitesse d'agrégation est alors donnée par l'équation suivante [27] :

$$\frac{dN}{dt} = \frac{k_r}{W} N^2 \quad \text{Eq. III.10}$$

Où  $k_r$  est la constante cinétique d'agrégation, qui peut être définie à partir du coefficient de diffusion des particules :

$$D_p = \frac{k_B T}{6\pi\eta a} \quad \text{Eq. III.11}$$

$$k_r = \frac{4k_B T}{3\eta} \quad \text{Eq. III.12}$$

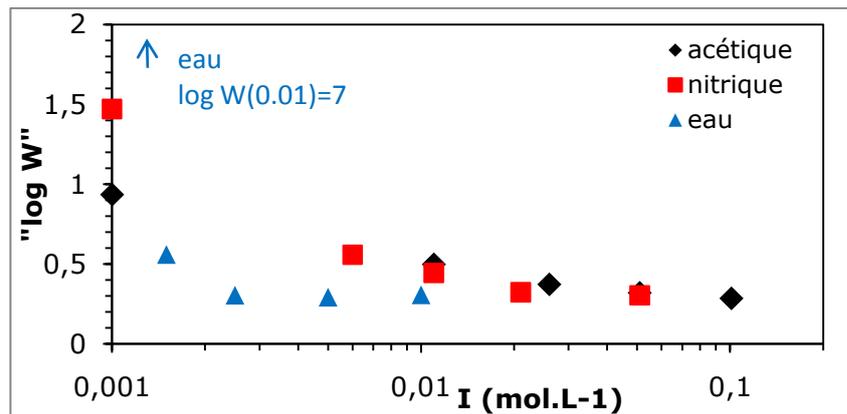
Avec  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température (293K),  $\eta$  la viscosité de l'eau et  $(2a)$  le diamètre de particule.

$$\text{Par suite } \frac{dN}{dt} = \frac{4}{3} \frac{k_B T}{\eta} \frac{1}{W} N^2 \quad \text{Eq. III.13}$$

$$\text{Nous notons } K = \frac{4}{3} \frac{k_B T}{\eta} \frac{1}{W} \quad \text{Eq. III.14}$$

$$\text{Puis par intégration } \frac{1}{N_t} = \frac{1}{N_0} + Kt \quad \text{Eq. III.15}$$

Par conséquent, la pente  $K$  de la droite issue de la représentation de  $1/N(t)$  est proportionnelle au facteur de stabilité  $W$  ( $W = -\log(1/K)$ ), ainsi représenté Figure 19, pour la poudre TZ3Y dispersée dans l'eau, l'acide nitrique et l'acide acétique.



**Figure III-18 Détermination de CCC : « facteur de stabilité  $\log(W)$  » estimé à partir de la cinétique de croissance de la taille moyenne en fonction de la force ionique pour eau, acides nitrique et acétique**

Comme le prédit la théorie, après addition du nitrate de sodium, le facteur de stabilité  $W$  diminue fortement en fonction de la force ionique puis atteint un plateau au-dessus de la concentration critique de coagulation (CCC). Au-delà de cette valeur, la stabilité ne dépend plus de la force ionique. Nous remarquons que le facteur  $W$  est inférieur à 1 alors qu'il devrait être égal à 1 à la CCC. Nous pouvons expliquer ce résultat par les approximations faites pour calculer la variation en nombre à partir de la taille.

Nous comparons, pour chaque système, la valeur expérimentale de la CCC et la valeur théorique calculée à partir de l'équation III.8, en prenant comme approximation le potentiel de surface égal au potentiel zêta. (Tableau III-3)

	Eau	Nitrique	Acétique
<b>Concentration acide</b>	0M	0.001M	0.05M Soit 0.001M acétate
<b>pH</b>	6.8	2.8	2.8
<b>Etat dispersion</b>	☉ Peu Stable	☉ Stable	☉ Stable
<b>Potentiel zêta</b>	<b>+6 mV</b>	<b>+45 mV</b>	+71 mV
<b>CCC théorique</b>	<b>10<sup>-5</sup> M</b>	<b>0.023 M</b>	0.101 M
<b>CCC mesurée</b>	0.0015 M	0.02 M	0.02 M

**Tableau III-3 Comparaison CCC théorique et expérimentale à partir de la cinétique de croissance de la taille moyenne en fonction de la force ionique pour eau, acides nitrique et acétique**

Nous constatons que, pour le milieu acide nitrique, la CCC mesurée est de 0,02M, ce qui coïncide parfaitement avec la théorie. Dans l'eau, les particules étant peu chargées, nous mesurons une CCC de 0.0015 mM soit 100 fois supérieure à la valeur théorique. Cette valeur de CCC expérimentale montre que les particules sont mieux protégées de l'agrégation que la prédiction théorique. La CCC expérimentale correspondrait à des particules chargées avec  $\zeta=+20$  mV. Sans sel, le milieu étant peu conducteur à pH7, la mesure de potentiel zêta peut être erronée et la valeur sous estimée.

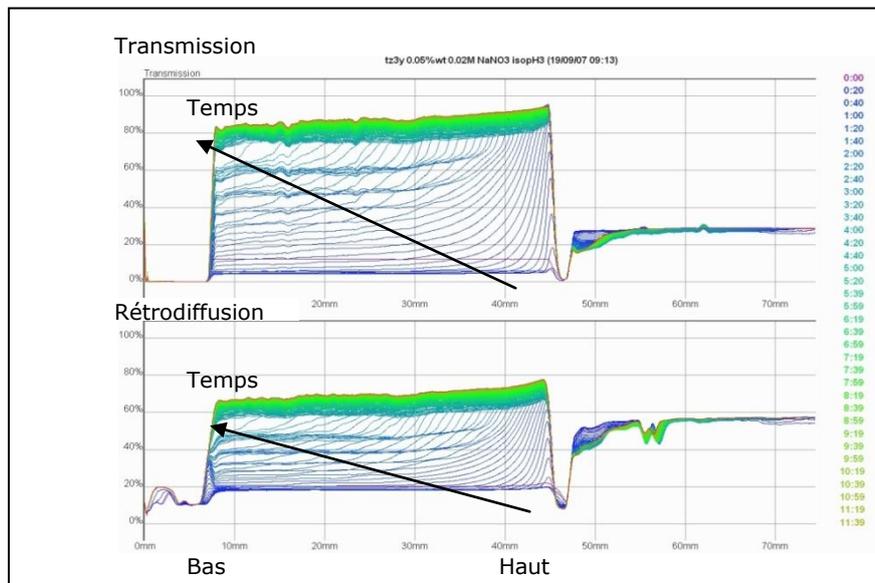
Concernant les résultats obtenus pour l'acide acétique, la CCC est plus faible que la théorie. Malgré la valeur du potentiel zêta plus élevée, la CCC expérimentale est très proche de celle de l'acide nitrique. Cela pourrait suggérer que la mesure du potentiel zêta dans l'acide acétique n'est pas complètement significative. Nous pouvons également remettre en question le calcul de la CCC car pour une valeur de potentiel zêta telle que pour l'acide acétique avec +71 mV, la théorie DLVO n'est normalement plus applicable alors que le calcul de la CCC est basé sur cette théorie.

Nous proposons de déterminer la CCC par d'autres méthodes pour confirmer ces résultats et mieux les interpréter.

### CCC – processus de sédimentation

La deuxième méthode permet de suivre le processus de sédimentation due à l'agrégation des particules après ajout de sel en quantifiant la variation de transmission et rétrodiffusion de lumière à travers la dispersion. Les dispersions sont placées dans un tube en verre borosilicaté cylindrique. Le niveau de lumière transmise et rétrodiffusée est mesuré en fonction du temps par le Turbiscan TMA 2000 (Formulaction). Les spectres de transmission et de rétrodiffusion donnent le flux de lumière transmise et rétrodiffusée en fonction de la hauteur du tube et du temps.

Pour avoir un signal de transmission exploitable, nous travaillons en milieu dilué avec une fraction massique de 0,05%wt (0,01%vol) en particules de Tosoh TZ3Y. Le tube est rempli avec 2,5 mL de dispersion à 0,02 %vol et 2,5 mL de solution saline au même pH (même acide) que la dispersion avec une concentration double de la concentration finale désirée étant donnée la dilution par 2, le tube étant agité manuellement. Une acquisition est réalisée toutes les 5 minutes pendant 12 heures. Voici un exemple d'un spectre brut (Figure 19) :



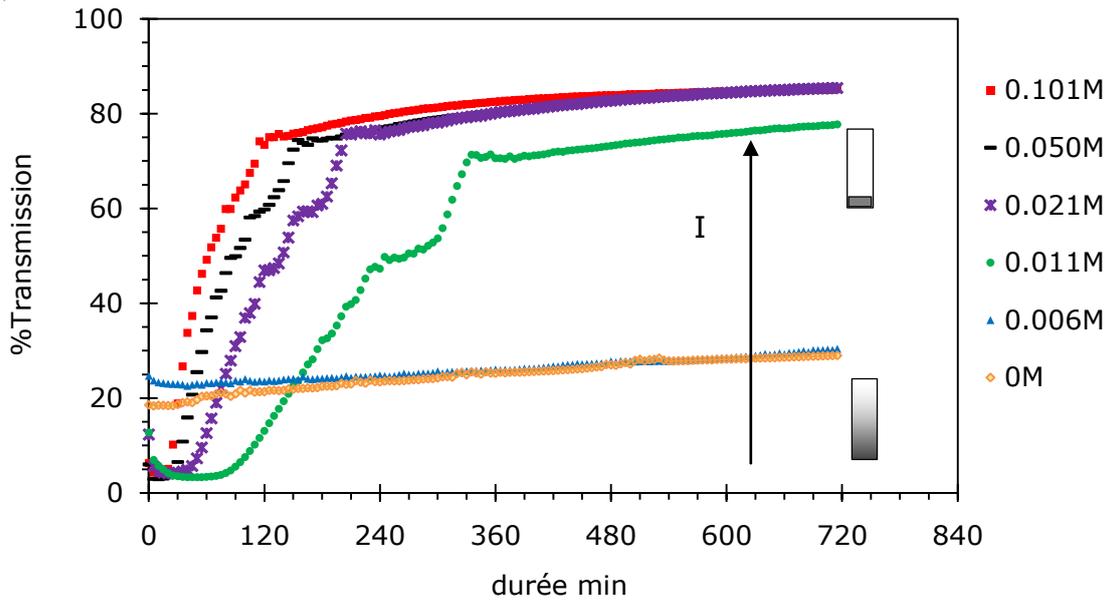
**Figure III-19 Spectres bruts de transmission et de rétrodiffusion en fonction du temps pour une dispersion de particules TZ3Y (0,05%wt) dans l'eau avec 0,005M NaNO3**

Au cours du temps, la transmission augmente de manière plus marquée en haut qu'en bas du tube, ce qui indique que la dispersion sédimente.

Nous effectuons deux mesures en transmission et en rétrodiffusion, sur la zone du tube entre 10-40 mm. Nous excluons ainsi la zone de 0-10 mm qui correspond aux sédiments et la zone 10-50 mm, correspondant au ménisque. Un exemple avec l'acide nitrique est présenté, Figure 20, pour comprendre le principe du traitement des spectres.

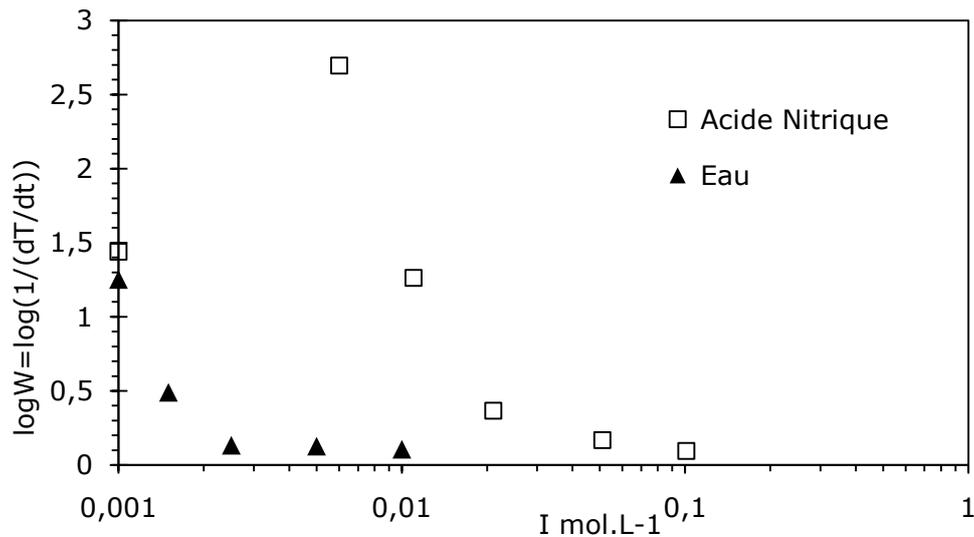
Les courbes de transmission et de rétrodiffusion donnent les mêmes tendances. Nous nous contentons, dans cette section, de présenter la comparaison des courbes de transmission : pour l'eau à pH7 et pour l'acide nitrique. L'étude avec l'acide acétique n'a pas été réalisée. Comme le montre la Figure III-20, la sédimentation est rapide, les dispersions se clarifient avec une transmission de 80% atteinte en moins de 4 heures pour des concentrations supérieures à 0.01 M pour l'acide nitrique. Nous évaluons la vitesse de sédimentation en déterminant les pentes  $dT/dt$  à partir des données

T(t) entre 0 et 100 min. Par la suite, nous calculons le facteur de stabilité W à partir de ces pentes dT/dt [26;28].



**Figure III-20 Valeurs moyennes de transmission pour une dispersion nitrique pH3 avec 0,05%wt TZ3Y et à différentes forces ioniques**

Dans l'eau ultrapure à pH7, nous mesurons une concentration critique en NaNO<sub>3</sub> de 0,0015 M. Avec l'acide nitrique à pH3 (fond ionique de 0,001 M), la CCC mesurée est 0,02 M en NaNO<sub>3</sub>. Par comparaison avec la théorie DLVO, en prenant comme hypothèse le potentiel de surface égal au potentiel zêta de +45 mV, nous obtenons bien une CCC égale à 0,022 M.



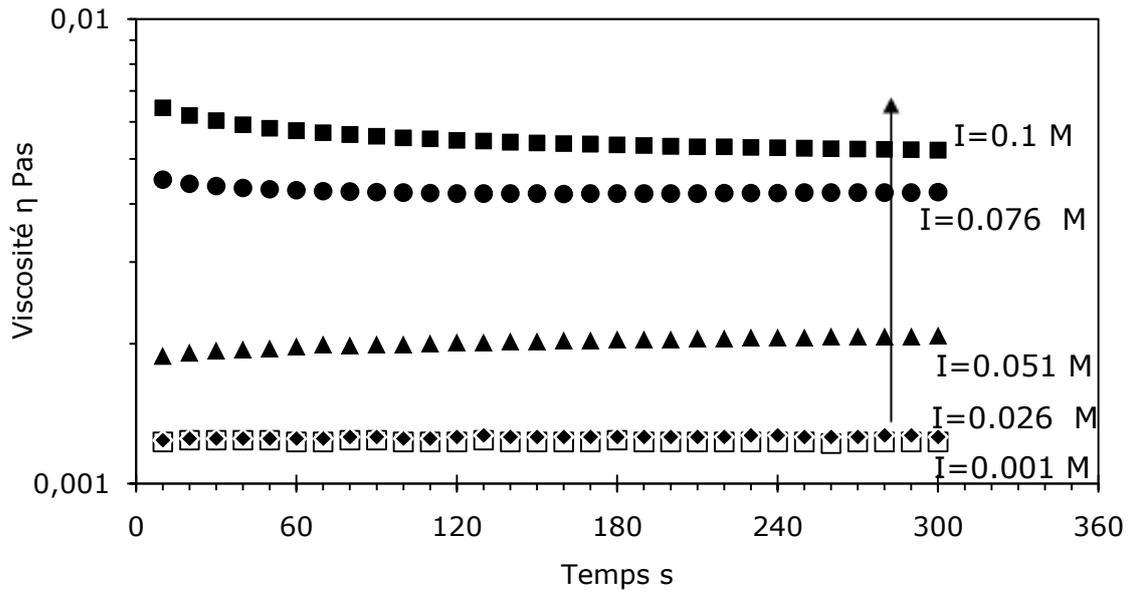
**Figure III-21 Détermination de la CCC : facteur de stabilité W estimé à partir de la variation de transmission au cours du temps pour les particules TZ3Y dispersées dans l'eau et l'acide nitrique pH3**

Dans le cas de particules TZ3Y dispersées dans l'eau et l'acide nitrique, les deux techniques, par variation de transmission de lumière et de taille, donnent des résultats similaires et cohérents.

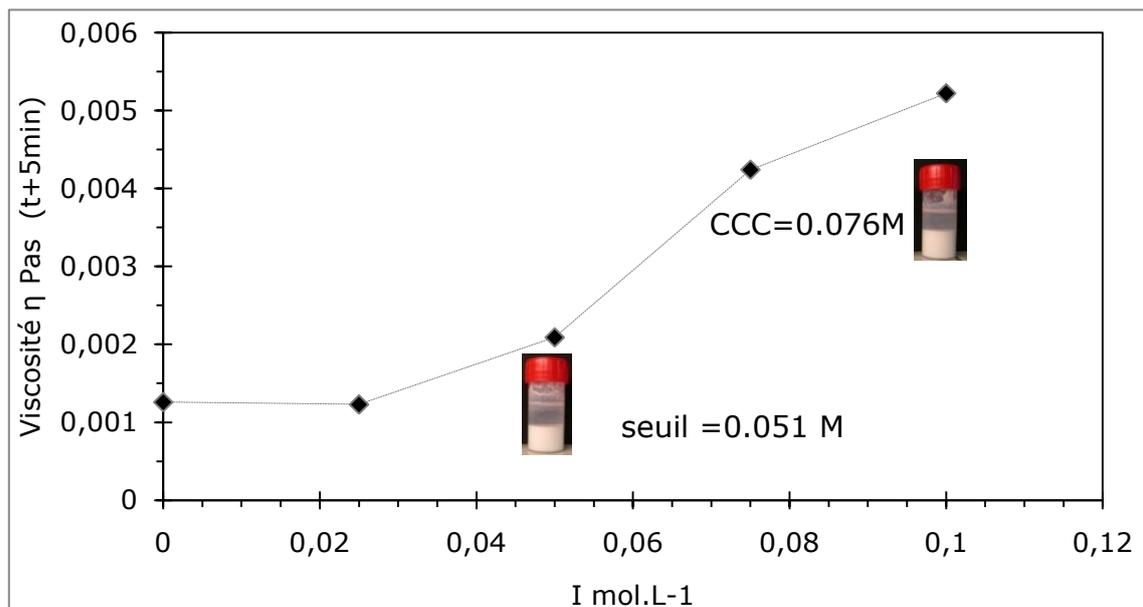
#### CCC- milieu concentré (viscosité)

Un désaccord entre la théorie et l'expérience est observé uniquement pour l'acide acétique. Nous proposons d'utiliser une troisième méthode pour confirmer ces résultats : nous mesurons la variation de viscosité de la dispersion en augmentant la force ionique par ajout de sel.

La viscosité est mesurée pendant 5 min avec une durée de mesure par point de 10 s à un gradient de vitesse de  $100 \text{ s}^{-1}$ . Un volume de 2 mL de dispersion qui contient 7 %v de particules TZ3Y dans l'acide acétique 0,05 M (pH 3,2) est mélangé à 2 mL de solution saline au même pH que la dispersion. L'effet de la force ionique sur la viscosité d'une dispersion concentrée est présentée Figure 22 pour l'acide acétique en fonction de la concentration en sel monovalent ( $\text{NaNO}_3$ ) .



**Figure III-22 Influence de la force ionique sur la viscosité : Viscosité ( $\eta=100s^{-1}$ ) au cours du temps pour une dispersion de particules TZ3Y ( $\Phi=0.15$ ) dans l'acide acétique à pH3 à différentes forces ioniques**



**Figure III-23 Influence de la force ionique sur la viscosité : Viscosité ( $\eta=100s^{-1}$ ) après 5 min pour une dispersion de particules TZ3Y ( $\Phi=0.15$ ) dans l'acide acétique à pH3 à différentes forces ioniques (les photos sont prises 24 heures après la préparation des dispersions)**

Avec une concentration inférieure à 0.05M, la viscosité est constante au cours du temps, la dispersion est stable. Au-delà de cette concentration seuil de 0.05M, la viscosité augmente et un comportement thixotrope apparaît, dû à l'agrégation des particules, le cisaillement cassant progressivement les agrégats.

Des photos des dispersions concentrées sont prises 24 heures après l'addition du sel et confirment les tendances obtenues après seulement cinq minutes. En milieu concentré, pour l'acide acétique nous mesurons une CCC plus élevée qu'en milieu dilué avec 0.026 M. Nous mesurons ici une agrégation rapide avec 0.076 M. Sur un temps vraiment plus long la concentration de 0.026 M pourrait aussi amener à l'agrégation. Mais par cette méthode, comme pour la première, les particules s'agrègent pour une concentration en sel plus faible que celle de la théorie.

#### Conclusions CCC

***Concernant l'étude de la CCC, nous avons montré par différentes méthodes qu'une force ionique de 0.02 M en milieu nitrique et acétique à pH3 entraîne l'agrégation des particules. Cette valeur concorde bien avec la théorie DLVO pour l'acide nitrique mais est plus faible que la valeur prédite pour l'acide acétique.***

## **Conclusions**

***Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la carte d'identité des particules de Tosoh TZ3Y et au protocole de mise en dispersion de la poudre en milieu aqueux afin d'avoir un état initial contenant des particules élémentaires. La mise en dispersion par ultrasons a aisément permis d'obtenir majoritairement des tailles de particules élémentaires. Il est à noter le caractère polydisperse des particules de la poudre TZ3Y avec des particules ultrafines et de petits agrégats.***

***Par ailleurs nous avons évalué comment des paramètres, tels que le pH, la force ionique modifient l'état de dispersion des particules de Tosoh TZ3Y. Les résultats expérimentaux ont montré un comportement classique en milieu dilué que nous avons rapproché de la théorie DLVO. Dans le cas de la zircone, malgré une constante de Hamaker élevée, en milieu dilué la stabilité peut être seulement régie par des forces électrostatiques pour lutter contre les forces d'attraction importantes en modifiant le pH. Nous avons retenu de travailler à pH3-4 pour lequel les particules sont chargées positivement et les dispersions sont les plus stables. Ce pH est éloigné du point isoélectrique mesuré à pH8.***

***Comme pour de nombreuses dispersions colloïdales, nous avons également montré que, la stabilité dépend de la force ionique par la détermination de la concentration critique de coagulation (CCC). Une force ionique de 0.02 M en milieu nitrique et acétique à pH3 entraîne l'agrégation des particules en accord avec la théorie DLVO. Il est important de connaître cette limite de force ionique car, lors du séchage de la dispersion, l'eau s'évapore, la concentration en particules augmente mais celle en sel également. Si cette dernière atteint la CCC, les particules s'agrègent et par conséquent, la microstructure est mal maîtrisée et les propriétés souhaitées du matériau (conductivité, transfert) ne sont pas maîtrisées.***

***Après avoir déterminé les limites de stabilité en milieu dilué, dans les chapitres suivants, nous évaluerons comment les particules initialement bien dispersées, se comportent lors d'un processus de compression osmotique.***

### **Points clés à retenir :**

- ◆ Point IsoElectrique pH7-8
- ◆ Stabilité à pH acide
- ◆ CCC =0.02M
- ◆ Diamètre moyen de particules =70 nm
- ◆ Particules polydisperses

## **Table des illustrations**

Figure III 1 Images MEB de la poudre Tosoh TZ3Y .....	63
Figure III 2 (gauche) Images MET de la poudre Tosoh TZ3Y .....	63
Figure III 3 (droite) Histogramme en nombre issu de l'observation des images MET .....	63
Figure III 4 Schéma de la désagglomération par broyage.....	65
Figure III 5 Viscosité de dispersions de particules TZ3Y pour $\Phi=0.07$ en fonction de la contrainte et de la durée d'ultrasons avec $P= 450W$ et $V= 30mL$ .....	68
Figure III 6 Viscosité de dispersions de particules TZ3Y en fonction de la fraction volumique-durée, puissance ultrasons et volume constants.....	69
Figure III 7 Distribution de taille (en volume) par DLS de particules Tosoh TZ3Y dispersées à pH3 (acide acétique) par ultrasons .....	70
Figure III 8 Influence de la concentration en particules sur l'intensité diffusée expérimentale pour trois échantillons dilués (2%v, 1%v, 0.1%v) à pH3 dans l'acide acétique .....	72
Figure III 9 Modélisation du facteur de forme : Intensité diffusée expérimentale pour $\Phi=0.1\%v$ à pH3 dans l'acide acétique et modèle de Schulz avec un rayon moyen $R=30nm$ , $Z=3$ ( $sR=15$ nm) – en encadré la distribution en nombre correspondante au modèle de Schulz .....	72
Figure III 10 Mobilité électrophorétique en fonction du pH pour une dispersion de Tosoh TZ3Y en milieu HNO3 ( $pH < pH7$ ) et milieu NaOH ( $pH > 7$ ) .....	74
Figure III 11 Potentiel zêta en fonction du pH pour une dispersion de Tosoh TZ3Y en milieu HNO3 ( $pH < pH7$ ) et milieu NaOH ( $pH > 7$ ).....	75
Figure III 12 Potentiel zêta en fonction du pH pour une dispersion de Tosoh TZ3Y non calcinée et calcinée à 800°C - le pH est ajusté par HNO3 et NaOH .....	78
Figure III 13 Distribution granulométrique d'une dispersion de Tosoh TZ3Y non calcinée et calcinée à 800°C - pH3 .....	79
Figure III 14 Schéma du procédé de lavage par ultrafiltration sur fibres creuses en mode tangentiel .....	80
Figure III 15 Evolution du potentiel zêta en fonction du pH ( $pH < pH7$ )– comparaison acide acétique / acide nitrique .....	82
Figure III 16 Energie totale d'interaction entre deux sphères de zircone 3Y-ZrO2 de rayon $a=35$ nm chargées (+ 45 mV) en fonction de leur distance de séparation $h$ et de la force ionique ....	85
Figure III 17 Diamètre moyen ( $Z_{av}$ ) au cours du temps et en fonction de la force ionique d'une dispersion de Tosoh TZ3Y à pH3 (acide nitrique 1 mM).....	87
Figure III 18 Détermination de CCC : « facteur de stabilité $\log(W)$ » estimé à partir de la cinétique de croissance de la taille moyenne en fonction de la force ionique pour eau, acides nitrique et acétique .....	88
Figure III 19 Spectres bruts de transmission et de rétrodiffusion en fonction du temps pour une dispersion de particules TZ3Y (0,05%wt) dans l'eau avec 0,005M NaNO3 .....	90
Figure III 20 Valeurs moyennes de transmission pour une dispersion nitrique pH3 avec 0,05%wt TZ3Y et à différentes forces ioniques .....	91
Figure III 21 Détermination de la CCC : facteur de stabilité $W$ estimé à partir de la variation de transmission au cours du temps pour les particules TZ3Y dispersées dans l'eau et l'acide nitrique pH3.....	91
Figure III 22 Influence de la force ionique sur la viscosité : Viscosité ( $\eta=100s^{-1}$ ) au cours du temps pour une dispersion de particules TZ3Y ( $\Phi=0.15$ ) dans l'acide acétique à pH3 à différentes forces ioniques .....	93
Figure III 23 Influence de la force ionique sur la viscosité : Viscosité ( $\eta=100s^{-1}$ ) après 5 min pour une dispersion de particules TZ3Y ( $\Phi=0.15$ ) dans l'acide acétique à pH3 à différentes forces ioniques (les photos sont prises 24 heures après la préparation des dispersions) .....	93
Tableau III 1. Analyses de la poudre Tosoh TZ3Y (3% mol Y2O3 par rapport à ZrO2).....	64
Tableau III 2 Valeurs de point isoélectrique issues de la littérature pour des particules de ZrO2 dopée à 3%mol en Y2O3 .....	76
Tableau III 3 Comparaison CCC théorique et expérimentale à partir de la cinétique de croissance de la taille moyenne en fonction de la force ionique pour eau, acides nitrique et acétique .....	89

## **Références bibliographiques**

- (1) Bernard-Granger G, Monchalain N, Guizard C: Comparisons of grain size-density trajectory during spark plasma sintering and hot-pressing of zirconia. *Materials Letters* 2008; 62(30):4555-4558.
- (2) Bernard-Granger G, Guizard C, Surble S, Baldinozzi G, Addad A: Spark plasma sintering of a commercially available granulated zirconia powder-II. Microstructure after sintering and ionic conductivity. *Acta Materialia* 2008; 56(17):4658-4672.
- (3) Greenwood R, Kendall K: Selection of Suitable Dispersants for Aqueous Suspensions of Zirconia and Titania Powders using Acoustophoresis. *Journal of the European Ceramic Society* 1999; 19(4):479-488.
- (4) Greenwood R, Kendall K: Acoustophoretic studies of aqueous suspensions of alumina and 8 mol% yttria stabilised zirconia powders. *Journal of the European Ceramic Society* 2000; 20(1):77-84.
- (5) Kimel RA, Adair JH: Aqueous Degradation and Chemical Passivation of Yttria-Tetragonally-Stabilized Zirconia at 25°C. *Journal of the American Ceramic Society* 2002; 85(6):1403-1408.
- (6) Wei WCJ, Wang SC, Ho FY: Electrokinetic properties of colloidal zirconia powders in aqueous suspension. *Journal of the American Ceramic Society* 1999; 82(12):3385-3392.
- (7) Matsui K, Ohgai M: Formation mechanism of hydrous zirconia particles produced by hydrolysis of ZrOCl<sub>2</sub> solutions: IV, effects of ZrOCl<sub>2</sub> concentration and reaction temperature. *Journal of the American Ceramic Society* 2002; 85(3):545-553.
- (8) Sato K, Li JG, Kamiya H, Ishigaki T: Ultrasonic dispersion of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in aqueous suspension. *Journal of the American Ceramic Society* 2008; 91(8):2481-2487.
- (9) Higashitani K, Yoshida K, Tanise N, Murata H: Dispersion of coagulated colloids by ultrasonication. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 1993; 81:167-175.
- (10) Jean-Marie Haussonne CCPB: *Céramiques et verres : principes et techniques d'élaboration*. 2005.
- (11) Jean-Pierre Jolivet, Marc Henry, Jacques Livage: *De la solution à l'oxyde*. 1994.
- (12) Franks GV, Johnson SB, Scales PJ, Boger DV, Healy TW: Ion-Specific Strength of Attractive Particle Networks. *Langmuir* 1999; 15(13):4411-4420.
- (13) Klein S, Fisher M, Franks G, Colic M, Lange F: Effect of the interparticle pair potential on the rheological behavior of zirconia powders: I, electrostatic double layer approach. *Journal of the American Ceramic Society* 2000; 83(3):513-517.
- (14) Shojai F, Pettersson ABA, Mantyla T, Rosenholm JB: Electrostatic and electrosteric stabilization of aqueous slips of 3Y-ZrO<sub>2</sub> powder. *Journal of the European Ceramic Society* 2000; 20(3):277-283.
- (15) Pettersson A, Marino G, Pursiheimo A, Rosenholm JB: Electrosteric Stabilization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, and 3Y-ZrO<sub>2</sub> Suspensions: Effect of Dissociation and Type of Polyelectrolyte. *Journal of Colloid and Interface Science* 2000; 228(1):73-81.
- (16) Kagawa M, Omori M, Syono Y, Imamura Y, Usui S: Surface Characterization of Zirconia After Reaction with Water. *Journal of the American Ceramic Society* 1987; 70(9):C212-C213.
- (17) Kosmulski M.: *Chemical properties of material surfaces*. ed illustrated, CRC Press, 2001.
- (18) Ardizzone S, Bianchi CL: Electrochemical features of zirconia polymorphs. The interplay between structure and surface OH species. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 1999; 465(2):136-141.
- (19) Ho FY, Wei WCJ: Dissolution of yttrium ions and phase transformation of 3Y-TZP powder in aqueous solution. *Journal of the American Ceramic Society* 1999; 82(6):1614-1616.
- (20) Kobayashi T., Sasaki T., Takagi I., Moriyama H.: Solubility of Zirconium(IV) Hydrous Oxides. *Journal of Nuclear Science and Technology* 2007; 44(1):90-94.
- (21) Hatton BD, Sakka Y: Influence of washing on zirconia powder for electrophoretic deposition. *Journal of the American Ceramic Society* 2001; 84(3):666-668.
- (22) Lopez-Leon T, Santander-Ortega MJ, Ortega-Vinuesa JL, Bastos-Gonzalez D: Hofmeister Effects in Colloidal Systems: Influence of the Surface Nature. *Journal of Physical Chemistry C* 2008; 112(41):16060-16069.
- (23) Lopez-Leon T, Jodar-Reyes AB, Bastos-Gonzalez D, Ortega-Vinuesa JL: Hofmeister effects in the stability and electrophoretic mobility of polystyrene latex particles. *Journal of Physical Chemistry B* 2003; 107(24):5696-5708.
- (24) Marcus Y.: *Ion properties*. CRC Press, 1997.
- (25) Probstein R.F.: *Physicochemical Hydrodynamics*. ed 2nd, Butterworth-Heinemann, 1994.
- (26) Israelachvili J. N: *Intermolecular and surface forces*. 1992.
- (27) Hiemenz P. C.: *Principles of colloid and surface chemistry*. ed 2nd edition, Dekker, 1986.
- (28) Reerink H., Overbeek J.: The rate of coagulation as a measure of the stability of silver iodide sols. *Discuss Faraday Society* 1954; **18**:74-84.

## IV. Transition liquide - gel dans les dispersions aqueuses de zircone yttrée

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié les propriétés des dispersions en milieu dilué et montré que, dans ces conditions, leur stabilité est principalement contrôlée par des interactions répulsives. Comme nous l'avons indiqué, nous favorisons l'étude des dispersions dans l'acide acétique, en raison de propriétés structurales intéressantes (non détaillées pour des problèmes de confidentialité).

Le comportement des dispersions colloïdales concentrées reste souvent mal maîtrisé, dans la fabrication d'un matériau céramique ; le passage de l'état dispersé à un état plus agrégé est pourtant un processus, qui conditionne les propriétés d'usage et la durée de vie des matériaux.

Dans ce chapitre, en combinant des expériences de compression osmotique, des mesures rhéologiques, un test de réversibilité et des expériences de diffusion de rayons-X aux petits angles, nous allons étudier les milieux concentrés ainsi que les conditions pour lesquelles nous observons une transition d'un état liquide à un état de gel.

IV. Transition liquide - gel dans les dispersions aqueuses de zircone yttrée .....	98
IV.1 Transitions liquide/gel des dispersions de particules TZ3Y .....	100
IV.1.1 L'état « gel » .....	100
IV.1.2 Transition dans l'acide acétique .....	102
IV.1.3 Transition liquide / gel dans l'eau et dans l'acide nitrique.....	103
IV.2 Régime I : Etat liquide - Modélisation de la pression osmotique .....	107
IV.2.1 Modélisation par Carnahan Starling .....	108
IV.2.2 Modélisation par le modèle de Carnahan-Starling pour des sphères chargées .....	110
IV.2.3 Modèle de Poisson Boltzmann Cell .....	111
IV.2.4 Modélisation par le modèle de Baxter .....	115
IV.2.5 Modèle Carnahan-Starling pour des sphères polydisperses.....	117
IV.2.6 Analyse de la fraction de fines.....	118
IV.2.7 Conclusions du régime I .....	120
IV.3 Régime II : Etude rhéologique et transition liquide/gel.....	121
IV.3.1 Comportement viscoélastique des dispersions .....	121
IV.3.2 Modélisation des courbes de viscosité $\eta(\sigma)$ .....	124
IV.3.3 Modélisation des courbes $G'(\Phi)$ .....	131
IV.3.4 Analogie pression - viscoélasticité .....	133
IV.3.5 Discussion sur la rhéologie.....	134
IV.4 Réversibilité .....	136
IV.4.1 Test de redispersion.....	136
IV.4.2 Regonflement.....	139
IV.4.3 Forces d'adhésion et d'érosion.....	140
IV.4.4 Conclusions redispersabilité .....	142
IV.5 Analyse des Spectres de diffusion aux petits angles.....	143
IV.5.1 Gel de particules TZ3Y dans l'acide acétique .....	143
IV.5.2 Gel de fines particules TZ3Y dans l'acide acétique.....	147
IV.6 Les origines de la transition liquide/gel des particules TZ3Y .....	149

IV.7 Transition liquide/gel des dispersions de particules TZ10YS .....	150
IV.7.1 Propriétés des particules TZ10YS .....	150
IV.7.2 Transition liquide/gel des particules TZ10YS .....	153
IV.7.3 Discussion .....	156
Conclusions .....	158
Table des illustrations .....	160
Références bibliographiques .....	162

## **IV.1 Transitions liquide/gel des dispersions de particules TZ3Y**

### **IV.1.1 L'état « gel »**

Les dispersions colloïdales sont des fluides complexes qui peuvent être dans un état fluide, pâteux, gel, ou solide, en fonction de la modulation des interactions entre particules. Quelles sont les caractéristiques qui différencient ces états, et plus particulièrement, qu'est-ce qui distingue un gel des autres états, tels qu'une pâte ou un solide ?

Les trois caractéristiques principales d'un gel sont [1-5] :

- (1) Un gel est un fluide qui se comporte comme un solide, en étant composé de 2 ou plusieurs constituants dont un est un liquide.
- (2) Un gel est caractérisé par ses propriétés viscoélastiques avec un module élastique  $G'$  supérieur au module visqueux  $G''$ .
- (3) Un gel peut gonfler ou se dégonfler.

Pour les gels composés de particules, toutes ses propriétés (gonflement, viscoélasticité) découlent des interactions existantes entre les particules : interactions de Van der Waals, répulsions ioniques ou des interactions hydrophobes.

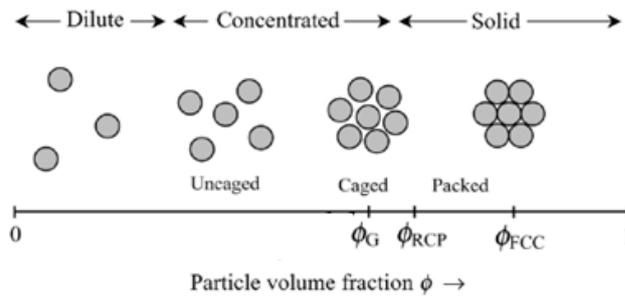
La formation d'un gel peut, ainsi, être déclenchée par l'agrégation des particules qui forment un réseau ; l'état fluide est perdu car le liquide est alors retenu par ce réseau formé par les particules. La formation de gels, dans les systèmes de particules attractives, a fait l'objet de très nombreux travaux dans les récentes décennies [1;6-10].

L'état de gel apparaît aussi pour des particules répulsives, si les particules sont espacées à des distances équivalentes à la portée des répulsions. La présence de répulsions entre les particules réduit leur mouvement dans la dispersion et les contraint d'occuper certaines positions, comme l'illustre le schéma sur la Figure 1. Dans ce cas, l'apparition d'un gel est observée pour des fractions volumiques de 50 %, pour des particules monodisperses et pour une portée d'interactions de l'ordre de quelques nanomètres. Cette valeur de fraction volumique est distinguée des fractions volumiques d'empilement pour des sphères monodisperses.

Les valeurs de transitions pour des sphères dures monodisperses sont égales à [11;12] :

- $\Phi_{RCP}=0.64$  pour un empilement compact aléatoire « random packing »,
- $\Phi_{FCC}=0.74$  pour un empilement avec une structure cubique face centrée.

**Figure IV-1 Schéma de la distribution de particules (sphères dures) dans une**



**dispersion avec les fractions volumiques de transition vitreuse  $\Phi_g$ , pour un empilement aléatoire « random packing »  $\Phi_{RCP}$  et pour un empilement cubique face centré  $\Phi_{FCC}$  [12]**

Le comportement mécanique des gels, est un comportement intermédiaire entre celui d'un liquide et d'un solide [2;3;7;13]. Lorsque ces fluides intermédiaires sont sollicités rapidement, ils réagissent comme un solide viscoélastique : ils se déforment et reprennent leur forme initiale dès le relâchement de la contrainte. Cependant, si une force ou une énergie suffisante (contrainte, déformation,...) est appliquée sur ces gels, la structure pourra se briser et le matériau pourra s'écouler comme un liquide [8-10;13-15]. Un gel répond de manière élastique à une contrainte de cisaillement et à une contrainte de compression tandis qu'une pâte y répond de manière plastique.

Enfin, précisons que tous les solides viscoélastiques ne sont pas des gels. Un gel se caractérise, par ailleurs, par sa capacité à absorber des quantités énormes de liquide, du fait de sa pression osmotique [1;3-5;7]. Le gonflement du gel sera possible si le gel est mis en contact avec le solvant pur, qui possède une pression osmotique plus faible que le gel. Un gel pourra également changer son volume de façon contrôlée, selon ses propriétés physico-chimiques et son environnement.

L'analyse des propriétés rhéologiques structurales ou de réversibilité des phases gels, obtenues après une compression osmotique, fera l'objet de ce chapitre. Elle permettra de proposer des réponses aux questions suivantes :

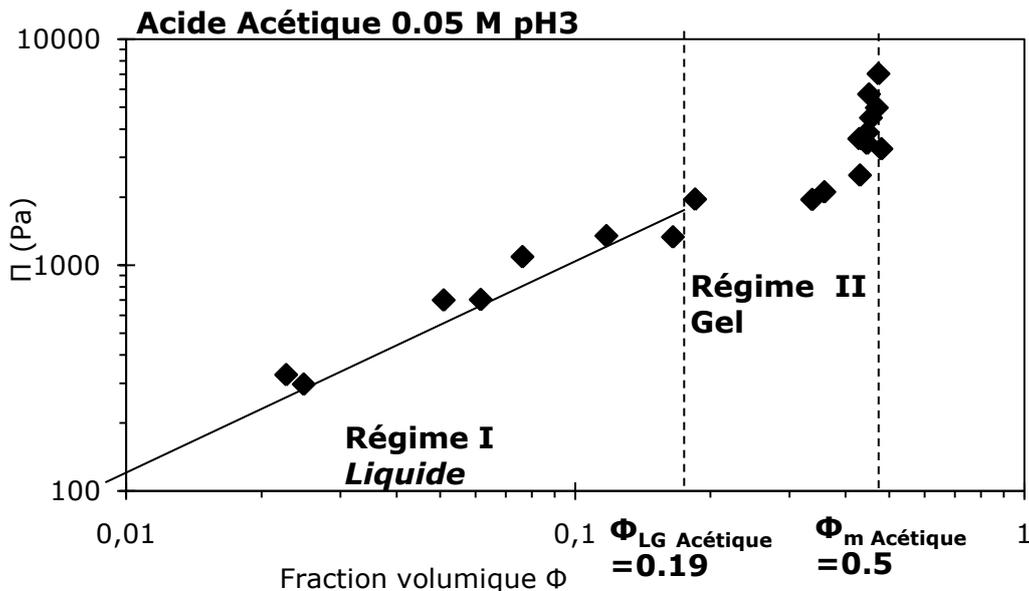
- Les dispersions concentrées de particules TZ3Y évoluent-elles vers des « gels » ou des « pâtes » ?
- Quelle est l'influence du milieu dans lequel les particules sont dispersées ?
- A quelle fraction volumique observons-nous une transition vers un état « gel » ?
- Quelles sont les propriétés des dispersions à l'origine de la transition liquide / gel ?
- Quelles forces favorisent le dégonflement / gonflement ?
- Quelle est la résistance mécanique des gels soumis à des forces de cisaillement ? Quelle est l'énergie suffisante pour que le gel s'écoule ?

Signalons que, les gels peuvent, selon leur nature, évoluer sur différentes échelles de temps. La méthode de compression osmotique, utilisée dans nos travaux, permet de s'approcher d'un état d'équilibre thermodynamique, mais il est possible que les différents états étudiés évoluent au-delà, sur de périodes de quelques mois.

#### IV.1.2 Transition dans l'acide acétique

Nous présentons, ici, les résultats obtenus lors de la compression osmotique de dispersions contenant une fraction massique  $w=0.1$ , soit une fraction volumique  $\Phi=0.02$  en particules TZ3Y dispersées dans l'acide acétique 0.05 M à pH3. Outre les valeurs de pression osmotique et de fraction volumiques mesurées après 14 jours de mise à l'équilibre, l'observation visuelle de la texture des échantillons comprimés, permet de préciser les transitions d'états pour ces dispersions et de construire le diagramme d'états. Nous précisons que les solutions de PEG contiennent de l'acide acétique à 0.05 M afin de conserver l'équilibre osmotique entre la dispersion et le bain de dialyse.

Le diagramme de pression osmotique/fraction volumique  $\Pi(\Phi)$  obtenu lors des expériences de compression osmotique est présenté Figure IV-2. L'évolution de la texture des dispersions en fonction de la fraction volumique permet de définir des zones où des transitions s'opèrent. Pour mieux préciser ces transitions, nous nous appuyons sur les mesures de viscosité et viscoélasticité, qui seront discutées dans la partie §IV.3.



**Figure IV-2** Pression osmotique et transition liquide/gel des particules TZ3Y dans l'acide acétique 0.05 M à pH3 après 14 jours de compression osmotique – la ligne continue représente la variation  $\Pi \approx \Phi^1$  – la ligne pointillée délimite les états liquide et gel

Comme illustré sur cette figure, il est possible de définir deux régimes de compression :

Régime I, Liquide :  $\Phi < 0.2$

Pour des fractions volumiques  $\Phi < 0.2$ , la pression osmotique varie avec la fraction volumique comme une loi de puissance, dont l'exposant est proche de 1. Visuellement, dans ce régime les dispersions restent liquides.

Régime II, Gel :  $0.2 < \Phi < 0.5$

Pour des fractions volumiques comprises entre 0.2 et 0.4, la pression osmotique, de l'ordre de 2000 Pa, varie peu en fonction de la fraction volumique : dans ce régime, la texture des dispersions obtenues est celle d'un gel mou. Pour des fractions volumiques comprises entre 0.4 et 0.5, la pression osmotique diverge avec l'augmentation de la fraction volumique vers une fraction volumique maximale  $\Phi_m \approx 0.5$ , que nous ne pouvons pas dépasser. La texture des dispersions est celle d'un gel dur et friable.

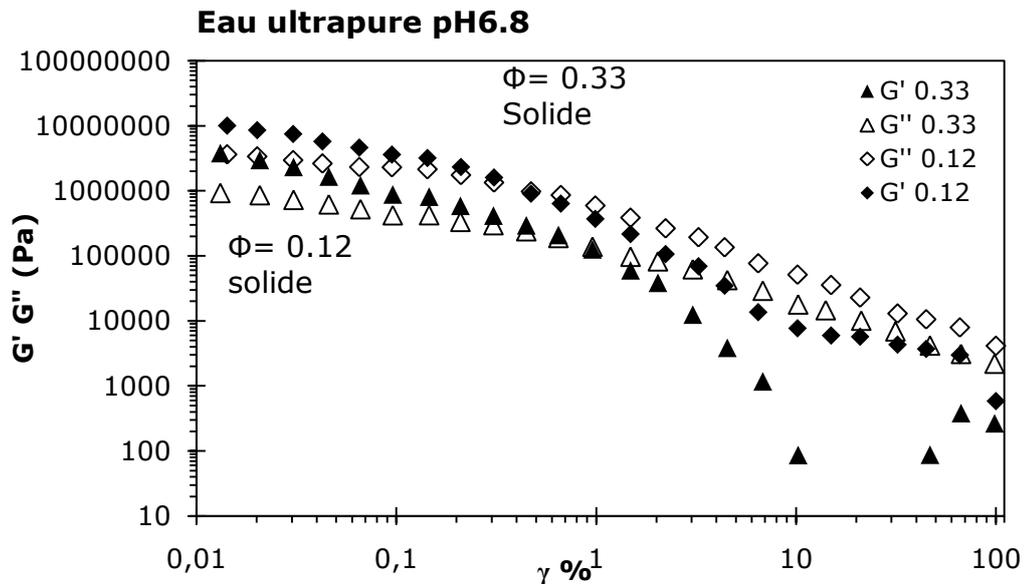
### **IV.1.3 Transition liquide / gel dans l'eau et dans l'acide nitrique**

En premier lieu, nous vérifions comment la transition liquide / gel varie, si nous changeons le milieu, dans lequel les particules sont dispersées. Pour cela, nous comparons les transitions obtenues avec des milieux, étudiés dans le précédent chapitre, et, pour lesquels nous connaissons les propriétés des particules (charge, taille et stabilité) :

- l'acide acétique 0.05 M à pH3,
- l'acide nitrique 1 mM à pH3
- l'eau ultrapure à pH 6.8.

Pour l'acide nitrique et l'eau, les résultats ont été obtenus après 7 jours de compression. Comme les échantillons ne sont pas à l'équilibre, nous nous contenterons d'une description des propriétés viscoélastiques des échantillons.

Nous présentons uniquement les mesures de modules visqueux  $G''$  et élastiques  $G'$  en fonction de la déformation, pour une fraction volumique proche de la transition liquide/gel et pour une fraction volumique dans le régime Gel. Pour chaque figure, nous précisons la fraction volumique des particules et l'état des dispersions.



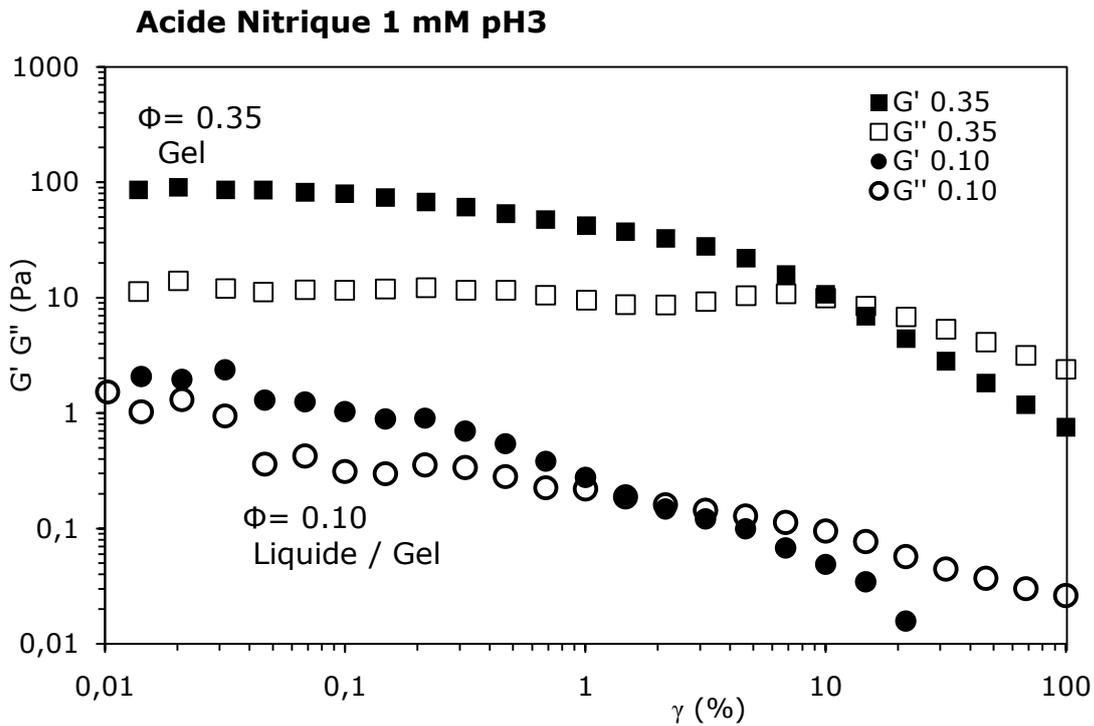
**Figure IV-3 Propriétés viscoélastiques de gels de particules TZ3Y dans l'eau à pH 6.8 – obtenus après 7 jours de compression osmotique pour  $\Phi=0.12$  et  $\Phi=0.33$**

Dans l'eau ultrapure, pour des fractions volumiques  $\Phi > 0.12$ , les échantillons sont tous à l'état solide avec des valeurs de modules élastiques de l'ordre de  $10^6$ - $10^7$  Pa aux faibles déformations.

Après une redispersion des solides dans l'eau, (protocole décrit dans le chapitre II), et d'après des mesures de taille par DLS, la majorité des particules, à savoir environ 80% en masse, ont des diamètres supérieurs à 500 nm. Les solides obtenus ne regonflent pas ; la transition mesurée avec  $\Phi < 0.1$  est une transition liquide / solide.

La fraction volumique  $\Phi = 0.12$  ne correspond pas à une valeur à l'équilibre : les particules, faiblement chargées (+6 mV), se sont agrégées et ont formé un réseau rigide avant que la compression n'arrive à extraire l'eau. Par conséquent, il est difficile d'attribuer une transition liquide-gel aux dispersions dans l'eau.

Nous présentons, sur la Figure IV-4, des dispersions de particules TZ3Y dispersées dans l'acide nitrique à pH3 : les particules sont fortement chargées, nous nous attendons à ce que les répulsions électrostatiques limitent l'agrégation et permettent d'obtenir une valeur de transition  $\Phi_{LG}$ , supérieure à celle obtenue dans l'eau, et des propriétés plus proches de celles d'un gel.



**Figure IV-4 Propriétés viscoélastiques de gels de particules TZ3Y dans l'acide nitrique 0.001 M à pH3- obtenus après 7 jours de compression osmotique**

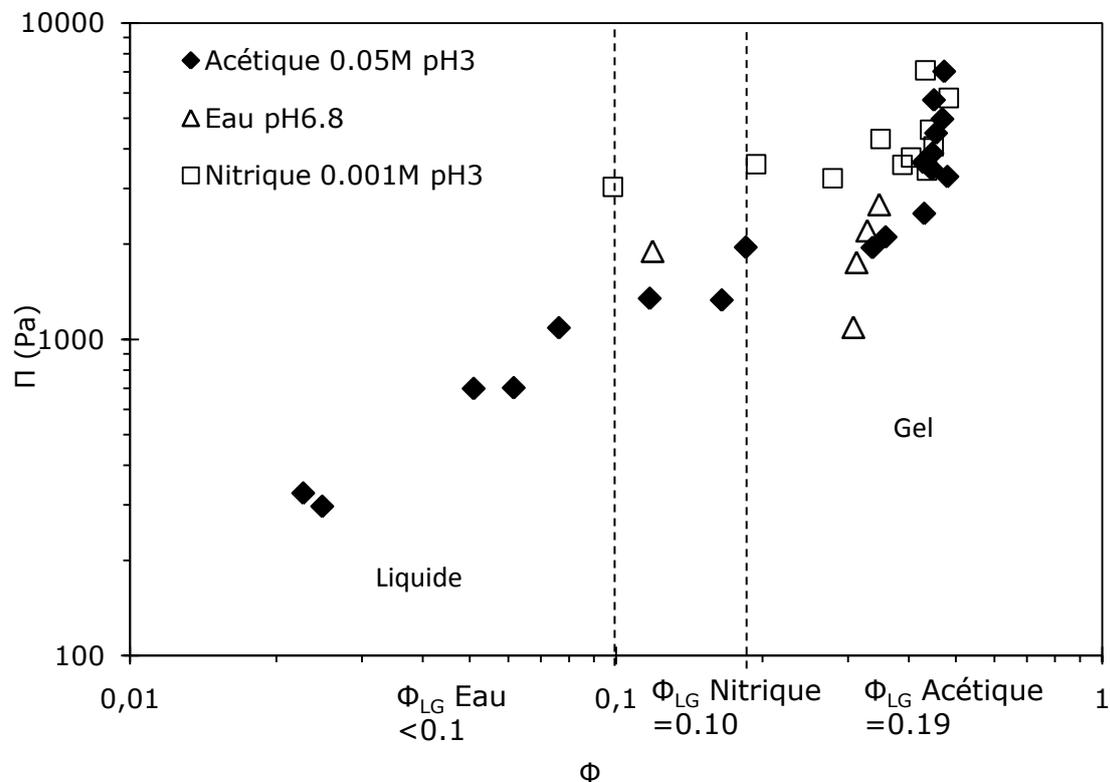
Dans l'acide nitrique, les particules sont au même pH que dans l'acide acétique mais la transition liquide/gel s'opère pour une fraction volumique plus faible avec  $\Phi_{LG}=0.10$ . Pour l'échantillon à l'état gel (avec  $\Phi=0.35$ ), les valeurs de modules élastiques sont bien plus faibles que dans le cas de l'eau et comme nous le verrons plus loin, du même ordre de grandeur que celles de l'acide acétique.

Nous pouvons résumer les premières observations, dans le Tableau IV-1, qui rassemble les propriétés viscoélastiques du premier point qualifié de gel et de sa fraction volumique.

	Acétique	Acide Nitrique	Eau ultrapure
Force ionique	0.05 M	0.001 M	
pH	pH3	pH3	pH6.8
Potentiel zêta	+70 mV	+45 mV	+5 mV
$\Phi_{LG}$ 1 <sup>er</sup> point gel mesuré	$\Phi_{LG}=0.19$ $G'=0.8$ Pa	$\Phi_{LG}=0.10$ $G' =1.0$ Pa	$\Phi_{LG}<0.12$ $\Phi=0.12$ $G'=4.10^6$ Pa

**Tableau IV-1 Module élastique et fraction volumique  $\Phi_{LG}$  des particules TZ3Y dans l'acide acétique 0.05 M à pH 3 après 14 jours, dans l'eau ultrapure à pH 6.8 et dans l'acide nitrique 1 mM à pH 3 après 7 jours de compression osmotique**

Nous reportons, sur la Figure IV-5, la pression osmotique mesurée en fonction de la fraction volumique en particules et repérons la fraction volumique pour laquelle la transition liquide/gel est définie.



**Figure IV-5 Pression osmotique en fonction de la fraction volumique en particules TZ3Y dans l'acide acétique 0.05M à pH3 après 14 jours, et dans l'eau ultrapure à pH6.8 et dans l'acide nitrique 1 mM à pH3 après 7 jours de compression osmotique – la ligne pointillée délimite l'état liquide et gel**

Deux points sont à noter sur ces résultats.

Le premier point à souligner est le fait que, la variation de pression osmotique ne diffère pas de manière significative, dans la zone de transition entre les dispersions préparées dans l'acide nitrique ou acétique.

Deuxièmement, la fraction volumique, déterminée à partir des propriétés viscoélastiques des gels, pour laquelle la transition liquide/gel apparaît, est modifiée lorsque nous changeons le milieu dans lequel les particules sont initialement dispersées.

Concernant la valeur de cette transition, les résultats montrent déjà un comportement non classique de dispersions colloïdales du point de vue de la valeur de la transition liquide/gel. En effet, pour des particules de zircone initialement bien dispersées dans l'acide acétique et protégées des forces d'attraction, la transition liquide/gel est observée pour une relativement faible fraction volumique  $\Phi_{LG}=0.2$ .

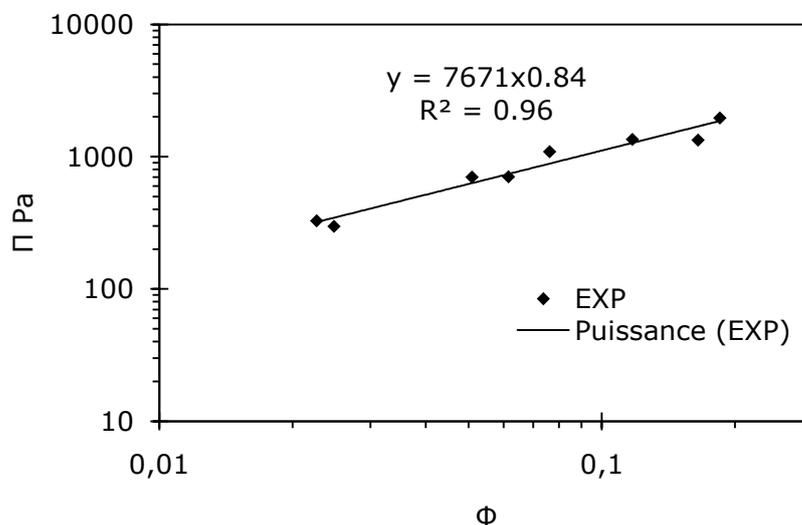
Dans les sections suivantes, nous allons reprendre plus en détails les différents régimes de compression pour le cas de l'acide acétique et proposer des explications concernant l'origine de cette transition.

Nous allons, tout d'abord, discuter des mesures de pression osmotique obtenues pour le régime I du diagramme d'états, c'est-à-dire avant la transition, vers un gel.

### **IV.2 Régime I : Etat liquide - Modélisation de la pression osmotique**

En mesurant la pression osmotique en fonction de la fraction volumique en particules dans la dispersion, nous obtenons expérimentalement une équation d'état de la dispersion. Nous modélisons cette équation d'état par des modèles qui prennent en compte les particules, les énergies d'interactions ou l'atmosphère ionique qui entoure les particules [1].

Comme l'indique la Figure IV-6, dans ce régime I, i. e. lorsque la pression osmotique appliquée est comprise entre 200 Pa et 2000 Pa, la pression osmotique et la fraction volumique des particules sont reliées par une loi de puissance dont l'exposant est proche de 1.



**Figure IV-6 Pressions osmotiques de dispersions de particules TZ3Y dans l'acide acétique à pH3-régime I : avant la transition –la ligne continue est une linéarisation par une régression puissance**

Cette caractéristique de la loi de compression indique que la pression osmotique résulte de l'entropie d'espèces diluées et dépend essentiellement du nombre d'espèces en solution. Nous pouvons rapprocher le comportement des dispersions dans le régime I d'un gaz parfait.

### IV.2.1 Modélisation par Carnahan Starling

Le cas le plus simple est le cas d'une dispersion diluée, où le soluté est une particule. A l'équilibre, les potentiels chimiques du solvant s'égalisent avec une variation de pression de  $P' = P_{atm}$  à  $P = P_{atm} + \Pi$  :

$$\mu'_s(T, P', x'_s) = \mu_s(T, P' + \Pi, x_p) \quad \text{Eq. IV.1}$$

Dans le réservoir :  $\mu'_s(T, P') = \mu_s^0 + RT \ln(x'_s) = \mu_s^0 \quad \text{Eq. IV.2}$

avec l'hypothèse d'un solvant pur  $x'_s = 1$   
 Dans la dispersion :  $\mu_s(T, P, x_s) = \mu_s^0 + RT \ln(x_s) \quad \text{Eq. IV.3}$

En développant ces égalités, la pression osmotique d'une dispersion diluée de volume V, contenant un nombre N de particules, peut être assimilée à la pression d'un « gaz parfait » par l'équation dite de Van't Hoff [16]

$$\Pi = RT \frac{n_i}{V} = RT \frac{N_{particules}}{V} = RT\rho \quad \text{Eq. IV.4}$$

Pour une dispersion concentrée, nous exploitons des modèles décrivant les gaz réels, basés sur le développement du Viriel :

$$\frac{\Pi}{kT} = \rho_p + B_2\rho_p^2 + B_3\rho_p^3 \dots \quad \text{Eq. IV.5}$$

avec  $\Phi$  la fraction volumique, k la constante de Boltzmann, T la température.

A partir de cette approche, Carnahan-Starling (1969) [17-18] développe un modèle qui s'applique dans le cas de sphères dures monodisperses, permettant de calculer une pression osmotique théorique en fonction de la fraction volumique  $\Phi$  de sphères, du rayon a et de la densité en nombre de sphères  $\rho$ :

$$\rho = \frac{3\Phi}{4\pi a^3} \quad \text{Eq. IV.6}$$

$$\text{Soit } \Pi = \rho kT \frac{1 + \phi + \phi^2}{(1 - \Phi)^3} \quad \text{Eq. IV.7}$$

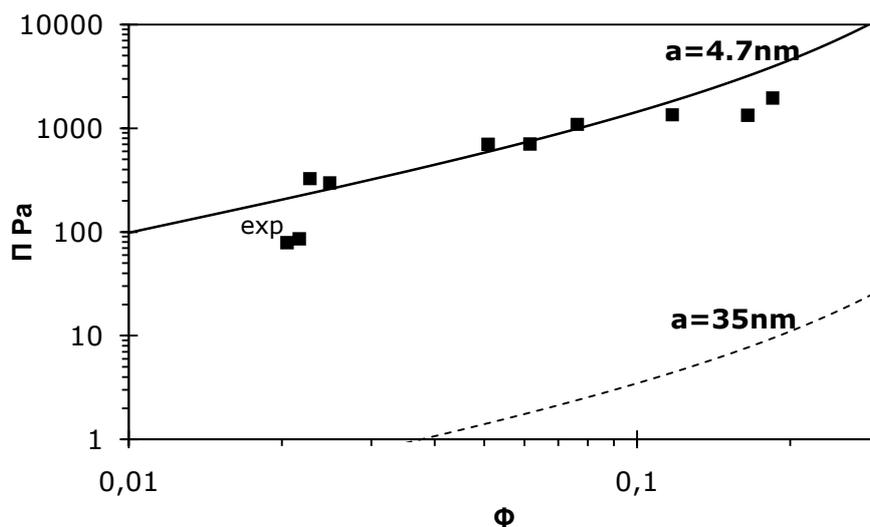
En utilisant le modèle par Carnahan-Starling (CS), nous calculons les valeurs théoriques de la pression osmotique pour un diamètre de 70 nm, correspondant au diamètre moyen des particules.

Sur la Figure IV-7, où nous comparons ces calculs aux résultats expérimentaux, nous observons que les valeurs théoriques sous-estiment largement les valeurs mesurées. Des particules de 70 nm de diamètre (soit un rayon  $a=35$  nm) ont une pression osmotique théorique de 0.5 à 10 Pa pour  $0.02 < \Phi < 0.15$ , soit environ 300 fois plus faible que la pression mesurée.

Cet écart entre la pression théorique et la pression mesurée peut avoir plusieurs origines :

- des « objets » plus petits que 70 nm et plus nombreux sont présents et imposent une pression osmotique élevée.
- les interactions entre particules contribuent à une augmentation de la pression osmotique.

Afin d'évaluer l'effet de la taille sur la pression osmotique, les valeurs théoriques de la pression osmotique calculées pour un rayon de 4.7 nm sont également reportées sur la Figure IV-7



**Figure IV-7 Diagramme pression osmotique- fraction volumique de particules TZ3Y dans l'acide acétique-régime liquide dilué – Effet du rayon sur le modèle de Carnahan (CS) avec  $a=4.7$  nm et  $a=35$  nm**

Nous constatons que, pour un diamètre de l'ordre de 10 nm, nous obtenons un bon accord entre l'ordre de grandeur des valeurs calculées et les valeurs expérimentales. Il faudrait, donc, considérer la présence d'espèces de 10 nm de diamètre pour expliquer les valeurs mesurées de pression osmotique.

Nous pourrions imaginer une contamination des dispersions par des espèces provenant du bain de dialyse mais cette taille est bien supérieure au

seuil de coupure de la membrane. Nous excluons aussi que les molécules de PEG transfèrent du bain de dialyse dans la dispersion.

Etant donné les images des dispersions obtenues par microscopie en transmission, et, la polydispersité mise en évidence par les expériences de DLS et SAXS sur les dispersions diluées, il n'est naturellement pas exclu, qu'une population de particules de 10 nm soit présente. Peu sensible sur la distribution de taille en volume, cette population pourrait néanmoins contribuer fortement à la pression osmotique totale de la dispersion.

L'obtention d'une pente égale à 1 sur les courbes de pression osmotique et la mesure de pressions élevées suggèrent que  $\Pi \approx \rho kT$  avec une densité en nombre  $\rho$  importante pour des très petites particules.

Une autre hypothèse consisterait à attribuer l'écart entre mesures expérimentales et valeurs théoriques à l'existence d'interactions entre les particules au sein de la dispersion. Nous avons testé trois modèles :

- Le modèle de Carnahan Starling avec une fraction volumique corrigée d'une longueur de portée d'interactions,
- Le modèle de Poisson Boltzmann Cell pour des particules chargées,
- Le modèle de Baxter pour des particules attractives.

#### **IV.2.2 Modélisation par le modèle de Carnahan-Starling pour des sphères chargées**

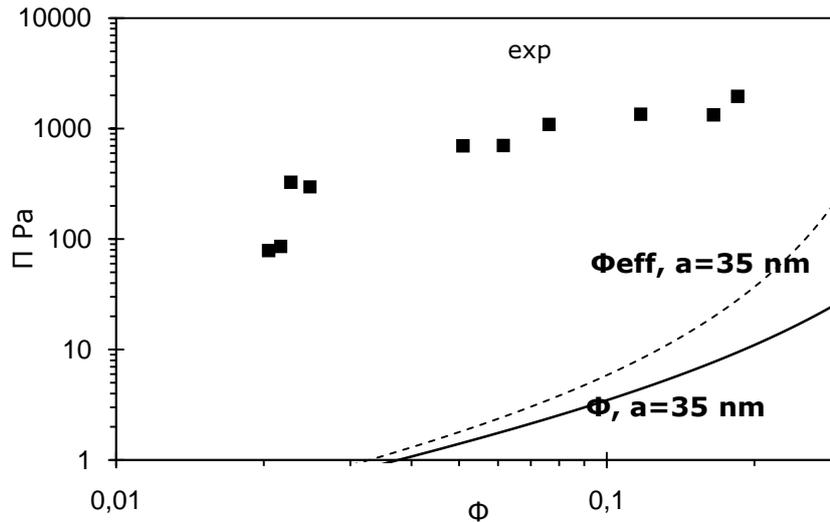
Nous avons vu, dans le chapitre précédent, qu'en milieu acétique 0.05 M, le potentiel zêta des particules de zircone est très largement positif. Dans le cas de particules chargées, nous pouvons décrire le système par une équation d'état, définie par le modèle de Carnahan-Starling, où la fraction volumique est substituée par la fraction volumique effective, qui prend en compte la portée des interactions, en incluant l'épaisseur de la couche diffuse  $\kappa^{-1}$ . Dans notre cas, pour une force ionique de 1 mM et en présence d'ions monovalents ( $H^+$ ,  $CH_3COO^-$ ),  $\kappa^{-1}$  vaut 10 nm.

L'équation de la pression osmotique par le modèle de CS (Eq. IV.7) devient :

$$\Pi = \rho kT \frac{1 + \Phi_{eff} + \Phi_{eff}^2 - \Phi_{eff}^3}{(1 - \Phi_{eff})^3} \quad \text{Eq. IV.8}$$

$$\text{avec } \phi_{eff} = \phi \left(1 + \frac{\kappa^{-1}}{a}\right)^3 \quad \text{Eq. IV.9}$$

Les valeurs théoriques obtenues par cette approche sont comparées sur la Figure IV-8 aux valeurs expérimentales :



**Figure IV-8** Diagramme pression osmotique-fraction volumique de particules TZ3Y dans l'acide acétique-régime liquide dilué – modèle de Carnahan  $\Pi(\Phi, a=35 \text{ nm})$  et  $\Pi(\Phi_{\text{eff}}, a=35 \text{ nm}, \kappa^{-1}=10 \text{ nm})$

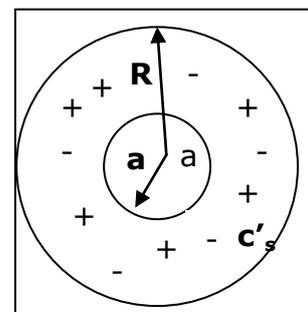
Pour un rayon de particules  $a=35 \text{ nm}$ , les valeurs théoriques de la pression osmotique sont plus élevées si nous tenons compte d'une fraction volumique effective, mais nous notons toujours un écart important avec les pressions mesurées.

### IV.2.3 Modèle de Poisson Boltzmann Cell

Une autre approche, permettant de décrire l'effet des charges des particules dans le calcul de la pression osmotique, repose sur le modèle de Poisson Boltzmann Cell, noté PBC [18-21].

Dans ce modèle, la particule de rayon  $a$  est placée au centre d'une « cellule sphérique » de rayon  $R$ .

**Figure IV-9** Définition d'une cellule du modèle Poisson Boltzman



Dans cette cellule, les concentrations en ions (monovalents) et contre-ions sont données par l'équation suivante où  $\varphi(r)$  est le potentiel électrostatique.

$$\text{avec } c_{\pm} = c'_s \exp(\pm \varphi(r)) \quad \text{Eq. IV.10}$$

La pression calculée résulte de la résolution numérique de l'équation de Poisson-Boltzmann :

$$\Pi = 4kTc'_s \text{sh}^2(\varphi(r)/2) \quad \text{Eq. IV.11}$$

Ce modèle prend en compte l'effet de la force ionique  $I$ , la charge structurale de la particule  $Z$  et la température ( $T=293$  K). Le potentiel électrostatique est, ici, calculé à partir de la charge structurale.

Dans le cadre de cette étude, la valeur de la charge structurale n'a pas été mesurée expérimentalement. Nous prenons donc comme approximation la charge effective de la particule. La charge effective est déterminée par le nombre de contre ions qui se désorbent de la surface de la particule, à des distances comparables à des distances interparticulaires, telles que ces ions peuvent migrer d'une particule à une autre. La longueur minimale entre deux charges, pour ne pas avoir de condensation, appelée longueur de Bjerrum, est donnée par l'équation IV.5 [22].

$$L_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 k_B T} \quad \text{Eq. IV.12}$$

Cette longueur est prise égale à 0.71 pour l'eau à température ambiante.

Pour des particules suffisamment chargées, une formule simple, valable uniquement aux grandes distances par rapport à la valeur du rayon, permet de calculer  $Z_{\text{eff}}$  pour des ions monovalents [19].

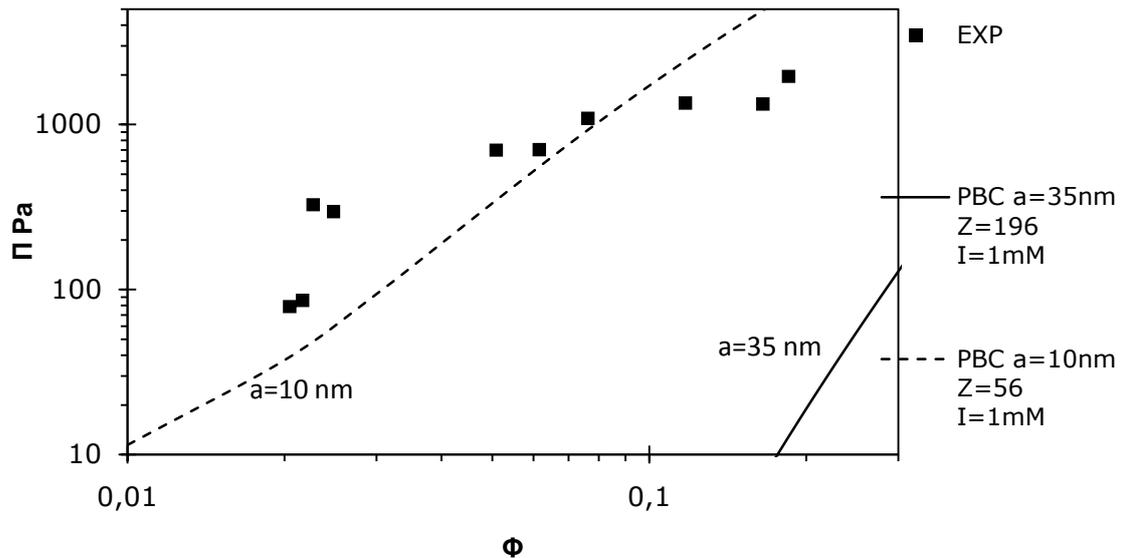
$$Z_{\text{eff}} = \frac{4a}{L_B} = \frac{4 \times 35}{0.71} = 196 e \quad \text{Eq. IV.13}$$

Par application, pour des particules de diamètre  $2a=70$  nm, la charge effective  $Z_{\text{eff}}$  est égale à 196 e.

Nous confrontons les valeurs expérimentales et les valeurs calculées par le modèle PBC pour des particules de 70 nm de diamètre et une force ionique de 1 mM. D'après la Figure IV-10, le modèle de PBC avec un diamètre de  $2a=70$  nm ne permet pas de décrire les valeurs expérimentales qui sont plus élevées (facteur  $10^4$ - $10^5$ ). Nous reportons également, sur cette dernière figure, la modélisation avec la taille de particules, qui est le plus en accord avec les valeurs expérimentales : un rayon  $a=10$  nm, équivalant à une charge effective égale à 56 e.

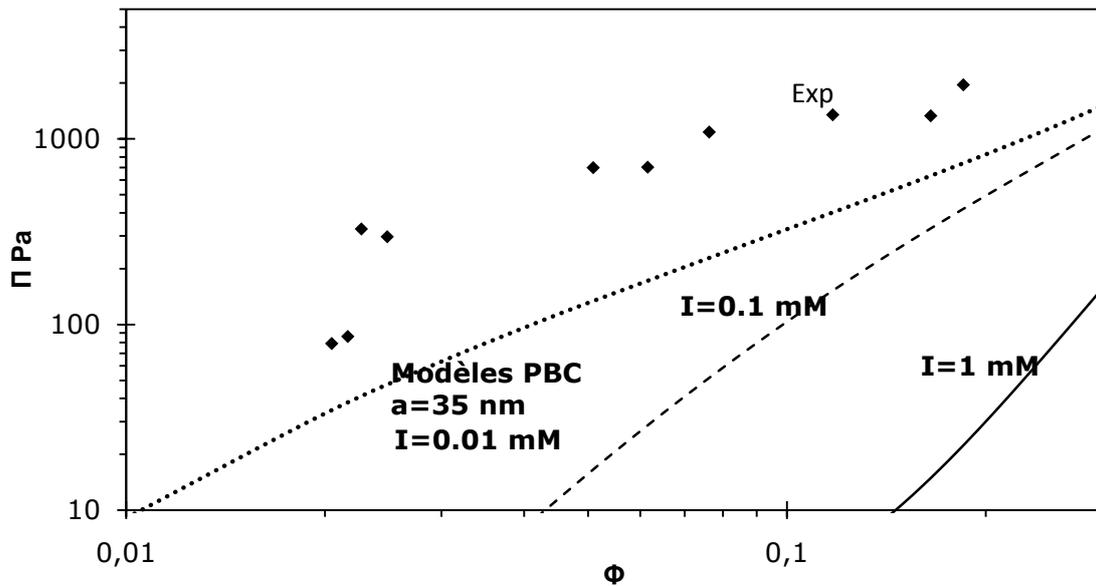
En comparaison avec la Figure 10, nous traçons, sur la Figure IV-11, l'effet de la force ionique  $I$  sur la pression osmotique avec le modèle de PBC. Quand

la force ionique est diminuée, la pression osmotique augmente. Pour une charge donnée, la diminution de la force ionique tend à augmenter le potentiel zêta, les ions sont moins condensés à la surface, la portée des répulsions est augmentée. Lorsque  $I$  diminue, nous diminuons l'écart entre la pression osmotique mesurée pour les particules TZ3Y et les courbes de modélisation de PBC. Cependant, les paramètres du modèle ne sont pas réalistes car, expérimentalement,  $I$  vaut 1 mM. Cette modélisation de PBC ne convient pas.

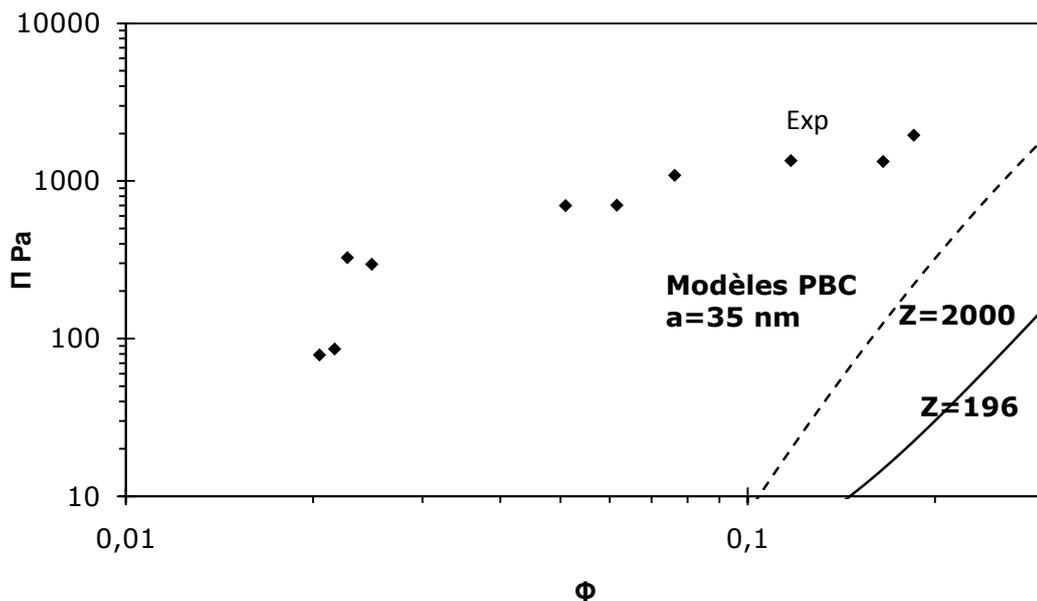


**Figure IV-10** Diagramme pression osmotique-fraction volumique de particules TZ3Y dans l'acide acétique-régime liquide dilué – Effet du rayon de particules  $a$  sur le modèle PBC pour  $a=35$  nm,  $Z_{eff}=196$  e et pour  $a=10$  nm,  $Z_{eff}=56$  e

De même pour une force ionique donnée, l'augmentation de la charge tend à augmenter la pression osmotique. Nous le vérifions, en traçant sur la Figure IV-12, la modélisation de la pression osmotique avec une charge  $Z$  plus grande ( $Z=2000$  e). En changeant la charge  $Z$ , nous ne pouvons pas décrire les points expérimentaux par la modélisation de PBC avec un rayon  $a$  de 35 nm.



**Figure IV-11** Diagramme pression osmotique-fraction volumique de particules TZ3Y dans l'acide acétique-régime liquide dilué - Effet de la force ionique  $I$  sur le Modèle PBC pour  $a=35$  nm,  $Z_{eff}=196$  avec  $I=0.01$  mM,  $I=0.1$  mM et  $I=1$  mM



**Figure IV-12** Diagramme pression osmotique-fraction volumique de particules TZ3Y dans l'acide acétique-régime liquide dilué - Effet de la charge  $Z$  sur le Modèle PBC pour  $a=35$  nm,  $I=1$  mM avec  $Z=2000$  ( $\zeta=118$  mV) et  $Z=196$  ( $\zeta=21$  mV)

En conclusion, le modèle de PBC ne permet pas de décrire les valeurs expérimentales de la pression osmotique, avec des conditions proches des propriétés effectives des particules : un diamètre moyen proche de 70 nm, une charge effective de l'ordre de 196 et des conditions de préparation avec une force ionique de 1 mM.

#### IV.2.4 Modélisation par le modèle de Baxter

Nous considérons, ici, un modèle qui simule le comportement de sphères dures adhésives attractives à longues distances et répulsives au contact. Baxter [23] décrit ce type d'interactions et définit un paramètre  $\tau$  donné par :

$$\tau = \frac{1}{4 \frac{B2}{V_{HS}}} \quad \text{Eq. IV.14}$$

Avec  $V_{HS}$  le volume sphères dures :

$$V_{HS} = \frac{4}{3} \pi (a + \delta)^3 \quad \text{Eq. IV.15}$$

où  $\delta$  représente l'épaisseur des couches de molécules d'eau adsorbées à la surface des particules, cette valeur étant égale à  $\delta=0.76$  nm (3 couches d'eau). Le paramètre de Baxter est relié au coefficient du second Viriel B2. Le second coefficient du Viriel donne une mesure de l'importance relative des interactions de paires en compétition. Une valeur positive indique que les répulsions sont dominantes et une valeur négative indique que les attractions l'emportent [24].

L'équation de la pression osmotique est, ici, donnée par :

$$\Pi = \rho kT \left[ \left( \frac{1 + \phi + \phi^2}{(1 - \phi)^3} \right) - \phi \lambda \left( \frac{18(2 + \phi) - \phi \lambda^2}{36(1 - \phi)^3} \right) \right] \quad \text{Eq. IV.16}$$

avec

$$\lambda = 6 \left[ \left( 1 - \tau + \frac{\tau}{\phi} \right) - \left[ \left( 1 - \tau + \frac{\tau}{\phi} \right)^2 - \frac{1}{6} \left( 1 + \frac{2}{\phi} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \right] \quad \text{Eq. IV.17}$$

où la fraction volumique est la fraction volumique effective :

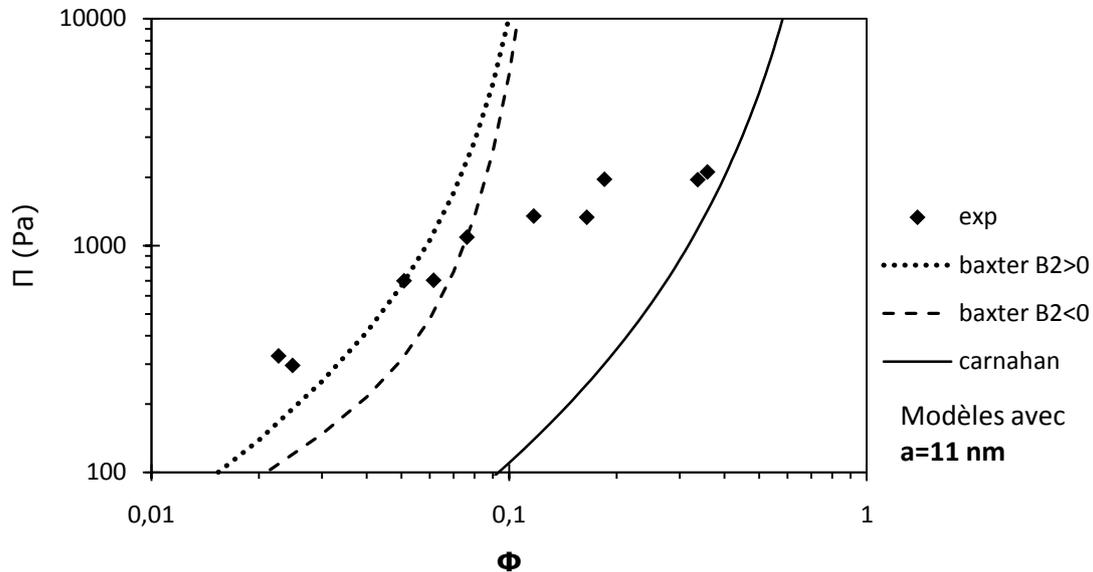
$$\phi_{eff} = \phi \left( 1 + \frac{\kappa^{-1}}{a} \right)^3 \quad \text{Eq. IV.18}$$

En première approche, nous traçons le modèle de Baxter en faisant varier le coefficient B2 pour un rayon de particules égal à  $a=35$  nm et une force ionique égale à 1 mM, soit  $\kappa^{-1}=10$  nm.

D'après la Figure IV 13, nous obtenons un écart important entre les points expérimentaux et le modèle de Baxter, pour des particules de diamètre  $2a=70$  nm, quelle que soit la valeur de B2. Quand la taille est diminuée, avec un rayon  $a=11$  nm (Figure 14), les premiers points expérimentaux ( $\Phi < 0.07$ ) sont

décrits par le modèle de Baxter mais, la pente de la courbe de Baxter est trop importante.

**Figure IV-13 Diagramme pression osmotique-fraction volumique des particules TZ3Y dans l'acide acétique- régime liquide I – Effet du coefficient  $B_2$  sur le Modèle de Baxter pour  $a=35$  nm,  $I=1$  mM,  $\kappa^{-1}=10$ nm avec  $B_2= 3.8.10^5 >0$ ,  $\tau =0.5$  et  $B_2= - 2.10^5 <0$ ,  $\tau =0.2$**

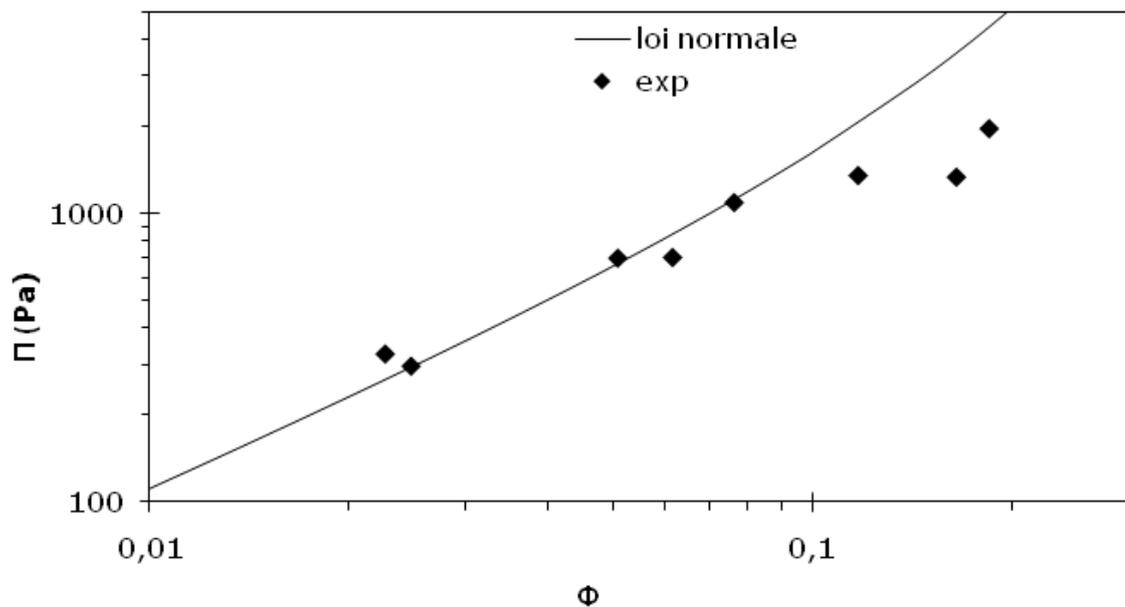


**Figure IV-14 Diagramme pression osmotique-fraction volumique des particules TZ3Y dans l'acide acétique - régime liquide – Effet du coefficient  $B_2$  sur le Modèle de Baxter pour  $a=11$  nm,  $I=1$  mM,  $\kappa^{-1}=10$ nm avec  $B_2= 1.4.10^4 >0$  ( $\tau =0.5$ ) et  $B_2= - 6.10^3 <0$  ( $\tau =0.2$ ) – modèle de Carnahan CS ( $a=11$  nm)**

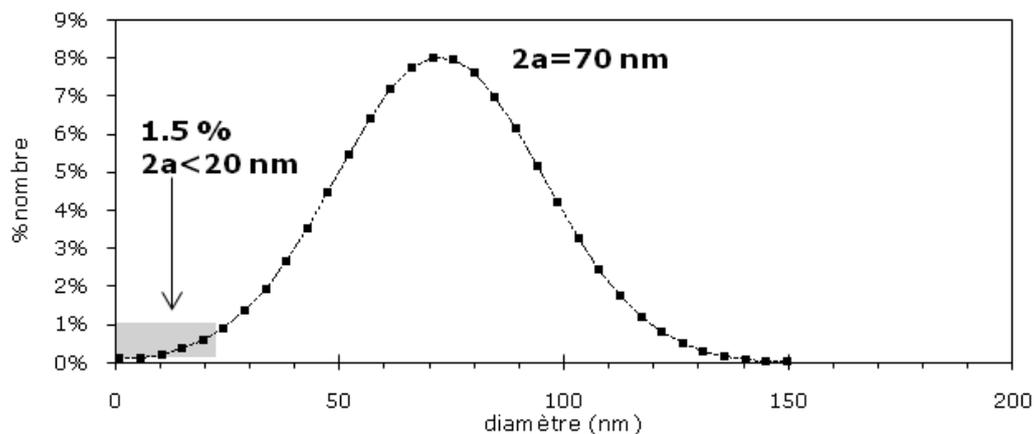
En conclusion, le modèle de Baxter, qui considère des interactions attractives à longues distances, ne permet pas de représenter la variation de la pression osmotique avec la fraction volumique et de décrire les valeurs expérimentales avec des conditions proches des propriétés des particules, c'est-à-dire avec un diamètre moyen proche de 70 nm.

#### **IV.2.5 Modèle Carnahan-Starling pour des sphères polydisperses**

L'hypothèse de la polydispersité apparaissant la plus cohérente, nous construisons un modèle de Carnahan-Starling (CS) de sphères polydisperses, en effectuant la somme de pression osmotique de plusieurs classes de particules et, en pondérant par les coefficients d'une loi normale centrée sur un rayon moyen  $a=35$  nm. L'écart-type est ajusté pour décrire les points expérimentaux. La distribution obtenue, sur la Figure IV-16, est une distribution en nombre, avec un écart type de 11.5 nm. La confrontation, entre mesures et valeurs calculées par cette modélisation, est représentée sur la Figure IV-15.



**Figure IV-15** Diagramme pression osmotique-fraction volumique des particules TZ3Y dans l'acide acétique-régime liquide dilué – modèle de « CS loi normale » avec un rayon moyen  $a=35\text{nm}$  et un écart type de  $11.5\text{ nm}$



**Figure IV-16** Distribution de taille issue du modèle de « CS loi normale » avec un rayon moyen  $a=35\text{ nm}$  et un écart type de  $11.5\text{ nm}$

Nous observons, sur la Figure IV-15, un assez bon accord entre les premiers points mesurés du régime dilué et la modélisation par Carnahan-Starling, en prenant en considération la polydispersité dans le modèle. Dans cette distribution de taille, ce sont les plus fines particules de diamètre 1-20 nm, qui imposent la pression osmotique dans le régime I.

#### IV.2.6 Analyse de la fraction de fines

Afin de mieux quantifier la proportion de ces fines particules, nous réalisons un fractionnement granulométrique d'une dispersion par une sédimentation, sur une durée de 14 jours. La dispersion contient une fraction volumique  $\Phi=0.04$  en particules TZ3Y dispersées dans l'acide acétique 0.05M à pH3. La hauteur, à laquelle chaque fraction est prélevée, détermine un seuil de

coupure. Pour chaque fraction, nous déterminons la fraction volumique par la mesure de l'extrait sec et, nous mesurons le diamètre moyen des particules (en volume) par DLS. A titre de comparaison, nous calculons la taille théorique donnée par la loi de Stokes, pour un temps de sédimentation égal à  $t=14$  jours et pour une hauteur  $h$  de bécher connue :

$$a = \left( \frac{18\eta_{\text{eau}}}{(\rho_p - \rho_{\text{eau}})g} \right)^{1/2} v \quad \text{Eq. IV.19}$$

avec la vitesse de sédimentation  $v=h/t$ , la masse volumique de l'eau  $\rho_e=1000 \text{ kg.m}^{-3}$ ,  $\rho_p$  la masse volumique des particules  $\rho_p =5500 \text{ kg.m}^{-3}$ ,  $\eta_{\text{eau}}$  la viscosité de l'eau (1 mPas) et l'accélération  $g=9.81 \text{ ms}^{-2}$ .

Par ce calcul, nous déduisons que le surnageant, que nous appelons F1, contient uniquement des particules, dont le diamètre est inférieur à 58 nm. Les résultats sont résumés, dans le Tableau 2 :

	F1 surnageant	F2	F3	F4 sédiments
%wt part	0.24%	2.1%	7.5%	40.3%
%v part	0.04%	0.4%	1.5%	11.0%
Diamètre moyen nm (volume) - DLS	62 nm ± 1nm	71 nm ± 26nm	62 nm ± 11nm	137 nm ± 36nm
Diamètre théorique nm	58 nm	82 nm	101 nm	117 nm

**Tableau IV-2 Fractionnement d'une dispersion de particules TZ3Y par sédimentation (14 jours) - fraction massique et volumique - mesure du diamètre moyen - calcul du diamètre par la loi de Stokes.**

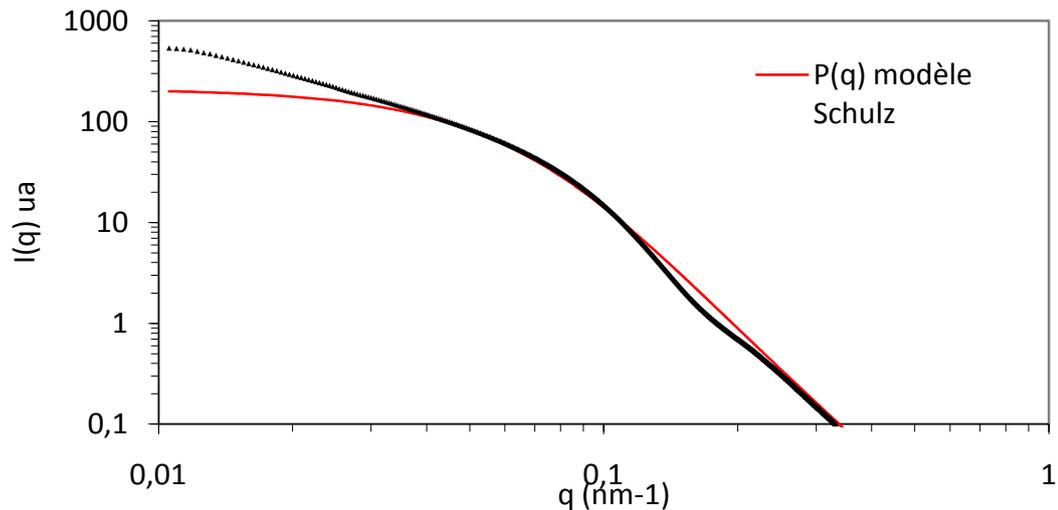
Après sédimentation, comme l'indique le Tableau 2, la fraction F1 est bien appauvrie en particules appartenant aux classes de tailles supérieures alors que la fraction F4 est appauvrie en fines particules. La taille mesurée en DLS est toujours égale à 60 nm car ces particules dominant la diffusion de lumière même si elles sont minoritaires en nombre.

Nous notons, qu'à partir d'une dispersion avec  $\Phi=0.04$ , sans compression osmotique, nous pouvons concentrer la dispersion par sédimentation jusqu'à  $\Phi=0.11$  pour la fraction F4, alors que par compression, il faut une pression osmotique de l'ordre de 2000 Pa. La fraction F4 est composée majoritairement de particules de diamètre moyen d'environ 117 nm, ce qui sous-entend que la pression osmotique des dispersions est bien due à des très fines particules, dont la majeure partie est restée dans le surnageant.

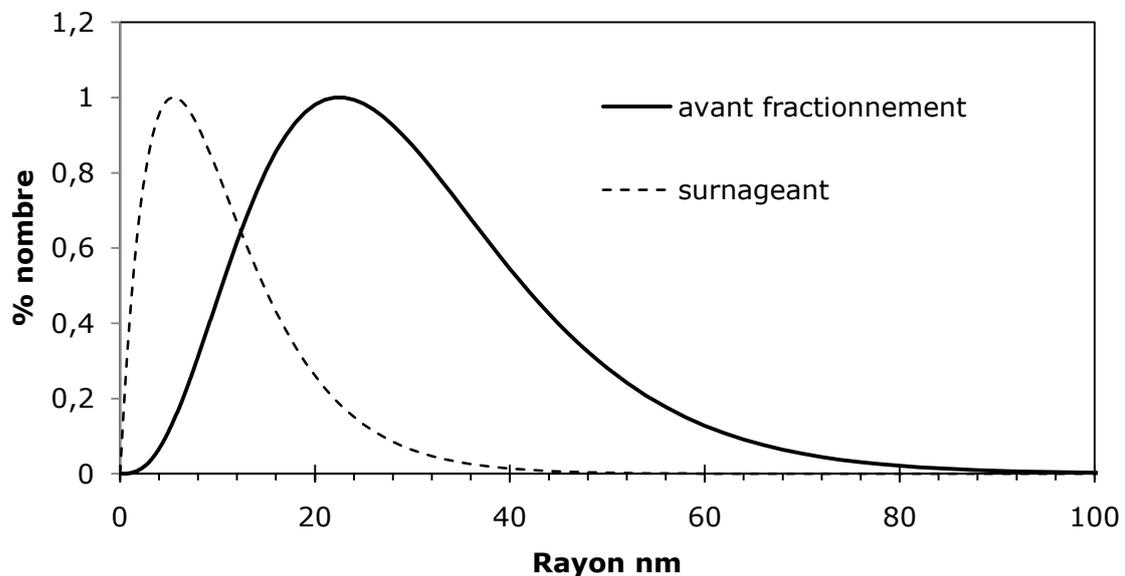
Nous signalons que, les analyses de la taille, par DLS avec le Zetasizer, ne sont pas précises, compte-tenu de la forte polydispersité des particules, mais la tendance mesurée est relativement cohérente avec la loi de Stokes.

Nous analysons le surnageant F1 par SAXS. Comme le surnageant est dilué ( $\Phi=0.0024$ ), l'intensité mesurée est assimilée au facteur de forme des particules. Aux grandes valeurs de  $q$ , le spectre suit la loi de Porod avec une

pente  $q^{-4}$ , qui caractérise des particules denses, homogènes et à surface lisse. Aux petites valeurs de  $q$ , ce spectre semble suivre la loi de Guinier qui caractérise des particules agrégées de diamètre supérieur à 100 nm. Nous voyons que, dans cet échantillon, les particules sont métastables sur des échelles de temps de plusieurs jours. Le spectre théorique, qui correspond le mieux à l'intensité de la fraction F1, est le facteur de forme  $P(q)$  calculé par le modèle de Schulz avec un rayon moyen  $R=11$  nm et  $Z=1$ . Nous notons un décalage entre le rayon obtenu par les mesures en DLS, qui surestime la taille des particules de la fraction F1.



**Figure IV-17 Intensité diffusée expérimentale du surnageant et facteur de forme  $P(q)$  calculé par le modèle de Schulz avec un rayon moyen  $R=11$  nm,  $Z=1$  et un écart-type  $s_R=8$  nm**



**Figure IV-18 Effet du fractionnement sur la distribution de taille - Distribution de taille obtenue par la modélisation de l'intensité diffusée SAXS par le modèle de Schulz- pour la dispersion avant fractionnement ( $R=30$  nm,  $Z=3$ ,  $s_R=15$  nm) et pour le surnageant ( $R=11$  nm,  $Z=1$ ,  $s_R=8$  nm)**

La Figure IV-18 montre l'effet du fractionnement avec un décalage de la distribution de taille pour la fraction F1 vers des classes de tailles de particules

plus petites, par rapport à la distribution de taille de la dispersion avant le fractionnement. La fraction F1 est constituée de particules dont le rayon moyen, déterminé par SAXS, est de 20 nm et dont la stabilité en milieu dilué acétique n'est pas parfaite, puisque au bout de quelques jours nous retrouvons, sur le spectre, la signature d'agrégats d'une centaine de nanomètres.

#### **IV.2.7 Conclusions du régime I**

***Dans le régime I ( $0.02 < \Phi < 0.2$ ), pour lequel les dispersions sont à l'état liquide, en confrontant les résultats expérimentaux de compression osmotique à des modèles de pression osmotique pour des sphères avec et sans interactions, nous avons montré que la polydispersité est, probablement, à l'origine de la pression osmotique mesurée. Nous avons détecté la présence de fines particules de zircone TZ3Y dont le diamètre est de l'ordre de 20 nm. Ce sont les premières classes de la distribution, qui, par leur nombre et par leur faible taille, imposent clairement la pression osmotique dans le régime I. La pression osmotique est une méthode sensible à la polydispersité et aux espèces de faibles tailles présentes dans la dispersion. Le modèle, a priori, retenu pour les dispersions dans le régime liquide, est donc celui d'un fluide de particules polydisperses.***

### **IV.3 Régime II : Etude rhéologique et transition liquide/gel**

Nous avons défini le régime II, pour des fractions volumiques  $\Phi$  en particules TZ3Y comprises entre  $\Phi=0.2$  et  $\Phi=0.48$ . Dans ce régime, le système se présente sous la forme d'un solide mou ou gel, où la pression osmotique décrit un plateau : il s'agit d'une transition liquide/gel. Dans cette section, nous allons confronter les mesures rhéologiques et des mesures de réversibilité, afin de caractériser les propriétés de ce gel et de mieux identifier les origines de la transition de phase.

#### **IV.3.1 Comportement viscoélastique des dispersions**

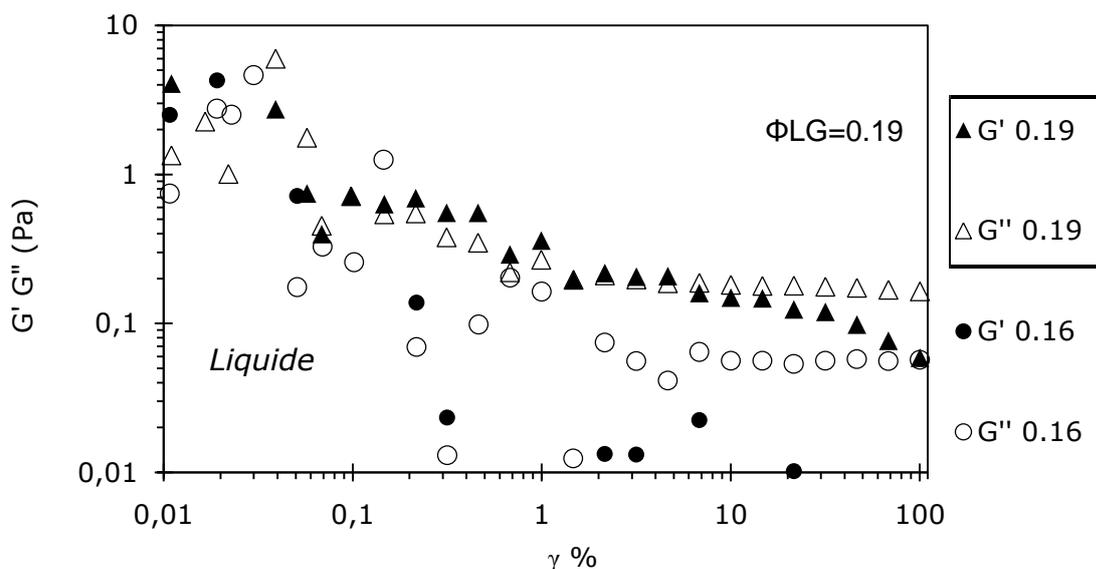
##### Transition liquide/gel

La transition liquide/gel est définie par un changement de comportement rhéologique. Les dispersions diluées se comportent comme un fluide, mais la fraction volumique augmentant, un comportement rhéofluidifiant et, une

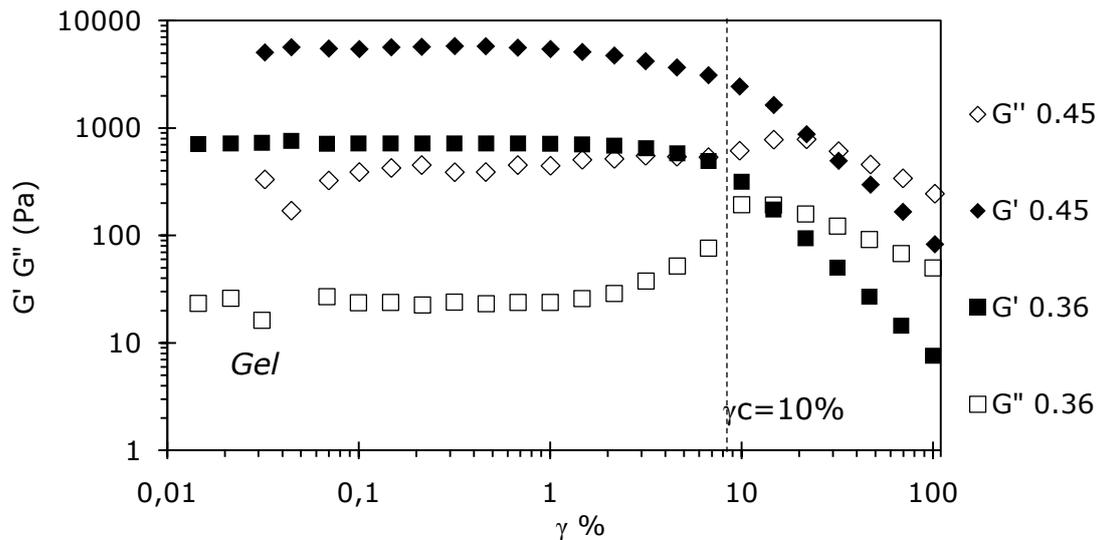
contrainte seuil apparaissent. Un comportement viscoélastique prédomine pour les gels. Nous avons reporté, sur la Figure IV-19 et la Figure IV-20, les courbes obtenues, sous déformation, pour les dispersions comprimées dans le régime II, i.e. avec des fractions volumiques croissantes de  $\Phi=0.16$  à  $\Phi=0.48$ .

Nous définissons la fraction  $\Phi_{LG}$  de la transition liquide/gel par l'apparition d'un comportement viscoélastique, pour lequel la valeur du module élastique  $G'$  est supérieure à celle du module visqueux  $G''$  et le module élastique  $G' \geq 1$  Pa pour les faibles déformations ( $\gamma < 1\%$ ).

A partir des critères énoncés ci-dessus, nous déterminons la valeur de fraction volumique, correspondant à la transition liquide/gel,  $\Phi_{LG}=0.19$ . Pour des fractions  $\Phi > 0.19$ , lorsque la déformation appliquée est inférieure à la déformation seuil d'écoulement  $\gamma_c=10\%$ , nous observons dans la zone LVE, un module élastique  $G'$  nettement supérieur à  $G''$  ( $G' > 10 G''$ ). Au point  $\gamma_c=10\%$  où  $G'=G''$ , nous observons une inflexion de la courbe  $G'$  : la déformation est suffisante pour transformer le gel en un liquide qui s'écoule [25].



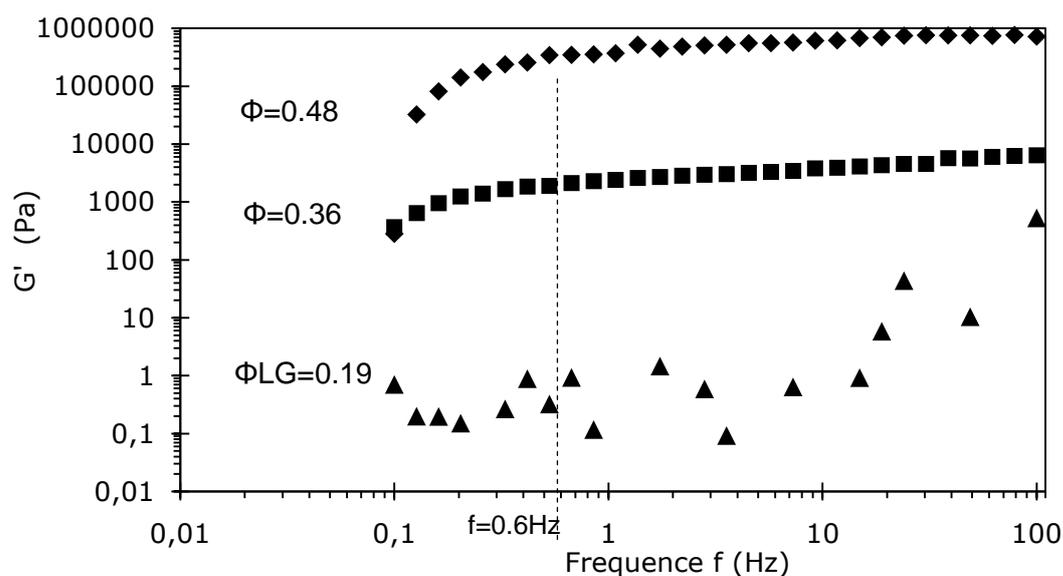
**Figure IV-19** Module élastique  $G'$  et Module visqueux  $G''$  en fonction de la déformation avec  $f=0.6\text{Hz}$  pour des dispersions de particules TZ3Y dans l'acide acétique 0.05 M à pH3 pour un liquide avec  $\Phi=0.16$  et à la transition liquide/gel avec  $\Phi_{LG}=0.19$



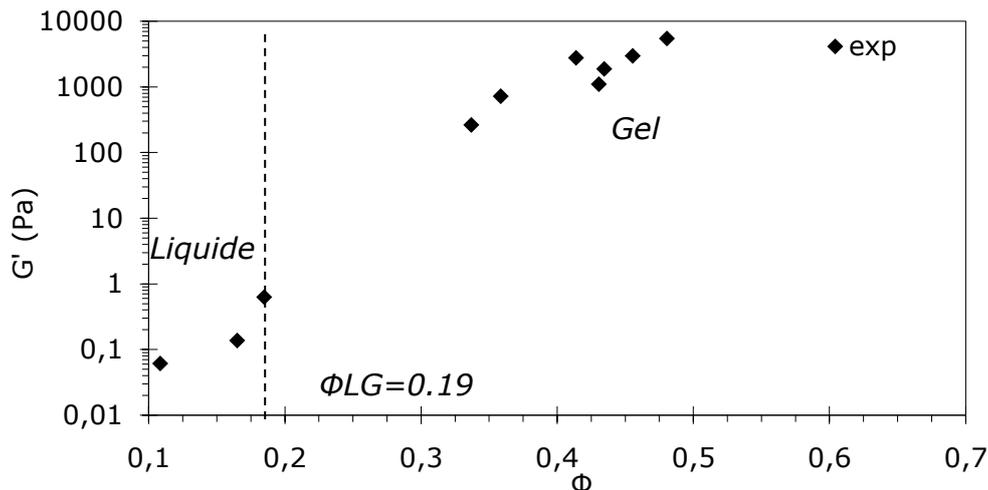
**Figure IV-20** Module élastique  $G'$  et Module visqueux  $G''$  en fonction de la déformation avec  $f=0.6\text{Hz}$  pour des dispersions de particules TZ3Y dans l'acide acétique  $0.05\text{ M}$  à  $\text{pH}3$  à l'état gel pour  $\Phi=0.36$  et  $\Phi=0.45$

Le module élastique augmente brusquement de 3 décades pour des fractions volumiques supérieures à la fraction volumique de transition, ce qui montre bien le passage de l'état liquide à un état gel où le système se bloque.

Pour une faible déformation  $\gamma=0.1\%$ , nous vérifions que la réponse de gels ne dépend pas de la fréquence : nous mesurons le module élastique  $G'$  pour une fréquence variable croissante de  $0.1$  à  $100\text{ Hz}$ . La **Figure IV-21** représente les modules élastiques  $G'$  pour différentes fractions volumiques :  $\Phi=0.19$  à la transition liquide/gel,  $\Phi=0.36$  pour un gel mou, visuellement déformable, et  $\Phi=0.48$  pour un gel, dont la texture est dure et friable.



**Figure IV-21** Module élastique  $G'$  en fonction de la fréquence  $f$  pour  $\gamma=0.1\%$  pour différents états des dispersions de TZ3Y dans l'acide acétique  $0.05\text{M}$  à  $\text{pH}3$  : transition liquide-gel ( $\Phi=0.19$ ), gel ( $\Phi=0.36$ ) et gel « dur » ( $\Phi=0.45$ )



**Figure IV-22** Module élastique  $G'$  ( $\Phi$ ) en fonction de la fraction volumique en particules des dispersions de particules TZ3Y dans l'acide acétique pour  $\gamma=0.1\%$

Pour la dispersion, correspondant à la transition liquide/gel ( $\Phi_{LG}=0.19$ ), le module élastique  $G'$  est peu marqué ( $G' \approx 1\text{Pa}$ ) ; ce qui peut expliquer la faible variation avec la fréquence sur la **Figure IV-21**.

Mais avec les deux exemples de gels présentés et pour des fréquences comprises entre 0.5 et 10 Hz, le module élastique dépend peu de la fréquence.

Nous exploitons, dès lors, les données des courbes  $G'(\gamma)$  et reportons le module élastique  $G'$  mesuré pour une faible déformation ( $\gamma=0.1\%$ ) en fonction de la fraction volumique en particules. Il est représenté, sur la même figure, les changements d'états de liquide à gel.

L'évolution de la viscoélasticité en fonction de la fraction volumique des dispersions de particules TZ3Y, dispersées dans l'acide acétique à pH3, permet de définir les zones, pour lesquelles, les dispersions sont à l'état liquide ou à l'état de gel viscoélastique. Les mesures de viscoélasticité indiquent que la transition s'opère pour ce système pour relativement faible fraction volumique avec  $\Phi_{LG}=0.19$ .

Nous allons, à présent, confirmer ces résultats par d'autres mesures de viscosité sous cisaillement. Nous reviendrons ultérieurement sur la modélisation de la courbe  $G'(\gamma)$ .

### IV.3.2 Modélisation des courbes de viscosité $\eta(\sigma)$

Nous représentons les mesures de viscosité, effectuées sous cisaillement, pour les dispersions les plus significatives, afin de mettre en évidence les fractions volumiques de transition et les changements de comportement rhéologique.

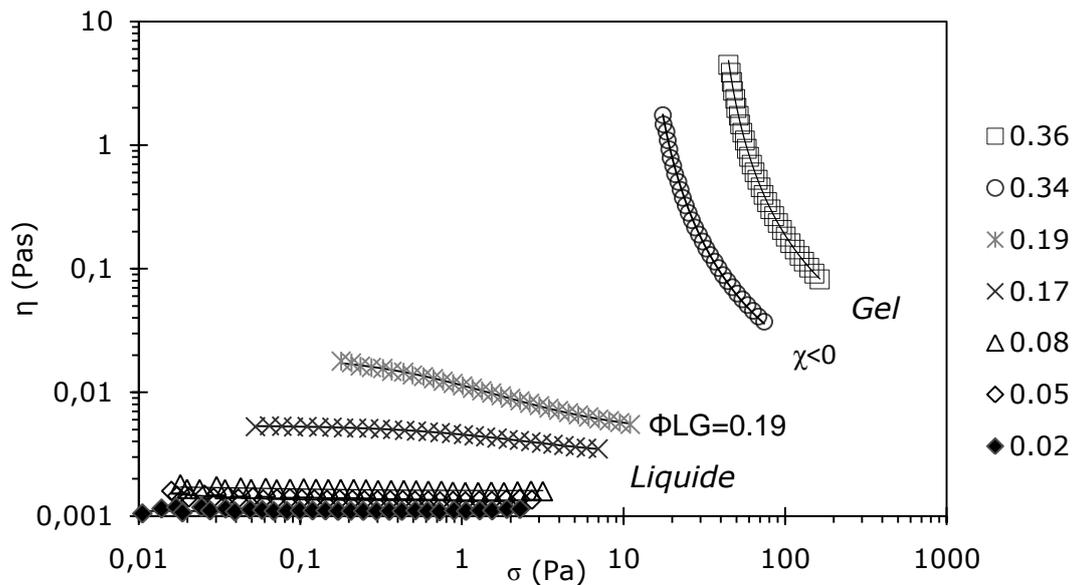
La Figure II-15 montre la modélisation des courbes viscosité  $\eta$ /contrainte  $\sigma$ , réalisées avec différentes fractions volumiques  $\Phi$  en particules. Pour chaque fraction volumique  $\Phi$  des dispersions, nous déterminons les paramètres  $\eta_0, \eta_\infty, \chi$  et  $\sigma_c$  du modèle présenté dans le Chapitre II :

$$\eta(\sigma) = \eta_\infty \frac{1 + \frac{\sigma}{\sigma_c}}{\chi + \frac{\sigma}{\sigma_c}} \quad (\text{Eq.II.43})$$

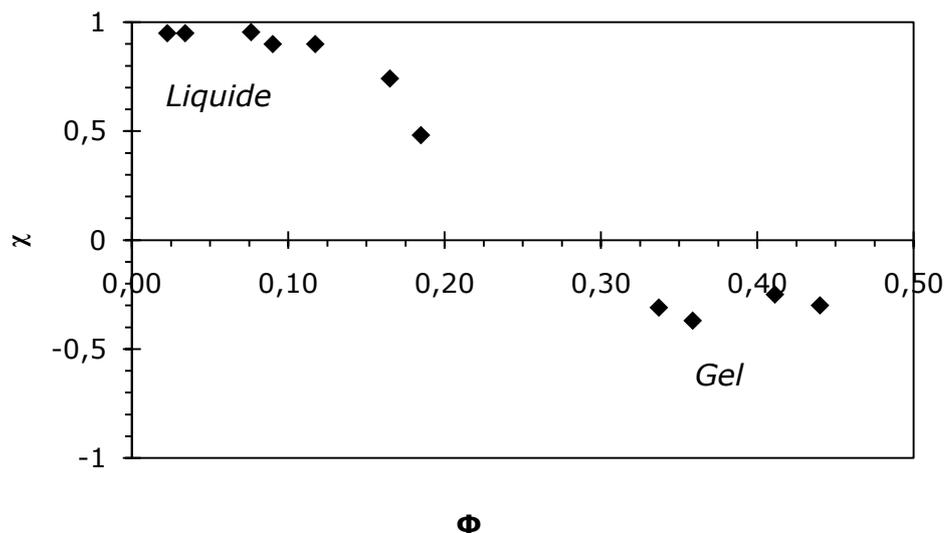
Comme l'illustre la Figure II-15, ce modèle nous permet de reproduire correctement les courbes expérimentales  $\eta(\sigma)$ . Nous constatons que, plus la fraction volumique est élevée, plus la viscosité décroît rapidement pour des contraintes de plus en plus grandes. Comme attendu, un comportement newtonien est obtenu pour les échantillons appartenant au régime liquide, i.e. pour une fraction volumique inférieure à  $\Phi < 0.19$ . Pour les échantillons plus concentrés, avec  $\Phi \geq 0.19$ , le comportement devient rhéofluidifiant. Dans la littérature, l'origine du comportement rhéofluidifiant est attribuée à un changement de structuration dans la dispersion lorsque le cisaillement augmente [26].

En effet, le système étant de plus en plus concentré, il peut se bloquer soit du fait de l'agrégation, soit du fait des interactions hydrodynamiques ou physico-chimiques entre les particules, qui les amènent à former des petits amas ; il faut alors apporter plus d'énergie au système pour rompre ces liens ou détruire les amas générés par les interactions entre les particules.

A partir de la modélisation réalisée, nous reportons, sur la Figure IV-24, l'évolution de l'index rhéologique  $\chi$  en fonction de la fraction volumique en particules. Nous observons que  $\chi$  est positif pour des valeurs inférieures à  $\Phi < 0.19$  et négatif pour des valeurs supérieures  $\Phi \geq 0.33$ . Les échantillons, pour lesquels  $\chi < 0$ , sont visuellement à l'état gel et ils ne s'écoulent pas. La modélisation des courbes nous permet de confirmer la valeur, de la fraction volumique correspondant à la transition liquide/gel, obtenue par les courbes de viscoélasticité aux faibles déformations. Les mesures de viscosité et viscoélasticité sont cohérentes. Pour le liquide de sphères dures monodisperses, les expériences numériques donnent une transition liquide-solide pour des fractions volumiques comprises entre 0.49 et 0.55, c'est-à-dire bien au-delà de fraction volumique de la transition liquide/gel observée, ici.



**Figure IV-23** Viscosité mesurée en fonction de la contrainte  $\sigma$  pour différentes fractions volumiques en particules TZ3Y dans l'acide acétique 0.05M à pH3- Les lignes continues représentent les modélisations  $\eta(\sigma)$



**Figure IV-24** Caractère rhéofluidifiant des dispersions de particules TZ3Y avec l'acide acétique traduit par l'évolution de l'index rhéologique  $\chi$  en fonction de la fraction volumique

Dans le chapitre précédent, nous avons vu, qu'en milieu dilué, nous pouvons modéliser le comportement des dispersions par des sphères dures de rayon moyen de l'ordre  $a = 35$  nm, portant des charges de surface associées à une valeur de un potentiel zêta  $\zeta = +45$  mV.

Dans le cas de particules chargées, il est possible d'introduire la notion de sphère équivalente de rayon  $(a + \kappa^{-1})$  où  $\kappa^{-1}$  est la longueur de Debye et de calculer la fraction volumique de transition en considérant la fraction effective  $\Phi_{\text{eff}}$  avec l'expression suivante :

$$\phi_{eff} = \phi \left( 1 + \frac{\kappa^{-1}}{a} \right)^3 \quad \text{Eq. IV.20}$$

Pour  $\Phi_{eff} = 0.64$ , un rayon  $a = 35$  nm, et  $\kappa^{-1} = 10$  nm, cette expression donne, pour la fraction volumique de transition, une valeur de  $\Phi_p = 0.30$ .

Certes, nous avons vu dans la section précédente que les particules TZ3Y sont polydisperses en taille, mais dans tous les cas, une taille plus faible donnera une transition liquide/gel encore plus importante.

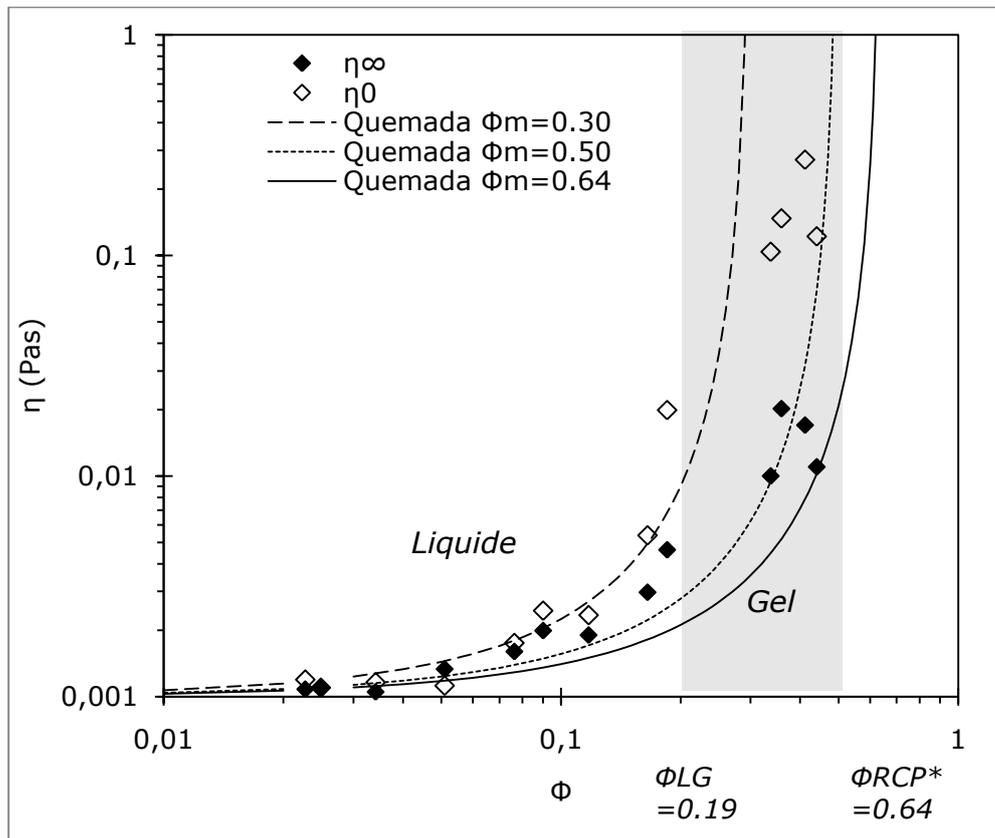
Nous pouvons déjà conclure, que la fraction volumique, correspondant à la transition liquide/gel, ne peut pas être décrite par un modèle correspondant à la réduction du mouvement de particules chargées au sein de la dispersion.

#### Viscosité $\eta_{\infty}(\Phi)$ et $\eta_0(\Phi)$

La modélisation des courbes de viscosité en fonction de la contrainte  $\eta(\sigma)$  nous permet de calculer la viscosité à gradient de vitesse infini  $\eta_{\infty}$  et la viscosité  $\eta_0$  à gradient nul de vitesse (Eq.II.44). Les valeurs sont comparées, sur la Figure IV-25, au modèle de sphères dures de Quemada (voir Chapitre II, Eq.II.40). Nous rappelons, sur cette figure, l'état des dispersions. Comme le montre la Figure IV-25, quand la fraction volumique augmente, la viscosité  $\eta$  vers  $\Phi_m = 0.5$ .

Nous savons que, les particules sont polydisperses et que pour des particules polydisperses stables,  $\Phi_m$  devrait tendre vers 1. En effet, les petites particules ont tendance à remplir le volume libre laissé entre les plus grosses particules ; ce qui conduit à un empilement plus compact.

L'évolution de la viscosité  $\eta_0$  avec  $\Phi$  est en accord avec le modèle de Quemada pour une faible fraction d'empilement maximal  $\Phi_m = 0.3$ , probablement causée par la présence d'agrégats au sein de la dispersion qui viennent perturber l'écoulement.



**Figure IV-25 Viscosités  $\eta_\infty$  et  $\eta_0$  en fonction de la fraction volumique en particules TZ3Y dans l'acide acétique 0.05M à pH3 après une compression osmotique- La ligne continue représente la viscosité calculée par le modèle de Quemada avec  $\Phi_m=0.64$**

Concernant les variations de viscosité à gradient nul, correspondant à un domaine pour lequel les interactions dominent, nous constatons, sur la Figure IV-25, qu'il est relativement difficile de les décrire avec le modèle de Quemada. Les points du régime liquide, pour les fractions volumiques inférieures à la fraction de transition  $\Phi_{LG}=0.19$ , sont correctement décrits par le modèle, en ajustant la valeur de la fraction d'empilement maximal  $\Phi_m=0.3$  ; ce qui équivaut à la valeur de transition liquide de sphères dures répulsives. En revanche au-delà de  $\Phi_{LG}=0.19$ , un comportement différent apparaît : la viscosité à gradient nul de vitesse est bien plus faible que ne le prédit le modèle.

La viscosité  $\eta_\infty$  peut être modélisée par une loi de sphères dures, ajustée par le modèle de Quemada avec une fraction d'empilement maximal plus faible  $\Phi_{m,\infty}=0.5$ , que celle d'un empilement maximal aléatoire (« random packing RCP ») de sphères dures monodisperses. La viscosité infinie  $\eta_\infty$  est une approximation de la viscosité aux cisaillements élevés, pour lesquels l'énergie mécanique provenant du cisaillement domine les interactions et le mouvement brownien. Indirectement nous mesurons uniquement l'organisation des particules sans interactions. Dans notre cas, les viscosités sont plus élevées que les valeurs de modèles de viscosité.

Energie potentielle - contrainte

Comme présentées dans les références [12;26-28], pour le régime correspondant aux dispersions concentrées, les contraintes critiques, issues des modélisations des courbes  $\eta(\sigma)$ , peuvent être reliées à l'énergie potentielle de paire entre deux particules. L'expression (Eq.II.47) fait intervenir, dans le calcul de la force appliquée, le rayon  $a$  des particules, défini comme longueur caractéristique. Dans un premier temps, nous choisissons un rayon de particules  $a=35$  nm, correspondant au rayon moyen de la distribution. Pour le calcul de la distance  $h$ , nous considérons une fraction d'empilement maximum  $\Phi^*=0.74$ . Nous rappelons les équations, présentées dans le Chapitre II, et utilisées dans cette section :

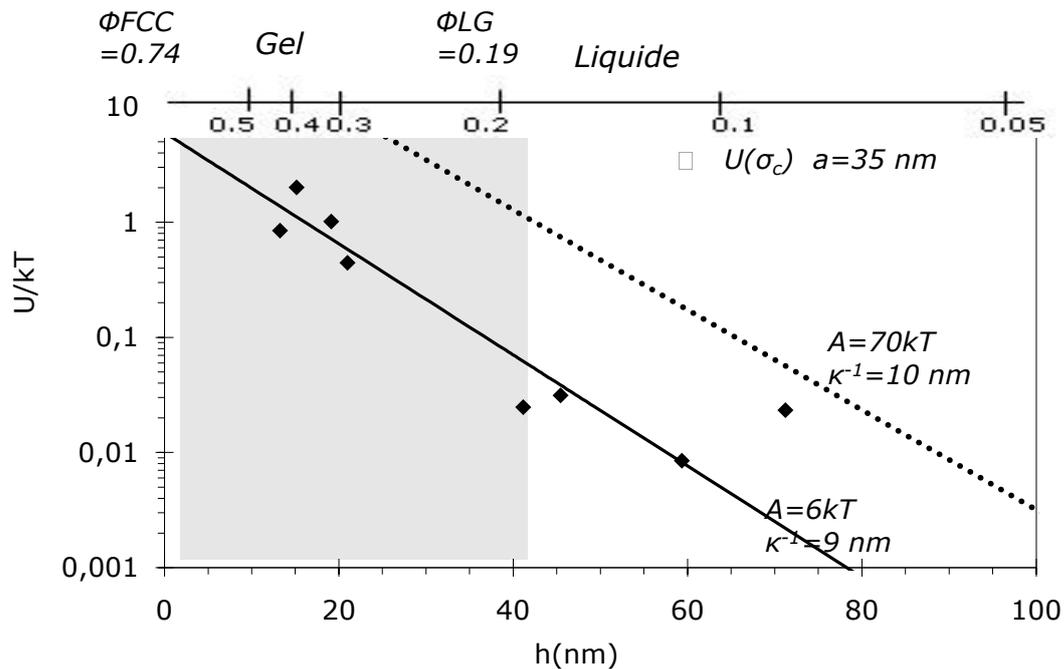
$$U = a^3 \sigma_c \quad (\text{Eq. II.47})$$

$$\text{Modèle } U(h) = A \exp(-\kappa h) \quad (\text{Eq.II.55})$$

$$h = 2a \left( \left( \frac{\Phi^*}{\Phi} \right)^{1/3} - 1 \right) \quad (\text{Eq.II.54})$$

Sur la Figure 26, nous reportons les valeurs d'énergie potentielle d'interaction  $U$ , calculées à partir des contraintes critiques  $\sigma_c$ , en fonction de la distance  $h$  correspondant à la gamme de fraction volumique entre  $\Phi=0.05$  et  $\Phi=0.42$ . Nous constatons que les valeurs d'énergie potentielle sont relativement faibles, de l'ordre de 0.01 kT à la transition  $\Phi_{LG}$  et de 1 kT pour les dispersions les plus concentrées.

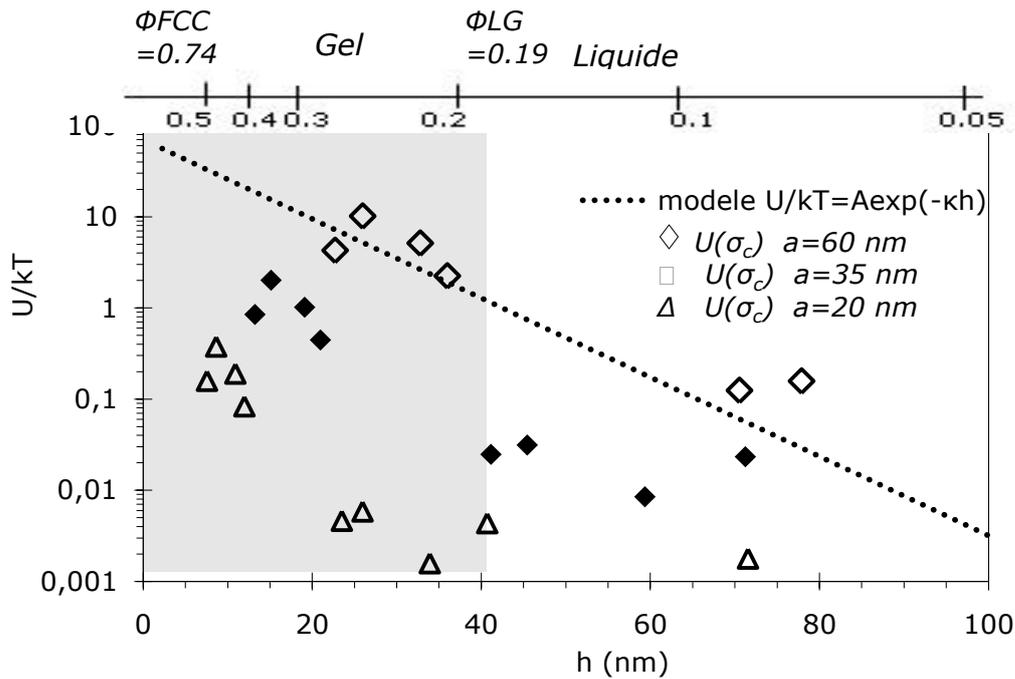
Nous notons, qu'aux longues distances, le modèle ne décrit pas les points expérimentaux ; les expressions utilisées sont valides pour un comportement non newtonien or les dispersions avec  $\Phi < 0.12$ , i.e. une distance entre particules  $h > 60$  nm, sont des fluides newtoniens. L'énergie  $U \approx kT$  à la transition, est très largement inférieure à l'agitation thermique des particules, et ne peut pas raisonnablement conduire à une limitation du déplacement brownien des particules. Nous reportons également, sur la Figure 26, l'énergie potentielle de répulsions pour des sphères de rayon  $a = 35$  nm et  $\kappa^{-1} = 10$  nm. ( $\zeta = +45$  mV,  $I = 1$  mM), ce qui équivaut à  $A = 70$  kT. Nous remarquons que les valeurs de l'énergie, déduites des contraintes critiques, sous-estiment, d'un facteur d'un ordre de grandeur de 10, l'énergie potentielle de répulsions pour des particules répulsives (70 kT) de rayon  $a = 35$  nm.



**Figure IV-26** Energie potentielle issue de la mesure de la contrainte critique  $U(\sigma)$  d'après l'équation Eq.II.47 et la ligne représente la modélisation par l'équation Eq.II.55 avec  $A=6kT$  et  $\kappa^{-1}=9 \text{ nm}$  et avec  $A=70 \text{ kT}$  et  $\kappa^{-1}=10 \text{ nm}$  en fonction de la distance entre particules

Bien entendu, les particules sont polydisperses et la longueur caractéristique, associée à la force hydrodynamique qui conduit à la rupture du réseau, peut prendre, ici, des valeurs très différentes de celles données pour un rayon moyen de la distribution granulométrique. S'il y a des agrégats ou si les particules se regroupent en amas, nous sous-estimons la taille des particules dans le calcul de l'énergie potentielle à partir des contraintes critiques dans l'expression  $U=\sigma_c a^3$ .

Nous représentons, sur la Figure IV-27, les valeurs de l'énergie  $U$  pour 3 longueurs caractéristiques :  $a=20 \text{ nm}$ ,  $a=35 \text{ nm}$  et  $a=60 \text{ nm}$ . Nous observons que dans le cas où la longueur caractéristique  $a=60 \text{ nm}$ , les points obtenus ont un ordre de grandeur comparable aux valeurs calculées pour l'énergie potentielle de répulsions entre particules de rayon  $a=35 \text{ nm}$ .



**Figure IV-27** Energie potentielle par l'équation Eq.II.55 en fonction de la distance entre particules avec  $a=20\text{ nm}$ ,  $a=35\text{ nm}$  et  $a=60\text{ nm}$ , – comparaison avec un calcul DLVO de répulsions sphères-sphères de zircone  $\text{ZrO}_2\text{-3Y}$  ( $a=35\text{ nm}$ ,  $\zeta=+45\text{ mV}$ ,  $I=1\text{ mM}$ )

Cependant, les valeurs de l'énergie potentielle, obtenue pour la fraction volumique équivalente à la transition liquide/gel, restent trop faibles avec  $1kT$ , pour supposer que la transition liquide/gel résulte d'un blocage, dû au déplacement des particules ou des « sous-unités » (quelques particules), par la présence de répulsions.

L'étude du comportement rhéofluidifiant des dispersions concentrées indique bien qu'il s'opère un changement structural dans la dispersion en fonction de la fraction volumique en particules. Le comportement est typique d'une dispersion, dont la contrainte critique de fluidification augmente avec la fraction volumique en particules. En revanche, l'échelle de taille des unités, qui est identifiée à partir d'un modèle simple de rupture de réseau élémentaires, n'est pas comparable avec l'observation d'une transition liquide/gel avec une fraction volumique de 19%.

### IV.3.3 Modélisation des courbes $G'(\Phi)$

Pour les systèmes concentrés, la viscoélasticité, que nous caractérisons, ici, par le module élastique  $G'$ , reflète les propriétés macroscopiques. Néanmoins,

elle constitue une donnée d'un intérêt notable, puisque, malgré la complexité du milieu, elle permet de quantifier les interactions locales entre particules.

Nous proposons, ici, une confrontation des mesures expérimentales du module élastique en fonction de la fraction volumique, à des modèles qui relient le module élastique d'une dispersion à l'énergie potentielle  $U$  entre particules, le premier supposant un potentiel répulsif, le second un potentiel attractif. Les différents modèles sont décrits en détail dans le Chapitre II.

### Modèle répulsif

Le premier modèle proposé est un modèle de sphères avec une énergie potentielle  $U$  d'interactions répulsives. L'expression présentée, dans la littérature [27-30], permet de relier le module à fréquence infinie  $G'_\infty$ , l'énergie potentielle  $U$  et le nombre de particules voisines, ( $N=12$  pour des sphères), et la fraction d'empilement maximal pour des sphères  $\Phi^*=0.74$ .

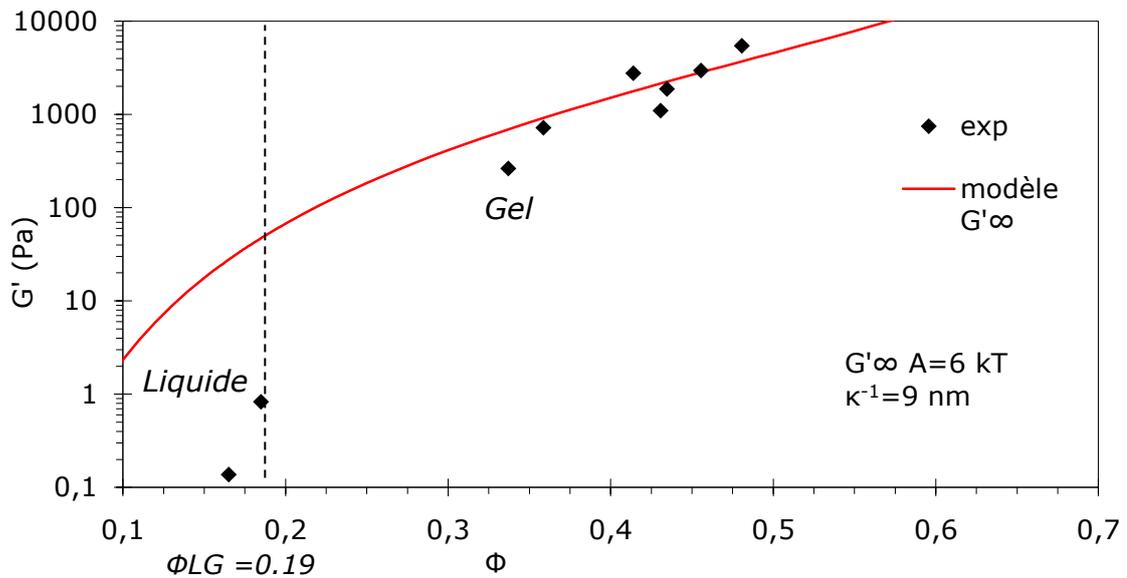
Cette équation considère une structure cristalline de la dispersion.

$$G'_\infty = \frac{N\phi^*}{5\pi h} \frac{\partial U}{\partial h} \quad \text{Eq. IV.21}$$

Dans cette expression, la dérivée de l'énergie potentielle est calculée par l'expression suivante :

$$\frac{\partial U(h)}{\partial h} = A(\kappa)^2 \exp(-\kappa h) = (\kappa)^2 U(h) \quad (\text{Eq.II.55})$$

Où  $A=6 kT$  et  $\kappa^{-1}=9 \text{ nm}$ , sont obtenus par identification des paramètres sur la Figure IV-26. Selon cette expression,  $G'_\infty$  varie surtout avec les valeurs de  $U$  et  $N$  et peu avec la taille des particules. Sur la Figure IV-28, nous comparons le modules  $G'$ , calculés, aux valeurs expérimentales mesurées de  $G'$  aux faibles déformations ( $\gamma=0.1\%$ ).



**Figure IV-28 Modules  $G'$  ( $\gamma=0.1\%$ ) mesurés dans la zone LVE ( $\gamma=0.1\%$ ) en fonction de la fraction volumique  $\Phi$  - (-) prédiction  $G'^\infty$  ( $\Phi, U$ )**

Nous constatons que l'expérience et la modélisation du module  $G'$  ne concordent pas bien.

#### Modèle Attractif -Percolant

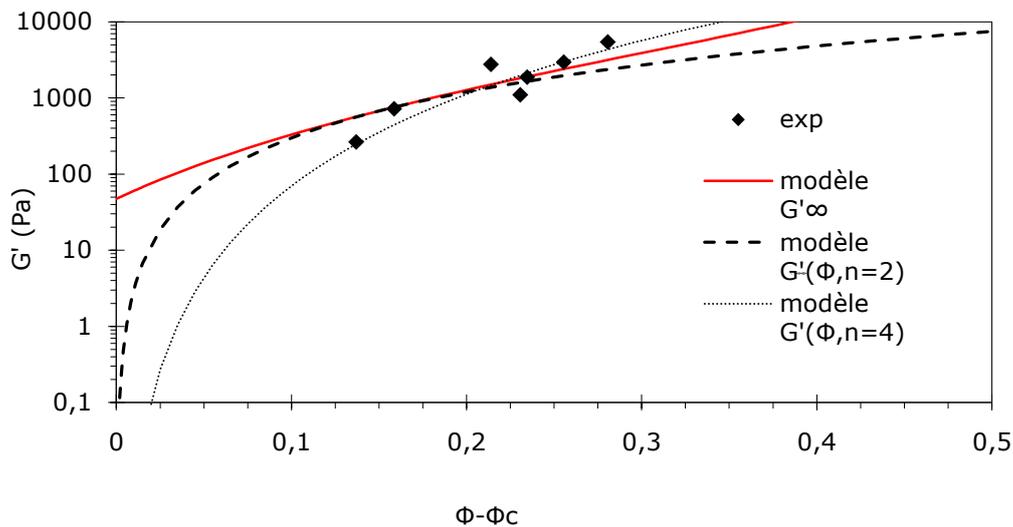
Dans les systèmes dominés par des interactions attractives, les variations de module élastique, avec la fraction volumique en particules, sont bien représentées par des expressions du type modèle de percolation. Nous rappelons l'expression du modèle :

$$G' = G'_0 (\phi - \phi_c)^n \quad \text{Eq. IV.22}$$

La fraction  $\phi_c$ , est la fraction volumique, au-delà de laquelle la dispersion est un gel. Nous rappelons également que la valeur de l'exposant  $n$  peut renseigner sur la nature des connections dans le gel [9;10;31-34].

Nous présentons, sur la Figure 29, une comparaison de valeurs expérimentales du module  $G'$ , mesurées à différentes fractions volumiques, avec l'équation Eq.IV.22 et les paramètres suivants :

- ♦  $n=2$  et  $G'_0=3.10^4$  Pa
- ♦  $n=4$  et  $G'_0=7.10^5$  Pa



**Figure IV-29** Modules  $G'(\gamma=0.1\%)$  en fonction de la fraction volumique  $\Phi - \Phi_c$  (—) prédiction  $G'_{\infty}(\Phi, U)$  avec  $a=50 \text{ nm}$  et  $A=6 \text{ kT}$ , (--) modèle  $G'(\Phi, \Phi_c=0.2, n=2)$   $G'(\Phi, \Phi_c=0.2, n=4)$

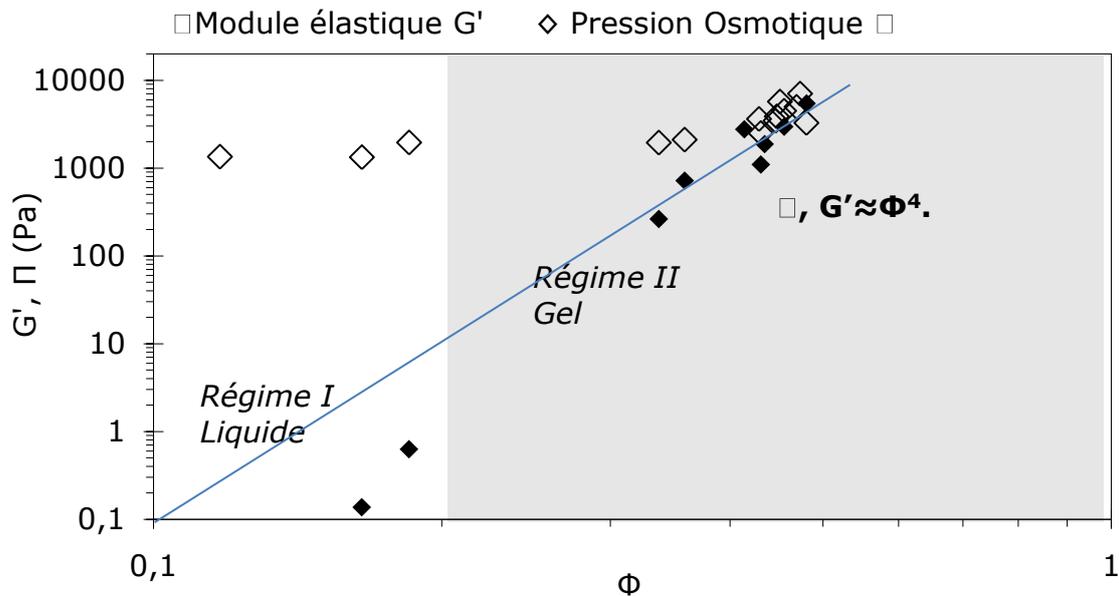
Nous remarquons, que les points expérimentaux sont assez bien décrits par ce type de modèle avec une valeur d'exposant  $n=4$ .

#### IV.3.4 Analogie pression – viscoélasticité

Au cours du passage de l'état liquide à l'état gel, la dispersion libère de l'eau sous l'effet de sa pression osmotique. De même lorsque le gel est soumis à un cisaillement, il va revenir à l'état liquide si la contrainte appliquée est supérieure à sa contrainte critique. Dans la littérature [1;35-36], certains travaux proposent une analogie entre la pression osmotique, la contrainte et le module élastique qui sont tous des forces qui caractérisent l'état d'une dispersion et de son état d'équilibre.

*Sur la*

Figure IV-30, nous reportons les variations de pression osmotique et du module élastique  $G'$  à faible déformation ( $\gamma=0.1\%$ ) en fonction de la fraction volumique en particules TZ3Y dans l'acide acétique 0.05 M à pH3.



**Figure IV-30 Comparaison de la réponse des gels de particules TZ3Y avec la réponse à une compression osmotique et à une déformation par la mesure de module élastique**  
Comme l'illustre la

Figure IV-30, aux fractions volumiques faibles ( $\phi < 0.3$ ), il n'y a pas de relation entre la pression osmotique et le module de cisaillement, car la pression est dominée par la contribution des plus petites particules, dont la fraction volumique est très faible.

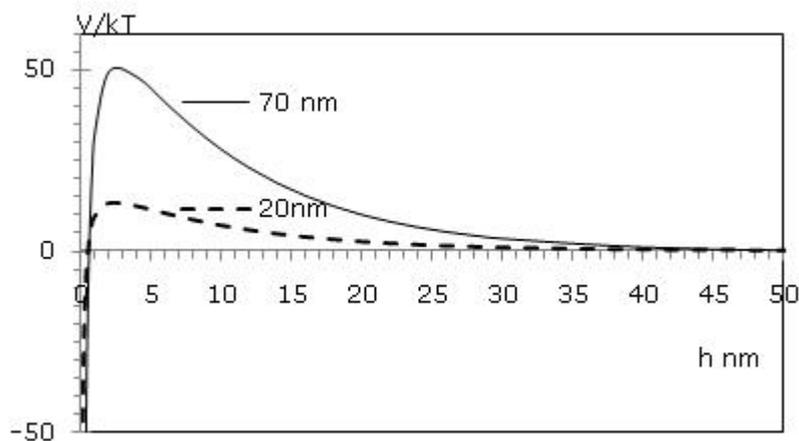
Par contre, dans le régime gel pour  $\Phi > 0.4$ , le module élastique et la pression suivent une même tendance en fonction de la fraction volumique avec une loi de puissance  $G' \approx \Phi^4$ . Cette analogie entre  $G'$  et  $\Pi$  permet d'apporter une confirmation, sur le fait que nous mesurons la même chose : le comportement des particules majoritaires. En revanche, pour  $0.2 < \Phi < 0.4$ , nous mesurons une évolution de la population de la taille des particules.

### IV.3.5 Discussion sur la rhéologie

La transition d'états pour  $\Phi_{LG}=0.19$  est définie par un changement de comportement rhéologique. Les dispersions à l'état liquide se comportent comme des fluides newtoniens, alors que les dispersions plus concentrées se comportent comme des fluides non newtoniens rhéofluidifiants. Néanmoins lorsque ces gels sont soumis à une faible contrainte, ou à une faible déformation, ils peuvent s'écouler, ce qui est caractéristique de gels viscoélastiques.

#### L'agrégation de fines particules

Dans notre cas, nous sommes en présence d'une population de fines particules. Les forces d'attraction, existantes pour cette fraction de particules, sont plus importantes du fait de leur taille. Ces fines particules ( $2R < 20$  nm) portent trop peu de sites de surface ionisés pour éviter l'agrégation, sous l'effet des attractions de Van der Waals. Nous pouvons le vérifier, en calculant l'énergie potentielle par la théorie DLVO, dans le cas d'interactions sphères-sphères pour des particules chargées ( $\zeta = +45$  mV), de diamètre 20 nm et 70 nm avec une force ionique 1 mM.



**Figure IV-31** Energie potentielle d'interaction totale pour des interactions sphères-sphères de 3Y-ZrO<sub>2</sub>,  $2R=70$  nm et  $2R=20$  nm,  $\zeta=+45$  mV,  $I=1$  mM,  $A=18$  kT

Par le calcul, la barrière de potentiel des particules de 20 nm de diamètre est seulement de 13 kT, alors qu'elle vaut 50 kT pour les particules de 70 nm de diamètre. Cette faible barrière n'est pas suffisante pour éviter l'agrégation des fines particules. Nous supposons que leur agrégation est l'origine de la transition liquide/gel.

Il semble, cependant, que l'agrégation de ces particules soit limitée à une taille finie, sans doute en raison de leur faible nombre. De plus la structure du réseau, se développant à faible contrainte, peut impliquer également un « piégeage » ou un pontage des particules de taille importante.

Il reste difficile de distinguer, avec les éléments dont nous disposons, si les petites s'agrègent entre elles et/ou piègent les plus grosses particules dans un réseau ou si elles créent des ponts entre les plus grosses particules.

Dans tous les cas, la polydispersité des particules ou des homogénéités locales peuvent rendre extrêmement complexe la distinction entre les deux scénarii. Nous pourrions vérifier nos hypothèses, en effectuant des mesures de facteur de structure  $S(q)$  par SAXS pour mieux caractériser la structure des gels, obtenus après compression.

Des expériences supplémentaires pourraient aussi permettre de mieux discriminer entre ces deux hypothèses.

- Nous pourrions faire varier la force ionique et ainsi comprendre comment le système devient un système totalement attractif.
- Nous avons déjà noté sur les particules dispersées dans de l'eau, que les « gels » de particules agrégées avaient des modules élastiques environ 100 fois plus élevés que pour les particules dispersées dans l'acide acétique.
  - Il serait également plus aisé de comprendre les propriétés rhéofluidifiantes et viscoélastiques avec des particules moins polydisperses. Nous pourrions fractionner les dispersions et étudier les propriétés viscoélastiques des gels formés avec les particules de chaque classe granulométrique.

## **IV.4 Réversibilité**

### **IV.4.1 Test de redispersion**

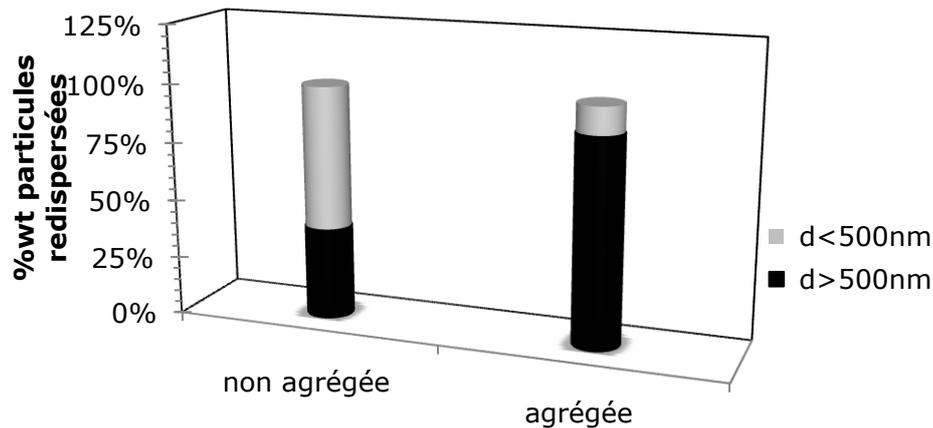
Nous effectuons un test de redispersion qui nous permet d'évaluer la proportion de particules agrégées et non agrégées. Le protocole est décrit en détails dans le Chapitre II. Après avoir redispersé une partie de la dispersion comprimée dans de l'eau, nous évaluons quelle est la fraction, notée  $\Omega$ , de particules qui se redispersent.

Nous examinons comment les particules se répartissent dans un surnageant et dans un sédiment :

- le surnageant contient des particules avec un diamètre  $d < 475\text{nm}$  avec une fraction massique en particules notée  $\Lambda$
- le sédiment contient des particules avec un diamètre  $d > 475\text{nm}$  avec une fraction massique en particules notée  $(1-\Lambda)$

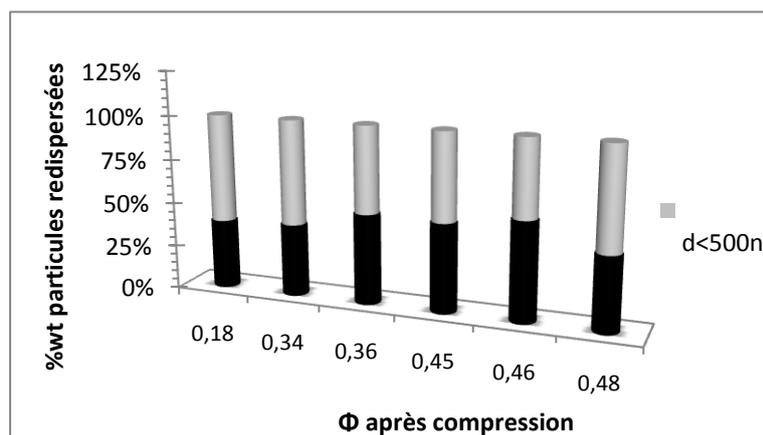
Nous mesurons la répartition en masse des particules dans le surnageant et dans le sédiment. Comme le montre la Figure IV-32, nous nous référons à

deux dispersions témoins. La première est une dispersion non comprimée et non agrégée de particules TZ3Y, dont le diamètre moyen est de 129 nm et une fraction en masse  $\Lambda=61\%$  de particules ( $d<500$  nm) redispersées dans le surnageant. La deuxième est une dispersion comprimée, qui est composée d'agrégats micrométriques de particules TZ3Y. La majorité des particules ne sont pas redispersées et se retrouvent dans le sédiment avec une faible fraction  $\Lambda=12\%$  de particules ( $d<500$  nm) redispersées dans le surnageant.



**Figure IV-32 Test de redispersion de deux dispersions témoins, une est agrégée et l'autre ne l'est pas : Répartition massique des particules après sédimentation dans le surnageant  $d<500$ nm et dans le sédiment  $d>500$ nm**

Nous présentons les résultats obtenus par ce test de redispersion avec les gels de particules TZ3Y obtenus par compression osmotique.

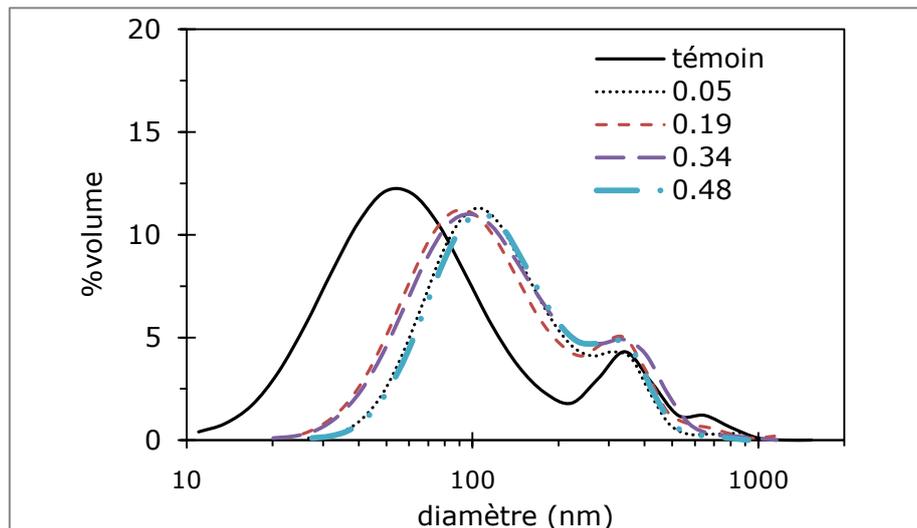


**Figure IV-33 Répartition massique des particules après sédimentation dans le surnageant  $d<500$ nm et dans le sédiment  $d>500$ nm en fonction de la fraction volumique en particules des dispersions comprimées**

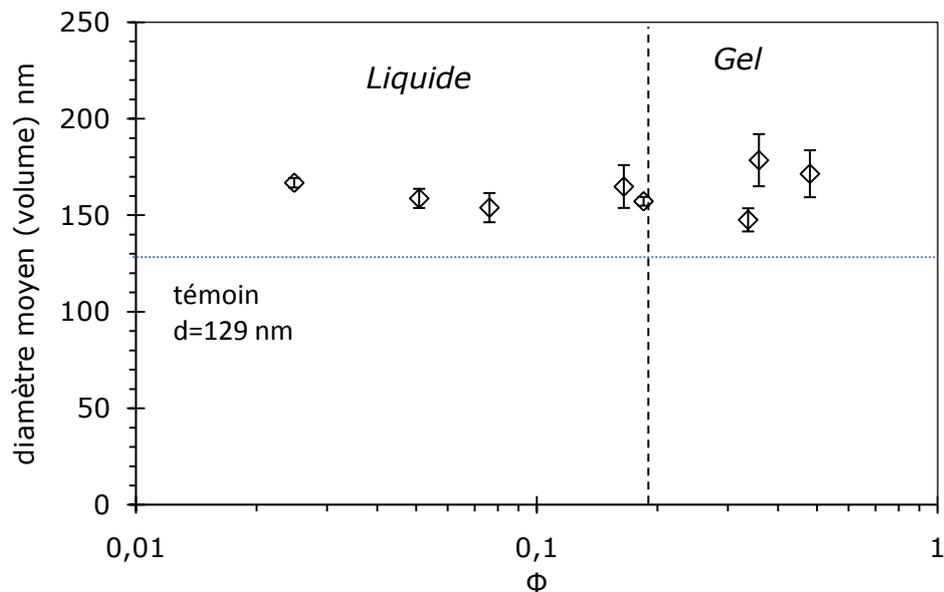
Visuellement, lorsque nous redispersons un gel dans une solution, nous observons une redispersion spontanée. S'il y a des agrégats ils ne sont pas assez gros pour être visibles à l'œil nu. Pour tous les gels, sur la Figure 33, nous mesurons un pourcentage de particules dans le surnageant  $\Lambda \approx 50\%$ .

Nous obtenons une bonne redispersabilité puisque nous notons une différence de -10% en référence à la valeur de 61% de la dispersion témoin non agrégée. Cela signifie qu'une faible proportion de particules sédimente, en d'autres termes qu'une faible proportion de gros agrégats ( $d > 500$  nm) est présente dans la dispersion après compression.

Afin de préciser la taille de particules dans le surnageant, nous mesurons la distribution en volume dans le surnageant par DLS à l'aide du Zetasizer3000. Nous présentons, sur la Figure IV-34, les résultats les plus pertinents pour une dispersion liquide avec  $\Phi = 0.05$ , une dispersion à la transition liquide-gel ( $\Phi = 0.19$ ), deux gels avec  $\Phi = 0.34$  et  $\Phi = 0.48$ . Nous résumons l'ensemble des résultats, sur la Figure IV-35, en mentionnant le diamètre moyen des particules pour différentes fractions volumiques en particules après compression, ainsi que le diamètre moyen d'une dispersion témoin. Nous rappelons qu'une dispersion qui n'a pas été comprimée et qui n'est pas agrégée a un diamètre moyen de l'ordre de 129 nm et un pic principal vers 70 nm.



**Figure IV-34 Test de redispersion pour les particules TZ3Y dans l'acide acétique - Distribution (volume) de la taille des particules en fonction de la fraction volumique des dispersions après compression osmotique.**



**Figure IV-35** Diamètre moyen (volume) des particules en fonction de la fraction volumique des dispersions après compression osmotique dans l'acide

Nous observons, que la redispersion est facile à mettre en œuvre, et nous mesurons un diamètre moyen autour de 150 nm pour les gels redispersés, à savoir une augmentation de taille de +30 nm par rapport au diamètre moyen de la dispersion témoin qui n'a pas subi de compression. Manifestement il ne se forme pas d'agrégats de tailles importantes. Si nous comparons les distributions en volume des dispersions comprimées, nous obtenons des résultats similaires quelle que soit la nature des dispersions (liquide ou gel). Nous remarquons un léger décalage entre la dispersion témoin, dont le pic est centré sur 70 nm, et les pics, des dispersions comprimées, qui sont centrés sur 100 nm ; cela signifie que de petits agrégats, sous la forme de dimères, peuvent se former. Nous retrouvons également ces « dimères » dans la phase liquide pour  $\Phi < 0,1$  après quelques jours ; soit les particules s'organisent en petits amas, soit en petits agrégats au cours du temps. Ceci est cohérent avec l'hypothèse de métastabilité de la fraction granulométrique la plus fine.

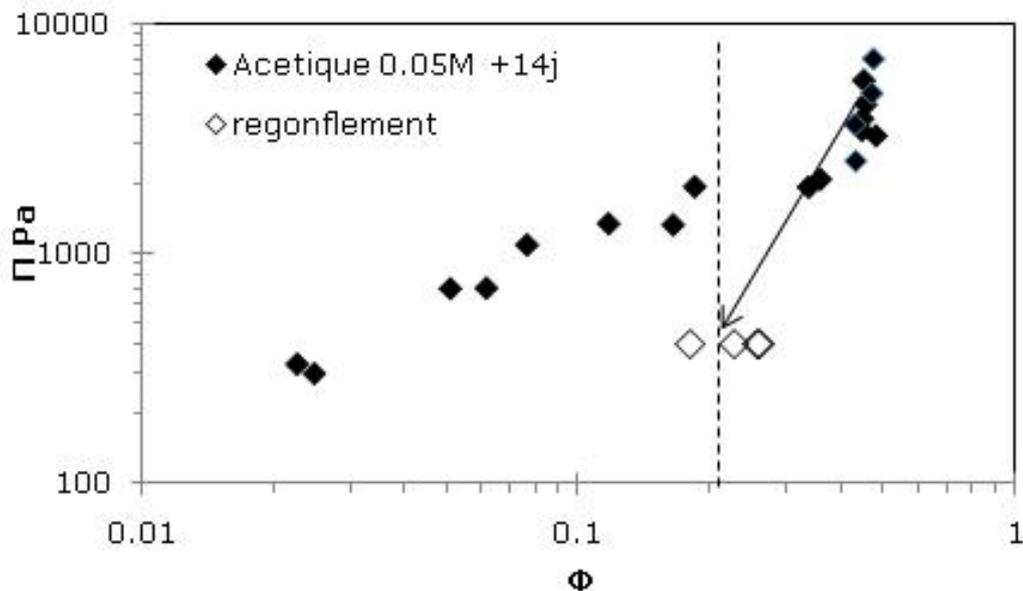
Ce test de redispersion nous montre que la majorité des particules moyennes ne sont pas agrégées pendant la compression.

#### IV.4.2 Regonflement

Le test de redispersabilité, précédemment présenté, est réalisé par une agitation mécanique or les particules pourraient être faiblement agrégées pendant la compression et redispersées pendant la phase d'agitation mécanique. Nous proposons, alors, un test de redispersion au repos. Pour ce faire, nous effectuons une expérience de regonflement en deux étapes.

- (1) Dégonflement : Nous concentrons des dispersions à des pressions osmotiques comprises entre 2500 et 7000 Pa : nous obtenons des dispersions très concentrées, dont le comportement rhéologique s'apparente à un gel, pour des fractions volumiques entre  $\Phi=0.43$  et  $\Phi=0.47$ .
- (2) Regonflement : Nous plongeons ensuite ces dispersions concentrées dans un bain de dialyse avec une concentration faible en PEG équivalente à une pression osmotique de 400 Pa.

Après une semaine de regonflement, les sacs de dialyse se gonflent peu, nous laissons regonfler les sacs pendant 3 semaines. Nous représentons sur la Figure IV-36 les points obtenus après le regonflement.



**Figure IV-36** Expérience de dégonflement après une compression osmotique d'une dispersion de TZ3Y dans l'acide acétique

Les échantillons concentrés regonflent et passent d'un état gel à un état liquide/gel avec des fractions de l'ordre de  $\Phi \approx 0.2$  pour une pression de 400 Pa. Le fait que les dispersions puissent regonfler, nous confirme qu'il existe bien une pression osmotique dans les dispersions à l'état de gel.

Cependant, comme le montre la Figure IV-36, le processus de regonflement ne suit pas le même chemin que la compression osmotique de dégonflement : pour un processus de dégonflement, pour des fractions à  $\Phi=0.2$ , nous mesurons des pressions de l'ordre de 2000 Pa. Nous supposons que ce phénomène d'hystérèse peut être lié, d'une part, à la cinétique de redispersion, et, d'autre part, à l'agrégation des fines particules.

La redispersion au repos, lors de l'étape de regonflement, doit sûrement nécessiter un temps plus long qu'une redispersion avec une agitation

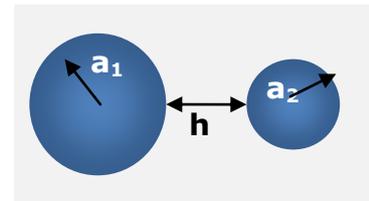
mécanique comme pour le test de redispersion. Ceci est également reporté dans la littérature pour la redispersion de poudre d'alumine [37].

Nous pourrions aussi expliquer, l'hystérèse par l'agrégation irréversible des plus petites particules. Si lors de la compression, en montée en pression, les petites se sont agrégées, lors de la redescende en pression, elles ne reviennent pas à leur état initial. Comme elles sont agrégées, la pression osmotique de la dispersion n'est plus dominée par la pression osmotique des plus petites.

#### IV.4.3 Forces d'adhésion et d'érosion

L'agrégation des particules est liée aux forces d'adhésion entre les particules. Nous illustrons, ici, l'effet de la taille des particules sur les forces d'adhésion, que nous approchons par le calcul de la force de Van der Waals pour des particules de même taille et de tailles différentes [38].

L'énergie d'interaction de type Van der Waals ( $U_A(h)$  en J) entre deux particules séparées d'une distance  $h$  est estimée dans le cas de deux sphères de même nature, (même constante d'Hamaker  $A_H$ ) de rayons  $a_1$  et  $a_2$  :



$$U_A(h) = \frac{A_H}{6h} \frac{a_1 \cdot a_2}{(a_1 + a_2)} \quad \text{Eq. IV.23}$$

Une relation simple existe entre l'énergie potentielle d'attraction  $U$  et la force d'attraction :

$$F(h) = \frac{\partial U_A(h)}{\partial h} \quad \text{Eq. IV.24}$$

La force d'interaction de Van der Waals  $F(h)$  (en N) entre deux sphères de rayons différents, séparées d'une distance  $h$ , est donnée par:

$$F(h) = \frac{A_H}{6h^2} \frac{a_1 \cdot a_2}{(a_1 + a_2)} \quad \text{Eq. IV.25}$$

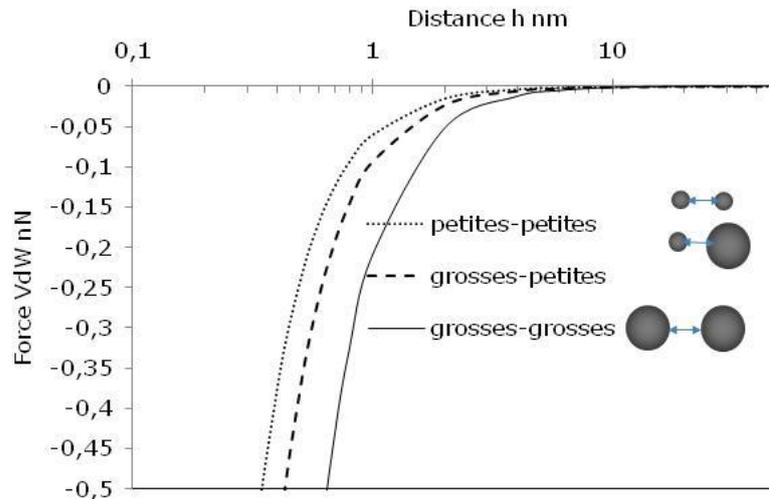
Il est intéressant de noter que la force d'attraction  $F$  est proportionnelle au produit  $a_1 a_2$  des sphères et qu'elle décroît avec  $1/h^2$ . Il est donc important de noter que la distance d'approche entre deux particules va fortement influencer sur la capacité de ces milieux à interagir.

Nous calculons la force pour des sphères de zircone ( $A_H=18$  kT) pour 3 configurations :

- ♦ 2 particules  $a_2=10$  nm

- ♦ 1 particule  $a_1=35$  nm avec 1 particule  $a_2=10$  nm
- ♦ 2 particules  $a_1=35$  nm

Comme le montre la Figure IV-37, la force de contact entre deux particules de même rayon  $a=35$  nm est bien plus faible qu'entre deux fines particules de même rayon  $a=10$  nm. Des interactions petites -grosses nécessitent une force intermédiaire. Cela signifie qu'il est plus facile de redisperser les plus grosses particules que les plus petites.



**Figure IV-37 Force d'attraction de Van der Waals pour des sphères de zircone ZrO<sub>2</sub>-3Y avec des tailles différentes avec  $a_1=35$  nm et  $a_2=10$  nm**

Nous pouvons comparer les forces adhésives qui maintiennent des agrégats avec les forces hydrodynamiques, qui s'exercent sur les particules parallèlement au fluide et qui les érodent pendant le test de redispersion. Une expression de la force hydrodynamique est proposée dans la littérature [37] pour un agrégat de rayon  $R$ , composé de particules élémentaires de rayon  $a$ , avec une masse volumique  $\rho_p=5500$  kg.m<sup>-3</sup>.

$$F_{\text{hydro}} = 1.7 \frac{4}{3} \pi R (\rho_p - \rho_e) g a^2 \quad \text{Eq. IV.26}$$

Par application numérique avec un rayon de particules  $a=35$  m, nous obtenons une force d'érosion entre  $8.10^{-7}$  nN et  $4.10^{-5}$  nN pour des agrégats de  $0.5 \mu\text{m}$  à  $10 \mu\text{m}$ . En comparaison avec les forces d'adhésion précédemment calculées, la force d'érosion est nettement inférieure. En d'autres termes, s'il y a des agrégats de la taille du micron dans les dispersions, le test de redispersion ne les cassent pas ; ce qui confirme bien que les grosses particules ne se sont pas agrégées.

#### IV.4.4 Conclusions redispersabilité

***Les expériences de réversibilité nous apportent des éléments de compréhension supplémentaires sur les mécanismes d'agrégation.***

***Elles nous montrent que les particules appartenant aux premières classes de la distribution granulométrique sont peu stables et qu'elles s'agrègent au cours du temps. Les tests de redispersion et de regonflement nous indiquent que l'agrégation des fines particules est irréversible et que la taille moyenne des agrégats formés est de l'ordre de 2-3 particules. L'acide acétique joue un bon effet protecteur contre l'agrégation des plus grosses particules mais n'est pas satisfaisant pour protéger les plus petites en milieu concentré.***

## **IV.5 Analyse des Spectres de diffusion aux petits angles**

Certaines des hypothèses pourraient être vérifiées en analysant les facteurs de structure  $S(q)$  par SAXS sur des gels obtenus après compression.

Nous suspectons que de fines particules s'agrègent et déterminent la formation des gels. Nous souhaitons évaluer l'organisation entre les particules et, notamment, la prédominance des interactions :

- ♦ petites - petites
- ♦ petites - grosses
- ♦ grosses - grosses

### **IV.5.1 Gel de particules TZ3Y dans l'acide acétique**

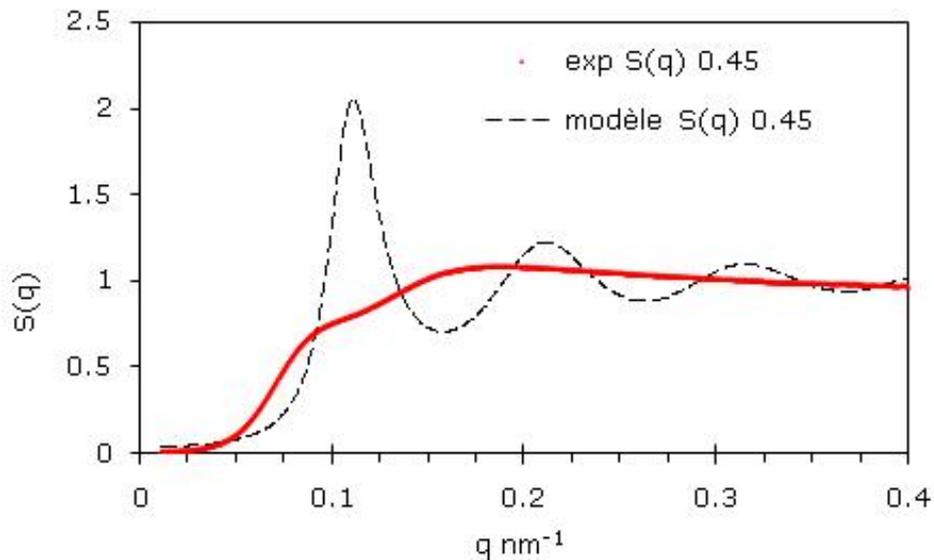
Nous présentons dans cette partie, les résultats des expériences de SAXS correspondant à une dispersion obtenue par compression avec  $\Pi=5072$  Pa et  $\Phi=0.45$ . Cet échantillon se comporte comme un gel.

Pour les échantillons concentrés, nous nous intéressons au facteur de structure  $S(q)$  qui reproduit les corrélations entre particules dans le gel. Le facteur de structure est obtenu par la division de l'intensité de la dispersion concentrée par le facteur de forme  $P(q)$  issu de la modélisation par le modèle de Schulz ( $R=30\text{nm}$ ,  $Z=3$ ) d'un échantillon dilué. La courbe expérimentale du facteur de structure, sur la Figure IV-38, n'est pas une courbe classique et n'est pas en accord avec la modélisation (Percus-Yevick) pour une dispersion de sphères dures monodisperses de même fraction volumique  $\Phi=0.45$ .

Le facteur de structure des sphères dures monodisperses a un pic principal qui correspond à la distance entre particules voisines, suivi d'oscillations beaucoup plus faibles. Or, le facteur de structure expérimental de la dispersion ne comporte pas d'oscillations : nous observons un « épaulement » très atténué vers  $q=0.07$  puis un maximum vers  $q=0.15$ .

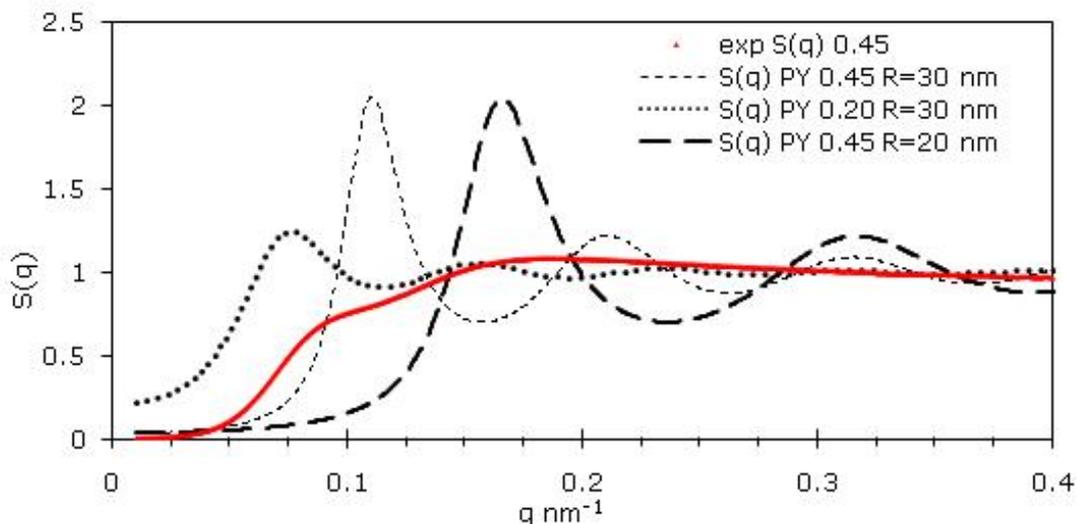
Etant donné la polydispersité des systèmes, nous décrivons surtout le facteur de structure d'un point de vue qualitatif.

La dépression à  $q<0.1$  indique qu'il n'y a pas de fluctuations à grandes échelles. L'absence d'oscillations nous indique qu'il ne doit pas y avoir pas de régularités dans l'empilement des particules : l'espace est bien rempli par les particules sans espaces vides. Comme ce sont les particules de plus grandes tailles qui dominent l'intensité, nous supposons que nous mesurons leur empilement et que les plus petites remplissent quasiment tous les espaces vides formés dans cet empilement.



**Figure IV-38** Facteur de structure  $S(q)$  pour une dispersion dans l'acide acétique après compression avec  $\Phi=0.45$ - Modèle de Percus Yevick ( $\Phi=0.45$ ,  $R=30$  nm)

Sur la Figure 39, nous représentons les spectres modélisés pour d'autres tailles de particules et d'autres fractions volumiques. Le facteur de structure de la dispersion ne semble pas pouvoir être complètement reproduit par les facteurs de structure  $S(q)$  de sphères dures monodisperses calculé par le modèle de Percus Yevick quelques soient les paramètres (rayon,  $\Phi$ )



**Figure IV-39** Facteur de structure  $S(q)$  pour une dispersion dans l'acide acétique après compression avec  $\Phi=0.45$ - Modèles de Percus Yevick ( $\Phi=0.45$ ,  $R=30$  nm) ; ( $\Phi=0.20$ ,  $R=30$  nm) ; ( $\Phi=0.45$ ,  $R=20$  nm)

La position de « l'épaulement » vers  $q=0.07$  semble être la signature des particules de rayon  $R=30$  nm. La relation de Bragg permet d'établir un lien avec la distance caractéristique de l'organisation des particules. Cette distance  $r$  est la distance moyenne (en nombre) séparant les particules les plus proches voisines [39].

$$r_{max} = 2\pi/q_{max} \quad \text{Eq. IV.27}$$

La position du maximum du facteur de structure de la dispersion, vers  $q=0.15$ , correspond à une distance entre les particules de  $r=42$  nm, soit un peu moins du diamètre cristallite.

Lorsque la polydispersité est seulement prise en compte dans l'expression de  $P(q)$ , nous ne pouvons pas décrire les spectres expérimentaux. Comme pour la modélisation des courbes de pression osmotique  $\Pi(\Phi)$ , nous supposons que l'allure du facteur de structure mesuré est due à la polydispersité et aux corrélations entre les tailles des particules et leurs positions. Pour modéliser ces corrélations, il faudrait faire appel à des simulations numériques qui décrivent ces corrélations.

#### Définition de la compressibilité

À l'état d'équilibre, la valeur  $S(q=0)$  est liée à la compressibilité osmotique des dispersions, que nous mesurons via les courbes  $\Pi(\Phi)$ . Il est donc intéressant de voir si cette relation thermodynamique est vérifiée.

Pour un système homogène et isotrope, nous pouvons relier la compressibilité  $\chi_T$  et le facteur de structure  $S(q)$  pour le vecteur de diffusion  $q=0$  à partir de la définition thermodynamique de la compressibilité du système par l'expression suivante [16;40]:

$$\frac{\partial \phi}{\partial kT P_T} = S(0) \quad \text{Eq. IV.28}$$

Avec  $\rho$  la densité volumique en particules  $\rho=N/V$ ,  $N$  étant le nombre de particules et  $V$  le volume du système.

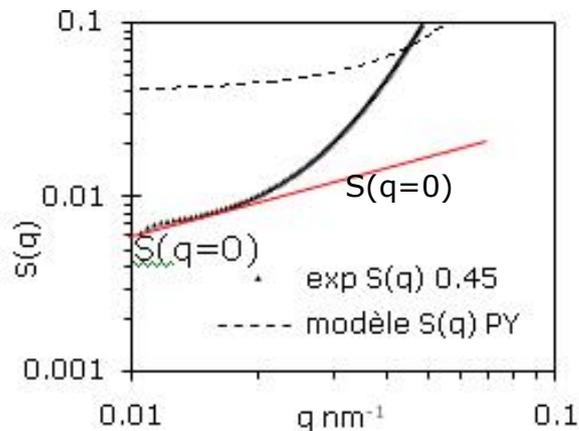
Nous appliquons cette expression en assimilant  $P$  à la pression osmotique  $\Pi$  pendant une compression osmotique isotherme d'une dispersion de fraction volumique  $\Phi$  :

$$\Phi = \frac{N}{V} \frac{4}{3} \pi a^3 = \rho \frac{4}{3} \pi a^3 \quad \text{Eq. IV.29}$$

Par la suite

$$\frac{3}{4\pi a^3} \frac{\partial \Phi}{\partial kT \Pi_T} = S(0) \quad \text{Eq. IV.30}$$

Nous extrapolons la courbe expérimentale  $S(q)$  pour  $q \rightarrow 0$ . Le croisement de la courbe avec l'axe des ordonnées nous donne une valeur approchée et proportionnelle à la compressibilité.



**Figure IV-40 Détermination graphique de la valeur approchée de  $S(q=0)$  – zoom sur la courbe  $S(q)$  pour la dispersion  $\Phi=.45$**

Comme le montre la Figure IV-40, par extrapolation nous évaluons  $S(q=0) \approx 0.006$ . Cette valeur proche de 0 nous indique que le système est incompressible.

A partir des expériences de compression osmotique, nous pouvons calculer que  $\Pi/\rho kT \approx 500$  et déduire de l'inverse de la variation ( $d\Pi/d\Phi$ ) la valeur de la compressibilité est de l'ordre de  $10^{-5}$ .

La valeur de compressibilité, issue de l'expérience de compression osmotique, est plus faible que la valeur issue des courbes de SAXS. En effet, la compressibilité est inversement proportionnelle à la pression osmotique et, la pression osmotique mesurée est surestimée à cause des fines particules, qui imposent la pression, alors que, par SAXS nous mesurons l'empreinte des répulsions entre les grosses particules.

Les particules de plus grandes tailles diffusent beaucoup en comparaison avec les plus fines, rendant difficile l'analyse des spectres. Ainsi, pour distinguer le comportement des fines particules des particules de plus grande taille, nous proposons de concentrer par compression osmotique la fraction F1 obtenue lors du fractionnement. Ensuite, nous comparerons leur facture de structure et vérifierons par cette expérience si les plus fines particules sont bien agrégées.

### IV.5.2 Gel de fines particules TZ3Y dans l'acide acétique

Après une expérience de sédimentation (IV.2.6), nous avons obtenu une fraction F1 qui contient les plus petites particules et qui est appauvrie en grosses particules.

	F1 surnageant
%wt part	0.24%
%v part	0.04%
Diamètre moyen nm (volume) par DLS	62 nm
Diamètre moyen nm (volume) par SAXS	22 nm, $s_R=16$ nm

**Tableau IV-3 Fractionnement d'une dispersion TZ3Y par sédimentation (14 jours)-  
taille de particules dans le surnageant avant compression**

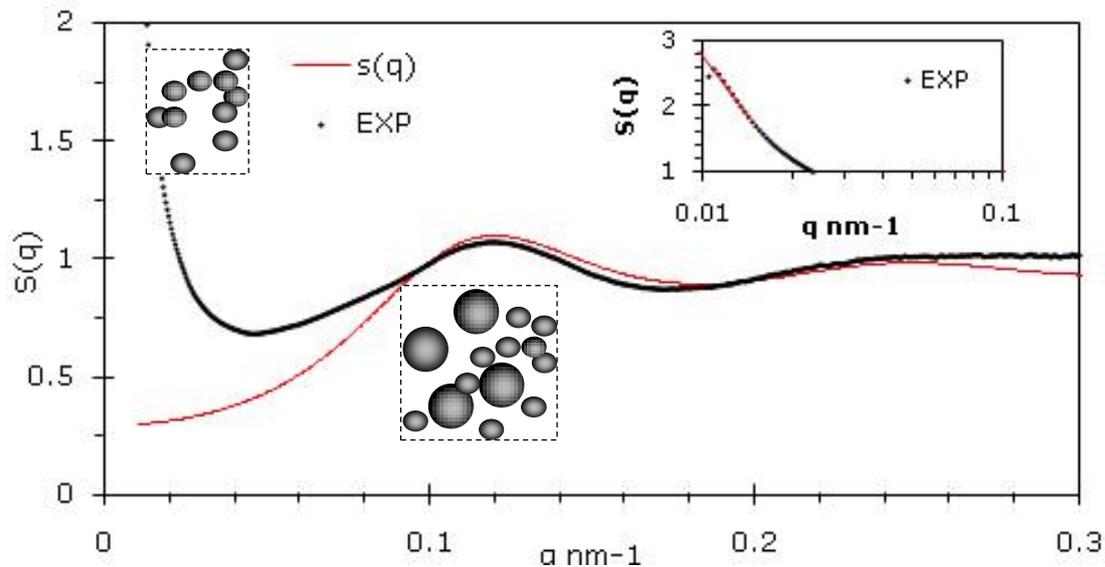
Nous allons nous intéresser au comportement de cette fraction particulière de fines particules.

Ce surnageant (F1) est concentré par compression osmotique à une pression  $\Pi=5300$  Pa, proche de la pression osmotique du gel précédemment présenté. Nous obtenons trop peu de matière après la compression, nous privilégions l'analyse par SAXS de l'échantillon. De ce fait, nous ne pouvons pas mesurer la fraction volumique finale après la compression.

Le facteur de structure est calculé par la décomposition  $I(q) \approx P(q) S(q)$  avec le facteur de forme  $P(q)$  du surnageant non comprimé. Le spectre est normalisé pour qu'aux grandes valeurs de  $q$ ,  $S(q)$  tende vers 1. Le facteur de structure est représenté sur la Figure 40 et confronté au modèle de Percus Yevick. Nous remarquons deux caractéristiques intéressantes sur le facteur de structure  $S(q)$  du surnageant concentré.

Nous observons des oscillations sur le facteur de structure du surnageant entre  $q=0.1$  et  $q=0.2$  nm<sup>-1</sup>, bien reproduit par le facteur de structure d'une dispersion de sphères de diamètre  $2R=50$ nm par Percus Yevick pour une fraction  $\Phi=0.15$ . Ces oscillations sont la signature de régularités : soit pour les particules, soit pour les vides entre les particules de tailles moyennes. Ce résultat est très différent de la Figure IV-38 du facteur de structure de la dispersion des particules non fractionnée avec la distribution granulométrique complète.

A partir de la position du pic situé à  $q_{max}=0.12$ , nous calculons une distance  $r=52$  nm.

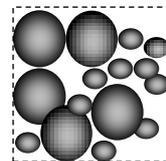


**Figure IV-41** Facteur de structure  $S(q)$  pour la fraction F1 concentrée dans l'acide acétique après compression - Modèle de Percus Yevick ( $\Phi=0.15$ ,  $R=25\text{nm}$ ) - en encadré la détermination graphique de la compressibilité  $S(q=0)\approx 2.8$

Nous observons également que la courbe  $S(q)$  remonte fortement vers  $q=0$  avec une compressibilité approchée par extrapolation  $S(q\rightarrow 0)\approx 2.8$ . Une telle remontée signifie qu'il y a des hétérogénéités de grandes tailles : soit des régions plus denses, soit des régions moins denses. Comme nous avons éliminé les particules de taille supérieure à 50 nm, il doit exister des régions moins denses, résultant de l'agrégation des fines particules.

Ces hétérogénéités à grande échelle indiquent que dans la fraction F1 comprimée, les particules les plus instables ( $d=20\text{ nm}$ ), forment des agrégats de grande taille (1  $\mu\text{m}$ ), ce qui est très différent, de ce qui est observé pour les dispersions non fractionnées.

**En conclusion, les résultats de SAXS et la détermination de la compressibilité du système nous apportent une preuve supplémentaire que les particules s'empilent bien lors de la compression. Nous supposons, qu'il n'y a pas d'espaces vides entre les particules, de plus grandes tailles, qui paraissent bien empilées ; les espaces vides formés par les particules de plus grandes tailles semblent bien remplis par les plus fines mais sans régularités dans l'espace. Au final, pour les céramistes qui souhaitent obtenir des matériaux denses, le meilleur compromis est certainement d'avoir une distribution de tailles de particules.**



#### **IV.6 Les origines de la transition liquide/gel des particules TZ3Y**

Sur la base des résultats présentés et discutés, nous revenons sur les hypothèses que nous formulons afin d'expliquer les origines de la transition liquide/gel.

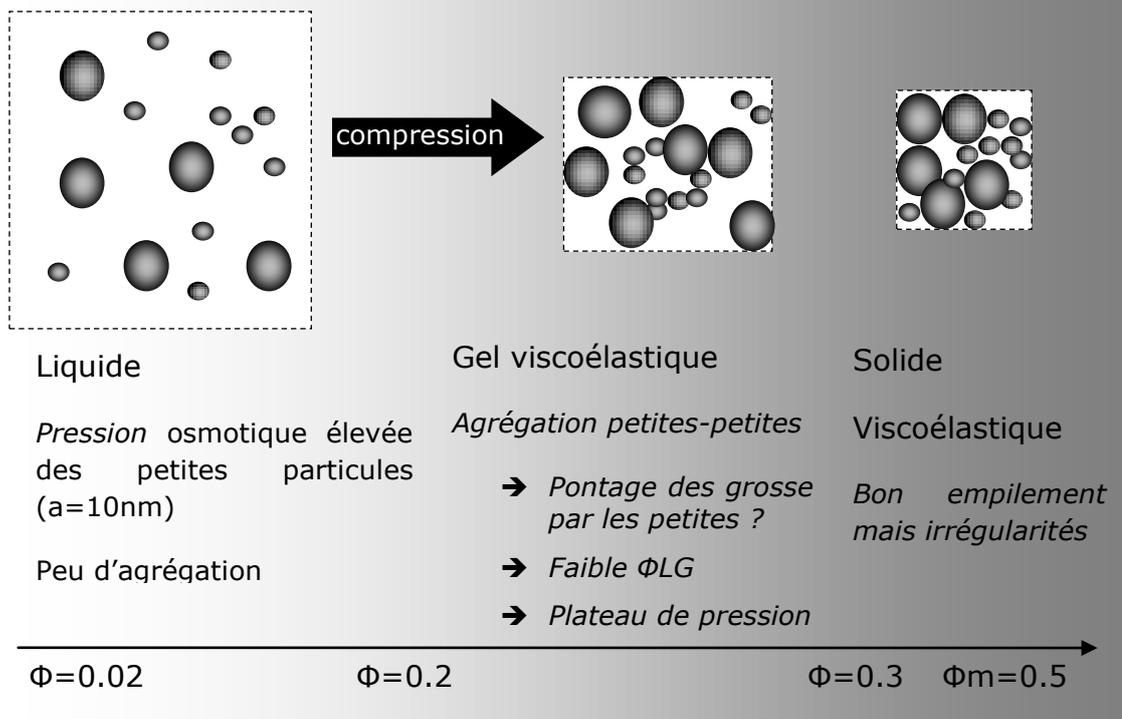
Avant la transition liquide/gel, dans le régime I liquide, la pression osmotique est imposée par des fines particules d'une vingtaine de nanomètres. Ces particules sont métastables et sont susceptibles de s'agréger car les forces d'attraction dominent entre particules appartenant à cette classe granulométrique. Au bout de 14 jours, dans le régime liquide, nous les retrouvons agrégées ou associées dans des amas de 2 ou 3 particules. Ce sont ces particules qui sont responsables de la résistance au dégonflement lors de compression osmotique et confèrent une pression osmotique élevée. Mais que deviennent ces petites particules après la transition et quels rôles jouent-elles sur la structure de la dispersion ?

Alors que dans le régime I, de l'état liquide, la pression varie comme  $\Pi \approx \Phi^1$ , pour des pressions plus élevées, au-delà de 2000 Pa, il suffit d'une faible augmentation de pression osmotique pour que les particules TZ3Y se concentrent et atteignent leur fraction volumique d'empilement maximal, bien que la pression osmotique, prédite par des modèles, augmente drastiquement avec la fraction volumique.

Dans le régime II « gel », nous avons clairement montré que les fines particules se sont agrégées. Or, si elles se sont agrégées, elles n'imposent plus la pression osmotique et la pression mesurée est la contribution des particules de classes supérieures. Les particules se retrouvent à des distances de l'ordre d'une taille de particules, et il suffit d'apporter une faible énergie pour qu'elles s'agrègent. Les gels formés se trouvent dans un état métastable, c'est-à-dire qu'ils peuvent évoluer au cours du temps. L'étude du comportement rhéologique des gels montre qu'il est difficile de déterminer de façon univoque la nature des interactions au sein de ces systèmes.

L'étude du SAXS de l'organisation des particules au sein du réseau n'a pas apporté d'éléments déterminants sur ce point.

Nous pouvons schématiser, sur la Figure IV-42, l'état des dispersions au cours de la compression.



**Figure IV-42 Schéma de l'organisation des particules lors de la compression osmotique avec le passage d'un état liquide à un état de gel**

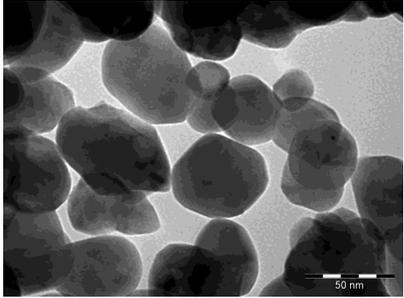
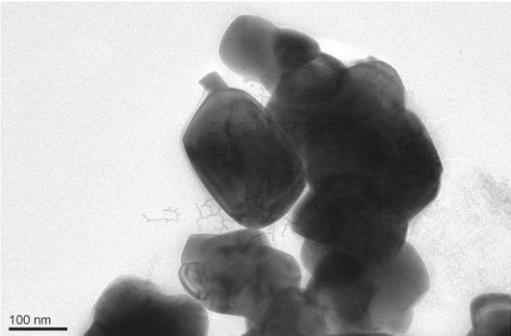
## **IV.7 Transition liquide/gel des dispersions de particules TZ10YS**

Nous venons de montrer que lorsque les particules de zircone TZ3Y sont dispersées dans l'acide acétique, la majorité des particules sont relativement bien protégées de l'agrégation mais le comportement des dispersions et l'origine de la transition liquide/gel est fortement liée à la présence de fines particules. Nous proposons une comparaison avec des particules de zircone, dont la teneur est plus importante en oxyde d'yttrium avec 10%Y et dont le diamètre moyen est plus important.

### **IV.7.1 Propriétés des particules TZ10YS**

#### Propriétés de la poudre

Les propriétés de la poudre sont présentées sur le Tableau 4 .

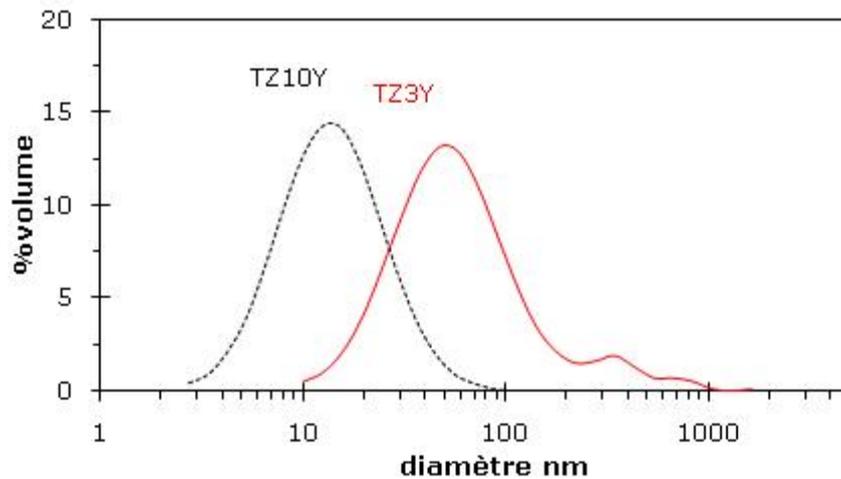
	TZ3Y	TZ10Y-S
Surface spécifique	15.6 m <sup>2</sup> /g dBET=70 nm	5.8 m <sup>2</sup> /g dBET=188 nm
Phase DRX	25% de zircone monoclinique - la zircone stabilisée (75%) l'est majoritairement sous forme quadratique.	Cubique
Morphologie Microscopie MET		

**Tableau IV-4 Récapitulatif des propriétés des poudres TZ3Y et TZ10S**

Le paramètre qui nous intéresse, ici, est la taille des particules : la surface spécifique de la poudre TZ10Y-S est nettement plus faible avec 5.8 m<sup>2</sup>/g, ce qui équivaut à un diamètre de cristallites de 188 nm, soit un diamètre 2.7 fois plus élevé que celui des particules TZ3Y. Ceci est confirmé par les images de microscopies MET des particules TZ10Y-S qui montrent des cristallites moins régulières et plus larges que les particules TZ3Y, bien que les clichés ne soient pas de bonne qualité pour les particules TZ10Y-S.

#### Taille de particules par DLS

Par diffusion de lumière en DLS sur plusieurs prélèvements, nous obtenons une distribution en volume centrée sur 30-40 nm et une polydispersité de 30% avec des petites particules inférieures à 20 nm de diamètre. Une courbe est présentée, sur la Figure IV-43. Ces résultats ne coïncident pas avec la surface spécifique et les images par MET. Mais comme les particules TZ3Y, les particules TZ10Y-S ont tendance à sédimenter pendant la mesure, ce qui conduit à sous-estimer le diamètre moyen.



**Figure IV-43 Distribution en volume d'une dispersion Tosoh TZ3Y et Tosoh TZ10YS , à pH3**

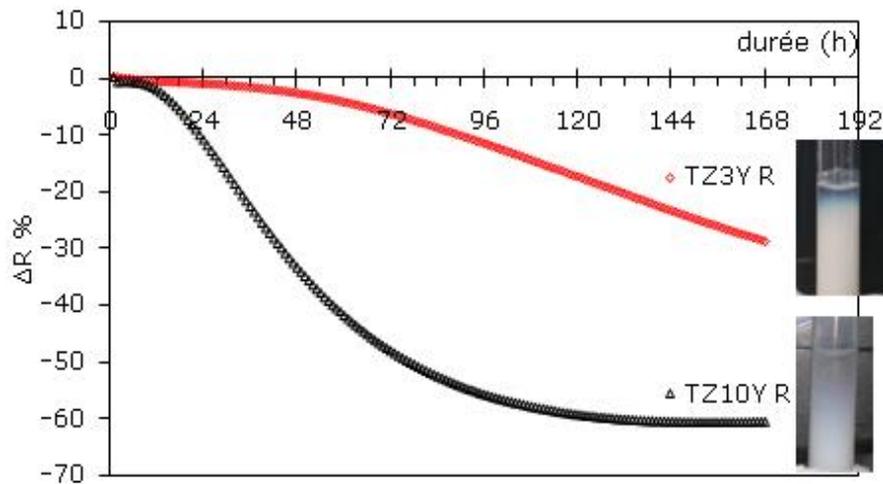
#### Taille de particules par sédimentation

Pour confirmer la taille moyenne des particules TZ3Y et TZ10YS, nous mesurons leur vitesse de sédimentation. Les particules TZ10Y-S ( $\Phi=0.02$ ) sont dispersées à pH3 dans l'acide nitrique par le même protocole que pour les particules TZ3Y.

Les particules sont chargées positivement avec un potentiel zêta  $\zeta=+41$  mV, ce qui ne diffère pas des particules TZ3Y. Nous signalons que nous mesurons un point isoélectrique similaire aux particules TZ3Y à pH8. Ce point est important car nous avons la même chimie de surface malgré le taux d'yttrium différent et lors de la sédimentation et de la compression, nous évaluerons uniquement l'influence de la taille des particules.

Selon la loi de Stokes, les particules de taille supérieure, doivent sédimenter plus vite. Nous suivons la sédimentation par la mesure de la rétrodiffusion de l'échantillon à l'aide du Tubiscan (Formulation). A partir de l'évolution de la rétrodiffusion au cours du temps, Figure IV-44, le logiciel calcule directement une vitesse moyenne sur la hauteur du tube et le diamètre équivalant à partir de la loi de Stokes.

Pour les particules TZ10Y-S, la rétrodiffusion chute de -60 % au cours du temps contre -25 % pour les particules TZ3Y : plus la rétrodiffusion diminue, plus la dispersion se clarifie au cours du temps. Les particules TZ10Y-S sédimenter plus vite que les particules TZ3Y : les photos des tubes de la Figure IV-44 confirment les mesures du Turbiscan. Cela signifie que la taille des particules TZ10Y-S est bien plus importante que celle des particules TZ3Y : le diamètre moyen calculé (en volume) des particules TZ10Y-S est égal à 121 nm contre 60 nm pour les particules TZ3Y. Les diamètres calculés sont cohérents avec les diamètres moyens mesurés par microscopie MET et avec le diamètre BET.

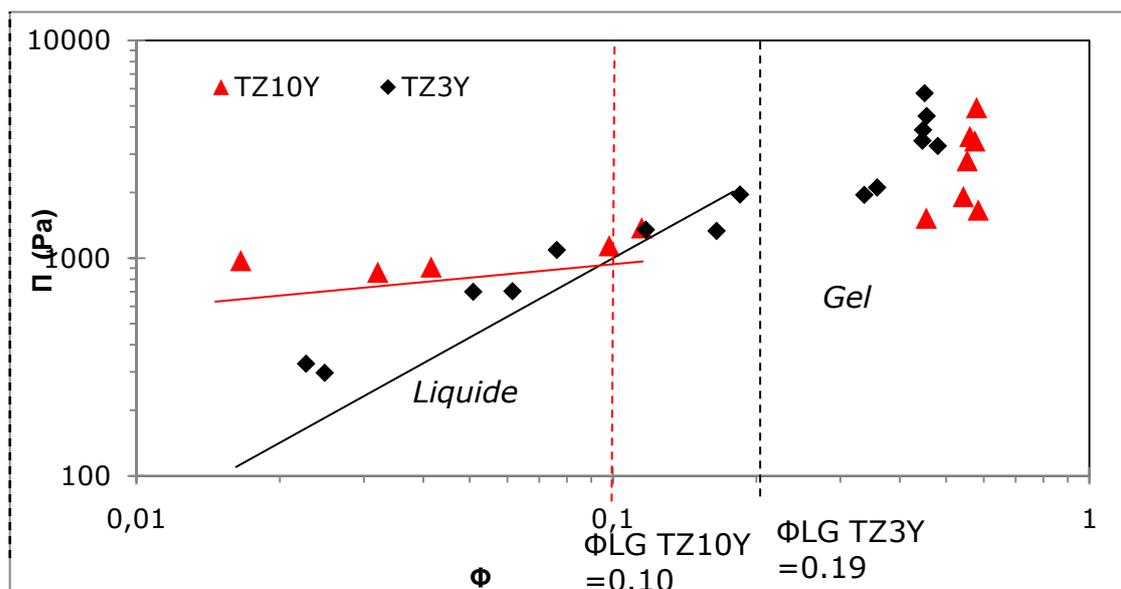


**Figure IV-44** Rétrodiffusion au cours du temps (en relatif par rapport à  $t=0$ ) pour des dispersions de TZ3Y et TZ10Y-S à pH3- photographies réalisées après 168h de sédimentation

#### IV.7.2 Transition liquide/gel des particules TZ10YS

##### Compression osmotique

Les particules TZ10Y-S ( $\Phi=0.02$ ) sont dispersées à pH3 dans l'acide nitrique par le même protocole que pour les particules TZ3Y. Les particules sont chargées positivement avec un potentiel zêta  $\zeta=+41$  mV. Les résultats de compression osmotique sont présentés sur la Figure IV-45.



**Figure IV-45** Pression osmotique et transition liquide/gel des particules TZ3Y dans l'acide acétique 0.05 M à pH3 et des particules TZ10Y-S acide nitrique 1mM - pH3 après 14 jours de compression osmotique - la ligne continue représente la variation  $\Pi \approx \Phi^1$  - la ligne pointillée délimite les états liquide et gel

Comme l'indique la Figure IV-45, dans le régime liquide, lorsqu'une faible pression osmotique est appliquée (200–2000 Pa), la pression osmotique et la fraction volumique des particules sont reliées par une loi puissance  $\Pi \approx \Phi^{0.2}$ .

Pendant la compression, nous n'observons que les particules TZ10YS sédimentent, en particulier, pour les dispersions à l'état liquide. Il est possible que nous ayons une forte incertitude sur le prélèvement au milieu du sac, qui peut être liquide, alors que le fond du sac est solide. Cette remarque n'est pas valable pour les dispersions très concentrées, car le processus de dégonflement est plus rapide que le processus de sédimentation, les dispersions très concentrées sont dans un état de gel.

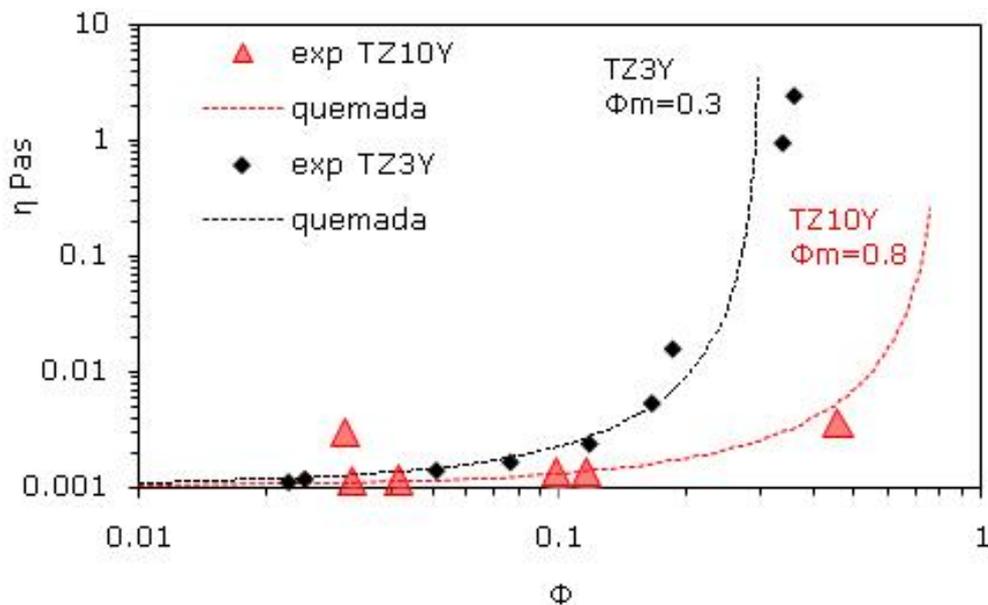
#### Etude rhéologique de la transition liquide/gel

Dans le régime concentré, pour des dispersions solides avec des fractions volumiques  $0.1 < \Phi < 0.7$ , nous obtenons un comportement différent des particules TZ3Y.

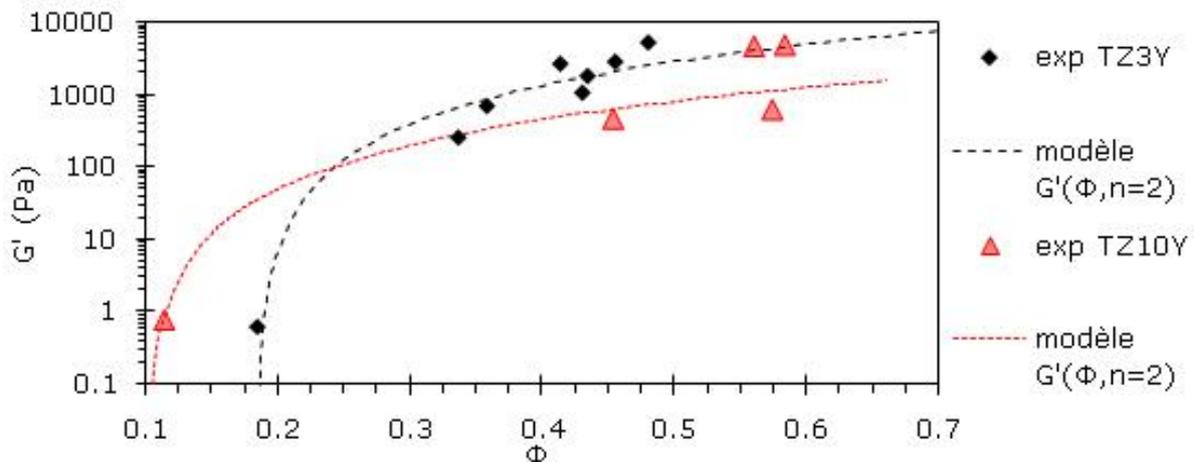
La transition liquide solide s'opère à une fraction volumique  $\Phi = 0.11$ , ( $G' = 1$  et  $G' > G''$ ), plus faible que pour les particules TZ3Y avec  $\Phi = 0.19$ . Par contre, nous remarquons que le régime solide est plus étendu avec l'obtention de dispersions très concentrées pour des fractions volumiques plus élevées jusqu'à un empilement maximal proche de  $\Phi_{\max} = 0.68$  contre  $\Phi_{\max} = 0.48$  pour les particules TZ3Y.

La définition des changements de régimes est obtenue à partir des courbes rhéologiques : nous reportons les mesures de viscosité (à  $20 \text{ s}^{-1}$ ) et du module élastique ( $\gamma = 0.1\%$ ) en fonction de la fraction volumique, respectivement Figure IV-46 et Figure IV-47 . Nous plaçons également les résultats obtenus pour les particules TZ3Y, à titre de comparaison. En comparaison avec le comportement des particules TZ3Y, la viscosité des dispersions TZ10Y-S diverge vers une fraction volumique plus élevée vers  $\Phi = 0.5$ . Cette divergence est bien modélisée par le modèle de Quemada pour un empilement maximal  $\Phi_m = 0.8$ , ce qui est proche de la valeur  $\Phi_m$  de l'empilement dense de sphères dures monodisperses  $\Phi_m^* = 0.64$ . La mesure d'une fraction d'empilement plus élevée que  $\Phi_m^*$  peut provenir de la polydispersité et du fait que les plus petites particules remplissent les espaces vides formés par les plus grosses.

Le module élastique devient prépondérant devant le module visqueux, ( $G' > 1$ ), pour une fraction plus faible :  $\Phi_{LG} = 0.1$  que pour les particules TZ3Y. Pour  $\Phi > 0.5$  le module  $G'$  tend a priori vers un plateau. Des mesures supplémentaires pourraient permettre de mieux affiner l'inflexion de la courbe  $G'(\Phi)$  et mieux ajuster un modèle de percolation pour conclure.



**Figure IV-46 Viscosité (mesurée à  $20s^{-1}$ ) en fonction de la fraction volumique en TZ3Y ajustée avec le modèle de Quemada avec  $\Phi_m=0.3$  – Viscosité en fonction de la fraction volumique en TZ10YS ajustée avec le modèle de Quemada avec  $\Phi_m=0.8$**



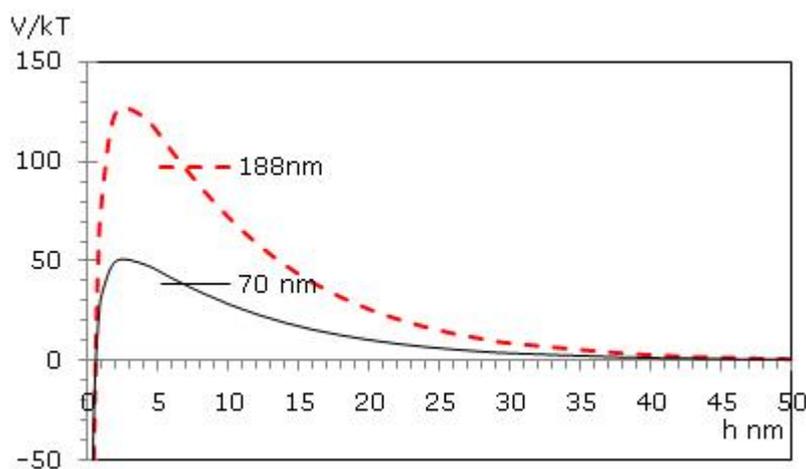
**Figure IV-47 Module élastique  $G'$  en fonction de la fraction volumique en TZ3Y et TZ10YS après compression à pH3- Modèle de percolation  $G'$**

### Redispersabilité

Pour les dispersions concentrées  $\Phi > 0.1$ , les particules TZ10Y-S sont redispersées afin de vérifier si elles se sont agrégées pendant la compression. Après une étape de redispersion et l'obtention d'une dispersion diluée, nous mesurons un diamètre moyen en volume compris entre 150 et 1200 nm. Les mesures ne donnent pas de tendance générale en fonction de la fraction volumique. Etant donné la gamme de taille mesurée, les particules semblent s'agréger.

### IV.7.3 Discussion

Les forces d'attraction de Van der Waals et les forces de répulsion sont directement proportionnelles à la taille des particules. Lorsque les particules sont rapprochées à courtes distances, les particules de taille supérieure ont une barrière d'énergie plus élevée que les plus petites. La Figure IV-48 illustre l'influence de la taille des particules sur les courbes d'énergies potentielles d'interactions (répulsion électrostatiques + attraction de Van der Waals) calculées pour des interactions sphères-sphères avec des particules TZ10Y-S ( $d=188$  nm) et TZ3Y ( $d=70$  nm) de même charge ( $\zeta=+45$  mV) pour  $\kappa^{-1}=10$  nm. Ce point nous permet d'expliquer pourquoi nous pouvons obtenir des dispersions plus concentrées dans la phase solide avec les particules TZ10S.



**Figure IV-48** Energies potentielles totale  $V_T$  entre deux sphères  $ZrO_2-3Y$  en fonction de la distance entre les surfaces des particules pour un diamètre de 70 nm et 188 nm ( $I=1$  mM,  $\zeta=+45$  mV)

Concernant la valeur de la transition liquide/gel, avec les particules TZ10Y-S, nous formulons, ici, plusieurs hypothèses, que nous n'avons pas pu vérifier :

- (1) La distribution des particules TZ10YS contient de très petites particules qui peuvent s'agréger plus rapidement et bloquer le système plus tôt que pour les particules TZ3Y
- (2) Il peut y avoir une incertitude sur la fraction volumique compte-tenu de la sédimentation des particules et d'un gel inhomogène dans le sac de dialyse : il est possible que nous sous-estimions la fraction volumique.

Des mesures par SAXS des dispersions, auraient permis de déterminer une distribution de la taille des particules plus précise. De même, il aurait été intéressant de comparer les facteurs de structure des gels de particules TZ10Y afin de vérifier l'effet de la taille sur la régularité de l'empilement.

***En conclusion, l'étude comparative avec les particules TZ10Y-S semble nous montrer un effet intéressant de la taille des particules sur le comportement en régime concentré : les particules TZ10YS semblent mieux s'empiler que les particules TZ3Y avec une fraction volumique d'empilement maximal plus élevée. Néanmoins, la transition liquide/gel à  $\Phi_{LG}=0.1$  pourrait indiquer, comme pour les particules TZ3Y, la présence de fines particules instables.***

## **Conclusions**

***Dans ce chapitre, nous avons étudié le comportement des particules de zircone, en milieu concentré, dans l'acide acétique à pH3.***

***Dans le régime liquide, nous avons montré, que la pression osmotique de la dispersion est imposée par des petites particules d'une vingtaine de nanomètres, qui sont responsables de la résistance au dégonflement et confèrent une pression osmotique élevée.***

***Lorsque des répulsions ioniques sont favorisées, par l'ajout d'acide acétique à pH3, la transition liquide-gel est observée pour une fraction volumique relativement faible avec  $\Phi \approx 0.2$ . Nous avons clairement montré qu'il s'agit bien d'une transition liquide/gel car :***

- ***Les gels sont composés de particules solides et d'un liquide, l'eau.***
- ***Les gels formés se caractérisent par leur comportement non newtonien rhéofluidifiant et par leurs propriétés viscoélastiques pour  $\Phi > 0.2$ .***
- ***Les gels peuvent se dégonfler et se regonfler.***

***L'étude de l'organisation des particules dans un gel concentré a, en revanche, permis de montrer, que nous nous rapprochons d'une organisation dans laquelle il ne subsiste pas d'hétérogénéités et, notamment, pas d'espaces vides ; ce qui est une information capitale pour l'utilisation de ces dispersions dans les applications envisagées. La transition, d'un état liquide vers un état gel, est associée à la déstabilisation des particules d'une vingtaine de nanomètres pour lesquelles les sites de surfaces sont insuffisamment ionisés. Des études rhéologiques et de l'organisation locale (SAXS) sur ces gels n'ont pas permis de dégager un mécanisme qui, au-delà de la transition liquide vers un état gel, rend parfaitement compte de l'évolution des propriétés mécaniques avec la fraction volumique.***

***D'autres études menées avec des fractions granulométriques judicieusement choisies pourraient permettre d'éclaircir ce point.***

***Néanmoins, la stabilisation par des répulsions ioniques, par ajout d'acide acétique, semble efficace en milieu dilué mais n'est pas suffisante pour protéger les surfaces des plus petites particules, qui s'agrègent et bloquent le système à des fractions volumiques d'empilement d'environ 20%.***

***Dans le chapitre suivant, l'ajout d'acide citrique, qui induit une protection électrostatique et stérique, sera étudié.***

***Pour encore mieux comprendre ce qui se passe avec cette poudre TZ3Y pendant la transition liquide/gel, il faudrait éliminer les particules les moins stables par des opérations répétées de sédimentation. Cependant, ce procédé est délicat car il peut être***

***difficile de redisperser proprement les culots de sédimentation. De plus, d'un point de vue industriel, ce procédé serait difficile à mettre en œuvre avec une taille de particules aussi faible.***

***Points clés à retenir :***

- ♦ *Formation de gel viscoélastique lors de la compression osmotique*
- ♦ *Faible transition liquide / gel  $\Phi_{LG} \approx 0.2$*
- ♦ *Bon empilement des particules dans le gel mais sans régularités*
- ♦ *Effet de la polydispersité sur la transition liquide/gel avec la présence de fines particules agrégées*

**Table des illustrations**

Figure IV 1 Schéma de la distribution de particules (sphères dures) dans une dispersion avec les fractions volumiques de transition vitreuse  $\Phi_g$ , pour un empilement aléatoire « random packing »  $\Phi_{RCP}$  et pour un empilement cubique face centré  $\Phi_{FCC}$  [12] ..... 101

Figure IV 2 Pression osmotique et transition liquide/gel des particules TZ3Y dans l'acide acétique 0.05 M à pH3 après 14 jours de compression osmotique – la ligne continue représente la variation  $\Pi \approx \Phi_1$  – la ligne pointillée délimite les états liquide et gel..... 102

Figure IV 3 Propriétés viscoélastiques de gels de particules TZ3Y dans l'eau à pH 6.8 – obtenus après 7 jours de compression osmotique pour  $\Phi=0.12$  et  $\Phi=0.33$  ..... 104

Figure IV 4 Propriétés viscoélastiques de gels de particules TZ3Y dans l'acide nitrique 0.001 M à pH3– obtenus après 7 jours de compression osmotique ..... 105

Figure IV 5 Pression osmotique en fonction de la fraction volumique en particules TZ3Y dans l'acide acétique 0.05M à pH3 après 14 jours, et dans l'eau ultrapure à pH6.8 et dans l'acide nitrique 1 mM à pH3 après 7 jours de compression osmotique – la ligne pointillée délimite l'état liquide et gel..... 106

Figure IV 6 Pressions osmotiques de dispersions de particules TZ3Y dans l'acide acétique à pH3-régime I : avant la transition –la ligne continue est une linéarisation par une régression puissance ..... 107

Figure IV 7 Diagramme pression osmotique- fraction volumique de particules TZ3Y dans l'acide acétique-régime liquide dilué – Effet du rayon sur le modèle de Carnahan (CS) avec  $a=4.7$  nm et  $a=35$  nm ..... 109

Figure IV 8 Diagramme pression osmotique-fraction volumique de particules TZ3Y dans l'acide acétique-régime liquide dilué – modèle de Carnahan  $\Pi(\Phi, a=35$  nm) et  $\Pi(\Phi_{eff}, a=35$  nm,  $\kappa^{-1}=10$  nm)..... 111

Figure IV 9 Définition d'une cellule du modèle Poisson Boltzman ..... 111

Figure IV 10 Diagramme pression osmotique-fraction volumique de particules TZ3Y dans l'acide acétique-régime liquide dilué – Effet du rayon de particules  $a$  sur le modèle PBC pour  $a=35$  nm,  $Z_{eff}=196$  e et pour  $a=10$  nm,  $Z_{eff}=56$ e ..... 113

Figure IV 11 Diagramme pression osmotique-fraction volumique de particules TZ3Y dans l'acide acétique-régime liquide dilué – Effet de la force ionique  $I$  sur le Modèle PBC pour  $a=35$  nm,  $Z_{eff}=196$  avec  $I=0.01$  mM,  $I=0.1$ mM et  $I=1$  mM..... 114

Figure IV 12 Diagramme pression osmotique-fraction volumique de particules TZ3Y dans l'acide acétique-régime liquide dilué – Effet de la charge  $Z$  sur le Modèle PBC pour  $a=35$ nm,  $I=1$ mM avec  $Z=2000$  ( $\zeta =118$  mV) et  $Z=196$  ( $\zeta=21$  mV)..... 114

Figure IV 13 Diagramme pression osmotique-fraction volumique des particules TZ3Y dans l'acide acétique- régime liquide I – Effet du coefficient  $B_2$  sur le Modèle de Baxter pour  $a=35$  nm,  $I=1$  mM,  $\kappa^{-1}=10$ nm avec  $B_2= 3.8.105>0$ ,  $\tau =0.5$  et  $B_2= -2.105<0$ ,  $\tau =0.2$  ..... 116

Figure IV 14 Diagramme pression osmotique-fraction volumique des particules TZ3Y dans l'acide acétique - régime liquide – Effet du coefficient  $B_2$  sur le Modèle de Baxter pour  $a=11$  nm,  $I=1$  mM,  $\kappa^{-1}=10$ nm avec  $B_2= 1.4.104>0$  ( $\tau =0.5$ ) et  $B_2= -6.103<0$  ( $\tau =0.2$ ) – modèle de Carnahan CS ( $a=11$  nm)..... 116

Figure IV 15 Diagramme pression osmotique-fraction volumique des particules TZ3Y dans l'acide acétique-régime liquide dilué – modèle de « CS loi normale » avec un rayon moyen  $a=35$ nm et un écart type de 11.5 nm ..... 117

Figure IV 16 Distribution de taille issue du modèle de « CS loi normale » avec un rayon moyen  $a=35$  nm et un écart type de 11.5 nm..... 117

Figure IV 17 Intensité diffusée expérimentale du surnageant et facteur de forme  $P(q)$  calculé par le modèle de Schulz avec un rayon moyen  $R=11$  nm,  $Z=1$ –et un écart-type  $sR=8$  nm ..... 119

Figure IV 18 Effet du fractionnement sur la distribution de taille - Distribution de taille obtenue par la modélisation de l'intensité diffusée SAXS par le modèle de Schulz- pour la dispersion avant fractionnement ( $R=30$  nm ,  $Z=3$ ,  $sR=15$  nm) et pour le surnageant ( $R=11$  nm,  $Z=1$ ,  $sR=8$  nm ) ... 119

Figure IV 19 Module élastique  $G'$  et Module visqueux  $G''$  en fonction de la déformation avec  $f=0.6$ Hz pour des dispersions de particules TZ3Y dans l'acide acétique 0.05 M à pH3 pour un liquide avec  $\Phi=0.16$  et à la transition liquide/gel avec  $\Phi_{LG}=0.19$  ..... 121

Figure IV 20 Module élastique  $G'$  et Module visqueux  $G''$  en fonction de la déformation avec  $f=0.6$ Hz pour des dispersions de particules TZ3Y dans l'acide acétique 0.05 M à pH3 à l'état gel pour  $\Phi=0.36$  et  $\Phi=0.45$  ..... 122

Figure IV 21 Module élastique  $G'$  en fonction de la fréquence  $f$  pour  $\gamma=0.1\%$  pour différents états des dispersions de TZ3Y dans l'acide acétique 0.05M à pH3 : transition liquide-gel ( $\Phi=0.19$ ), gel ( $\Phi=0.36$ ) et gel « dur » ( $\Phi=0.45$ )..... 122

Figure IV 22 Module élastique  $G'(\Phi)$  en fonction de la fraction volumique en particules des dispersions de particules TZ3Y dans l'acide acétique pour  $\gamma=0.1\%$  ..... 123

Figure IV 23 Viscosité mesurée en fonction de la contrainte  $\sigma$  pour différentes fractions volumiques en particules TZ3Y dans l'acide acétique 0.05M à pH3– Les lignes continues représentent les modélisations  $\eta(\sigma)$  ..... 125

Figure IV 24 Caractère rhéofluidifiant des dispersions de particules TZ3Y avec l'acide acétique traduit par l'évolution de l'index rhéologique  $\chi$  en fonction de la fraction volumique ..... 125

#### IV. Transition liquide - gel dans les dispersions aqueuses de zircone yttrée

Figure IV 25 Viscosités $\eta_{\infty}$ et $\eta_0$ en fonction de la fraction volumique en particules TZ3Y dans l'acide acétique 0.05M à pH3 après une compression osmotique- La ligne continue représente la viscosité calculée par le modèle de Quemada avec $\Phi_m=0.64$ .....	127
Figure IV 26 Energie potentielle issue de la mesure de la contrainte critique $U(\sigma)$ d'après l'équation Eq.II.47 et la ligne représente la modélisation par l'équation Eq.II.55 avec $A=6kT$ et $\kappa^{-1}=9$ nm 6 avec $A=70$ kT et $\kappa^{-1}=10$ nm en fonction de la distance entre particules.....	129
Figure IV 27 Energie potentielle par l'équation Eq.II.55 en fonction de la distance entre particules avec $a=20$ nm, $a=35$ nm et $a=60$ nm, - comparaison avec un calcul DLVO de répulsions sphères-sphères de zircone ZrO <sub>2</sub> -3Y ( $a=35$ nm, $\zeta=+45$ mV, $I=1$ mM) .....	130
Figure IV 28 Modules $G'(\gamma=0.1\%)$ mesurés dans la zone LVE ( $\gamma=0.1\%$ ) en fonction de la fraction volumique $\Phi$ - (-) prédiction $G'_{\infty}(\Phi,U)$ .....	132
Figure IV 29 Modules $G'(\gamma=0.1\%)$ en fonction de la fraction volumique $\Phi$ - $\Phi_c$ - (-) prédiction $G'_{\infty}(\Phi,U)$ avec $a=50$ nm et $A=6$ kT, (--) modèle $G'(\Phi,\Phi_c=0.2, n=2)$ $G'(\Phi,\Phi_c=0.2, n=4)$ .....	133
Figure IV 30 Comparaison de la réponse des gels de particules TZ3Y avec la réponse à une compression osmotique et à une déformation par la mesure de module élastique.....	134
Figure IV 31 Energie potentielle d'interaction totale pour des interactions .....	135
Figure IV 32 Test de redispersion de deux dispersions témoins, une est agrégée et l'autre ne l'est pas : Répartition massique des particules après sédimentation dans le surnageant $d<500$ nm et dans le sédiment $d>500$ nm.....	137
Figure IV 33 Répartition massique des particules après sédimentation dans le surnageant $d<500$ nm et dans le sédiment $d>500$ nm en fonction de la fraction volumique en particules des dispersions comprimées .....	137
Figure IV 34 Test de redispersion pour les particules TZ3Y dans l'acide acétique - Distribution (volume) de la taille des particules en fonction de la fraction volumique des dispersions après compression osmotique.....	138
Figure IV 35 Diamètre moyen (volume) des particules en fonction de la fraction volumique des dispersions après compression osmotique dans l'acide .....	138
Figure IV 36 Expérience de dégonflement après une compression osmotique d'une dispersion de TZ3Y dans l'acide acétique .....	140
Figure IV 37 Force d'attraction de Van der Waals pour des sphères de zircone ZrO <sub>2</sub> -3Y avec des tailles différentes avec $a_1=35$ nm et $a_2=10$ nm .....	142
Figure IV 38 Facteur de structure $S(q)$ pour une dispersion dans l'acide acétique après compression avec $\Phi=0.45$ - Modèle de Percus Yevick ( $\Phi=0.45, R=30$ nm).....	144
Figure IV 39 Facteur de structure $S(q)$ pour une dispersion dans l'acide acétique après compression avec $\Phi=0.45$ - Modèles de Percus Yevick ( $\Phi=0.45, R=30$ nm) ; ( $\Phi=0.20, R=30$ nm) ; ( $\Phi=0.45, R=20$ nm).....	144
Figure IV 40 Détermination graphique de la valeur approchée de $S(q=0)$ - zoom sur la courbe $S(q)$ pour la dispersion $\Phi=.45$ .....	146
Figure IV 41 Facteur de structure $S(q)$ pour la fraction F1 concentrée dans l'acide acétique après compression - Modèle de Percus Yevick ( $\Phi=0.15, R=25$ nm) - en encadré la détermination graphique de la compressibilité $S(q=0)\approx 2.8$ .....	148
Figure IV 42 Schéma de l'organisation des particules lors de la compression osmotique avec le passage d'un état liquide à un état de gel .....	150
Figure IV 43 Distribution en volume d'une dispersion Tosoh TZ3Y et Tosoh TZ10YS , à pH3 .....	152
Figure IV 44 Rétrodiffusion au cours du temps (en relatif par rapport à $t=0$ ) pour des dispersions de TZ3Y et TZ10Y-S à pH3- photographies réalisées après 168h de sédimentation.....	153
Figure IV 45 Pression osmotique et transition liquide/gel des particules TZ3Y dans l'acide acétique 0.05 M à pH3 et des particules TZ10Y-S acide nitrique 1mM - pH3après 14 jours de compression osmotique - la ligne continue représente la variation $\Pi \approx \Phi_1$ - la ligne pointillée délimite les états liquide et gel.....	153
Figure IV 46 Viscosité (mesurée à 20s <sup>-1</sup> ) en fonction de la fraction volumique en TZ3Y ajustée avec le modèle de Quemada avec $\Phi_m=0.3$ - Viscosité en fonction de la fraction volumique en TZ10YS ajustée avec le modèle de Quemada avec $\Phi_m=0.8$ .....	155
Figure IV 47 Module élastique $G'$ en fonction de la fraction volumique en TZ3Y et TZ10YS après compression à pH3- Modèle de percolation $G'$ .....	155
Figure IV 48 Energies potentielles totale $V_T$ entre deux sphères ZrO <sub>2</sub> -3Y en fonction de la distance entre les surfaces des particules pour un diamètre de 70 nm et 188 nm ( $I=1$ mM, $\zeta=+45$ mV) .....	156
Tableau IV 1 Module élastique et fraction volumique $\Phi_{LG}$ des particules TZ3Y dans l'acide acétique 0.05 M à pH 3 après 14 jours, dans l'eau ultrapure à pH 6.8 et dans l'acide nitrique 1 mM à pH 3 après 7 jours de compression osmotique .....	105
Tableau IV 2 Fractionnement d'une dispersion de particules TZ3Y par sédimentation (14 jours) - fraction massique et volumique - mesure du diamètre moyen - calcul du diamètre par la loi de Stokes.....	118
Tableau IV 3 Fractionnement d'une dispersion TZ3Y par sédimentation (14 jours)- taille de particules dans le surnageant avant compression .....	147
Tableau IV 4 Récapitulatif des propriétés des poudres TZ3Y et TZ10S .....	151

## **Références bibliographiques**

- (1) Cabane B, henon S.: Liquides - Solutions, Dispersions, Émulsions, Gels. ed Belin, 2003.
- (2) Almdal K, Dyre J, Hvidt S, Kramer O: Towards a phenomenological definition of the term 'gel'. *Polymer Gels and Networks* 1993; 1(1):5-17.
- (3) Vervoort S. Comportement d'hydrogels gonflés de solutions de polymères sous action. 2006. ENSMP Paris.
- (4) Fernandez-Barbero A, Fernandez-Nieves A, Grillo I, Lopez-Cabarcos E: Structural modifications in the swelling of inhomogeneous microgels by light and neutron scattering. *Phys Rev E* 2002; 66(5):051803.
- (5) Hirotsu S, Hirokawa Y, Tanaka T: Volume-phase transitions of ionized N-isopropylacrylamide gels. *J Chem Phys* 1987; 87(2):1392-1395.
- (6) Lu PJ, Zaccarelli E, Ciulla F, Schofield AB, Sciortino F, Weitz DA: Gelation of particles with short-range attraction. *Nature* 2008; 453(7194):499-503.
- (7) De Gennes PG: On a relation between percolation theory and the elasticity of gels. *J Physique Lett* 1976; 37(1):1-2.
- (8) Prasad V, Trappe V, Dinsmore AD, Segre PN, Cipelletti L, Weitz DA: Universal features of the fluid to solid transition for attractive colloidal particles. *Faraday Discussions* 2003; 123:1-12.
- (9) Trappe V, Weitz DA: Scaling of the Viscoelasticity of Weakly Attractive Particles. *Physical Review Letters* 2000; 85(2):449.
- (10) Trappe V, Prasad V, Cipelletti L, Segre PN, Weitz DA: Jamming phase diagram for attractive particles. *Nature* 2001; 411(6839):772-775.
- (11) Pusey PN, van Megen W: Phase behaviour of concentrated suspensions of nearly hard colloidal spheres. *Nature* 1986; 320(6060):340-342.
- (12) Quemada D, Berli C: Energy of interaction in colloids and its implications in rheological modeling. *Advances in Colloid and Interface Science* 2002; 98(1):51-85.
- (13) Coussot P., Ancey C.: Rhéophysique des pâtes et des suspensions. EDP Science, 1999.
- (14) Liu AJ, Nagel SR: Nonlinear dynamics: Jamming is not just cool any more. *Nature* 1998; 396(6706):21-22.
- (15) Robertson CG, Wang X: Isoenergetic Jamming Transition in Particle-Filled Systems. *Physical Review Letters* 2005; 95(7):075703.
- (16) Bonnet-Gonnet C, Belloni L, Cabane B: Osmotic Pressure of latex dispersions. *Langmuir* 1994; 10:4012-4021.
- (17) Carnahan NF, Starling KE: Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres. *J Chem Phys* 1969; 51(2):635-636.
- (18) Russel WB, Saville D.A., Schowalter W.R.: *Colloidal Dispersions*. Cambridge University Press, 1992.
- (19) Bonnet-Gonnet Cécile. Dégonflement et regonflement osmotiques de dispersions de latex. 6-10-1993. Université de Paris 06, Paris, FRANCE.
- (20) Peyre V. Stabilité de dispersions colloïdales nanométriques de zircone: Effet de la complexation de surface. 1996. Université de Paris 06, Paris, FRANCE.
- (21) Reus V, Belloni L, Zemb T, Lutterbach N, Versmold H: Equation of State and Structure of Electrostatic Colloidal Crystals: Osmotic Pressure and Scattering Study. *J Phys II France* 1997; 7(4):603-626.
- (22) Papirer E.: Adsorption on silica surfaces. CRC Press, 2000.
- (23) Baxter RJ: Percus-Yevick Equation for Hard Spheres with Surface Adhesion. *J Chem Phys* 1968; 49(6):2770-2774.
- (24) Rottureau M. Agrégation, percolation et séparation de phase d'une assemblée de sphères dures browniennes adhésives. Approche par Simulation hors réseau. 11-1-2005. Université du Maine, Le Mans.
- (25) Di Cola E, Moussaid A, Sztucki M, Narayanan T, Zaccarelli E: Correlation between structure and rheology of a model colloidal glass. *J Chem Phys* 2009; 131(14):144903.
- (26) Quemada D: Modélisation rhéologique structurelle. 2006.
- (27) Baravian C, Vantelon D, Thomas F: Rheological determination of interaction potential energy for aqueous clay suspensions. *Langmuir* 2003; 19(19):8109-8114.
- (28) Berli CLA, Quemada D: Rheological Modeling of Microgel Suspensions Involving Solid Liquid Transition. *Langmuir* 2000; 16(21):7968-7974.
- (29) Megias-Alguacil D: Correlation between the high-frequency elastic modulus and the interparticle interaction potential in zirconium oxide colloidal suspensions. *Rheologica Acta* 2005; 45(2):174-183.

- (30) Quemada D, Berli C: Energy of interaction in colloids and its implications in rheological modeling. *Advances in Colloid and Interface Science* 2002; 98(1):51-85.
- (31) Kamp SW, Kilfoil ML: Universal behaviour in the mechanical properties of weakly aggregated colloidal particles. *Soft Matter* 2009; 5(12):2438-2447.
- (32) Rueb CJ, Zukoski CF: Viscoelastic properties of colloidal gels. *J Rheol* 1997; 41(2):197-218.
- (33) Osuji CO, Kim C, Weitz DA: Shear thickening and scaling of the elastic modulus in a fractal colloidal system with attractive interactions. *Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics)* 2008; 77(6):060402-060404.
- (34) Grant MC, Russel WB: Volume-fraction dependence of elastic moduli and transition temperatures for colloidal silica gels. *Phys Rev E* 1993; 47(4):2606.
- (35) Molle C. Rôle de la contrainte compressive lors de la filtration d'une suspension de levures. 2000. Université de Toulouse.
- (36) Persello J, Magnin A, Chang J, Piau JM, Cabane B: Flow of colloidal aqueous silica dispersions. *J Rheol* 1994; 38(6):1845-1870.
- (37) Desset S. Redispersion de particules d'alumine dans l'eau : influence de l'état de surface. 1999. Université de Paris 06, France.
- (38) Evans D, Fennel, Wennerstrom Hakan: *The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet*. 1994.
- (39) Lindner P, Zemb Th.: *Neutron X-rays & light : scattering methods applied to soft condensed matter*. 2002.
- (40) Chang J, Lesieur P, Delsanti M, Belloni L, Bonnet-Gonnet C, Cabane B: Structural and Thermodynamic Properties of Charged Silica Dispersions. *The Journal of Physical Chemistry* 2002; 99(43):15993-16001.

## V. Effet d'un dispersant – l'acide citrique – sur la transition liquide / gel

Comme cela a été montré avec l'acide acétique, la stabilisation par des interactions électrostatiques semble efficace en milieu dilué mais n'est pas suffisante pour diminuer le puit de potentiel attractif. Il est proposé, ici, de renforcer les répulsions électrostatiques et protéger les surfaces des particules de l'agrégation par une molécule qui induit une protection électrostatique et stérique.

Ce chapitre concerne le comportement de dispersions en milieu dilué et concentré en présence d'acide citrique. Dans une première partie, nous justifierons notre choix de l'acide citrique au regard d'autres molécules dispersantes. Par la suite, nous étudierons l'adsorption de l'acide citrique par la construction des isothermes d'adsorption sur les particules de zircone TZ3Y en fonction du pH. Enfin, nous évaluerons le rôle protecteur de l'acide citrique contre l'agrégation des particules en milieu concentré pendant le processus de compression osmotique.

V.Effet d'un dispersant – l'acide citrique – sur la transition liquide / gel .....	164
V.1 Pourquoi choisir l'acide citrique ?.....	165
V.2 Isotherme d'adsorption .....	166
V.2.1Principe .....	166
V.2.2Préparation des dispersions.....	167
V.2.3Résultats isothermes d'adsorption.....	168
V.2.4Zone de stabilité en fonction du pH .....	171
V.3 Viscosité des dispersions concentrées avec l'acide citrique.....	174
V.4 Transition liquide/gel avec l'acide citrique.....	176
V.4.1Précautions expérimentales.....	176
V.4.2Courbes de pression osmotique $\Pi(\Phi)$ .....	177
V.5 Etude rhéologique de la transition liquide / gel.....	181
V.5.1Evolution de la viscosité .....	181
V.5.2Viscoélasticité .....	186
V.5.3Redispersion .....	189
V.5.4Spectres de diffusion.....	192
V.6 Discussion .....	194
Conclusions.....	195
Tables des illustrations .....	197
Références bibliographiques .....	198

## V.1 Pourquoi choisir l'acide citrique ?

Nous cherchons à mieux stabiliser les plus fines particules TZ3Y par d'autres espèces que des ions acétiques. Les polyélectrolytes sont souvent choisis comme « dispersants » dans les procédés céramiques pour contrôler l'état de dispersions colloïdales (stables ou agrégées) et les propriétés rhéologiques avec des teneurs en particules très élevées jusqu'à des fractions volumiques  $\Phi=0.5$ .

Dans le cas de la zircone, les polyélectrolytes anioniques, tels que les acides polyacryliques à différentes longueurs de chaîne, sont les plus couramment utilisés. Dans les mécanismes de stabilisation, leur rôle peut être de deux sortes : soit de favoriser une répulsion électrostatique par leur groupement ionisable (COO-) soit de créer une barrière stérique grâce à leur longueur de chaîne carbonée. Dans les deux cas, il est difficile de distinguer les deux contributions, mais, la stabilisation est fortement influencée par le pH ou la force ionique. Dans le cas des particules céramiques dispersées par voie stérique, l'énergie potentielle totale ne présente plus qu'un minimum secondaire. La contribution stérique évite le contact entre les particules à courtes distances (de quelques nm), tandis que l'existence de répulsions électrostatiques, est plus efficace à longues distances.

Une liste, non exhaustive, de références est exposée pour des particules submicroniques de zircone dispersées en voie aqueuse. Dans tous les cas, l'ajout de dispersant tend à basculer le potentiel zêta vers des valeurs négatives et à diminuer la valeur du point isoélectrique.

Réf.	Particules	Propriétés particules	Dispersants
[1]	HSY-8 (Tosoh)	500nm – 9 m <sup>2</sup> /g	« Tiron » et « Aluminon »
[2]	TZ3Y (Zirconia Mandoval)	400nm - 7m <sup>2</sup> /g	PMAA, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
[3]	ZrO <sub>2</sub> -m(Tosoh)	300nm - 6 m <sup>2</sup> /g	PAA, Na <sup>+</sup> /NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> et PMAA, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
[4]	HSY-3 Mandoval	900nm - 13 m <sup>2</sup> /g	14 dispersants (Darvan, PAA, Tiron, Dolapix...)
[4]	Tosoh TZ3Y	900nm - 11 m <sup>2</sup> /g	
[5]	ZrO <sub>2</sub> - Advanced Materials	600nm 15-40m <sup>2</sup> /g	Dolapix CE64

Aluminon : Acide Aurintricarboxylique, sel d'ammonium

Tiron **acide** 4,5-dihydroxy-1,3-benzène disulfonique, sel de sodium

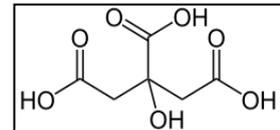
Darvan : Polyméthacrylate de sodium

Dolapix CE64 polyacrylate d'ammonium

**Tableau V-1 Exemples de dispersants étudiés pour des nanoparticules de zircone**

Cependant, des travaux [6] sur l'étude des dispersions de particules TZ3Y de zircone dispersée par de l'acide polyacrylique PAA 10k mettent en évidence que plus le pH est élevé, plus l'adsorption est faible car à pH basique les chaînes du polymère sont le plus étendues. Si les chaînes de polymères sont trop étirées sous l'effet d'une faible force ionique, lorsque deux particules sont rapprochées, des phénomènes de pontages entre deux particules par une chaîne polymère pourront apparaître. Ceci pourra se traduire par une augmentation de la viscosité et/ou une agrégation [6-9].

Pour éviter les problèmes de pontages, nous décidons de travailler avec une petite molécule ( $\approx 40\text{\AA}$ , avec une chaîne à 5 C), l'acide citrique, souvent employée par les céramistes et dont l'action stabilisante est également reportée dans la littérature [10-16]. Cette molécule, nous la connaissons bien, elle se retrouve dans nos jus de fruits, ce qui garantit sa non toxicité, en tant qu'additif. Elle est bien connue (taille, formule chimique  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  de masse molaire 192 g/mol), elle est fournie sous forme de poudre pure, et est facilement dosable (par mesure de Carbone Organique Total par exemple).



**Figure V-1 (ci-contre) Forme semi-développée de l'acide citrique**

D'un point de vue industriel, nous pouvons citer un autre avantage de l'acide citrique, à savoir la réduction de la teneur en carbone et en composés organiques, qu'il faut éliminer pendant le traitement thermique et qui peuvent générer des composés organiques volatiles. La compréhension de l'influence de l'acide citrique sur la dispersabilité est importante mais nous nous insisterons, ici, à l'action de l'acide citrique en milieu concentré.

## **V.2 Isotherme d'adsorption**

Dans un premier temps, il est nécessaire de caractériser les interactions entre l'acide citrique et la surface des particules : nous allons déterminer les isothermes d'adsorption puis la variation de la charge de surface des particules.

### **V.2.1 Principe**

La construction de l'isotherme d'adsorption d'une molécule sur une surface permet de quantifier l'affinité de cette molécule avec cette surface. En pratique la quantité de molécules (en masse, en mol ou en nombre) adsorbée, notée  $\Gamma$ , est rapportée par unité de surface des particules en fonction de la quantité libre non adsorbée en molécules  $C_{eq}$  à une température constante (ici, à température ambiante).

La forme de l'isotherme, en particulier la pente à l'origine et la quantité maximale adsorbée  $\Gamma_{\max}$ , caractérise l'affinité de la molécule pour la surface. Il est possible de modéliser la courbe d'adsorption par l'équation de Langmuir en supposant que les particules s'adsorbent en monocouches et que les interactions entre molécules voisines sont négligeables [11;17] :

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{K_{\text{ads}} C_{\text{eq}}}{1 + K_{\text{ads}} C_{\text{eq}}} \quad \text{Eq. V.1}$$

avec  $K_{\text{ads}}$  la constante d'équilibre de Langmuir.

La quantité de molécule adsorbée  $\Gamma_{\text{ads}}$  ( $\text{mol.m}^{-2}$ ) par unité de surface se déduit de la différence entre la quantité initiale  $C_i$  ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) et libre non adsorbée  $C_{\text{eq}}$  ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) pour une masse de particules  $m$  (g) et leur surface spécifique  $a_s$  (pour TZ3Y  $16 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ )

$$\Gamma_{\text{ads}} = \frac{C_i - C_{\text{eq}}}{m a_s} \quad \text{Eq. V.2}$$

Les paramètres  $K_{\text{ads}}$  et  $\Gamma_{\max}$  sont ajustés en minimisant l'écart relatif entre les valeurs expérimentales et issues du modèle de Langmuir  $\Gamma(C_{\text{eq}})$  soit minimisé selon la méthode des moindres carrés :

$$\% = \frac{\Gamma_{\text{mesuré}} - \Gamma_{\text{calculé}}}{\Gamma_{\text{calculé}}}^2 \quad \text{Eq. V.3}$$

### **V.2.2 Préparation des dispersions**

Les dispersions (50 g), contenant 10%wt de poudre Tosoh TZ3Y, sont préparées dans une solution d'acide citrique à différentes concentrations initiales  $C_i$  avec une mise en dispersion par ultrasons (90 s x 450 W) puis une agitation maintenue pendant 72 heures. Cette durée de mise à l'équilibre est préconisée dans la littérature [12] pour atteindre une valeur stationnaire de la quantité adsorbée.

Pendant cette durée, le pH est mesuré et ajusté tous les jours au pH désiré par ajout de solutions d'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  (0.2 M et 0.02 M) ou de soude  $\text{NaOH}$  (0.1 M et 1 M) concentrées afin d'éviter une dilution importante de la dispersion.

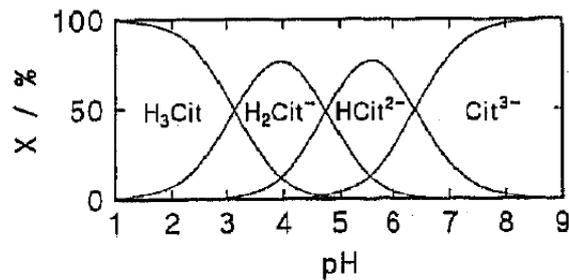
Il faut noter, que cette procédure de préparation peut induire des variations locales de pH assez importantes.

Après 72 heures, les dispersions sont centrifugées à une vitesse de 3000 G pendant 90min et le surnageant (30 mL), alors dépourvu de particules, est prélevé.

La moitié du surnageant est destinée à la mesure de la concentration en acide citrique non adsorbée  $C_{eq}$  par un dosage en carbone organique total (COT). Cette valeur  $C_{eq}$  permet de calculer la concentration en acide adsorbée  $\Gamma_{ads}$ .

L'autre moitié du surnageant sert à diluer les dispersions pour atteindre  $\Phi=0.01$  %v de particules tout en gardant les mêmes conditions ioniques pour la mesure du potentiel zêta à l'aide du Zetasizer 3000.

La littérature montre que le pH est un paramètre qui peut modifier les mécanismes d'adsorption et de stabilisation des dispersions [10-13]. Nous souhaitons le vérifier pour une gamme de pH (pH3 à pH9) qui correspond à différents degrés de dissociation de l'acide citrique comme l'illustre la Figure V-2.



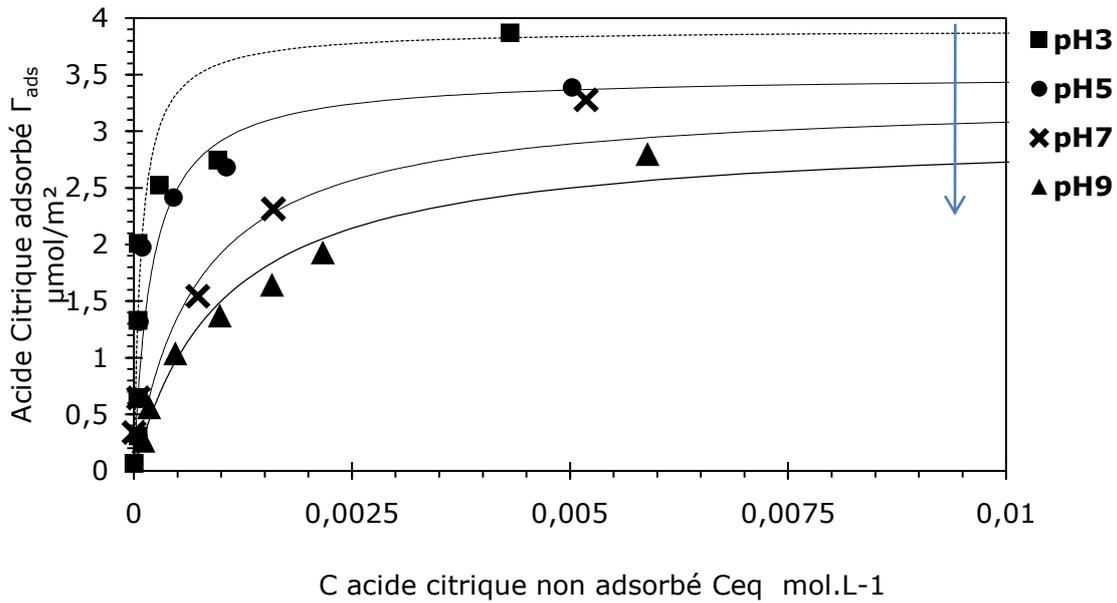
**Figure V-2** Domaine de prédominance des formes de l'acide citrique en fonction du pH.[12]

### V.2.3 Résultats isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption présentées Figure V-3, sont assez proches de celles obtenues dans la littérature [11-13] pour l'adsorption d'acide citrique sur des particules d'alumine, et une pente importante aux faibles concentrations  $C_{eq}$  ainsi qu'un plateau de l'ordre de 2.5  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ .

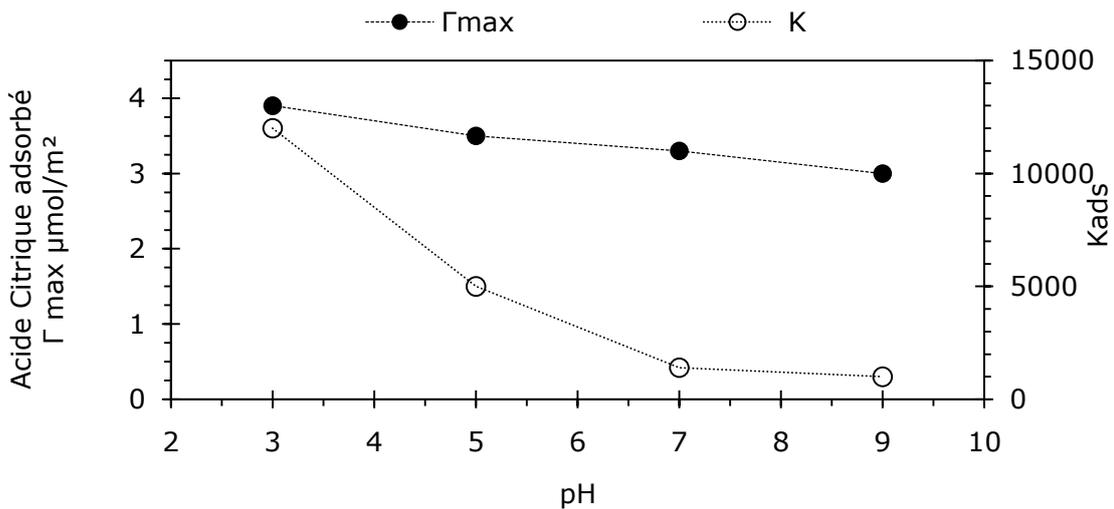
La quantité d'acide citrique adsorbée  $\Gamma$  dépend bien de l'acide citrique libre  $C_{eq}$  et du pH de la dispersion. Les isothermes ont toutes la même allure. Après avoir ajusté  $K_{ads}$  et  $\Gamma_{max}$  (Figure V-4), le modèle de Langmuir décrit approximativement les courbes expérimentales pour des concentrations  $C_{eq} > 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup> : en-dessous de cette valeur, le modèle surestime la valeur adsorbée mesurée. Nous supposons que cet écart peut être causé soit par la

limite de sensibilité de la mesure COT (0.5-3 mg/L) soit par les incertitudes de mesures sur la masse de particules et/ou sur la surface spécifique.



**Figure V-3 Isothermes d'adsorption de l'acide citrique sur la Tosoh TZ3Y à pH3 (■), pH5 (○), pH7 (x) et pH9 (▲) et tracé des isothermes de Langmuir**

La quantité d'acide adsorbée diminue lorsque le pH augmente : nous pouvons le traduire plus clairement, sur la Figure V-4 , en traçant la constante d'adsorption  $K_{ads}$  et la quantité maximale adsorbée  $\Gamma_{max}$  en fonction du pH.



**Figure V-4 Quantité maximale d'acide citrique adsorbée  $\Gamma_{max}$  et la constante d'adsorption  $K$  en fonction du pH**

Concernant l'effet du pH, l'adsorption maximale est atteinte pour pH3 avec  $\Gamma_{\max}=3.9 \mu\text{mol.m}^{-2}$  et nous observons une diminution à pH basique à pH9 avec  $\Gamma_{\max}=3.0 \mu\text{mol.m}^{-2}$ .

La hauteur des plateaux d'adsorption permet de calculer le taux de recouvrement des particules, à savoir la surface de particules recouverte par les molécules d'acide citrique, en prenant un diamètre moyen de particules de 70nm ( $d_{\text{BET}}$ ) et l'aire occupée par une molécule d'acide citrique : une molécule d'acide citrique a une masse molaire de 192 g/mol (=192 Da), ce qui équivaut à une taille de 0.4 nm et une aire équivalente à disque de 0.5 nm<sup>2</sup>/molécule. Nous résumons les résultats dans le Tableau V-2 pour différents pH.

plateau	pH3	pH5	pH7	pH9
$\Gamma_{\max} \mu\text{mol/m}^2$	3.9	3.5	3.3	3
surface totale citrique /surface totale particules	109%	98%	92%	84%
Nombre de molécules citrique /1 particule	3.7E+04	3.3E+04	3.1E+04	2.8E+04

**Tableau V-2 Taux de couverture des particules de Tosoh TZ3Y par l'acide citrique**

L'obtention de valeurs de taux de recouvrement proches de 100% signifie, que les particules sont bien recouvertes par les molécules d'acide citrique. Le maximum du recouvrement est obtenu à pH 3 puis diminue avec le pH.

Pour les plus faibles concentrations en acide citrique, la totalité des molécules sont adsorbées alors que, sur le plateau, des molécules d'acide citrique libres sont présentes en solution. L'existence d'un plateau reflète la saturation des sites disponibles sur la surface de zircone mais aussi la gêne stérique entre les molécules d'acide citrique. La même variation  $\Gamma(\text{pH})$  est observée dans la littérature et plusieurs hypothèses sont proposées :

- La valence du citrate change de -1 à -3 en augmentant le pH et les répulsions entre molécules citrates augmentent quand le pH devient basique.
- Lorsque l'acide citrique s'adsorbe à la surface des particules TZ3Y, il change la charge de surface. À pH8, proche du point isoélectrique des particules TZ3Y, l'ion citrate complètement dissocié produit une charge négative. À pH 3, la charge de surface est positive, les ions citrate peuvent s'adsorber et neutraliser la surface.
- Le mode d'accrochage des molécules de citrate varie entre les surfaces de l'oxyde et le nombre de groupements carboxyliques dissociés de l'acide citrique, la molécule ne sera pas orientée de la même manière : si deux COO<sup>-</sup> s'accrochent sur la surface, ils occuperont une surface de particules plus grande et gêneront l'approche d'une autre molécule d'acide citrique.

Nous allons vérifier si la variation du potentiel zêta en fonction de la quantité adsorbée et du pH est en accord avec ces hypothèses citées.

**V.2.4 Zone de stabilité en fonction du pH**

Pour les échantillons préparés dans la gamme pH3 à pH9, avec différentes quantités d'acide citrique adsorbée, les potentiels zêta sont mesurés et les échantillons sont classés comme instable ou stable par une observation visuelle de leur sédimentation. Nous reportons les résultats Figure V-5 et Figure V-6 en fonction de la concentration en acide citrique adsorbée  $\Gamma$ .

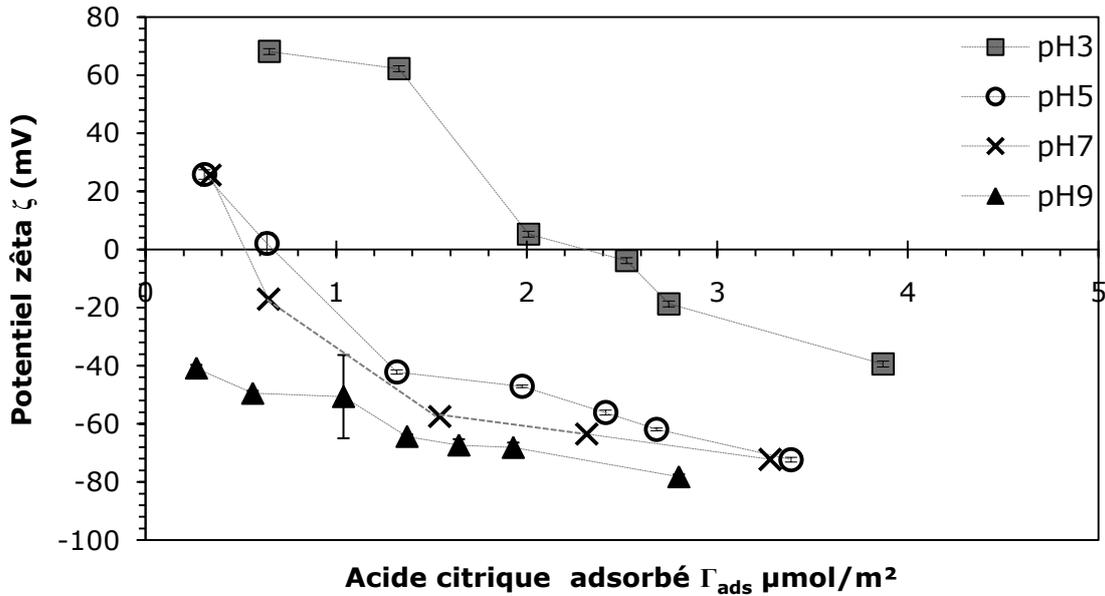


Figure V-5 Potentiel zêta des particules TZ3Y en fonction du taux de couverture de l'acide citrique à pH3 (■), pH5 (○), pH7(x) et pH9 (▲)

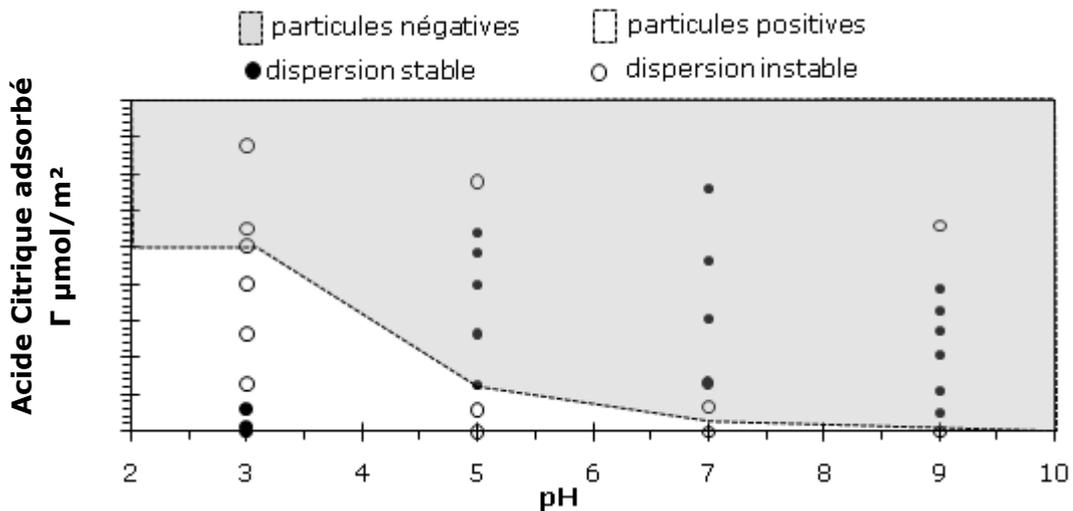


Figure V-6 Taux de couverture de l'acide citrique sur des particules de TZ3Y en fonction du pH- système stable (●) et système instable (○)

D'après les mesures de potentiel zêta, présentées sur la Figure V-5, nous vérifions bien que l'adsorption d'acide citrique déplace le point isoélectrique vers des pH plus acides et, crée une charge négative à la surface des particules de zircone. Nous rappelons que le point isoélectrique est égal à pH8 sans citrate et qu'à pH5 dans l'eau, les particules sont faiblement chargées. La densité de charge à la surface est augmentée par l'ajout de citrate.

D'après les résultats de la Figure V-6, la quantité d'acide citrique adsorbée sur la surface des particules de TZ3Y varie en fonction du pH et modifie la stabilité de la dispersion. Le maximum d'acide citrique adsorbé est obtenu à pH3 avec  $\Gamma_{\max}=3.9 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ , avec un potentiel zêta  $\zeta=-19 \text{ mV}$ , mais la dispersion n'est pas stable, alors qu'à pH7, avec une valeur  $\Gamma_{\max}$  plus faible  $\Gamma_{\max}=3.0 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  et un même potentiel  $\zeta=-20 \text{ mV}$ , la dispersion est devenue stable. L'état de la dispersion n'est pas seulement lié à la valeur négative du potentiel zêta des particules.

Il faut noter que les dispersions instables à pH3 deviennent stables lorsque le pH est remonté vers des pH plus basiques par ajout de soude. Ce résultat est également reporté dans la littérature [15].

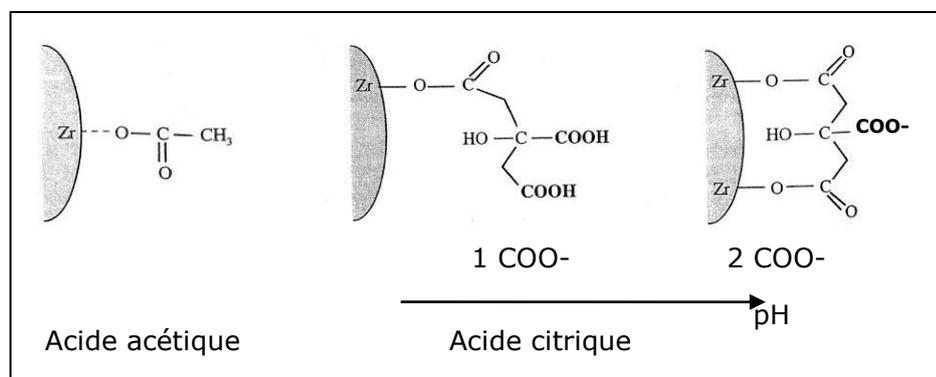
Bien qu'à pH9 sans citrate, les particules de zircone soient chargées négativement, le citrate s'adsorbe quand même à la surface, ce qui montre le caractère zwitter-ionique de la zircone : il reste des sites positifs à la surface de la zircone, permettant l'accrochage du citrate qui est complètement dissocié.

Quelque soit le pH, pour un taux de couverture  $\Gamma > 3 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ , bien que les particules soient fortement chargées, les dispersions sédimentent à cause de l'agréation des particules et d'une force ionique trop importante. En effet, l'ajout de l'acide citrique et de soude dans les dispersions induisent une force ionique totale égale à 0.01 M, alors que la CCC est égale à 0.02M.

En accord avec les trois pKa de l'acide citrique ( $\text{pKa}_1=3.1$ ,  $\text{pKa}_2=4.8$ ,  $\text{pKa}_3=6.4$ ), lorsque le pH augmente, l'acide est de plus en plus dissocié, les groupements carboxyliques de l'acide citrique sont ionisés en groupes carboxylates. L'adsorption du citrate sur un oxyde peut mettre en jeu des liaisons par un ou plusieurs carboxylates et éventuellement la fonction alcool -OH déprotonnée et coordonnée avec les groupements hydroxo de l'oxyde. Ceci est mis en évidence par des analyses spectroscopiques infrarouge de l'adsorption du citrate sur la zircone [10;12;18]. L'accrochage de l'acide citrique implique deux de ces carboxylates  $\text{COO}^-$  et son groupe hydroxyle -OH : un pH acide favorise l'accrochage de -COOH et un pH basique favorise l'accrochage de  $-\text{COO}^-$  et -OH. Cette remarque est également valable pour expliquer l'efficacité d'autres complexants, dotés des mêmes fonctions, tels que le Tiron ou l'acétylacétone pour stabiliser des particules d'oxydes.

Le complexe entre deux groupes carboxylates  $\text{COO}^-$  et le groupe hydroxyle -OH de l'acide citrique, qui se forme avec la zircone, contribue à l'augmentation de la charge négative à pH basique. Dans la littérature, il est montré pour des particules de zircone, que, quelque soit le dispersant, la

nature extérieure du dispersant orientée vers la solution influence sur la stabilisation. En effet, les groupes hydrophiles s'orientent préférentiellement vers la surface de la particule et la chaîne plus hydrophobe est tournée vers la solution [8]. Comparons l'acide acétique et l'acide citrique, d'un point de vue de l'affinité de la surface pour ces deux molécules : l'accrochage de l'acide acétique sur la surface de la zircone s'effectue via le groupement  $\text{-COOH}$ , par contre, seul le groupement  $\text{CH}_3$  est tourné vers la solution. Une faible attraction hydrophobe peut exister entre ces groupements  $\text{CH}_3$ , lorsque les particules sont rapprochées à courtes distances. Pour l'acide citrique, si un ou deux groupements  $\text{COOH}$  forment une liaison avec la surface de la zircone, la dernière fonction se trouvera vers la solution : des interactions entre les fonctions  $\text{COOH}$  dissociées ou non dissociées peuvent jouer un rôle sur la protection contre l'agrégation en milieu concentré.



**Figure V-7 Représentation schématique du mode d'accrochage de l'acide acétique et citrique sur la surface de la zircone – mise en évidence des groupements accrochés et externe – extrait de la littérature [15]**

Le mécanisme de stabilisation diffère, ici, de l'acide acétique puisque une charge de surface plus faible (-20 mV) se révèle tout aussi efficace, en milieu dilué, pour la protection des particules de zircone contre l'agrégation. Les répulsions électrostatiques à longues distances dominent, mais, la formation de complexe zircone-citrate crée une barrière stérique supplémentaire à courtes distances, qui empêche les particules de venir au contact et de s'agréger [10;12].

#### Conclusions isothermes adsorption

**Plusieurs points sont à retenir, après les expériences de détermination des isothermes d'adsorption de l'acide citrique avec les particules de zircone TZ3Y.**

***Nous avons vérifié qu'il est possible d'adsorber de l'acide citrique sur les surfaces des particules de zircon TZ3Y : la quantité d'acide citrique adsorbée dépend essentiellement du pH.***

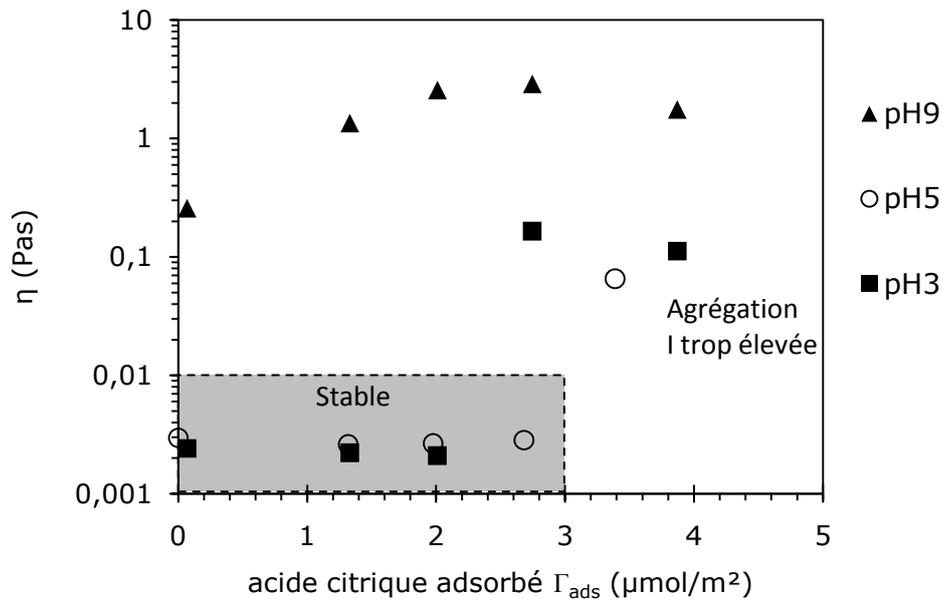
***Le point isoélectrique des particules et la stabilité des dispersions sont modifiés selon la quantité d'acide citrique adsorbée, le pH et de la force ionique. Il faut privilégier une faible quantité d'acide citrique à pH basique (pH5-pH9) pour obtenir une dispersion stable. Cette stabilisation est reliée à la dissociation des groupements carboxyliques de l'acide en groupements carboxylates, qui, d'une part, ont une bonne affinité avec les groupements hydroxo de l'oxyde et, d'autre part, génèrent une charge négative autour des particules.***

***Les dispersions les plus stables sont obtenues pour pH5 et pH7 avec un taux de couverture égal à 2  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ . Ces conditions sont retenues pour l'étude en milieu concentré.***

### **V.3 Viscosité des dispersions concentrées avec l'acide citrique**

Nous souhaitons vérifier si les observations visuelles de sédimentation, en milieu dilué ( $\Phi=0.02$ ), concordent avec des mesures de viscosité sous cisaillement, en milieu plus concentré avec une fraction volumique  $\Phi=0.15$ . Les dispersions, qui paraissent visuellement instables, devraient présenter une augmentation de la viscosité par rapport à une dispersion stable et un comportement rhéofluidifiant au lieu d'un comportement newtonien.

La préparation des dispersions est identique à la préparation des échantillons dilués (§V.2.2). Nous effectuons une comparaison à pH3, pH5 et pH9 pour différents taux de couverture d'acide citrique. Nous présentons, sur la Figure V-8, les résultats obtenus à faible cisaillement ( $20 \text{ s}^{-1}$ ) en écoulement stationnaire. Les échantillons visuellement instables, à savoir sédimentant rapidement et composés de gros agrégats visibles à l'œil nu, correspondent bien à un comportement rhéofluidifiant. Nous reportons également sur la Figure 8, l'état de la dispersion.



**Figure V-8 Viscosité ( $20 \text{ s}^{-1}$ ) en fonction du pH et de la quantité d'acide citrique adsorbé sur les particules TZ3Y à une fraction volumique  $\Phi=0.15$**

Les dispersions les plus stables, pour lesquelles une viscosité de  $\eta=0.003$  Pa.s est mesurée, sont obtenues :

- à pH3 pour  $\Gamma < 2.0 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  alors que  $\Gamma_{\text{max}} = 3.9 \mu\text{mol}/\text{m}^2$
- à pH5 pour  $\Gamma < 2.8 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  alors que  $\Gamma_{\text{max}} = 3.5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ .
- à pH9, elles sont agrégées.

Les dispersions les plus stables sont obtenues pour pH5 avec un taux de couverture inférieur au taux de couverture maximal car au-delà de  $2.8 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ , la force ionique est trop élevée. Ce phénomène d'agrégation est plus marqué à pH9 pour lequel une quantité importante de soude a été ajoutée. L'agrégation est causée par un excès d'acide citrique et également par un excès de soude ; ce qui équivaut à une force ionique totale de l'ordre de 0.03-0.05 M, proche de la concentration critique de coagulation ( $\text{CCC}=0.02 \text{ M}$ ).

Par ces mesures de viscosité en milieu concentré ( $\Phi=0.15$ ), nous confirmons la même tendance qu'en milieu dilué : à savoir l'influence du pH et de la quantité d'acide citrique adsorbée sur la stabilisation des dispersions de particules TZ3Y.

***En conclusion, nous avons montré qu'il est possible de stabiliser des dispersions concentrées de zircone par l'ajout d'acide citrique. Toutefois les dispersions les plus stables ne sont pas obtenues pour une adsorption maximale en acide citrique, car un excès de force ionique peut déclencher une agrégation si celle-ci est supérieure à la CCC. Notons, qu'il pourrait être envisagé d'adsorber l'acide citrique à pH acide et de remonter le pH avec des résines échangeuses d'ions qui élimineraient l'excès de sel en solution et éviteraient l'agrégation [19-21].***

## V.4 Transition liquide/gel avec l'acide citrique

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons établi un diagramme de stabilité des dispersions diluées de particules TZ3Y sur lesquelles de l'acide citrique était adsorbé. Nous allons, maintenant, nous intéresser aux propriétés rhéologiques et à la transition liquide / gel des dispersions concentrées. Nous souhaitons étudier l'influence de la physico-chimie sur la transition d'états.

### V.4.1 Précautions expérimentales

#### Les dispersions

Les dispersions sont préparées selon le même protocole que pour l'acide acétique : la dispersion initiale contient une fraction volumique en particules TZ3Y égale à  $\Phi=0.02$ . Deux conditions supplémentaires sont ajoutées :

- une mise sous agitation de la dispersion pendant 72 heures pour atteindre l'adsorption maximale de l'acide citrique,
- un ajustement du pH.

Nous choisissons trois conditions optimales de stabilité qui correspondent à des valeurs de potentiel zêta différentes. Les conditions sont présentées dans le Tableau 3. Ces conditions doivent nous permettre d'étudier l'effet, d'une part, des répulsions électrostatiques en modifiant le potentiel zêta et, d'autre part, les répulsions stériques en jouant sur le taux de couverture  $\Gamma$ .

	pH5	pH5	pH7
$\Gamma \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$	$2\mu\text{mol}/\text{m}^2$	$2.5\mu\text{mol}/\text{m}^2$	$2\mu\text{mol}/\text{m}^2$
$\Gamma/\Gamma_{\text{max}}$	57%	71%	61%
$C_{\text{eq}}$ citrique libre	$8.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$	$1.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	$8.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$
Potentiel zêta	-41.7 mV $\pm 0.4 \text{ mV}$	-61.9 mV $\pm 0.5 \text{ mV}$	-63.5 mV $\pm 0.7 \text{ mV}$
Stabilité	☺ stable	☺ stable	☺ stable

**Tableau V-3 Conditions de préparation et propriétés physico-chimiques des dispersions de particules TZ3Y pour les expériences de compression osmotique avec l'acide citrique**

Les expériences de compression osmotique sont réalisées à pH5 et pH7 pour un même taux de couverture en acide citrique  $\Gamma=2 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ , pH auquel les particules sont fortement chargées négativement. Une expérience à pH5 avec un taux de couverture en acide citrique plus élevé avec  $2.5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  est également réalisée avec des particules tout aussi chargées qu'à pH7 pour un taux  $\Gamma$  plus faible.

### Les bains de dialyse

Les bains de dialyse sont au même pH que la dispersion et à une concentration équivalente à la concentration en acide citrique libre non adsorbée  $C_{eq}$ . (Tableau 3). Nous supposons, ainsi, que le transfert d'acide citrique de la dispersion vers le bain de dialyse est négligeable et qu'il n'y a pas de désorption de l'acide citrique pendant la compression.

La concentration finale en PEG dans les bains de dialyse, étant déterminée par des mesures de COT, nous avons pu déduire la concentration d'acide citrique libre  $C_{eq}$  pour obtenir seulement la concentration en PEG.

#### **V.4.2 Courbes de pression osmotique $\Pi(\Phi)$**

Nous rappelons, que, pour l'acide acétique, nous avons obtenu une transition liquide/gel pour  $\Phi_{LG} \approx 0.19$ , fraction à laquelle le comportement est rhéofluidifiant et le comportement élastique apparaît ( $G' > G''$  et  $G' \geq 1$ ).

Pour chaque couple (pH,  $\Gamma_{ads}$ ), nous reportons, sur les Figures 9 à 12, la variation de pression osmotique en fonction de la fraction volumique  $\Pi(\Phi)$  ainsi que le point de gel  $\Phi_{LG}$  de la transition liquide/gel issue des résultats de rhéologie, commentés ci-après. Sur la Figure V-12, nous avons reporté tous les points obtenus pour l'acide citrique et l'acide acétique, ce qui nous permet de comparer les deux acides d'un point de vue de la variation de pression avec la fraction volume.

A pH7, nous notons un comportement particulier : nous observons un saut de fraction volumique entre les derniers points appartenant au régime liquide  $\Phi = 0.2$  et le premier point appartenant au régime gel  $\Phi = 0.4$ . Nous ne pouvons pas donner une fraction  $\Phi_{LG}$  précise. Il faudrait plus de points intermédiaires pour savoir s'il se passe un phénomène particulier pour cette gamme ou si, tout simplement, la méthode est à améliorer pour obtenir plus de points à la transition.

Nous résumons dans le Tableau 4, les valeurs obtenues pour le premier point « Gel ». Nous les confrontons aux résultats obtenus en milieu acétique. Les valeurs de l'index rhéologique  $\chi$  et le module élastique  $G'$  à faible déformation ( $\gamma = 0.1\%$ ) permettent, comme précédemment, de quantifier la transition.

Les résultats reflètent un effet positif de l'acide citrique comme molécule protectrice puisque les transitions liquide/gel s'opèrent pour des fractions volumiques supérieures à celles obtenues pour les dispersions dans l'acide acétique.

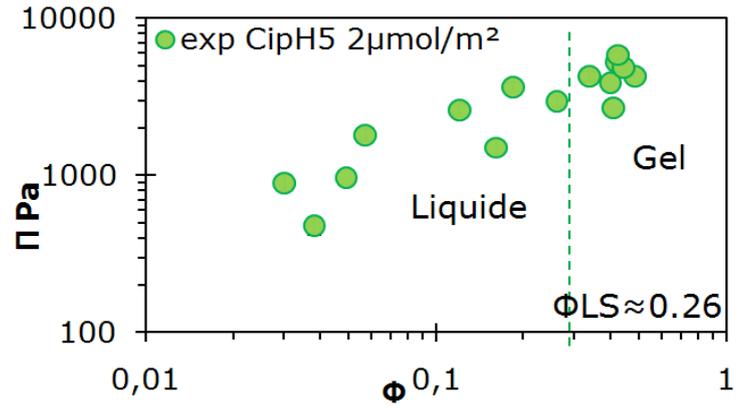


Figure V-9 Pression osmotique  $\Pi(\Phi)$  en fonction de la fraction volumique en particules de zircon TZ3Y avec l'acide citrique à pH5 et  $\Gamma_{\text{ads}}=2\mu\text{mol}/\text{m}^2$

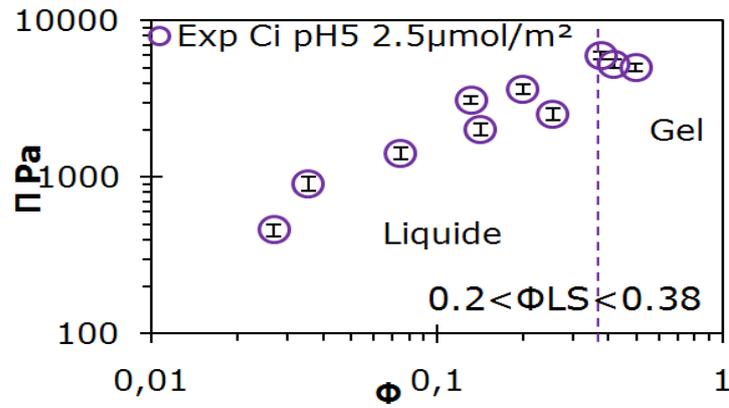


Figure V-10 Pression osmotique  $\Pi(\Phi)$  en fonction de la fraction volumique en particules de zircon TZ3Y avec l'acide citrique à pH5 et  $\Gamma_{\text{ads}}=2\mu\text{mol}/\text{m}^2$

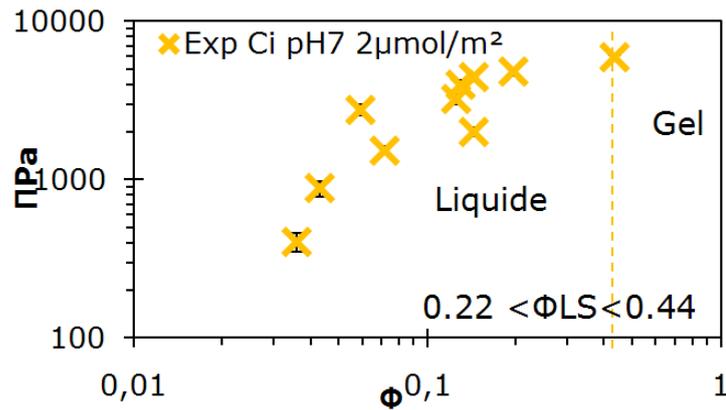
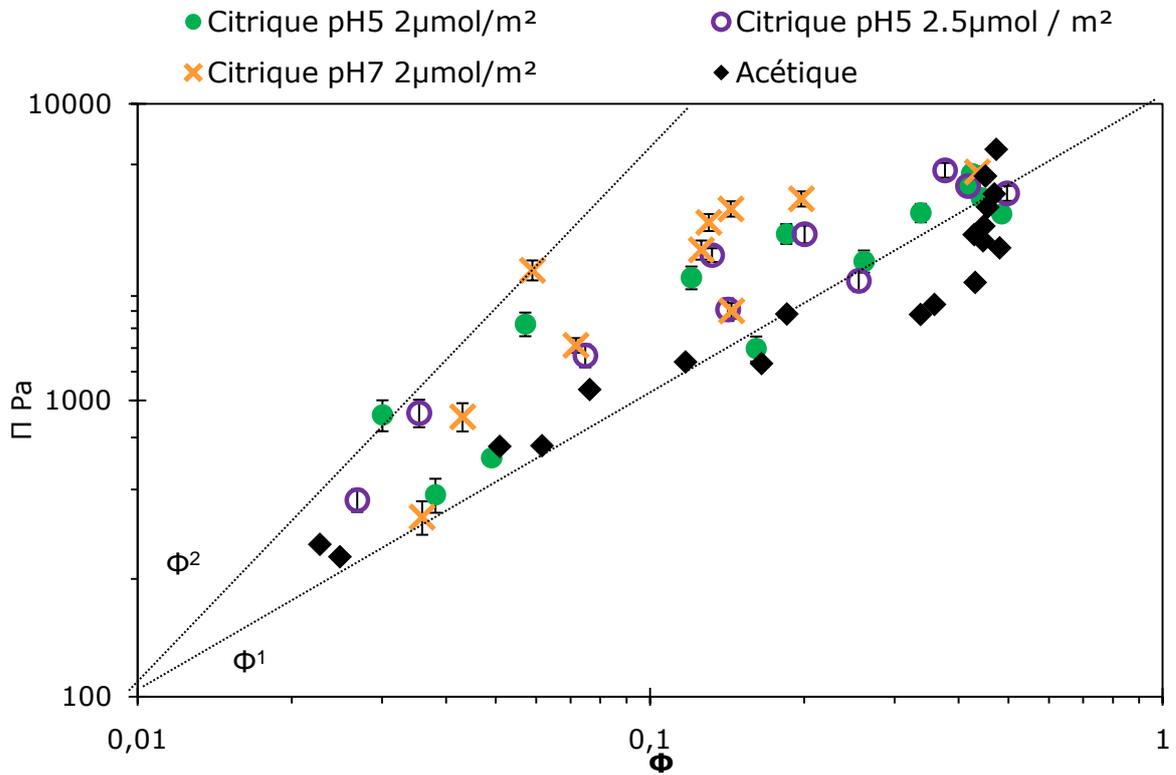


Figure V-11 Pression osmotique  $\Pi(\Phi)$  en fonction de la fraction volumique en particules de zircon TZ3Y avec l'acide citrique à pH7 et  $\Gamma_{\text{ads}}=2\mu\text{mol}/\text{m}^2$



**Figure V-12** Pression osmotique pour des dispersions de TZ3Y en fonction de la fraction volumique avec l'acide citrique pH5 (●) 2μmol/m<sup>2</sup>, pH5 (○) 2.5μmol/m<sup>2</sup>, pH7(x) 2μmol/m<sup>2</sup> et l'acide acétique 0.05M (♦) – les lignes continues représentent  $\Pi \approx \Phi^1$  et  $\Pi \approx \Phi^2$

	Acétique	Citrique pH5	Citrique pH5	Citrique pH7
Γads μmol/m <sup>2</sup>	0	2μmol/m <sup>2</sup>	2.5μmol/m <sup>2</sup>	2μmol/m <sup>2</sup>
Φ <sub>LG</sub> 1 <sup>er</sup> point gel mesuré	<b>Φ=0.19</b> G'≈1 Pa χ=0.4	<b>Φ=0.26</b> G'=19 Pa, χ=-0.2	<b>Φ=0.38</b> G'=72 Pa χ=-0.2	<b>Φ=0.44</b> G'=1830 Pa χ=-0.7

**Tableau V-4** Valeurs de transitions liquide/gel pour milieu acétique et citrique et valeurs de G' et χ

Concernant les courbes  $\Pi(\Phi)$ , deux points sont à commenter.

Premièrement, en superposant tous les points sur la Figure V-12, nous n'observons pas un comportement « linéaire » sur la représentation log-log des courbes  $\Pi(\Phi)$  en comparaison avec l'acide acétique.

La première hypothèse peut être une incertitude sur les valeurs de pression osmotique via une incertitude sur les mesures de la concentration en PEG par COT : les mesures de COT sont assez reproductibles après deux analyses COT sur le même bain avec un écart relatif de 9% par rapport à la pression  $\Pi$ .

La méthode de préparation est délicate ; elle consiste à adsorber le citrate puis à remonter le pH : il suffit que les particules ne soient pas recouvertes uniformément pour qu'en milieu concentré, des dispersions liquides deviennent des gels plus tôt ou plus tard, d'autant que les gels sont dans un état où une faible variation de charge ou de pression peut suffire à les faire basculer vers un autre état à plus ou moins brève échéance.

Nous notons, tout de même, sur la Figure V-12, que pour une fraction volumique donnée, la majorité des points en milieu citrique ont une pression osmotique supérieure aux points en milieu acétique pour l'état liquide. Cela signifie que les dispersions en milieu citrique résistent plus à la compression que les dispersions en milieu acétique. Cela doit être probablement causé par les fines particules qui se sont moins agrégées : en étant plus nombreuses, elles imposent une pression encore plus élevée. Si c'est le cas, ceci montrerait que l'acide citrique protège mieux les fines particules de l'agrégation que l'acide acétique.

De plus, nous remarquons que les points de l'acide citrique tendent vers une loi puissance  $\Pi \approx \Phi^2$ , en particulier pour les dispersions liquide à pH7, ce qui indique que la pression n'est pas seulement reliée au nombre d'objets mais également aux interactions répulsives entre les particules [22]. Il semblerait que les dispersions en présence d'acide citrique se comportent comme un système plus répulsif qu'en présence d'acide acétique.

Des expériences supplémentaires seraient nécessaires afin de vérifier la reproductibilité à une pression donnée et au cours du temps pour des durées de mises à l'équilibre plus longues. Une expérience de gonflement – dégonflement pourrait aussi permettre de mieux comprendre les résultats obtenus.

***L'acide citrique apporte une stabilisation stérique suffisante qui s'ajoute à des répulsions à plus longues distances. L'ajout d'acide citrique évite que les particules ne viennent en contact à de faibles fractions volumiques. Compte-tenu des différences entre les fractions volumiques de transition liquide/gel, nous pouvons conclure que la physico-chimie joue un rôle sur la transition liquide/gel.***

***La modélisation des courbes de rhéologie et celles de SAXS sont menées sur des dispersions comprimées pour comprendre si ces différences de comportement entre acide citrique et acide acétique se traduisent par des organisations différentes.***

## **V.5 Etude rhéologique de la transition liquide / gel**

Comme nous l'avons vu avec l'étude en milieu acétique, les propriétés d'écoulement des liquides et des gels, telles que la viscosité et la viscoélasticité, permettent de comprendre quelle est la nature du gel et quels types d'interactions sont responsables de la formation du gel. L'objectif général est d'évaluer les relations entre les propriétés rhéologiques et les interactions en confrontant les mesures expérimentales en milieu citrique à des modélisations.

Les mesures de viscosité puis de modules élastiques  $G'$  et visqueux  $G''$  sont menées selon le protocole de mesure développé précédemment.

### **V.5.1 Evolution de la viscosité**

#### Viscosité – contrainte

Nous nous intéressons à la modélisation des courbes de viscosité  $\eta(\sigma)$  en fonction de la contrainte  $\sigma$  par la même approche que pour les dispersions en milieu acétique. Les résultats sont présentés sur les Figures 13 à 15 avec la fraction volumique à laquelle l'index rhéologique  $\chi$  est inférieur à zéro.

Nous observons la même tendance qu'en milieu acétique, la viscosité augmente en fonction de la contrainte et de la fraction volumique avec un caractère rhéofluidifiant pour les dispersions les plus concentrées. Les courbes sont aussi bien reproduites par les modélisations.

Nous traçons l'évolution de l'index  $\chi$  en fonction de la fraction volumique en particules. Comme le montre la Figure IV-24, quelques soient le pH et le taux de couverture  $\Gamma$ , l'index  $\chi$  devient négatif pour l'ensemble des gels citriques avec une fraction volumique moyenne de transition de l'ordre de  $\Phi \approx 0.35$ .

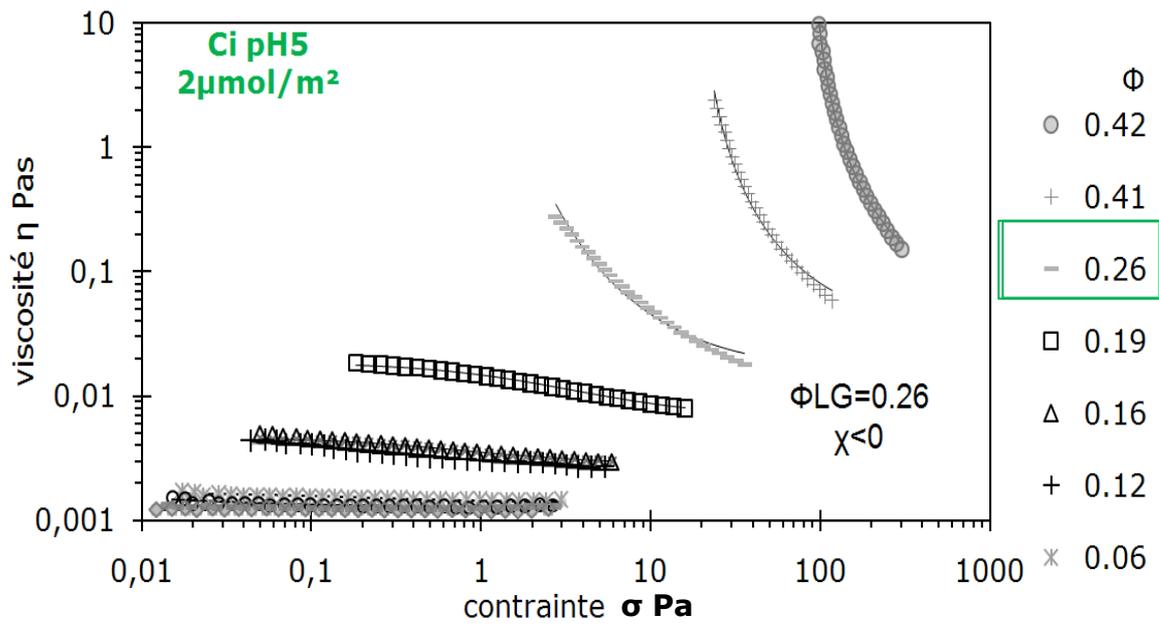


Figure V-13 Courbes expérimentales et modélisées de la viscosité en fonction de la contrainte et de la fraction volumique pour l'acide citrique pH5  $2 \mu\text{mol}/\text{m}^2$

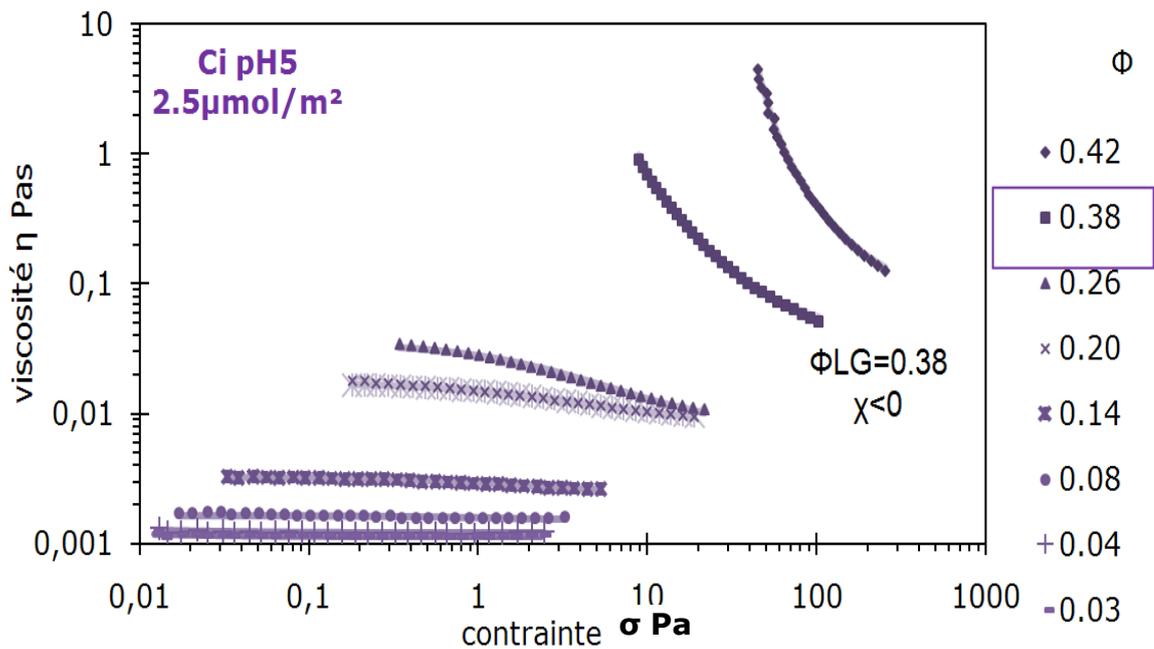
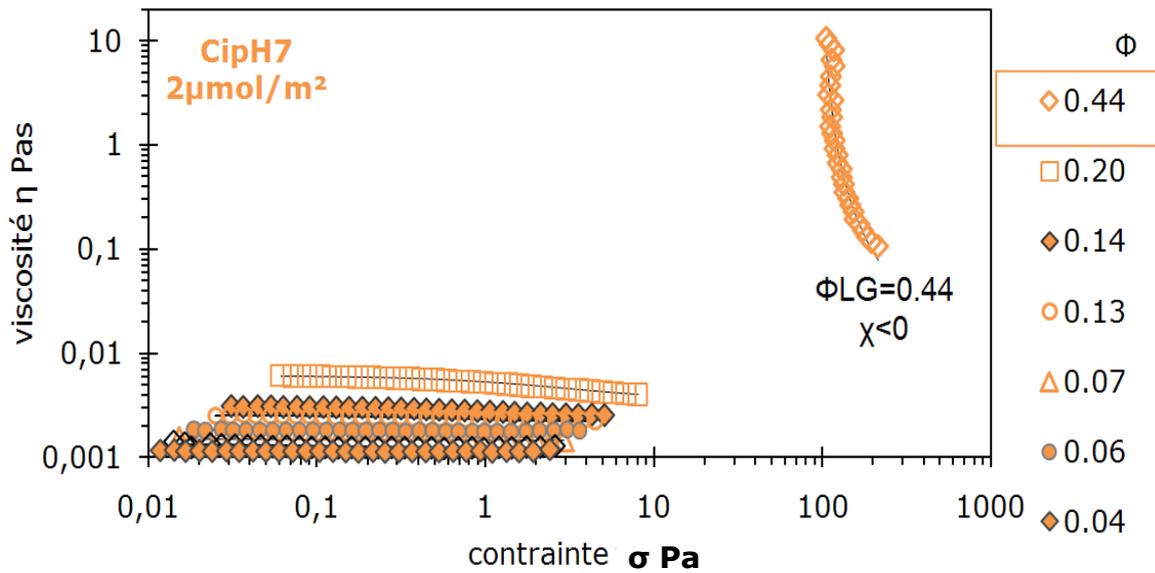
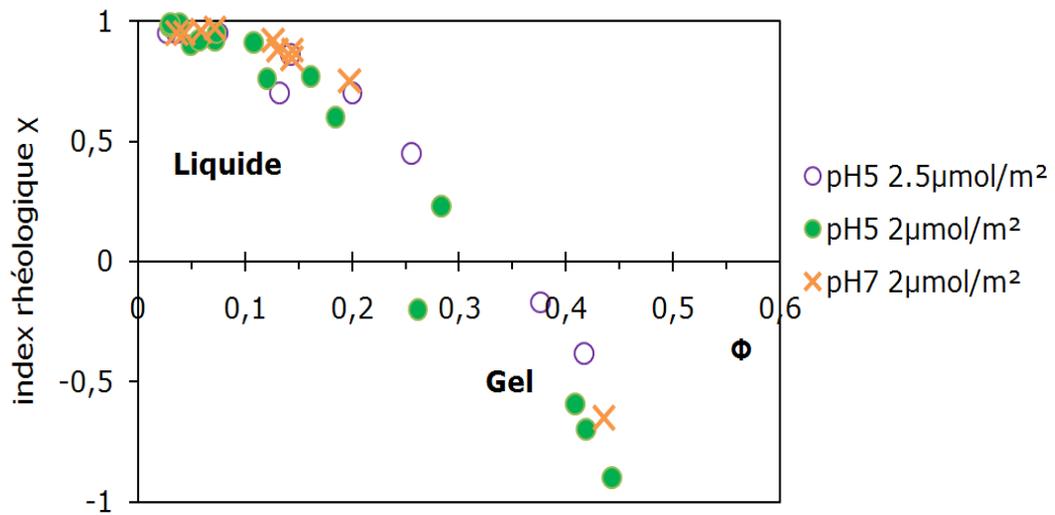


Figure V-14 Courbes expérimentales et modélisées de la viscosité en fonction de la contrainte et de la fraction volumique pour l'acide citrique pH5  $2.5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$

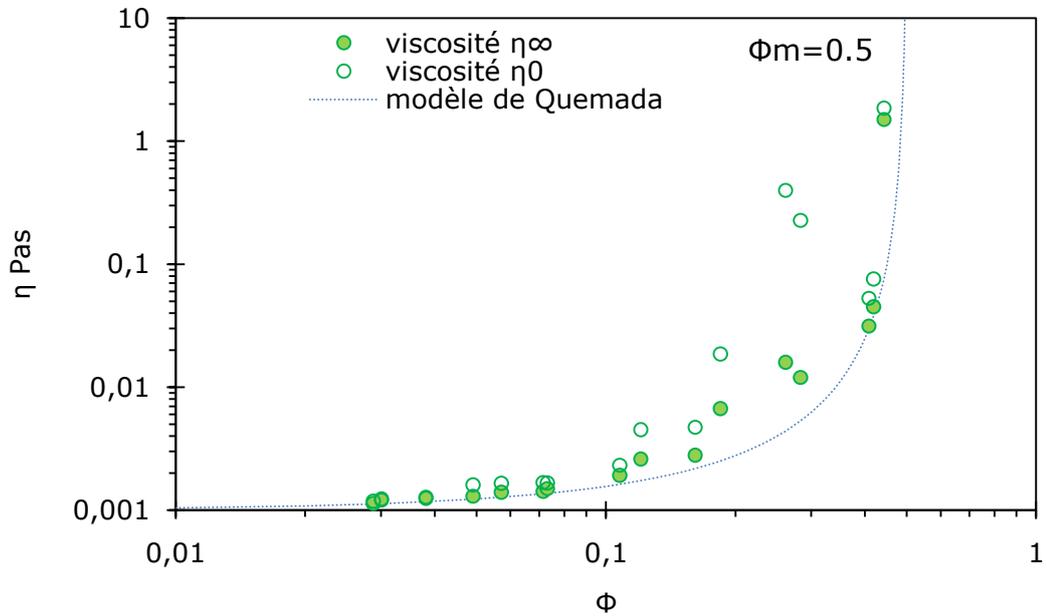


**Figure V-15** Courbes expérimentales et modélisées de la viscosité en fonction de la contrainte et de la fraction volumique pour l'acide citrique pH7  $2\mu\text{mol}/\text{m}^2$

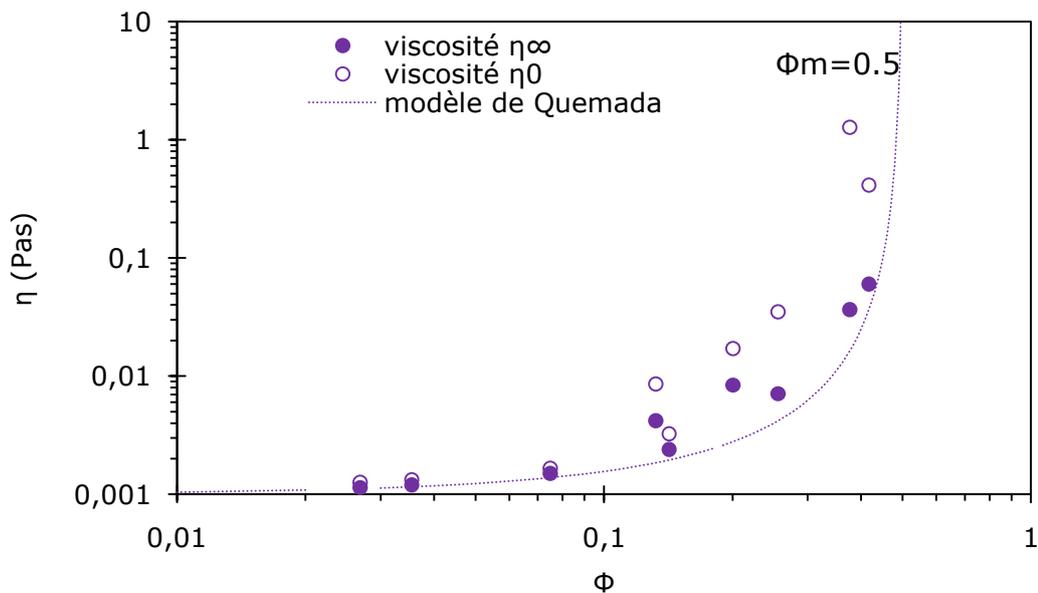


**Figure V-16** Index rhéologique en fonction de la fraction volumique en particules avec l'acide citrique pH5 ( $\bullet$ )  $2\mu\text{mol}/\text{m}^2$ , pH5 ( $\circ$ )  $2.5\mu\text{mol}/\text{m}^2$ , pH7 ( $\times$ )  $2\mu\text{mol}/\text{m}^2$

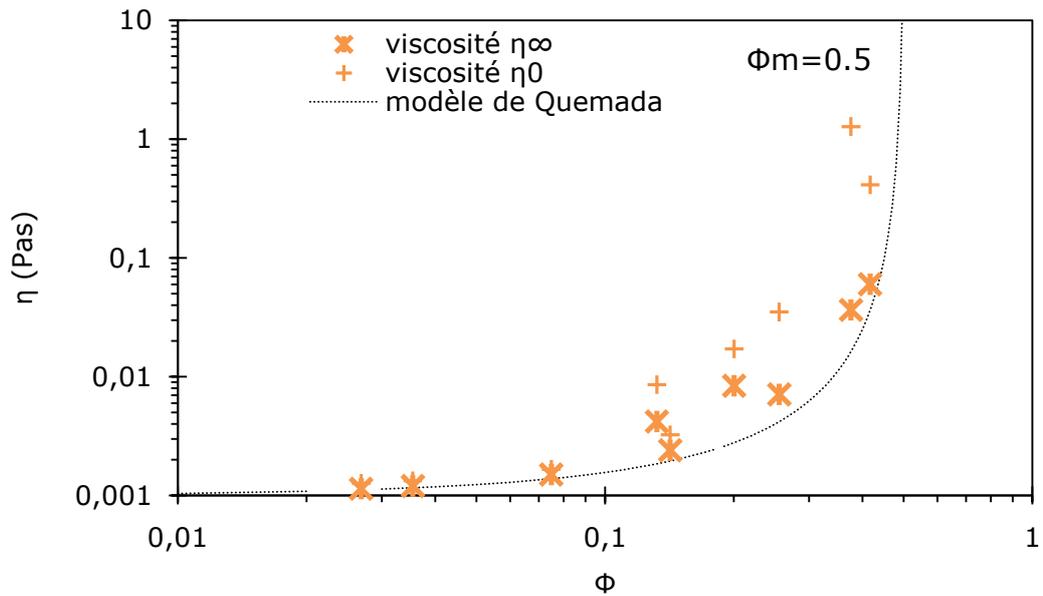
A partir des modélisations  $\eta(\sigma)$ , nous calculons la viscosité  $\eta_\infty$  et la viscosité  $\eta_0$ . Nous traçons l'évolution de ces viscosités en fonction de la fraction volumique pour chaque couple (pH,  $\Gamma_{ads}$ ) (Figures 17 à 19).



**Figure V-17 Viscosités expérimentales  $\eta_0$  et  $\eta_\infty$  en fonction de la fraction volumique – modèles de Quemada ( $\Phi_m=0.5$ ) – acide citrique pH5  $2\mu\text{mol}/\text{m}^2$**



**Figure V-18 Viscosités expérimentales  $\eta_0$  et  $\eta_\infty$  en fonction de la fraction volumique – modèles de Quemada ( $\Phi_m=0.5$ ) – acide citrique pH5  $2.5\mu\text{mol}/\text{m}^2$**



**Figure V-19 Viscosités expérimentales  $\eta_0$  et  $\eta_\infty$  en fonction de la fraction volumique - modèles de Quemada ( $\Phi_m=0.5$ ) - acide citrique pH7  $2\mu\text{mol}/\text{m}^2$**

Concernant la variation de la viscosité avec la fraction volumique, quels que soient le pH et le taux de couverture  $\Gamma_{\text{ads}}$ , nous observons une divergence de la viscosité vers  $\Phi_m=0.5$ .

Nous pouvons également modéliser les points expérimentaux par le modèle de Quemada avec  $\Phi_m=0.5$ , alors que pour l'acide acétique  $\Phi_m=0.3$ . Les particules recouvertes d'acide citrique semblent s'empiler plus facilement, ce qui déplace la transition Liquide / Gel et le blocage du système vers une fraction volumique plus élevée même si la fraction maximale pour des sphères  $\Phi^*=0.64$  (random packing) n'est pas atteinte.

La viscosité  $\eta_0$  reflète ce qui se passe dans la dispersion sans écoulement, et nous observons un écart assez faible avec la viscosité  $\eta_\infty$  qui rend compte de l'état de la dispersion après un fort cisaillement durant lequel les agrégats ont pu se fracturer. Ce faible écart indiquerait que peu d'agrégats sont présents dans la dispersion.

Nous pourrions vérifier ces hypothèses par le test de redispersion et les mesures de SAXS.

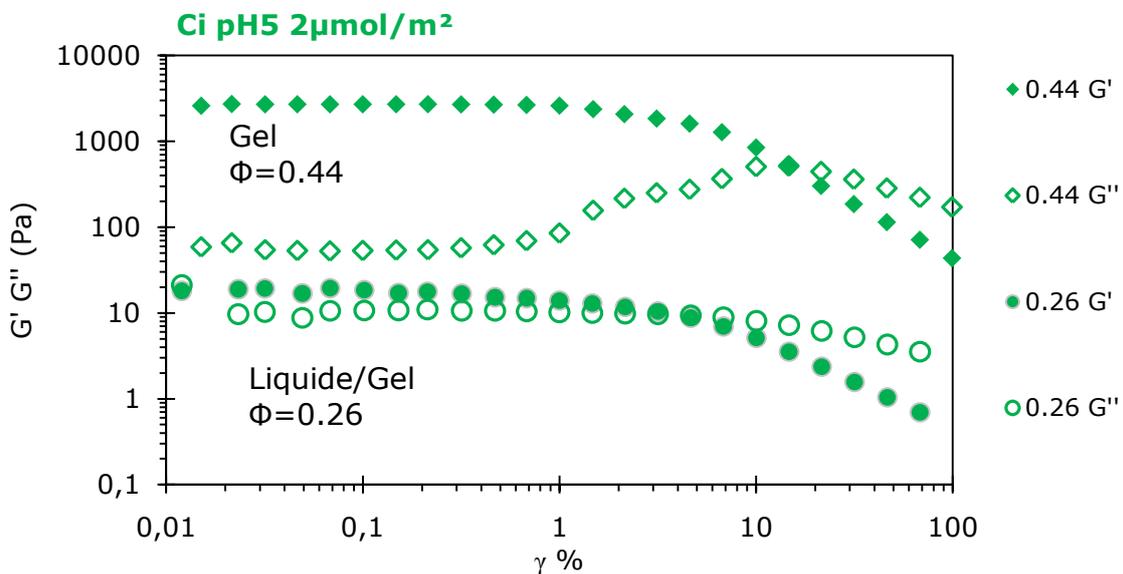
### V.5.2 Viscoélasticité

Nous vérifions désormais, que la transition déterminée par les mesures de viscosité avec  $\Phi_{LG} \approx 0.35$  est en accord avec la mesure de viscoélasticité. Cette deuxième méthode nous permet de qualifier la transition liquide /gel. Nous rappelons que nous qualifions un gel pour  $G' \geq 1$  Pa et  $G' > G''$ .

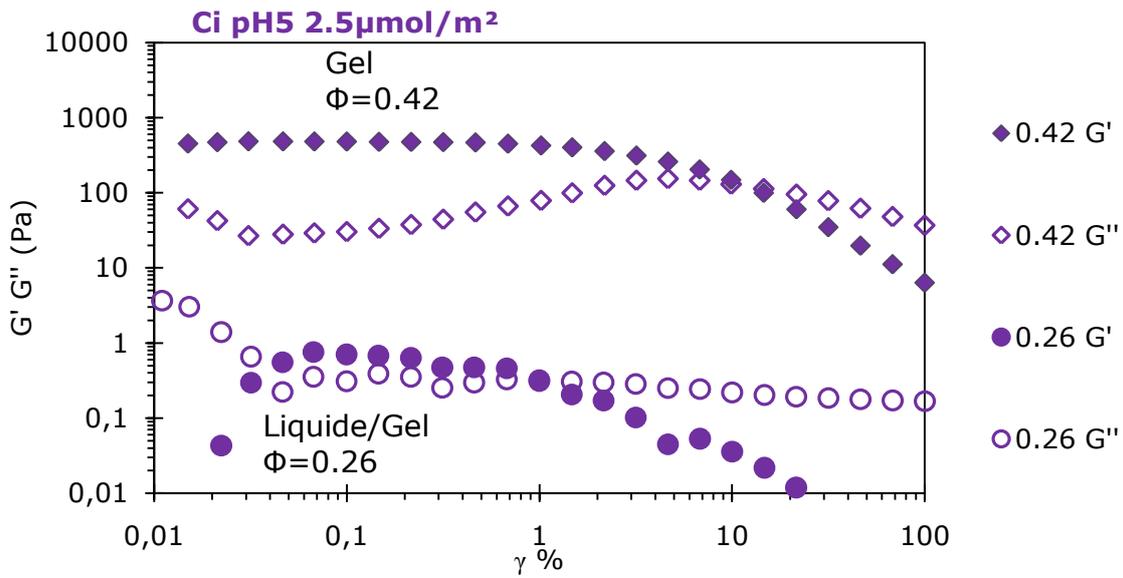
Les dispersions sont soumises à une déformation croissante et à une fréquence constante (0.6Hz). Les modules élastiques  $G'$  et visqueux  $G''$  mesurés sont présentés sur les Figures 21 à 23 pour chaque (pH,  $\Gamma_{ads}$ ) séparément.

Quels que soient le pH et la concentration en acide citrique, nous obtenons les mêmes allures de courbes que celles obtenues pour l'acide acétique :

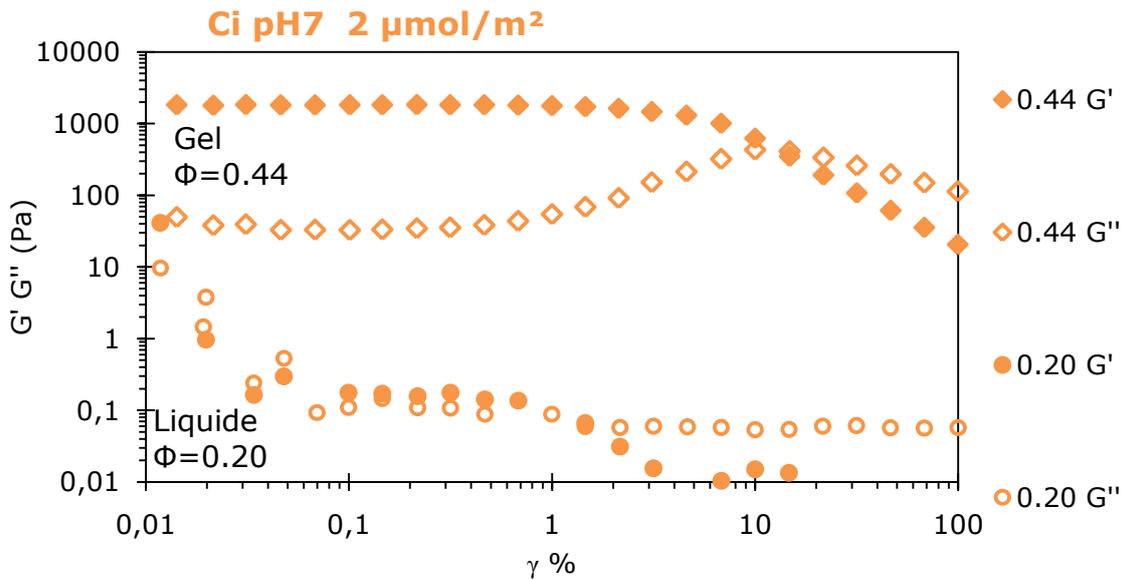
- Pour les gels, un plateau (zone LVE) pour le module élastique aux faibles déformations,  $\gamma < 1\%$ .
- une déformation critique de l'ordre de 10% pour les gels pour laquelle  $G' = G''$ .



**Figure V-20 Module Elastique  $G'$  et visqueux  $G''$  en fonction de la déformation pour une dispersion liquide/gel et pour un gel avec l'acide citrique à pH5 et 2  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$**



**Figure V-21** Module Elastique  $G'$  et visqueux  $G''$  en fonction de la déformation pour une dispersion liquide/gel et pour un gel avec l'acide citrique à pH5 et 2.5  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$



**Figure V-22** Module Elastique  $G'$  et visqueux  $G''$  en fonction de la déformation pour une dispersion liquide/gel et pour un gel avec l'acide citrique à pH5 et 2  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$

Nous confortons nos observations puisque le comportement viscoélastique des gels est bien défini pour des fractions supérieures à  $\Phi > 0.3$ .

Etant donné le manque de points, il est difficile de mesurer une influence claire du pH : il semble que la transition soit retardée à pH7 en comparaison avec pH5 pour le même taux de couverture  $\Gamma = 2 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  ; ce qui signifierait que les particules sont moins agrégées à pH7 et, par conséquent, s'empileraient mieux.

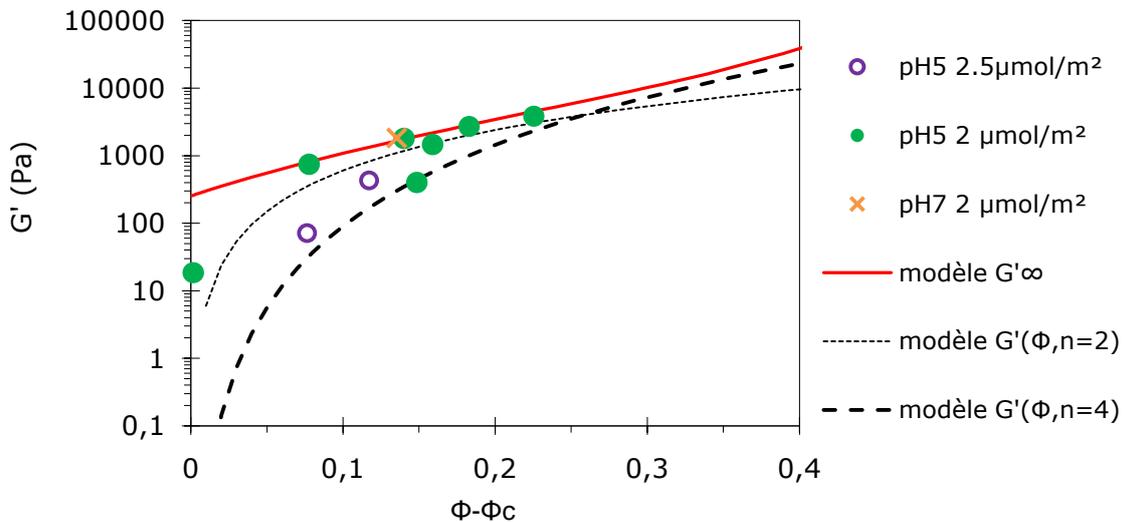
Nous nous intéressons plus particulièrement au module élastique à faible déformation (0.1%) pour déterminer quelle est la nature du réseau des particules dans le gel. Pour cela, nous comparons, sur la Figure 23, nos points expérimentaux aux deux modèles choisis pour décrire le système TZ3Y/acétique.

- Modèle répulsif  $G'_{\infty}$  qui dépend de l'énergie potentielle  $U$ , de la distance  $h$  avec les mêmes paramètres que pour l'acide acétique avec des particules de rayon  $a = 35 \text{ nm}$  et  $A = 6 \text{ kT}$ . Nous rappelons l'expression du modèle :

$$G'_{\infty} = \frac{N\phi^*}{5\pi h} \frac{\partial U}{\partial h^2} \quad \text{Eq. V.4}$$

- Modèle attractif percolant, calculé avec l'expression suivante, pour les exposants  $n=2$  et  $n=4$  puis  $\Phi_c = 0.3$

$$G' = G'_0(\Phi - \Phi_c)^n \quad \text{Eq. V.5}$$



**Figure V-23 Module élastique en fonction de la fraction volumique pour l'acide citrique pH5 2  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$  -- pH7 2  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$  et pH5 2.5  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$  - modèle répulsif  $G'_{\infty}$  avec  $a = 50 \text{ nm}$  et  $A = 70 \text{ kT}$  - modèle de percolation avec  $n = 2$ ,  $n = 4$  et  $\Phi_{\text{gel}} = 0.3$**

Les points expérimentaux  $G'(\Phi)$  des gels avec l'acide citrique se positionnent entre le modèle répulsif avec  $G'_{\infty}$  et le modèle de percolation. Nous ne rediscuterons pas des modèles en eux-mêmes mais des différences observées par rapport à l'évolution des valeurs du module élastique  $G'$  des gels acétiques : malgré les approximations faites, il semblerait que nous ayons diminué les forces d'attraction entre les particules avec l'acide citrique. Les

agrégats formés doivent être de tailles plus petites et/ou dotés de connexions plus fragiles, ce qui induirait une transition liquide/gel pour une concentration en particules plus élevée avec  $\Phi_{LG} \approx 0.35$ .

***Nous montrons clairement, par les mesures de rhéologie qu'en présence d'acide citrique, nous changeons les interactions entre les particules : en comparaison avec le milieu acétique, les gels en milieu citrique se comportent comme des systèmes moins attractifs avec une fraction volumique de transition minimale  $\Phi_{LG} \approx 0.26$  à pH5, plus élevée. Les fines particules, qui étaient susceptibles de s'agréger facilement dans l'acide acétique, semblent mieux protéger avec l'acide citrique. Par conséquent, les particules de taille supérieure s'empilent plus facilement.***

### V.5.3 Redispersion

Nous effectuons un test de redispersion, décrit en détails dans le Chapitre II, qui nous permet d'évaluer la proportion de particules agrégées et non agrégées avec les particules adsorbées d'acide citrique.

#### Résultats de sédimentation

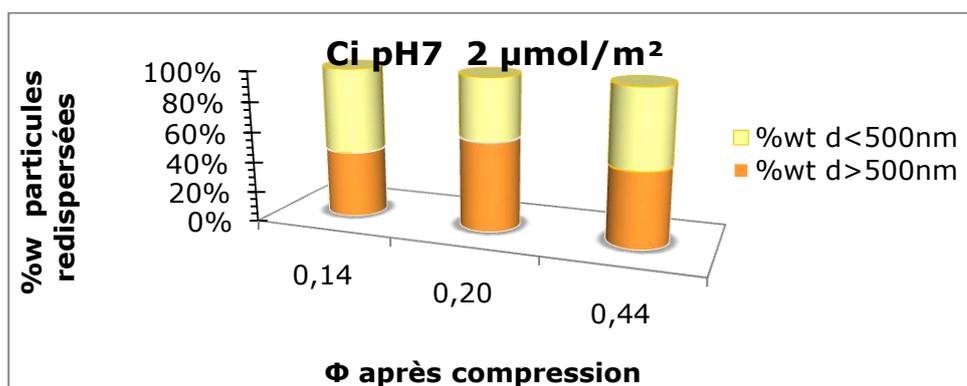
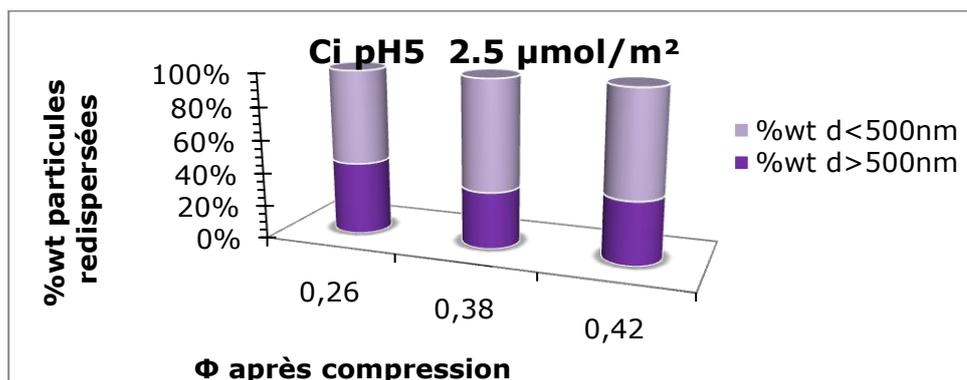
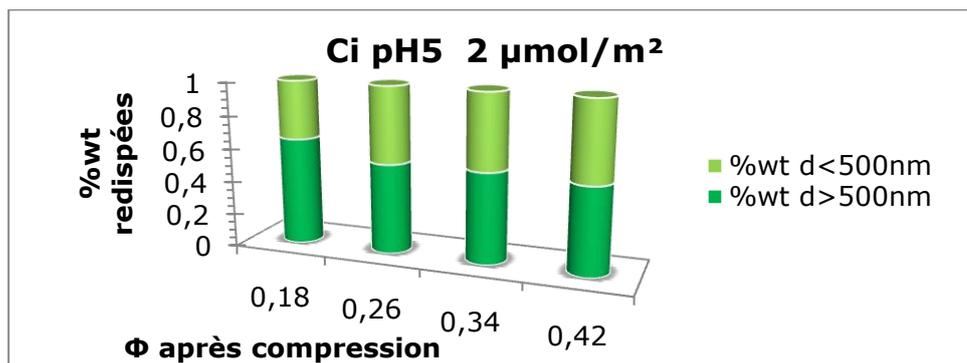
Nous rappelons que lors de ce test, nous mesurons les fractions massiques de particules supérieures et inférieures à 500 nm. Les résultats pour les 3 conditions en acide citrique sont présentés séparément sur la Figure V-24. Nous résumons dans le Tableau 4, le diamètre moyen mesuré dans le surnageant (<500 nm) et la proportion moyenne des particules redispersées dans les surnageants et les sédiments ( $d > 500$ nm).

	Témoin Acétique	pH5	pH5	pH7
$\Gamma$ $\mu\text{mol}/\text{m}^2$		$2\mu\text{mol}/\text{m}^2$	$2.5\mu\text{mol}/\text{m}^2$	$2\mu\text{mol}/\text{m}^2$
%masse de particules redispersées <500nm	61 %	$44\% \pm 6\%$	$60\% \pm 5\%$	$48\% \pm 4\%$
%masse de particules redispersées >500nm	39%	$56\% \pm 6\%$	$40\% \pm 5\%$	$52\% \pm 4\%$
$d_{\text{moyen}}$	129 nm	$178 \pm 51$ nm	$178 \pm 10$ nm	$157 \pm 24$ nm
stabilité	☺ stable	☺ stable	☺ stable	☺ stable

**Tableau V-5 Test de redispersion après compression pour l'acide citrique à pH5 avec 2 et 2.5  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$  et à pH7 avec  $2\mu\text{mol}/\text{m}^2$**

Visuellement, la redispersion est spontanée ; ce qui confirme que les particules ne se sont pas fortement agrégées pendant la compression. Pour toutes les fractions volumiques en particules, pour les états liquide et solide, nous mesurons un pourcentage de particules dans le surnageant entre 44% et 60% ; ce qui prouve qu'une faible proportion d'agrégats est présente dans la dispersion après compression.

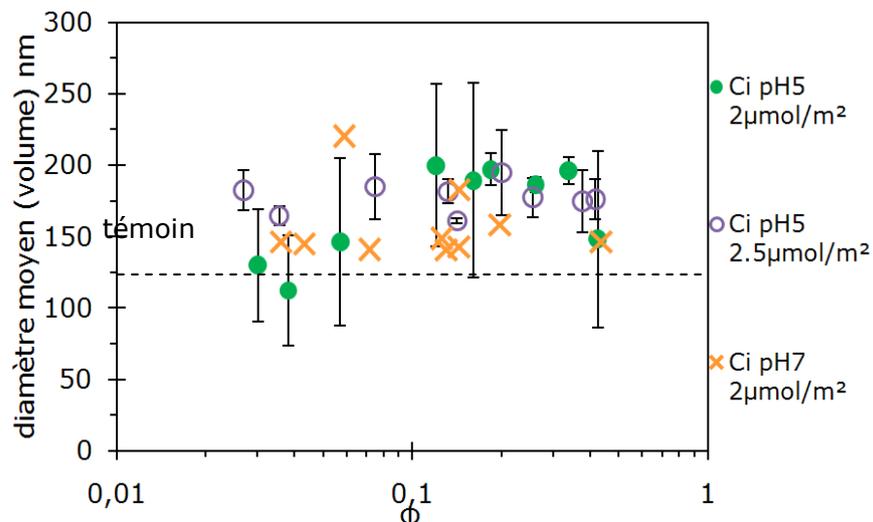
Notons que, ici, le test de redispersion s'effectue dans l'eau, ce qui peut provoquer une désorption partielle de l'acide citrique et par conséquent une agrégation partielle des particules pour des pH proches du point isoélectrique.



**Figure V-24 Répartition massique des particules après sédimentation dans le surnageant d < 500 nm et dans le sédiment d > 500 nm en fonction de la fraction volumique en particules des dispersions comprimées - haut) pH5 avec 2 μmol/m² - milieu) pH5 avec 2.5 μmol/m² et - bas) pH7 avec 2 μmol/m²**

### Mesure de la taille des agrégats

Nous mesurons la distribution en volume dans le surnageant par DLS à l'aide du Zetasizer3000. Nous présentons le diamètre moyen issu des distributions volumiques pour différentes fractions volumiques en particules après compression. Les résultats sont comparés à une distribution d'une dispersion témoin non comprimée et non agrégée.



**Figure V-25 Test de redispersion - diamètre moyen (volume) des particules en fonction de la fraction volumique dans l'acide citrique – la ligne pointillée représente la valeur de référence de particules non agrégées ( $d=129$  nm)**

La mesure de taille dans les surnageants des dispersions comprimées montre que les particules se redispersent assez bien puisque nous mesurons un diamètre moyen autour de 178 nm pour pH5 et 157 nm pour pH7 soit une augmentation de taille de +49 nm et +28 nm par rapport au diamètre moyen de la dispersion témoin avec 129 nm. Nous notons l'obtention d'un diamètre plus faible pour pH7. Nous obtenons un diamètre supérieur au témoin car, lors du test de redispersion, les particules sont redispersées dans l'eau et il peut y avoir eu une désorption du citrate ; les particules sont, alors, moins bien protégées et peuvent s'agréger pendant le test de redispersion. Pour chaque taux d'acide citrique, il aurait fallu redisperser dans une solution au même pH et avec la même concentration d'acide citrique libre.

***S'il y a agrégation, elle est quasi réversible, car nous mesurons quels que soient le pH et le taux de couverture, des résultats très proches de ceux obtenus pour le témoin et l'acide acétique. Cette caractéristique de gonflement et de réversibilité nous confirme que les dispersions liquides se transforment en « gel ».***

### V.5.4 Spectres de diffusion

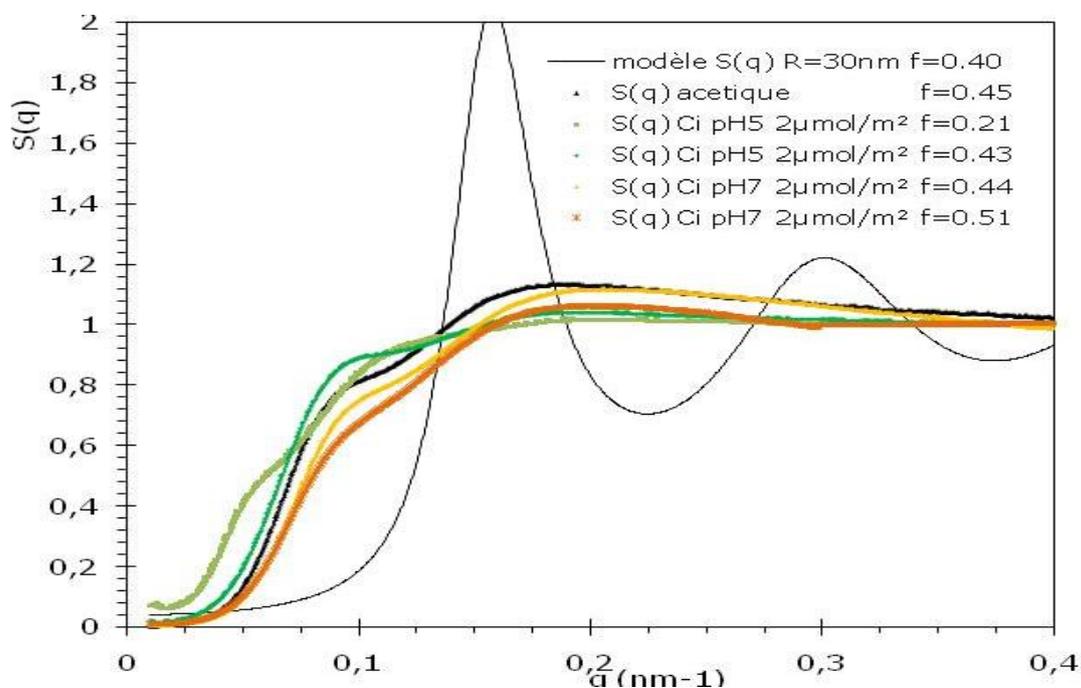
Nous étudions, par SAXS, l'organisation des particules au sein du gel en fonction de la concentration d'acide citrique et du pH.

Les pressions osmotiques à l'équilibre et les fractions volumiques en particules obtenues après compression, sont présentées dans le tableau ci-dessous :

	Acétique pH3	pH5 2 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$	pH5 2 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$	pH7 2 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$	pH7 2 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$
Pression $\Pi$	5072 Pa	6544 Pa	6100 Pa	6366 Pa	7799 Pa
Fraction vol. $\Phi$ état	0.45 gel	0.21 liquide	0.43 gel	0.44 gel	0.51 gel

**Tableau V-6 Propriétés des dispersions concentrées en milieu citrique étudiées en SAXS**

Les facteurs de structure sont calculés en divisant les spectres en intensité des gels par le facteur de forme de Schulz ( $R=30\text{nm}$  et  $Z=3$ ). Les facteurs de structure sont normalisés avec la condition  $S(q \rightarrow \infty)=1$ .



**Figure V-26 Facteur de structure  $S(q)$  – comparaison acide acétique et acide citrique après compression- Modèle de Percus Yevick ( $\Phi=0.40$ ,  $R=30\text{nm}$ )**

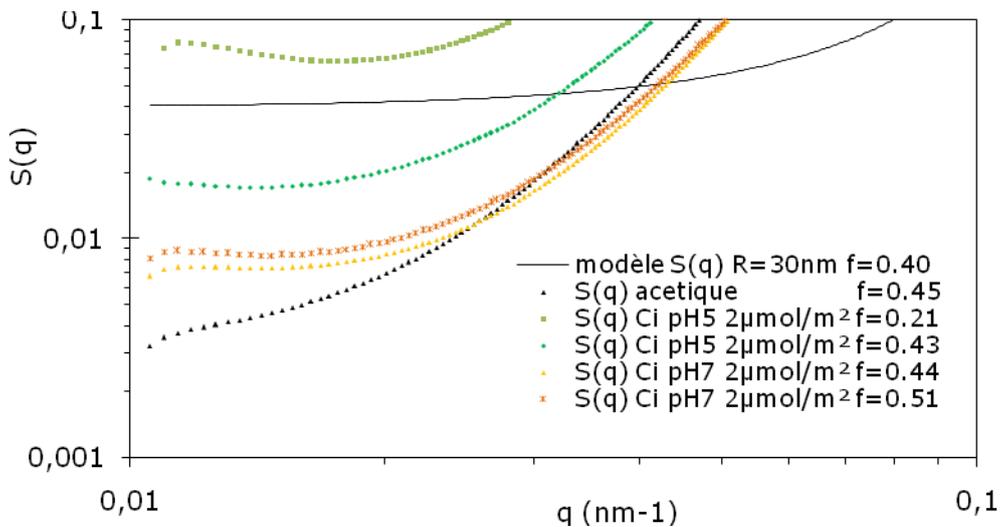
Comme le montre la Figure IV-38, les facteurs de structure sont globalement similaires, malgré les différentes conditions physico-chimiques.

D'un point de vue qualitatif, nous retrouvons :

- Une dépression pour  $q < 0.1$  avec  $S(q \rightarrow 0) \approx 0$  qui indique qu'il n'y a pas de fluctuations à grande échelle.
- Un pic large, sans oscillations, pour  $q > 0.1$  que nous attribuons à un bon remplissage de l'espace par les particules sans créer d'espaces vides.

Comme dans le Ch.IV, il est difficile de dissocier les effets de polydispersité, des interactions entre particules sans un traitement numérique.

Nous comparons, néanmoins, les facteurs de structure pour  $q \rightarrow 0$ , afin de déterminer la compressibilité du système en fonction des conditions physico-chimiques. Comme l'illustre la Figure V-27, nous mesurons graphiquement les valeurs  $S(q \approx 0)$  par extrapolation.



**Figure V-27 Détermination graphique du facteur de structure  $S(q \approx 0)$**

Les valeurs de compressibilité sont résumées dans le tableau ci-dessous :

	Acétique	pH5 2µmol/m <sup>2</sup>	pH5 2µmol/m <sup>2</sup>	pH7 2µmol/m <sup>2</sup>	pH7 2µmol/m <sup>2</sup>
Fraction vol. $\Phi$ état	0.45 gel	0.21 Liquide	0.43 gel	0.44 gel	0.51 gel
compressibilité	0.003	0.08	0.02	0.007	0.008

**Tableau V-7 Valeurs  $S(q=0)$  de dispersions comprimées**

La détermination de  $S(q \rightarrow 0)$  montre qu'en milieu citrique les valeurs de  $S(q \approx 0)$  sont supérieures à celle de l'acide acétique ; le système est thermodynamiquement moins incompressible.

Plusieurs points sont à retenir d'après les mesures en SAXS. D'une part, nous confirmons que, dans les gels concentrés, les particules paraissent bien s'empiler mais sans générer de régularités dans l'organisation des particules.

Malheureusement nous ne pouvons toujours pas décrire quantitativement les facteurs de structure en raison de la forte polydispersité : comment corrélérer les positions et les tailles différentes de particules dans le cas d'une forte polydispersité ? Bien que les interactions soient modifiées, nous avons seulement observé un léger effet sur la compressibilité et un faible écart entre les spectres vers  $q=0.1$ , que nous pourrions aussi attribuer à des interactions de type cluster-cluster [22-25] .

## **V.6 Discussion**

Dans l'étude de l'acide acétique avec les particules TZ3Y, nous avons supposé que pour éviter un blocage trop prématuré du système, il fallait mieux protéger les plus fines particules de l'agrégation car l'apparition du gel est causée par leur agrégation, bien que les plus grosses particules restent en répulsions.

En adsorbant l'acide citrique à la surface des particules TZ3Y, nous avons amélioré la transition liquide/gel en déplaçant la limite pour des fractions volumiques plus élevées avec  $\Phi_{LG} \approx 0.35$ . La présence d'acide citrique sur les surfaces de zircone modifie également les propriétés de compression et rhéologiques.

Les mesures de viscosité nous indiquent que nous avons changé la structure des gels ; la fraction d'empilement maximal est de l'ordre de  $\Phi_{max} \approx 0.5$  avec l'acide citrique au lieu de  $\Phi_{max} \approx 0.3$  avec l'acide acétique.

De plus, les gels citriques restent tout aussi redispersables que les gels acétiques, ce qui montre que nous ne formons pas d'agrégats cohésifs entre les particules de taille supérieure pendant la compression.

Il est connu, dans la littérature, que l'action principale de l'acide citrique est de créer une barrière physique pour limiter l'agrégation aux plus faibles distances et de créer des répulsions ioniques aux plus longues distances. Nous supposons que l'acide citrique évite l'agrégation des plus fines particules, et induit des répulsions ioniques et stériques entre les surfaces des plus grosses et des plus petites.

## **Conclusions**

***L'étude de la stabilité en milieu citrique avait pour but de savoir s'il était possible de mieux protéger les particules de l'agrégation et, plus particulièrement, les plus fines.***

***Premièrement, nous avons montré qu'il est possible d'adsorber de l'acide citrique sur la surface des particules TZ3Y en milieu dilué, avec un potentiel zêta négatif, les dispersions les plus stables étant obtenues à pH5 et pH7.***

***Dans une seconde partie, nous avons mis évidence que, vis-à-vis de l'agrégation, la protection des fines particules par l'acide citrique s'avère puisque la transition liquide/gel s'opère vers  $\Phi=0.35$  au lieu de  $\Phi=0.2$  en milieu acétique. L'acide citrique apporte une stabilisation stérique suffisante qui s'ajoute aux répulsions ioniques à plus longue distance, empêchant le contact aux courtes distances. Des mesures de rhéologie ont permis de comprendre que cette différence de comportement entre acide citrique et acide acétique se traduit par un système moins percolant. Malgré tout, nous avons mis en évidence qu'en présence d'acide citrique, les particules TZ3Y s'empilent bien. Pour la fabrication de matériaux céramiques, l'obtention de couches denses devrait être mieux maîtrisée avec l'utilisation de l'acide citrique. Néanmoins, la préparation à pH basique est délicate en raison d'une force ionique élevée : il faudrait limiter la présence de sels, notamment par l'utilisation de résines pour ajuster le pH et éliminer l'excès de sel en solution.***

***Pour encore mieux améliorer la protection des particules contre leur agrégation, d'autres petites molécules complexantes, moins ioniques, comme l'Acac ou le Tiron, connues pour avoir une bonne affinité avec les surfaces de zircone, seraient une alternative à tester.***

***Le savoir faire empirique des céramistes trouve ici un cadre explicatif sur le réel rôle des dispersants dans la formulation de dispersions concentrées de particules minérales et leurs limites.***

***Enfin pour conclure, sur un plan méthodologique, la rhéologie est un outil souvent utilisé pour caractériser une dispersion de particules céramiques mais malheureusement elle est peu exploitée, alors qu'elle regorge d'informations riches pour prédire le comportement de dispersions colloïdales concentrées à partir des courbes d'écoulement ou de viscoélasticité. Comme la compression osmotique, l'étude des propriétés rhéologiques permet d'approcher les interactions entre particules et leur rôle dans la transition d'un état liquide à un état gel.***

**Points clés à retenir :**

- *Transition liquide / gel  $\Phi_{LG} \approx 0.35$*
- *Effet de la polydispersité sur la transition liquide/gel*
- *Limitations de concentration en acide citrique*
- *Bon empilement des particules dans le gel mais sans régularités apparentes dans la gamme d'échelle du SAXS*

**Tables des illustrations**

Figure V 1 (ci-contre) Forme semi-développée de l'acide citrique..... 166

Figure V 2 Domaine de prédominance des forces de l'acide citrique en fonction du pH.[12] ..... 168

Figure V 3 Isothermes d'adsorption de l'acide citrique sur la Tosoh TZ3Y à pH3 (■), pH5 (○), pH7 (x) et pH9 (▲) et tracé des isothermes de Langmuir..... 169

Figure V 4 Quantité maximale d'acide citrique adsorbée  $\Gamma_{max}$  et la constante d'adsorption K en fonction du pH ..... 169

Figure V 5 Potentiel zêta des particules TZ3Y en fonction du taux de couverture de l'acide citrique à pH3 (■), pH5 (○), pH7(x) et pH9 (▲) ..... 171

Figure V 6 Taux de couverture de l'acide citrique sur des particules de TZ3Y en fonction du pH- système stable (●) et système instable (○)..... 171

Figure V 7 Représentation schématique du mode d'accroche de l'acide acétique et citrique sur la surface de la zircone – mise en évidence des groupements accrochés et externe – extrait de la littérature [15]173

Figure V 8 Viscosité (20 s-1) en fonction du pH et de la quantité d'acide citrique adsorbé sur les particules TZ3Y à une fraction volumique  $\Phi=0.15$  ..... 175

Figure V 9 Pression osmotique  $\Pi(\Phi)$  en fonction de la fraction volumique en particules de zircone TZ3Y avec l'acide citrique à pH5 et  $\Gamma_{ads}=2\mu\text{mol}/\text{m}^2$ ..... 178

Figure V 10 Pression osmotique  $\Pi(\Phi)$  en fonction de la fraction volumique en particules de zircone TZ3Y avec l'acide citrique à pH5 et  $\Gamma_{ads}=2\mu\text{mol}/\text{m}^2$ ..... 178

Figure V 11 Pression osmotique  $\Pi(\Phi)$  en fonction de la fraction volumique en particules de zircone TZ3Y avec l'acide citrique à pH7 et  $\Gamma_{ads}=2\mu\text{mol}/\text{m}^2$ ..... 178

Figure V 12 Pression osmotique pour des dispersions de TZ3Y en fonction de la fraction volumique avec l'acide citrique pH5 (●)  $2\mu\text{mol}/\text{m}^2$ , pH5 (○)  $2.5\mu\text{mol}/\text{m}^2$ , pH7(x)  $2\mu\text{mol}/\text{m}^2$  et l'acide acétique 0.05M (◆) – les lignes continues représentent  $\Pi\approx\Phi^1$  et  $\Pi\approx\Phi^2$  ..... 179

Figure V 13 Courbes expérimentales et modélisées de la viscosité en fonction de la contrainte et de la fraction volumique pour l'acide citrique pH5  $2\mu\text{mol}/\text{m}^2$ ..... 182

Figure V 14 Courbes expérimentales et modélisées de la viscosité en fonction de la contrainte et de la fraction volumique pour l'acide citrique pH5  $2.5\mu\text{mol}/\text{m}^2$ ..... 182

Figure V 15 Courbes expérimentales et modélisées de la viscosité en fonction de la contrainte et de la fraction volumique pour l'acide citrique pH7  $2\mu\text{mol}/\text{m}^2$ ..... 183

Figure V 16 Index rhéologique en fonction de la fraction volumique en particules avec l'acide citrique pH5 (●)  $2\mu\text{mol}/\text{m}^2$ , pH5 (○)  $2.5\mu\text{mol}/\text{m}^2$ , pH7(x)  $2\mu\text{mol}/\text{m}^2$  ..... 183

Figure V 17 Viscosités expérimentales  $\eta_0$  et  $\eta_\infty$  en fonction de la fraction volumique – modèles de Quemada ( $\Phi_m=0.5$ ) – acide citrique pH5  $2\mu\text{mol}/\text{m}^2$ ..... 184

Figure V 18 Viscosités expérimentales  $\eta_0$  et  $\eta_\infty$  en fonction de la fraction volumique – modèles de Quemada ( $\Phi_m=0.5$ )– acide citrique pH5  $2.5\mu\text{mol}/\text{m}^2$ ..... 184

Figure V 19 Viscosités expérimentales  $\eta_0$  et  $\eta_\infty$  en fonction de la fraction volumique – modèles de Quemada ( $\Phi_m=0.5$ )– acide citrique pH7  $2\mu\text{mol}/\text{m}^2$ ..... 185

Figure V 20 Module Elastique  $G'$  et visqueux  $G''$  en fonction de la déformation pour une dispersion liquide/gel et pour un gel avec l'acide citrique à pH5 et  $2\mu\text{mol}/\text{m}^2$ ..... 186

Figure V 21 Module Elastique  $G'$  et visqueux  $G''$  en fonction de la déformation pour une dispersion liquide/gel et pour un gel avec l'acide citrique à pH5 et  $2.5\mu\text{mol}/\text{m}^2$  ..... 187

Figure V 22 Module Elastique  $G'$  et visqueux  $G''$  en fonction de la déformation pour une dispersion liquide/gel et pour un gel avec l'acide citrique à pH5 et  $2\mu\text{mol}/\text{m}^2$  ..... 187

Figure V 23 Module élastique en fonction de la fraction volumique pour l'acide citrique pH5  $2\mu\text{mol}/\text{m}^2$  -- pH7  $2\mu\text{mol}/\text{m}^2$  et pH5  $2.5\mu\text{mol}/\text{m}^2$  ..... 188

Figure V 24 Répartition massique des particules après sédimentation dans le surnageant  $d<500\text{ nm}$  et dans le sédiment  $d>500\text{ nm}$  en fonction de la fraction volumique en particules des dispersions comprimées - haut) pH5 avec  $2\mu\text{mol}/\text{m}^2$  - milieu) pH5 avec  $2.5\mu\text{mol}/\text{m}^2$  et - bas) pH7 avec  $2\mu\text{mol}/\text{m}^2$ 190

Figure V 25 Test de redispersion - diamètre moyen (volume) des particules en fonction de la fraction volumique dans l'acide citrique – la ligne pointillée représente la valeur de référence de particules non agrégées ( $d=129\text{ nm}$ )..... 191

Figure V 26 Facteur de structure  $S(q)$  – comparaison acide acétique et acide citrique après compression-Modèle de Percus Yevick ( $\Phi=0.40$ ,  $R=30\text{nm}$ ) ..... 192

Figure V 27 Détermination graphique du facteur de structure  $S(q\approx 0)$ ..... 193

Tableau V 1 Exemples de dispersants étudiés pour des nanoparticules de zircone..... 165

Tableau V 2 Taux de couverture des particules de Tosoh TZ3Y par l'acide citrique ..... 170

Tableau V 3 Conditions de préparation et propriétés physico-chimiques des dispersions de particules TZ3Y pour les expériences de compression osmotique avec l'acide citrique ..... 176

Tableau V 4 Valeurs de transitions liquide/gel pour milieu acétique et citrique et valeurs de  $G'$  et  $\chi$  ..... 179

Tableau V 5 Test de redispersion après compression pour l'acide citrique à pH5 avec 2 et  $2.5\mu\text{mol}/\text{m}^2$  et à pH7 avec  $2\mu\text{mol}/\text{m}^2$  ..... 189

Tableau V 6 Propriétés des dispersions concentrées en milieu citrique étudiées en SAXS ..... 192

Tableau V 7 Valeurs  $S(q=0)$  de dispersions comprimées ..... 193

## **Références bibliographiques**

- (1) Briscoe BJ, Khan AU, Luckham PF: Stabilising zirconia aqueous suspensions using commercial polyvalent electrolyte solutions. *Journal of the European Ceramic Society* 1998; 18(14):2169-2173.
- (2) Shojai F, Pettersson ABA, Mantyla T, Rosenholm JB: Electrostatic and electrosteric stabilization of aqueous slips of 3Y-ZrO<sub>2</sub> powder. *Journal of the European Ceramic Society* 2000; 20(3):277-283.
- (3) Pettersson A, Marino G, Pursiheimo A, Rosenholm JB: Electrosteric Stabilization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, and 3Y-ZrO<sub>2</sub> Suspensions: Effect of Dissociation and Type of Polyelectrolyte. *Journal of Colloid and Interface Science* 2000; 228(1):73-81.
- (4) Greenwood R, Kendall K: Selection of Suitable Dispersants for Aqueous Suspensions of Zirconia and Titania Powders using Acoustophoresis. *Journal of the European Ceramic Society* 1999; 19(4):479-488.
- (5) Rao SP, Tripathy SS, Raichur AM: Dispersion studies of sub-micron zirconia using Dolapix CE 64. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2007; 302(1-3):553-558.
- (6) Leong YK: Interparticle forces arising from an adsorbed strong polyelectrolyte in colloidal dispersions: charged patch attraction. *Colloid & Polymer Science* 1999; 277(4):299-305.
- (7) Desset S, Spalla O, Cabane B: Redispersion of Alumina Particles in Water. *Langmuir* 2000; 16(26):10495-10508.
- (8) Johnson SB, Franks GV, Scales PJ, Boger DV, Healy TW: Surface chemistry-rheology relationships in concentrated mineral suspensions. *International Journal of Mineral Processing* 2000; 58(1-4):267-304.
- (9) Leong YK, Scales PJ, Healy TW, Boger DV: Interparticle forces arising from adsorbed polyelectrolytes in colloidal suspensions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 1995; 95:43-52.
- (10) Biggs Simon, Peter J. Scales, Yee-Kwong Leong: Effects of citrate adsorption on the interactions between zirconia surfaces. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 1995; 91(17):2921-2928.
- (11) Desset S. Redispersion de particules d'alumine dans l'eau : influence de l'état de surface. 1999. Université de Paris 06, France.
- (12) Hidber PC, Graule TJ, Gauckler LJ: Citric Acid—A Dispersant for Aqueous Alumina Suspensions. *Journal of the European Ceramic Society* 1995; **79**(7):1857-1867.
- (13) Hidber PC, Graule TJ, Gauckler LJ: Influence of the dispersant structure on properties of electrostatically stabilized aqueous alumina suspensions. *Journal of the European Ceramic Society* 1997; 17(2-3):239-249.
- (14) Johnson SB, Brown GE, Healy TW, Scales PJ: Adsorption of organic matter at mineral/water interfaces. 6. Effect of inner-sphere versus outer-sphere adsorption on colloidal stability. *Langmuir* 2005; 21(14):6356-6365.
- (15) Peyre V. Stabilité de dispersions colloïdales nanométriques de zircone: Effet de la complexation de surface. 1996. Université de Paris 06, Paris, FRANCE.
- (16) Sacks MD, Tseng TY: Role of Sodium-Citrate in Aqueous Milling of Aluminum-Oxide. *Journal of the American Ceramic Society* 1983; 66(4):242-247.
- (17) Stumm W.: *Chemistry of the solid-water interface - processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems.* John Wiley & Sons, 1992.
- (18) Jean-Pierre Jolivet, Marc Henry, Jacques Livage: *De la solution à l'oxyde.* 1994.
- (19) Geffroy C, Persello J, Foissy A, Lixon P, Tournilhac F, Cabane B: Molar mass selectivity in the adsorption of polyacrylates on calcite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2000; 162(1-3):107-121.
- (20) Boisvert JP, Persello J, Castaing JC, Cabane B: Dispersion of alumina-coated TiO<sub>2</sub> particles by adsorption of sodium polyacrylate. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2001; 178(1-3):187-198.
- (21) Boisvert JP, Malgat A, Pochard I, Daneault C: Influence of the counter-ion on the effective charge of polyacrylic acid in dilute condition. *Polymer* 2002; 43(1):141-148.
- (22) Cabane B, henon S.: *Liquides - Solutions, Dispersions, Émulsions, Gels.* ed Belin, 2003.
- (23) Vrij A: Light-Scattering of A Concentrated Multicomponent System of Hard Spheres in Percus-Yevick Approximation. *Journal of Chemical Physics* 1978; 69(4):1742-1747.
- (24) Vrij A: Influence of Polydispersity on Light-Scattering of Concentrated Dispersions of Spherical-Particles. *Chemical Physics Letters* 1978; 53(1):144-147.
- (25) Liu Y, Chen WR, Chen SH: Cluster formation in two-Yukawa fluids. *Journal of Chemical Physics* 2005; 122(4).

## **VI. Étude de la stabilité de mélanges de microparticules de zircone yttrée et de nanoparticules**

Nous avons étudié dans les précédents chapitres, les deux voies classiquement utilisées pour stabiliser les dispersions de particules céramiques, à savoir agir sur les interactions entre les particules, soit par des répulsions électrostatiques, soit par l'ajout d'un dispersant, qui, en s'adsorbant à la surface, crée une barrière stérique. Ces dernières années, une nouvelle méthode est proposée dans la littérature [1-2] : « l'effet halo ». Elle consiste à ajouter des petites nanoparticules à des microparticules de taille supérieure. Cette méthode apparaît intéressante pour la stabilisation des colloïdes dans les procédés céramiques [3-4], notamment pour la fabrication de nouveaux matériaux composites ou à porosité contrôlée, en raison de certains avantages comme :

- La limitation de l'utilisation de molécules organiques, parfois néfastes et polluantes pour certaines applications.
- L'augmentation de la teneur en particules céramiques pour la réalisation de matériaux plus denses, les nanoparticules remplissant la porosité résiduelle et jouant un rôle de ciment entre les plus microparticules.
- Une meilleure frittabilité des poudres céramiques, augmentant la surface de contact et diminuant la température de frittage.

Dans ce chapitre, nous utiliserons le terme « microparticules » pour les particules de poudre de TOSOH TZ3Y (malgré sa taille nanométrique) et « nano » pour les nanoparticules de zircone (Nyacol AC) ou de silice (Ludox HS40).

Dans une première partie, nous reviendrons sur ce que certains auteurs définissent comme l'effet halo. Ensuite, nous discuterons des mélanges micro/nano retenus dans cette étude. Par la suite, nous étudierons un premier mélange nano-zircone / micro-zircone puis un mélange mixte micro-zircone/nano-silice. Pour chaque mélange, nous verrons comment les nanoparticules modifient la stabilité des dispersions en milieu dilué, puis, en milieu concentré. Nous soulignerons surtout les limites de cette nouvelle voie qui semble, a priori, plus adaptée à des matériaux avec une faible constante de Hamaker et pour des « fenêtres étroites » de pH ou de concentration en particules.

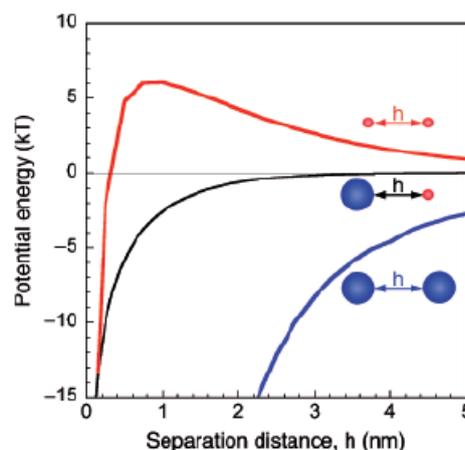
VI Étude de la stabilité de mélanges de microparticules de zircone yttrée et de nanoparticules.....	199
VI.1 L'effet « halo » .....	201
VI.2 Choix des mélanges micro / nano.....	203
VI.2.1 Nyacol AC.....	203
VI.2.2 Ludox.....	208
VI.2.3 Formulations choisies.....	209
VI.3 Microparticules / nano-zircone .....	212
VI.3.1 Mélange microparticules (+) / nano-zircone (+) .....	212
VI.3.2 Mélange microparticules (-) / nano-zircone (+) .....	219
VI.4 Microparticules (+) / nano-silice (-).....	223
VI.4.1 Milieu dilué .....	224
VI.4.2 Milieu concentré .....	229
VI.4.3 Compression osmotique du mélange microparticules / nano-silices .....	232
VI.4.4 Conclusions et perspectives sur le mélange zircone /nano-silices .....	234
Conclusions.....	235
Table des illustrations.....	238
Références bibliographiques .....	239

### VI.1 L'effet « halo »

La compréhension et la prédiction du changement d'état liquide/solide et de la stabilité des dispersions relèvent d'une bonne connaissance des forces d'interactions entre les particules et/ou entre les particules et le solvant. Traditionnellement, pour stabiliser une dispersion de particules céramiques, des répulsions sont créées par l'adsorption d'ions ou de dispersants à la surface des particules. Le dernier cas peut poser un problème pour la fabrication de matériaux denses et compacts, à partir de dispersions concentrées, car les dispersants, qui sont souvent des polymères, gardent les particules trop espacées et limitent l'obtention d'empilement maximal.

C'est pourquoi, de nouvelles stratégies de stabilisation émergent dans les procédés céramiques : stabiliser des dispersions de « microsphères », (qui restent cependant de taille nanométrique), par l'ajout de nanoparticules [1-2;5-6]. Tohver et al. [1-2] sont les premiers à montrer que dans des conditions bien particulières de pH et de concentration en micro- et nanoparticules, l'addition d'une faible concentration de nanoparticules répulsives de zircone (rayon  $a_{\text{nano}}=3$  nm) peut protéger des microparticules de silice (rayon  $a_{\text{micro}}=285$  nm) de l'agrégation. Les nanoparticules ne seraient pas directement adsorbées à la surface mais entoureraient les microsphères de silice à une certaine distance, formant ainsi un « halo ».

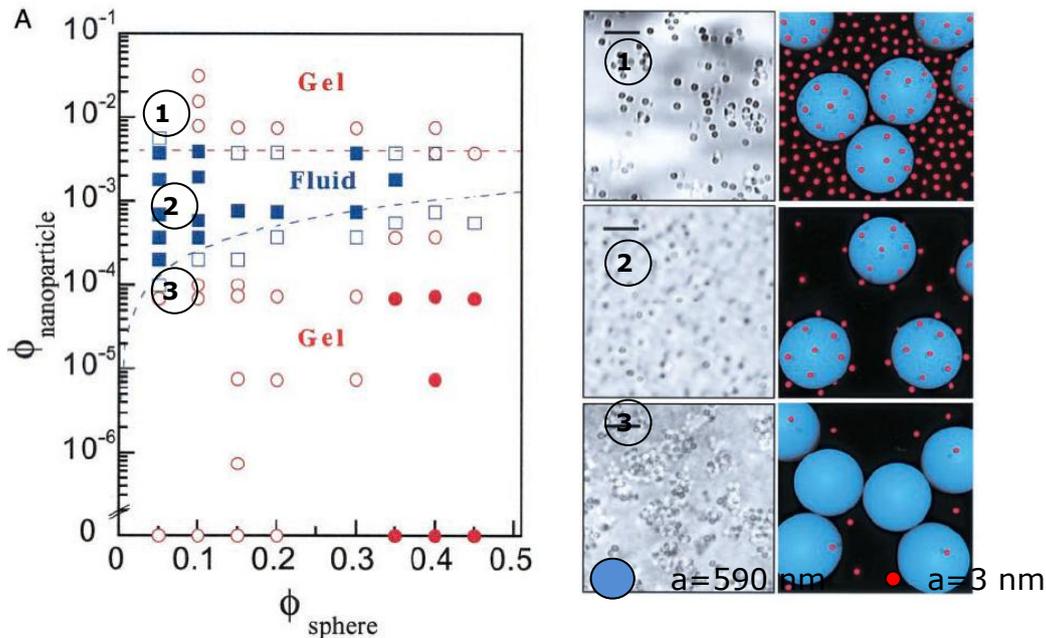
Le mécanisme, serait le suivant : les nanoparticules, fortement répulsives, s'approcheraient par des forces d'attraction des surfaces des microsphères, elles, peu répulsives ; la formation du halo entraînerait des répulsions entre les microsphères. L'énergie attraction nano-micro étant faible, il n'y a pas d'agrégation entre les nano- et microparticules.



**Figure VI-1** Energie potentielle d'interactions sphères-sphères, séparées d'une distance  $h$ , pour des particules de silice  $a_{\text{micro}}=590$  nm  $\zeta=+1$  mV, et de zircone  $a_{\text{nano}}=3$  nm  $\zeta=+70$  mV avec  $\kappa^{-1}=2$  nm [7]

Des mesures de potentiel zêta, réalisées sur ces mélanges, indiquent que les nanoparticules s'accumulent à la surface mais restent espacées les unes des autres à une distance de 40 nm, soit plus grande que l'épaisseur de la couche diffuse des microparticules.

Un diagramme de phases a été établi dans la littérature en fonction de la concentration en micro- et nanoparticules : les mélanges peuvent être à l'état liquide ou à l'état de gel, composé d'agrégats avec ou sans séparation de phases. Il est présenté sous deux formes sur les Figures 2 et 3.



**Figure VI-2 (gauche) Diagramme de phases d'un mélange de nano-silices (rayon  $a=285\text{nm}$ ) et de nano-zircons ( $a=3\text{ nm}$ ) à  $\text{pH}1.5$  – avec ( $\bullet$ ) 2 phases gel « dur » et liquide avec nanoparticules ( $\circ$ ) 2 phases gel « mou » et liquide avec nanoparticules – ( $\blacksquare$ ) phase homogène fluide ( $\square$ ) liquide/gel sans séparation de phases [2]**

**Figure VI-3 (droite) Images optiques avec  $\Phi_{\text{micro}}=0.001$ ,  $a_{\text{micro}}=590\text{ nm}$  et représentation schématique des phases de la Figure 2 (la taille et la concentration en particules n'est pas à l'échelle): (1) Gel  $\Phi_{\text{nano}}$  faible 2) Fluide et 3)Gel  $\Phi_{\text{nano}}$  élevée [2]**

Nous pouvons déjà entrevoir que les dispersions pourront être stables ou instables, selon la composition choisie ( $\Phi_{\text{micro}}$  et  $\Phi_{\text{nano}}$ ) ou selon le rapport de taille entre les particules. La stabilisation semble plutôt efficace en milieu dilué, où la gamme de fraction volumique  $\Phi_{\text{nano}}$  reste très faible avec  $10^{-4} < \Phi_{\text{nano}} < 10^{-3}$ .

Les systèmes, présentés dans la littérature (Figure 1 et Tableau VI-1), fonctionnent avec un rapport  $a_{\text{micro}}/a_{\text{nano}}$  de l'ordre de 100. Dans notre cas, le diamètre des micro-zircons étant de 70 nm, avec un rapport de 100, les nanoparticules devraient avoir un diamètre de 0.7 nm et être stables, ce qui limite le choix des systèmes, s'ils existent. Nous avons décidé d'étudier des mélanges, présentant un rapport de l'ordre de 10, entre les diamètres des micro- et nanoparticules.

Signalons enfin, que, dans la littérature, cet effet « halo » est mis en évidence sur des systèmes d'oxydes mixtes, mais jamais avec des micro- et nanoparticules de même nature.

	Microparticules		Nanoparticules	
[1-2]	Silice	a=285 nm	Zircone	a=3 nm
[3]	Alumine- $\alpha$	a=500 nm	Oxyde de Cérium	a=15 nm
[8]	Alumine - $\alpha$	a= 800 nm	Silice	4-10 nm
[9]	Talc	a=1450 nm	Silice	41 nm

**Tableau VI-1 Exemples extraits de la littérature de systèmes stabilisés par « effet halo »**

## **VI.2 Choix des mélanges micro / nano**

Au cours de cette thèse, nous avons étudié deux types de mélanges de dispersions de micro et nanoparticules:

- Un mélange microparticules de zircone / nano-zircones
- Un mélange microparticules de zircone / nano-silices.

Le premier système, microparticules/nano-zircone, présenterait de nombreux avantages pour la fabrication de matériaux denses en chargeant les dispersions avec un taux maximum de particules de zircone ; ces matériaux intervenant par exemple dans la fabrication des couches d'électrolyte de piles à combustibles.

Le deuxième cas doit permettre d'apporter des éléments de compréhension sur les interactions micro-nano, avec le Ludox HS40, bien caractérisé au sein du laboratoire du point de vue de ses propriétés physico-chimiques et de stabilité colloïdale.

### **VI.2.1 Nyacol AC**

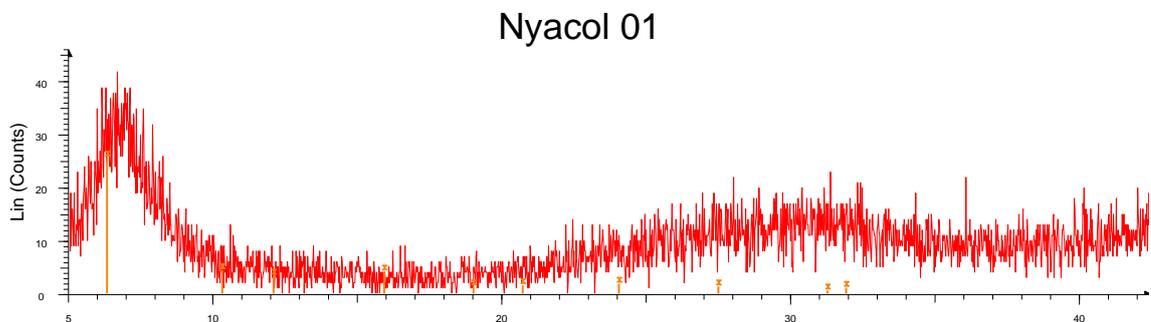
#### Propriétés des particules

Les nanoparticules sélectionnées, pour l'étude des mélanges, sont des particules d'une dispersion commerciale, le « Nyacol ZrO<sub>2</sub> Acetates Stabilized » (Nyacol Nano Technologies Inc. USA), qui se présente sous la forme d'une dispersion aqueuse à pH3.4. La taille, proposée par le fabricant, est de l'ordre de 10 nm.

Concernant la composition de la dispersion, la dispersion commerciale a une teneur en COT égale à 675 mg/L. Si nous considérons que, la seule source carbonée provient des acétates, cela équivaut à une concentration de 0.03 M en acétate. Elle contient un pourcentage équivalent à 20% en masse de zircone d'après le fabricant.

A partir de la mesure d'un extrait sec, nous supposons que la dispersion contient une fraction massique en particules égale à  $w=0.3$ . La masse volumique de ces particules est égale à  $3300 \text{ kg.m}^{-3}$  [10]. Connaissant la masse volumique et la fraction massique, nous en déduisons, que la dispersion mère contient une fraction volumique en particules égale à  $\Phi=0.11$ .

Une analyse DRX est réalisée, au centre de recherches de Saint-Gobain CREE, sur l'extrait sec de la dispersion après un séchage à  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Le traitement du diagramme DRX, présenté sur la Figure 4, est réalisé par un logiciel. L'échantillon est très mal cristallisé : nous ne détectons pas de zircone cristallisée et les particules sont des « particules » amorphes de zircone. Ces particules sont synthétisées, a priori, à partir de précurseurs d'acétate de zirconium hydrolysés et se trouvent sous la forme d'oxyde de zirconium hydraté  $\text{Zr}(\text{OH})_x$  [10].

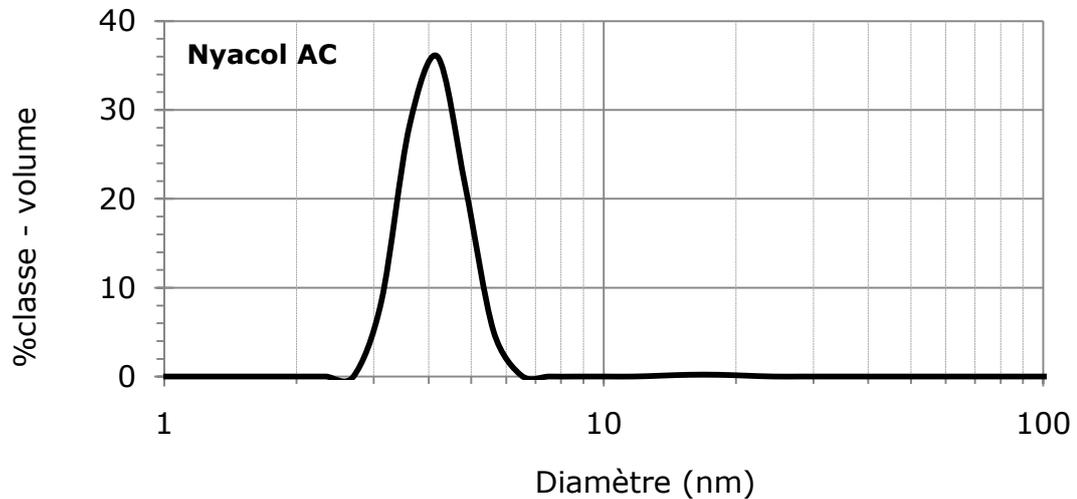


**Figure VI-4 Diagramme DRX du Nyacol AC : il n'y a pas de pic caractéristique de zircone cristallisée, les particules sont amorphes**

### Taille de particules

La taille des particules de Nyacol AC est mesurée par DLS avec l'appareil NanoS (Malvern), qui est plus adapté aux petites tailles de particules que le Zetasizer3000. La dilution du Nyacol est réalisée avec de l'eau ultrapure.

Comme le montre la Figure VI-5, la dispersion de Nyacol AC contient des particules de 6 nm de diamètre (en volume), avec une faible polydispersité. La taille est plus petite que celle annoncée par le fabricant, qui n'indique pas par quelle méthode, la taille est mesurée.



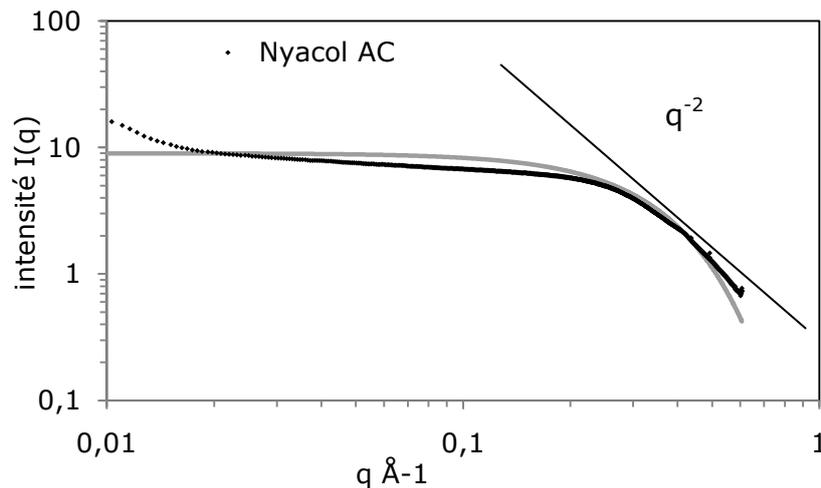
**Figure VI-5 Distribution en volume de taille des particules de nano-zircone (Nyacol AC) par DLS**

La taille des particules de Nyacol, est aussi analysée par Diffusion de Rayons X aux Petits Angles, au synchrotron SOLEIL (Swing).

D'après la courbe d'intensité diffusée, présentée sur la Figure VI-6, la dispersion de Nyacol AC contient des objets de 1-5 nm. La courbe de diffusion ne présente pas de pic de répulsion, suggérant que les particules ne sont pas chargées. Ceci a été vérifié par des mesures de potentiel zêta, sur l'appareil NanoS (Malvern): le potentiel zêta mesuré est de l'ordre de +5 mV à pH3.

Nous calculons une taille plus précise, dans le domaine de Guinier, qui nous donne un rayon de giration de 5 Å, soit un diamètre de « particules » égal à 1.3 nm. La taille, mesurée par SAXS, apparaît 4 fois plus faible qu'en DLS. Cependant, nous pouvons aussi mesurer en SAXS des précurseurs non hydrolysés, que nous n'observons pas en DLS.

La pente, aux valeurs de  $q > 0.1$ , dans le domaine de Porod, est de l'ordre de  $q^{-2}$ , ce qui signifie que les particules de Nyacol ne sont pas des objets denses. Cette pente est généralement obtenue pour les polymères ou les micelles [11]. Comme les nanoparticules ne sont pas cristallisées, nous sommes plutôt en présence d'espèces dont la conformation est plus proche d'une conformation de type « macromolécules ».



**Figure VI-6 Spectre de diffusion des particules de Nyacol AC par SAXS-  
modélisation par le facteur de forme  $P(q)$  de Guinier**

Néanmoins, dans la suite de l'étude, pour simplifier les calculs, nous considérerons que les particules de Nyacol sont des sphères de 6 nm diamètre.

#### Compression osmotique du Nyacol AC

Par la suite, les mélanges micro/nano vont être concentrés afin d'étudier leur transition liquide/gel. Au préalable, nous avons étudié la compression du Nyacol AC dans l'acide acétique 0.05M à pH3 par le même protocole que pour les particules TZ3Y. Deux dispersions sont concentrées par compression osmotique :

- Nyacol dilué 2x avec l'acide acétique à pH3 avec  $\Phi=0.06$
- Nyacol dilué 4x avec l'acide acétique à pH3 avec  $\Phi=0.03$

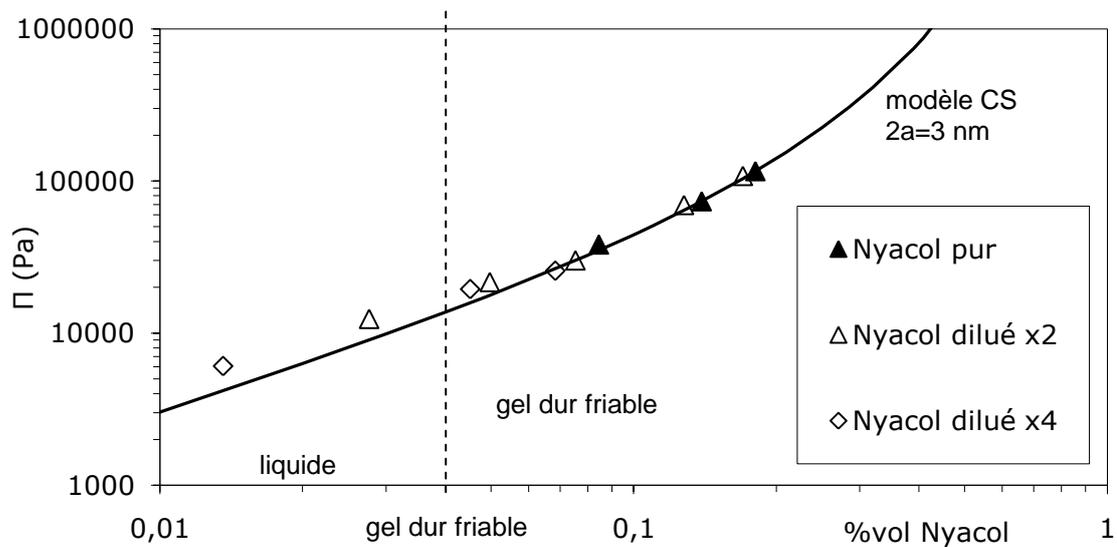
Les résultats de compression osmotique sont présentés sur la Figure VI-7.

Pour les deux dispersions diluées, la compression est interrompue volontairement, après 7 jours, car les dispersions de Nyacol sont devenues solides pour une pression osmotique appliquée de 20kPa et, une faible fraction volumique avec  $\Phi=0.04$ . Il se forme, visuellement, un gel dur, cassant et légèrement transparent ; ces propriétés indiqueraient que la dispersion s'est transformée en un gel chimique [12-13].

Pourtant, lorsque la dispersion mère est diluée, avec de l'eau ultrapure ou de l'acide acétique 0.05M pour atteindre  $\Phi=0.04$ , elle ne gélifie pas.

Nous effectuons une expérience de regonflement sur la dispersion mère de Nyacol AC non diluée ( $\Phi=0.11$ ). La dispersion se regonfle en absorbant de l'eau, mais elle passe d'un état liquide à un état solide après 7 jours comme les solutions diluées.

En mesurant la pression osmotique en fonction de la fraction volumique en particules, nous obtenons expérimentalement une équation d'état de la dispersion des particules de Nyacol AC. Nous la modélisons par le modèle de Carnahan-Starling (CS), décrit dans le Chapitre IV (Eq.IV.7). Comme le montre la Figure VI-7, avec un diamètre de particules  $2a=3$  nm, nous obtenons un bon accord entre la pression calculée et la pression mesurée. Ce diamètre se situe entre la valeur donnée par DLS (6 nm) et par SAXS (1 nm).



**Figure VI-7 Diagramme d'état du Nyacol acétique à pH3 après une compression osmotique de 7 jours**

La formation d'un solide, pendant la compression du Nyacol à pH3, est sans doute liée à des transferts d'ions de part et d'autre de la membrane de dialyse. Cette dernière doit éliminer des espèces nécessaires à la stabilité colloïdale ou, faire entrer des espèces qui déstabilisent la dispersion de Nyacol. Dans la littérature, ce problème est évoqué lors de la dialyse de dispersions de nanoparticules de zircone, du même fabricant, en milieu nitrique (Nyacol nitrique Zr10/20) [14]. Il est suggéré que des cations de zirconium, issus de la synthèse de ces particules, assurent la stabilité de la dispersion et la perte de ces ions transférés, à travers la membrane, vers le bain de dialyse ; ce qui déstabilise la dispersion de Nyacol AC dans le sac.

Un indicateur coloré, le pyrocatechol violet, est utilisé pour vérifier, qualitativement, le transfert des ions zirconium solubles dans le bain de dialyse. Si la solution ne contient pas de Zr soluble, la solution est jaune orangée alors qu'en présence de Zr soluble, la solution se colore d'un bleu-

violet [14-16]. Un volume de 0.1 mL d'indicateur est ajouté dans 10 mL de bains de dialyse : le test est positif et tous les bains de dialyse contiennent du Zr soluble.

De ce fait, la dispersion de Nyacol AC a une fenêtre de stabilité étroite, et il est difficile de modifier le pH ou la force ionique sans l'agrèger. D'une part, réaliser des mélanges avec les particules de Tosoh TZ3Y, implique donc de choisir une fenêtre de pH et de force ionique bien adaptée. D'autre part, la métastabilité des particules de Nyacol peut entraîner l'agrégation des microparticules ou la formation prématurée de gel pendant la compression d'un mélange.

### VI.2.2 Ludox

Les nanoparticules de silice, utilisées dans cette étude expérimentale, sont des particules d'une dispersion colloïdale commerciale de silice nommée « Ludox HS40 » (Grace-Davison, lot 2005850154). Cette dispersion se présente sous la forme d'une dispersion aqueuse, à pH 9.5. Les particules sont, a priori, d'après le fabricant, des particules sphériques et relativement monodisperses, de taille nanométrique (10-15 nm) et de masse volumique de  $2200 \text{ kg.m}^{-3}$ . La dispersion mère de Ludox HS40 contient 40% en masse, soit 24% en volume de particules de silice.

La courbe de potentiel zêta du Ludox en fonction du pH est présentée Figure VI-8 : le potentiel zêta est négatif pour un pH supérieur au point isoélectrique égal à pH2. Pour les mélanges de particules, quelque soit le pH choisi, nous pouvons déjà signaler que les particules du Ludox seront toujours chargées négativement.

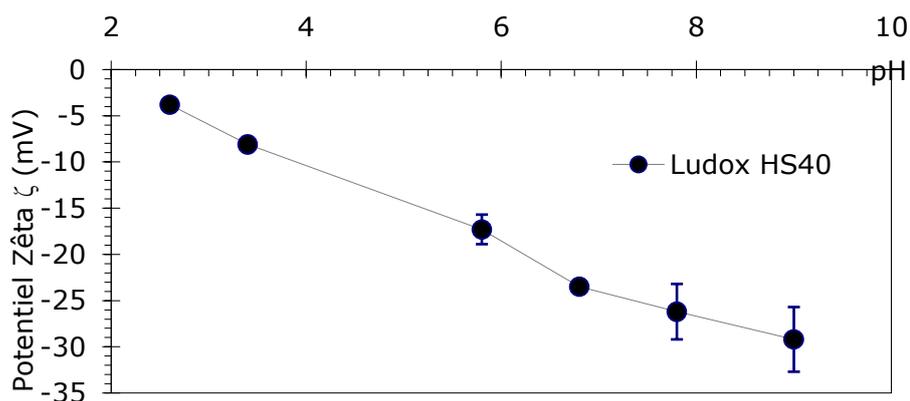
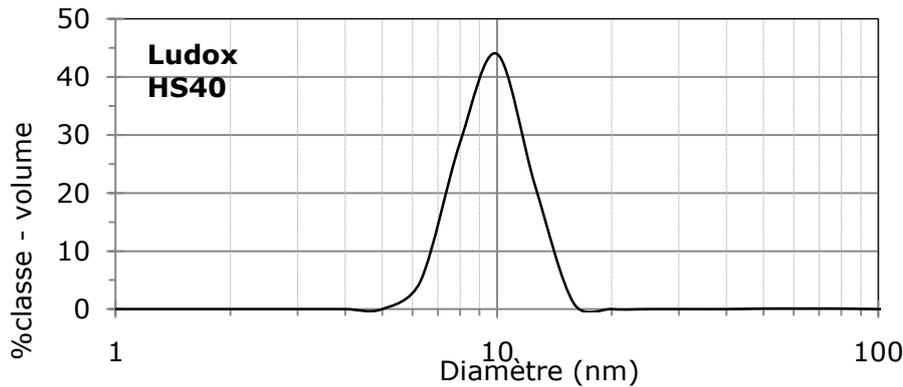


Figure VI-8 Potentiel zêta du Ludox HS40 en fonction du pH

La taille des particules primaires de silice est déterminée par des mesures effectuées par DLS sur le Zetasizer 3000. Les particules, relativement monodisperses, ont un diamètre moyen (en volume) égal à

9.3 nm. Ce diamètre est à nouveau un peu plus faible que la valeur du fabricant mais, nous n'avons pas de données sur la technique employée par le fabricant.



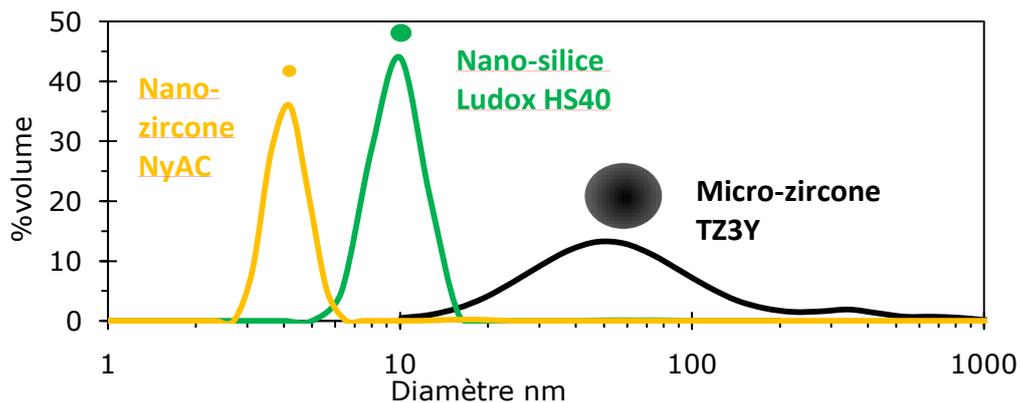
**Figure VI-9** Distribution en volume des particules de nano-silice de Ludox HS40 par DLS

### VI.2.3 Formulations choisies

#### Le choix des mélanges

Désormais, nous connaissons les propriétés physico-chimiques des microparticules de Tosoh TZ3Y (Ch.II à ChV), celles des nano-zircones du Nyacol AC et celles des nano-silices du Ludox HS40.

Comme l'illustre la Figure VI-10, avec les distributions de taille de particules des microparticules et des deux types de nanoparticules, nous obtenons un rapport de taille, entre les diamètres moyens des micro- et des nanoparticules, de l'ordre de 10.



**Figure VI-10** Illustration des rapports de tailles avec les distributions en volume de dispersions des microparticules de la poudre Tosoh TZ3Y à pH3 - les nano-silices du Ludox HS40 et les nano-zircones du Nyacol AC

Nous présentons 3 combinaisons micro/nano étudiées pour lesquelles les micro- et nanoparticules sont de mêmes charges ou de charges opposées. Nous résumons, dans le Tableau 2, les tailles et les potentiels zêtas mesurés, des différentes dispersions.

	<b>MicroParticules</b>	<b>Nanoparticules</b>
Particules	Zircone Tosoh TZ3Y	Nano-zircone « Zircone » Nyacol AC
Milieu	Acide Acétique 0.05 M pH3	Acide Acétique 0.03 M pH3.4
d moyen (volume) nm	70 nm	6 nm
Potentiel zeta mV	+ 71 mV	+ 5 mV
Particules	Zircone Tosoh TZ3Y	Nano-zircone « Zircone » Nyacol AC
Milieu	Acide Citrique pH5 2 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$	Acide Acétique 0.03 M pH3.4
d moyen (volume) nm	70 nm	6 nm
Potentiel zêta mV	- 46 mV	+ 5mV
Particules	Zircone Tosoh TZ3Y	Nano-silice Silice Ludox HS40
Milieu	Eau ultrapure pH6	Sel de sodium, NaOH pH 10
d moyen (volume) nm	70 nm	9 nm
Potentiel zêta mV	+ 36 mV	+ 29 mV

**Tableau VI-2 Combinaisons micro/nano étudiées avec la zircone Tosoh TZ3Y, le Nyacol AC et le Ludox HS40 avec leurs propriétés respectives (diamètre, potentiel zêta, milieu)**

Comme nous pouvons le noter, dans le Tableau 2, nous ne sommes pas exactement dans les conditions, pour lesquelles un effet « halo » a pu être relaté. D'une part, les rapports de taille de particules sont plus faibles avec un rapport  $d_{\text{micro}}/d_{\text{nano}}$  de l'ordre de 10 au lieu de 100 (Figure VI-10). Par ailleurs, seul le mélange micro-zircone / nano-silice, composé de microparticules peu chargées et de nanoparticules fortement chargées, se rapproche de la configuration recherchée.

Enfin, l'impossibilité de disposer d'un mélange de microparticules de zircone peu chargées et « stables » et de dispersions de nano-zircones fortement chargées, dans une même gamme de pH s'est avérée. Il a tout de même été possible d'étudier un mélange de microparticules chargées négativement et des nano-zircones peu chargées, en adsorbant de l'acide citrique sur les microparticules.

#### Calcul d'un taux de couverture

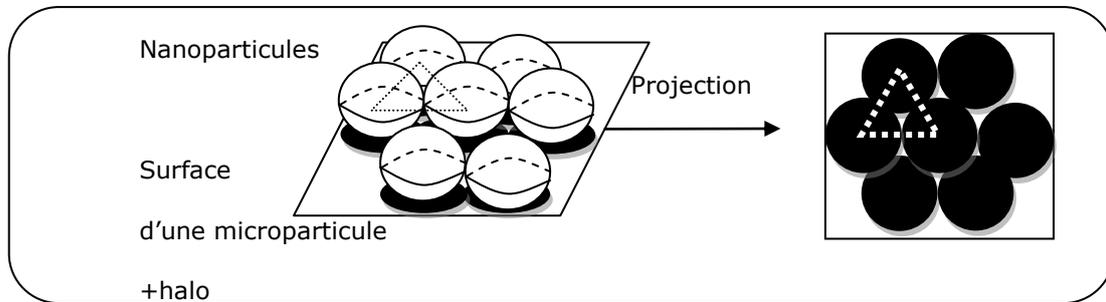
Pour chaque mélange, nous calculons le nombre de nanoparticules  $N_{\text{micro}}$  et microparticules  $N_{\text{nano}}$ , puis le rapport, noté  $f_N$ , qui est le nombre de nanoparticules présentes dans le mélange pour 1 microparticule.

$$f_N = N_{\text{nano}}/N_{\text{micro}} \quad \text{Eq. VI.1}$$

En supposant des particules sphériques de rayon  $a$ , le nombre de particules  $N$  est calculé avec la fraction volumique  $\Phi$  par la relation suivante :

$$\Phi = \frac{N}{V} \frac{4}{3} \pi a^3 \Leftrightarrow N = V \Phi \frac{3}{4\pi a^3} \quad \text{Eq. VI.2}$$

Afin de déterminer le nombre maximal de nanoparticules  $N_{\text{nano}}$  nécessaires pour former une monocouche complète autour d'une microparticule, nous calculons la surface projetée totale des nanoparticules, sur la surface d'une microparticule entourée des nanoparticules, en considérant des particules sphériques et un empilement 2D compact à la surface, comme le schématise la Figure 11.



**Figure VI-11 Schéma de nanoparticules à la surface d'une microparticule pour calculer le taux de couverture : nous supposons que l'aire occupée par une nanoparticule à la surface d'une microparticule est sa surface projetée**

La surface occupée par les nanoparticules représente la surface de la microparticule et du halo, soit la surface d'un disque de rayon  $(a_{\text{micro}} + a_{\text{nano}})$ . Comme nous l'avons schématisé sur la Figure 11, l'aire réelle, occupée par une nanoparticule, équivaut à l'aire de deux triangles équilatéraux de côté  $a_{\text{nano}}$ , soit  $2 \cdot (a_{\text{nano}}^2 \sqrt{3})$ . Par conséquent, le nombre maximal de nanoparticules, pour 1 microparticule, noté  $f_{N,\text{max}}$ , est exprimé par :

$$N_{\text{nano,max}} / 1\text{micro} = f'_{N\text{max}} = \frac{4\pi (a_{\text{micro}} + a_{\text{nano}})^2}{2a_{\text{nano}} \sqrt{3}} = \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \frac{a_{\text{micro}}}{a_{\text{nano}}} + 1 \quad \text{Eq. VI.3}$$

Nous définissons un taux de couverture  $f'_N$  qui représente le rapport entre le nombre de nanoparticules introduites dans le mélange pour 1 microparticules et le nombre maximal admissible :

$$f'_N = \frac{f_N}{f'_{N\text{max}}} \quad \text{Eq. VI.4}$$

Par exemple, si les nanoparticules ont un diamètre de 6 nm et les microparticules, un diamètre de 70 nm, il faudra 582 nanoparticules pour former une monocouche complète autour d'une microparticule. Si nous

prenons l'exemple de l'effet halo avec les paramètres issus de la littérature, le taux de couverture  $f'_N$  est égal à 26% [1-2] avec :

- ♦  $d_{\text{Micro}} = 570 \text{ nm}$ ,  $\Phi_{\text{Micro}} = 0.10$
- ♦  $d_{\text{Nano}} = 6 \text{ nm}$ ,  $\Phi_{\text{Nano}} = 10^{-4}$ ,

Cela suggère qu'il ne faudrait pas recouvrir complètement la surface pour obtenir cet « effet halo ».

### **VI.3 Microparticules / nano-zircone**

Nous présentons dans cette partie, les résultats obtenus pour un premier mélange microparticules / nano-zircone avec deux types de formulations :

- (1) Les particules ont un potentiel zêta de même signe et les microparticules sont fortement chargées positivement,
- (2) Les particules ont un potentiel zêta de signes opposés et les microparticules sont fortement chargées négativement .

Pour chaque mélange nous discuterons de ses propriétés physico-chimiques, rhéologiques et du comportement des mélanges concentrés par compression osmotique.

#### **VI.3.1 Mélange microparticules (+) / nano-zircone (+)**

Nous évaluons l'influence de l'addition de nanoparticules de nano-zircones du Nyacol AC, sur la stabilité d'une dispersion de Tosoh TZ3Y, initialement dispersées à pH3 dans l'acide acétique 0.05 M à pH3.

Deux méthodes de préparation sont testées. La première consiste à ajouter des nanoparticules de Nyacol à une dispersion concentrée ( $\Phi_{\text{micro}}=0.15$ ) de microparticules. Dans la seconde méthode, un mélange dilué micro/nano est concentré par compression osmotique.

#### **Propriétés rhéologiques des mélanges**

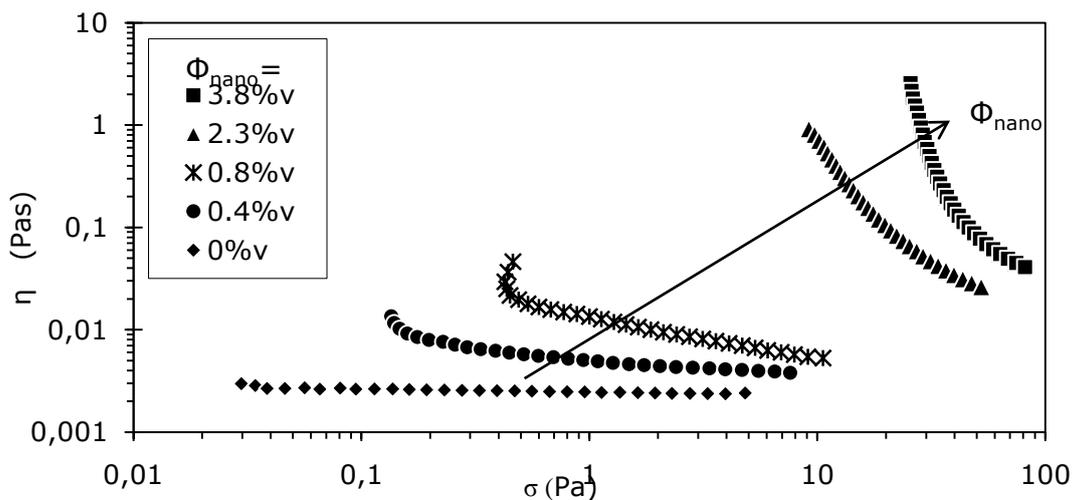
Les microparticules de zircone TZ3Y sont remises en suspension, par ultrasons, avec une fraction volumique en particules  $\Phi_{\text{micro}}=0.15$ , dans l'acide acétique 0.05M à pH3. Nous ajoutons directement la dispersion de Nyacol dans la dispersion de particules de zircone TZ3Y. Plusieurs concentrations en Nyacol sont ajoutées, comme l'indique le tableau ci-dessous, avec des taux de couverture entre 0% et 54%.

$\Phi_{\text{nano}}$ %vol	0,4%	0,8%	1,5%	2,3%	3,8%
$N_{\text{nano}} / 1 \text{ micro } f_N$	39	77	154	231	386
Taux de couverture $f'_N$	7%	11%	22%	32%	54%

**Tableau VI-3 Composition des mélanges micro-zircono / nano-zircono avec  $\Phi_{\text{micro}} = 0.15$  en milieu acétique à pH3**

Le mélange est agité sous agitation magnétique, pendant une heure : nous observons la formation d'une légère mousse. Le mélange est remis sous ultrasons. Visuellement, le mélange s'est épaissi immédiatement, après quelques secondes. Nous obtenons une structure aérienne, les ultrasons ont intensifié l'effet moussant déjà observé.

Pour chaque composition, nous mesurons la viscosité des mélanges obtenus. Nous confirmons, sur la Figure VI-12, que l'ajout de nano-zircono a un effet rhéoépaississant : la viscosité augmente avec la fraction volumique en Nyacol AC. Le comportement non-newtonien et rhéofluidifiant observé des dispersions est significatif de la présence d'un réseau dans la « dispersion ».



**Figure VI-12 Effet de l'addition de nano-zircono sur la viscosité de dispersions de microparticules ( $\Phi_{\text{micro}} = 0.15$ ) en milieu acétique à pH3 en fonction de la contrainte pour différentes fractions volumiques en Nyacol**

La formation de mousse montre qu'il y a des particules qui s'adsorbent aux interfaces eau/air et empêchent la coalescence des bulles. Les microparticules, seules, dispersées dans l'acide acétique, ne sont pas responsables de la formation de mousse. Ce ne sont pas non plus les nanoparticules contenues dans la dispersion car les ultrasons ne font pas mousser cette dispersion. Nous proposons un mécanisme possible pour expliquer la formation de mousse : les particules solides ont souvent tendance à s'adsorber aux interfaces, parce que le bilan des énergies libres des interfaces est favorable [17]. Dans les dispersions de microparticules

seules, les particules s'adsorbent aux interfaces eau/air, mais leurs surfaces sont relativement hydrophobes, ce qui favorise une configuration dans laquelle les microparticules pontent deux bulles et facilitent ainsi leur coalescence. La mousse est alors totalement instable et n'arrive pas à se former. Dans les dispersions micro/nano, les microparticules sont couvertes de nanoparticules. Ces particules composites s'adsorbent aussi sur les bulles, mais comme leurs surfaces sont plus hydrophiles, leurs angles de contact ne permettent pas la coalescence de bulles voisines [17].

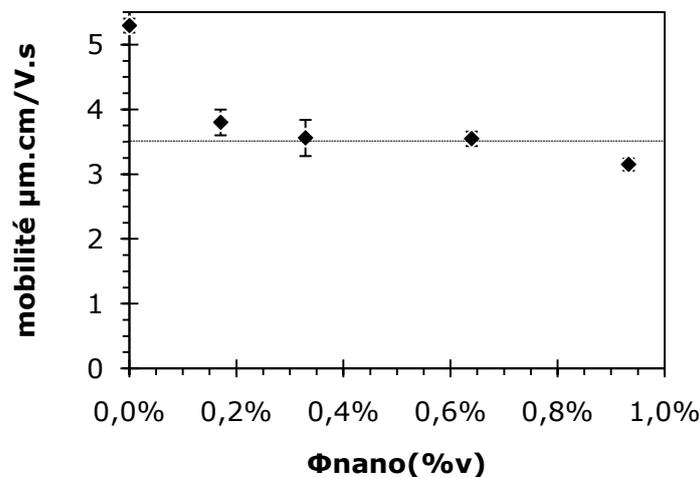
### Propriétés électrocinétiques des mélanges

Pour mieux comprendre les mécanismes d'adsorption des nano-zircons sur les microparticules, des mesures de mobilité électrophorétique sont réalisées à l'aide du Zetasizer3000, sur les mélanges micro/nano-zircone, en fonction de la quantité de nano-zircons ajoutées.

La composition des dispersions étant complexe, pour conserver l'environnement ionique des particules, il est préférable de mesurer la mobilité des mélanges, préalablement dilués avec leurs surnageants. Le protocole de mesure est décrit dans le Ch.II.

Les mélanges, précédemment étudiés avec  $\Phi_M=0.15$ , sont centrifugés à 500 G pendant 2 heures.

Nous préférons présenter les résultats de mobilité plutôt que de potentiel zêta car la conversion en potentiel zêta est incertaine, étant donné le nombre de particules de faible taille et leurs natures différentes. Les résultats sont présentés, sur la Figure VI-13, en fonction de la fraction volumique en nano-zircone.



**Figure VI-13 Effet des nano-zircons du Nyacol AC sur la mobilité électrophorétique des dispersions de micro-zircone en milieu acétique 0.05 M à pH3**

D'après la Figure VI-13, nous notons, que, dès lors que nous ajoutons des nanoparticules, la mobilité électrophorétique reste positive, avec une valeur moyenne égale à  $+3.5 \mu\text{m}\cdot\text{cm}/\text{Vs}$ ., par rapport à la valeur de mobilité des microparticules seules dans l'acide acétique ( $5.3 \mu\text{m}\cdot\text{cm}/\text{Vs}$ ), et diminue légèrement. Néanmoins, la mobilité dépend peu de la fraction volumique en nano-zircons ajoutées. Nous supposons que la diminution de la mobilité est due à :

- l'augmentation de force ionique, car, lorsque nous ajoutons des nano-zircons, nous ajoutons également des sels, qui écrantent les charges positives des microparticules de zircone.
- la présence des nano-zircons, qui peuvent aussi écranter la charge de surface des microparticules, entraînant la diminution de la mobilité électrophorétique.

#### Compression osmotique

Nous présentons, ici, les résultats obtenus lors de la compression osmotique de mélanges concentrés de microparticules/nano-zircons, en milieu acétique à pH3. Nous préparons une dispersion stable avec une fraction volumique  $\Phi_{\text{micro}}=0.02$  en microparticules, dans l'acide acétique 0.05 M à pH3, à laquelle, nous ajoutons des dispersions à différentes concentrations en nanoparticules. Le mélange est placé sous agitation magnétique, pendant une heure, puis, remis sous ultrasons.

En réalisant la compression osmotique de ces mélanges, nous avons distingué deux cas.

- 1<sup>er</sup> cas : floculation rapide par déplétion à la pression osmotique  $\Pi=32 \text{ kPa}$  pour des mélanges, dont la gamme de fraction  $\Phi_{\text{nano}}$  est  $0.04 \% > \Phi_{\text{nano}} > 0.5 \%$ , à savoir un taux de couverture  $6\% > f'_N > 77\%$ .
- 2<sup>eme</sup> cas : floculation lente pour le mélange avec  $\Phi_{\text{nano}}=0.04\%$  soit un taux de couverture  $f'_N=5 \%$ , en faisant varier la pression osmotique  $\Pi < 32 \text{ kPa}$ .

En fin de compression osmotique, nous supposons que la fraction massique mesurée par extrait sec, correspond majoritairement aux particules de microparticules TZ3Y, compte-tenu de la très faible fraction volumique en nano-zircons, que nous négligerons.

Nous signalons que, l'ajout de nanoparticules, de très petites tailles, entraîne une augmentation de pression osmotique et, qu'il paraît nécessaire de compenser cette augmentation de pression osmotique, en imposant des pressions plus élevées pour la compression des mélanges micro/nano que pour la compression des microparticules seules.

$$\underline{1^{\text{er}} \text{ cas} : 0.04 \% \geq \Phi_{\text{nano}} \geq 0.5 \% \text{ et } \Pi = 32 \text{ kPa}}$$

Des essais sont réalisés pour des mélanges à des concentrations initiales en microparticules  $\Phi_{\text{micro}}=0.02$  et différentes fractions en nanoparticules

avec  $\Phi_{\text{nano}} > 0.5 \text{ \%v}$ , en milieu acétique à pH3, à une pression osmotique  $\Pi \approx 32 \text{ kPa}$ . Les concentrations en nano-zircons sont données dans le Tableau VI-4.

$\Phi_{\text{nano}} \text{ \%vol}$	0,04%	0,1%	0,2%	0,3%	0,4%	0,5%
$N_{\text{nano}} / 1 \text{ micro } f_N$	30	75	150	224	299	449
Taux de couverture $f'_N$	5%	13%	26%	39%	51%	77%

**Tableau VI-4 Composition des mélanges micro-zircone / nano-zircone avec  $\Phi_{\text{micro}} = 0.02$  en milieu acétique à pH3**

Comme nous travaillons avec des dispersions très diluées, nous minimisons la formation de mousse lors de la préparation des mélanges. Après 3 jours, nous observons, visuellement, deux différences importantes avec la compression des microparticules, seules :

- La texture des mélanges est celle d'un solide, dur et friable pour des fractions volumiques  $\Phi_{\text{micro}} \approx 0.2$ , quelque soit la fraction volumique en nanoparticules.
- Une séparation de phase apparaît dans les sacs de dialyse. Elle est plus accentuée pour les concentrations  $\Phi_{\text{nano}}$  les plus élevées, avec dans la phase inférieure, un gel blanc de microparticules, et dans la phase supérieure, un gel transparent, ressemblant aux gels transparents obtenus lors de la compression des nano-zircons seules.

L'interprétation de cette séparation de phases seraient la suivante : les nano-zircons s'adsorbent sur les micro-zircons, et le mélange forme un gel homogène par une agrégation micro-nano-micro. Si les nano-zircons sont en excès, elles induisent une floculation par déplétion.

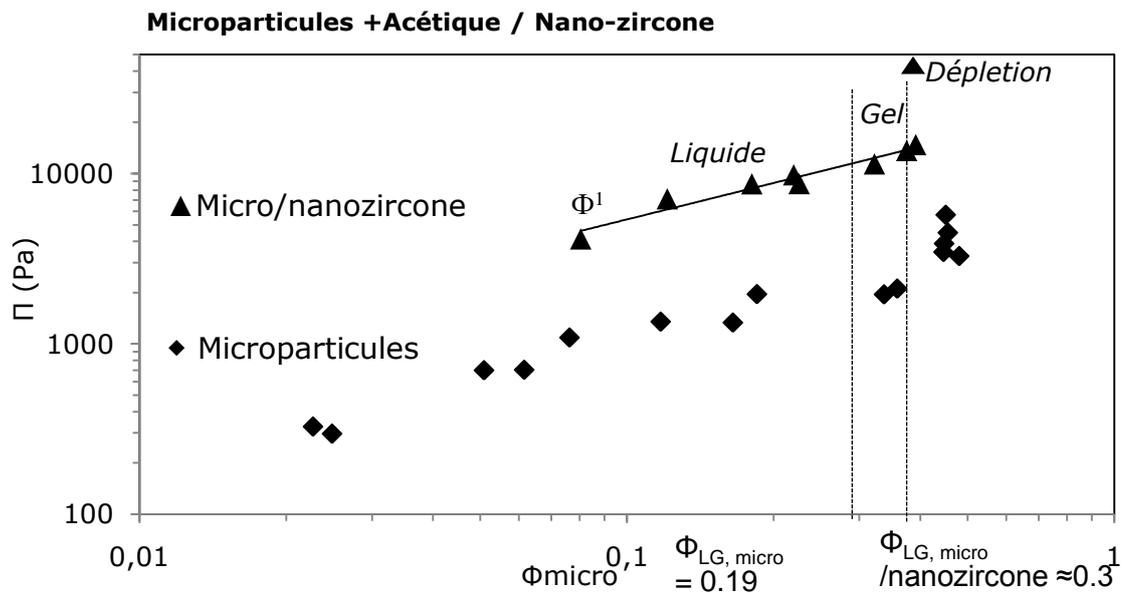
Nous rappelons que, lors de la compression osmotique de micro-zircons seules, nous avons montré que la pression osmotique est dominée par la contribution de fines particules de 20 nm et que la transition liquide /gel est surtout gouvernée par la stabilité de ces mêmes fines particules. En ajoutant encore plus de nanoparticules de fines tailles dans la dispersion, la pression osmotique augmente considérablement et l'apparition d'un phénomène de déplétion peut être observée.

2<sup>ème</sup> cas :  $\Phi_{\text{nano}} = 0.04\%$   $f'_N = 5\%$ ,  $\Pi < 32 \text{ kPa}$

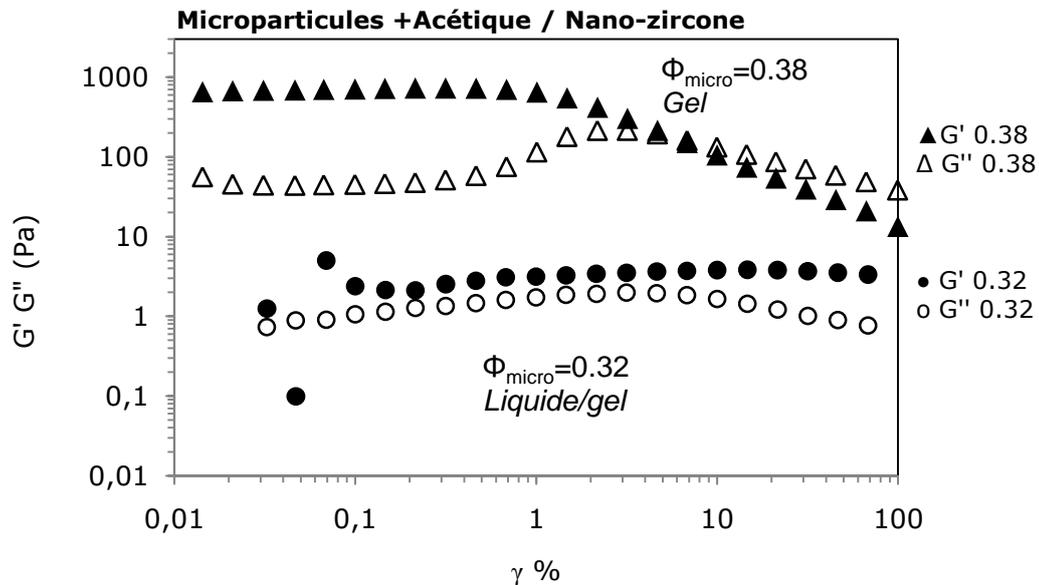
Nous venons de voir que, pendant la compression osmotique ( $\Pi \approx 32 \text{ kPa}$ ) de mélanges ( $\Phi_{\text{micro}} = 0.02$  et  $0.04 \text{ \%} \geq \Phi_{\text{nano}} \geq 0.5 \text{ \%}$ ), les particules sont agrégées et ont formé un solide dur.

Il est maintenant proposé d'étudier le mélange ( $\Phi_{\text{micro}}=0.02$  et  $\Phi_{\text{nano}}=0.04\%$ ), en appliquant des pressions plus faibles. Les résultats de compression osmotique du mélange, après 7 jours, sont présentés sur la Figure VI-14, sur laquelle nous avons fait figurer, à titre de comparaison, les résultats obtenus pour la compression des microparticules seules dans l'acide acétique 0.05 à pH3. Les transitions Liquide/Gel indiquées résultent d'observations visuelles et de la mesure des propriétés viscoélastiques des dispersions. Nous présentons, sur la Figure VI-15, les courbes des modules élastique  $G'$  et visqueux  $G''$  pour le mélange à la transition liquide/gel ( $\Phi=0.32$ ) et pour un gel ( $\Phi=0.38$ ).

Comme l'illustre la Figure VI-14, la pression osmotique est à nouveau reliée à la fraction volumique par une loi puissance  $\Pi \approx \Phi^1$ , indiquant que la pression osmotique dépend du nombre d'objets, en l'occurrence, ici, le nombre de nano-zircons en addition des petites particules de Tosoh TZ3Y (voir Ch.IV).



**Figure VI-14 Diagramme pression osmotique - fraction volumique pour un mélange micro-zircone / nano-zircone avec  $\Phi_{\text{micro}}=0.02$  et  $\Phi_{\text{nano}}=0.04\%$  à pH3 dans l'acide acétique 0.05M - comparaison avec I**



**Figure VI-15 Effet de l'addition de nano-zircones sur les propriétés viscoélastiques d'une dispersion comprimée à pH3 dans l'acide acétique (initialement  $\Phi_{micro}=0.02$  et  $\Phi_{nano}=0.04\%$ ) : Modules élastiques  $G'$  et visqueux  $G''$  en fonction de la déformation**

Pour des fractions volumiques  $0.3 < \Phi < 0.5$ , la texture, obtenue, des mélanges est celle d'un gel viscoélastique. Nous notons une différence de comportement, avec le comportement des microparticules seules, puisque le gel apparaît avec une fraction volumique  $\Phi_{LG, micro}=0.30$ . Néanmoins, si nous augmentons la pression jusqu'à 30 kPa, nous observons tout de même une séparation de phases, comme pour les mélanges précédemment étudiées.

Nous proposons plusieurs hypothèses pour expliquer la différence de comportement entre les microparticules et le mélange micro/nano-zircone. La durée de compression des mélanges est seulement de 7 jours alors que la durée de compression de microparticules dans l'acide acétique est de 14 jours. Il est possible qu'en attendant 14 jours, les mélanges micro/nano-zircones s'agrègent et que le gel à  $\Phi=0.3$  devienne plus élastique. Nous pourrions vérifier ces hypothèses en étudiant la compression et l'agrégation au cours du temps et en réalisant des tests de redispersion.

**La première formulation testée, avec l'ajout de nanoparticules de zirconium peu chargées de Nyacol Acétique à une dispersion de microparticules de zirconium, chargées positivement dans l'acide acétique, aboutit plutôt à une floculation par déplétion pour un excès de nanoparticules et des pressions osmotiques imposées élevées. L'addition de ces nanoparticules apporte peu d'avantages, dans le cas de la stabilisation de dispersion en milieu concentré à pH3, en présence d'acide acétique.**

### VI.3.2 Mélange microparticules (-) / nano-zircone (+)

Nous poursuivons l'étude par des mélanges microparticules/nano-zircone, pour lesquels les surfaces des microparticules ont été modifiées en adsorbant de l'acide citrique à pH5. Les mélanges sont préparés par deux méthodes :

- Formulation directe en additionnant les nano-zircones à une dispersion concentrée ( $\Phi_{\text{micro}}=0.15$ ) de microparticules.
- Concentration par compression osmotique d'un mélange dilué avec avec  $\Phi_{\text{micro}}=0.02$  et  $\Phi_{\text{nano}}=0.04\%$ .

#### Propriétés rhéologiques de mélanges concentrés

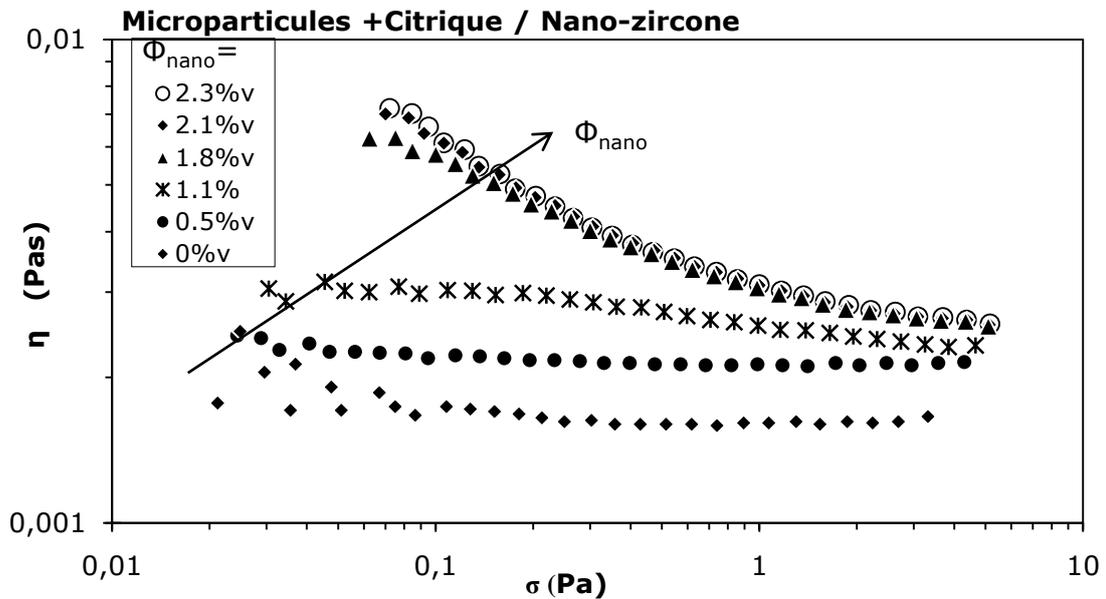
Dans une première étape, les microparticules de zircone TZ3Y sont remises en suspension par ultrasons avec une fraction volumique égale à  $\Phi_{\text{micro}}=0.15$  dans de l'acide citrique pH5 avec un taux de couverture en acide citrique  $\Gamma_{\text{ads}}=2 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  et une durée de mise à l'équilibre de 3 jours.

Dans une deuxième étape, nous ajoutons les nano-zircones dans la dispersion de microparticules. Nous testons plusieurs concentrations en nano-zircones, comme l'indique le tableau ci-dessous avec le calcul de taux de couverture.

$\Phi_{\text{nano}}$ %vol	0,5%	1,1%	1,8%	2,1%	2,3%	3,2%
$N_{\text{nano}} / 1 \text{ micro } f_N$	58	116	231	289	347	463
Taux de couverture $f'_N$	10%	20%	40%	50%	60%	80%

**Tableau VI-5 Composition des mélanges microparticules (citrique)/ nano-zircone / nano-zircone avec  $\Phi_{\text{micro}}=0.15$  dans l'acide citrique à pH5**

Le mélange est placé sous agitation magnétique, pendant une heure, puis, est remis sous ultrasons quelques secondes. Visuellement les mélanges semblent agrégés et instables, confirmé par les mesures de viscosité, comme l'illustre la Figure VI-16, avec un comportement rhéofluidifiant, accentué avec l'augmentation de la concentration en nanoparticules.

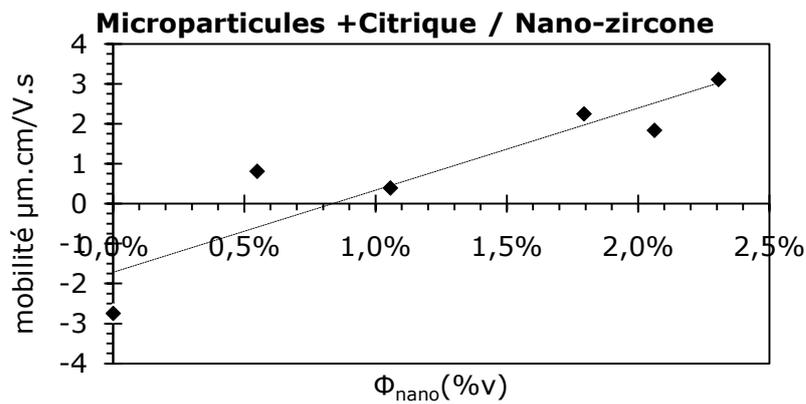


**Figure VI-16 Effet des nano-zircons du Nyacol AC sur la viscosité d'un mélange de microparticules ( $\Phi_{\text{micro}}=0.15$ ) dispersées en milieu citrique pH5 ( $2 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ )**

#### Propriétés électrocinétiques des mélanges

Les mesures de mobilité électrophorétique sont réalisées sur les mélanges concentrés, dilués avec les surnageants, à l'aide du Zetasizer3000. Les mélanges, précédemment étudiés avec  $\Phi_{\text{Micro}}=0.15$ , sont centrifugés à 1000 G pendant 1 heure. L'ajout de nanoparticules induit un changement de pH : le pH final des surnageants varie entre pH 4.5 et pH3.6 avec l'augmentation de la concentration en nanoparticules qui acidifie le milieu.

D'après les mesures de mobilité, présentées sur la Figure 17, sans nanoparticules, les microparticules sont chargées négativement et l'addition de nanoparticules, avec une fraction  $\Phi_{\text{Nano}} < 0.5\%$  entraîne l'annulation de la charge négative puis le renversement de la charge pour  $\Phi_{\text{Nano}} > 0.5\%$ .



**Figure VI-17 Influence de l'addition de nano-zircone sur une dispersion de microparticules dispersées dans l'acide citrique à pH5 ( $2 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ )- mesure de la mobilité électro-phorétiques en fonction de la fraction volumique**

Le changement de signe de la mobilité nous permet d'expliquer les comportements rhéologiques et nos observations visuelles : les dispersions de microparticules sont fortement déstabilisées par l'ajout de nanoparticules. Ces résultats suggèrent une adsorption des nanoparticules sur les microparticules couvertes d'acide citrique et chargées négativement, puis, une floculation des microparticules, soit par hétéro-coagulation, soit par déplétion des nanoparticules de Nyacol en excès.

Par ailleurs, comme le pH n'est pas ajusté, l'ajout de Nyacol (à pH3.4) acidifie le mélange et peut déplacer l'équilibre acido/basique de l'acide citrique, la valence du citrate changeant de -2 à 0. Comme nous l'avons vu dans le chapitre V (§V.2.4), les dispersions de microparticules dispersées dans l'acide citrique, à pH3 avec  $\Gamma_{\text{ads}}=2 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ , ne sont pas stables ; ce qui peut aussi expliquer l'agrégation des microparticules dans le mélange. Pour ne pas déstabiliser les microparticules, il faudrait au préalable modifier le pH du Nyacol à pH5 mais à ce pH le Nyacol n'est pas stable.

Nous pourrions limiter l'agrégation des microparticules en diminuant leur fraction volumique : dans le cas de mélange de particules de signes opposés, il vaut mieux « coller les particules » de signes opposés en milieu dilué puis les concentrer. Nous pouvons, ainsi, le vérifier en étudiant le mélange microparticules « citrique » / nano-zircone par compression osmotique.

### Compression du mélange

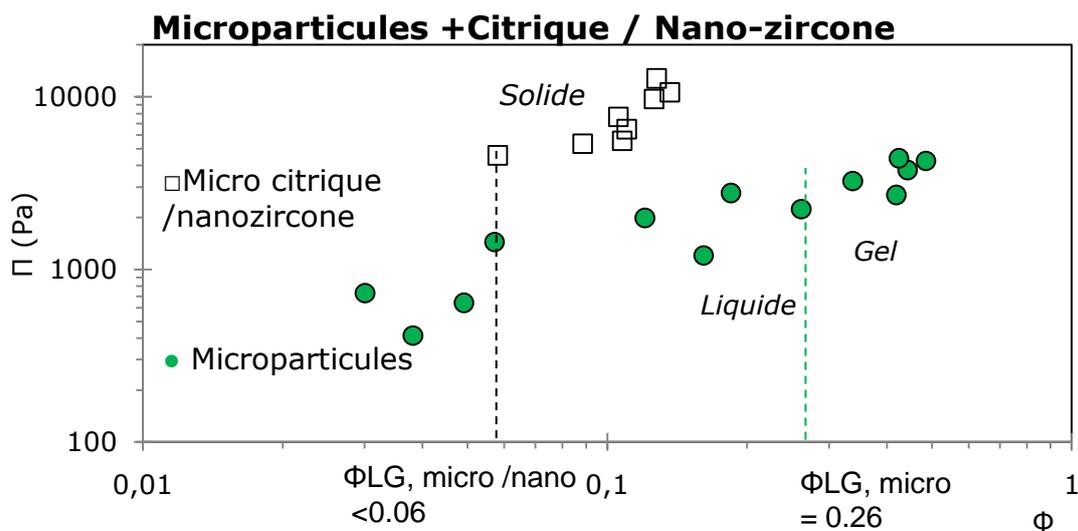
Nous étudions le mélange microparticules citrique / nano-zircones ( $\Phi_{\text{micro}}=0.02$  et  $\Phi_{\text{nano}}=0.04\%$ ), comme pour la compression du précédent mélange microparticules acétique / nano-zircone. De même, nous travaillons avec des pressions osmotiques plus élevées que pour les particules TZ3Y seules. Pour éviter l'éventuelle désorption de l'acide

citrique, les bains de dialyse sont préparés à pH5 et avec une concentration de 1 mM d'acide citrique.

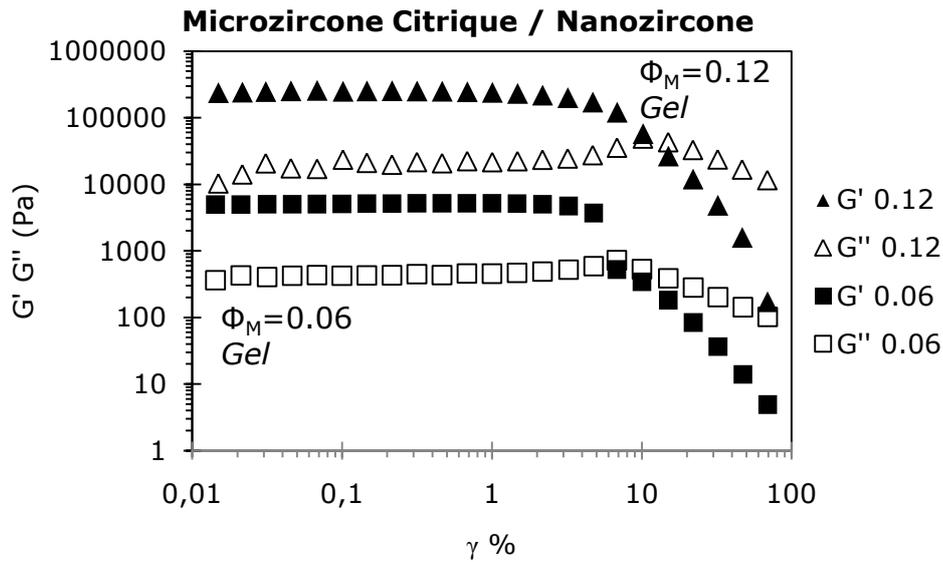
Avant compression, les particules du mélange sont chargées positivement ( $29.4 \text{ mV} \pm 1.8 \text{ mV}$ ) et la dispersion est un peu agrégée avec une taille de particules, mesurée par DLS, de 238 nm de diamètre moyen (en volume).

Nous présentons, sur la Figure VI-18, les résultats de compression osmotique, après 14 jours de compression, pour ce mélange. Les particules se sont fortement agrégées pendant la compression (2400 kPa – 8400 kPa), ce qui conduit à la formation de solides viscoélastiques pour une faible fraction volumique  $\Phi=0.06$ . Comme l'indique la Figure VI-19, les solides ont des modules élastiques élevés ( $5.10^3 \text{ Pa}$  à  $3.10^5$ ) avec de faibles fractions volumiques  $0.06 < \Phi < 0.12$ . Pour rappel, sans nanoparticules, la transition liquide/gel s'opère pour une fraction 5 fois plus élevée avec  $\Phi_{LG}=0.26$ .

Nous vérifions par le test de redispersion la formation de ces agrégats : les solides formées ne se redispersent pas, et lors du test de redispersion, les particules sédimentent (80% en masse). Les tailles des particules, mesurées par DLS sont supérieures au micron.



**Figure VI-18 Diagramme pression osmotique – fraction volumique pour un mélange micro-zircone / nano-zircone avec  $\Phi_{\text{micro}}=0.02$  et  $0.04\%$  dans l'acide citrique à pH5**



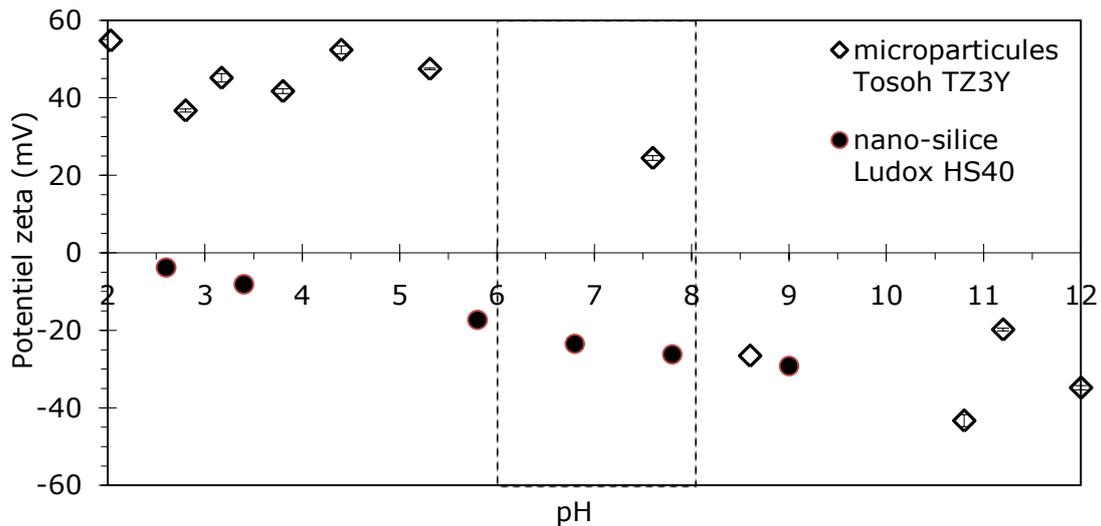
**Figure VI-19** Effet de l'addition de nano-zircones sur les propriétés viscoélastiques de dispersions comprimées à pH5 dans l'acide citrique (initialement  $\Phi_{micro}=0.02$  et  $\Phi_{nano}=0.04\%$ ) : Modules élastiques  $G'$  et visqueux  $G''$  en fonction de la déformation pour deux solides ( $\Phi=0.06$  et  $\Phi=0.12$ )

**En conclusion, l'examen des propriétés électrocinétiques, rhéologiques et du comportement en compression des mélanges de microparticules de zircone dispersées dans l'acide citrique et de nano-zircones ont permis de montrer clairement un phénomène d'hétéro-coagulation en milieu dilué et en milieu concentré.**

#### **VI.4 Microparticules (+) / nano-silice (-)**

Le dernier mélange présenté, ici, est un mélange d'oxydes mixtes, zircone/silice.

Comme l'indique la Figure VI-20, il existe une gamme de pH entre pH6 et pH8 pour laquelle les microparticules de zircone (TZ3Y) sont faiblement chargées positivement et les nanoparticules de silice (Ludox HS40) sont chargées négativement. Nous nous sommes tout particulièrement intéressés aux propriétés des mélanges dans cette gamme de pH.



**Figure VI-20 Potentiel zêta en fonction du pH pour les microparticules de zircone TZ3Y sans nanoparticules dispersées dans l'acide nitrique et soude et pour les nanoparticules de silice du Ludox HS40**

Les mélanges sont préparés par deux méthodes :

- Formulation directe en additionnant les nano-zircons à une dispersion diluée ( $\Phi_{\text{micro}}=0.01$ ) et concentrée ( $\Phi_{\text{micro}}=0.15$ ) de microparticules.
- Concentration par compression osmotique d'un mélange dilué avec avec  $\Phi_{\text{micro}}=0.012$  et  $\Phi_{\text{nano}}=0.46\%$

Les microparticules sont mises en suspension par ultrasons, puis, les nanoparticules sont ajoutées sous agitation. Comme pour l'adsorption de l'acide citrique, les mélanges sont agités pendant 3 jours, pour atteindre une valeur stationnaire de quantité de nano-silices adsorbées.

#### VI.4.1 Milieu dilué

##### Test de sédimentation

Une dispersion de microparticules ( $\Phi_{\text{micro}}=0.01$ ), initialement dispersées dans l'eau à pH6, est mélangée avec une dispersion de nano-silices, préalablement diluée avec de l'eau ultrapure. Le pH du mélange reste à pH6 pour la plus faible concentration en nano-silices et dérive vers pH8 pour la concentration la plus élevée.

Un test de sédimentation, reporté dans le Tableau 6, est réalisé pour différentes concentrations en nano-silices. Ce test nous permet d'avoir une idée qualitative de la stabilité des mélanges. Lorsque les mélanges sont stables, les particules sédimenteront lentement, alors qu'en cas d'agrégation, la sédimentation sera rapide.

N° Mélange	1	2	3	4	5
$\Phi_{\text{nano}}$ %vol	0,06%	0,11%	0,16%	0,21%	0,26%
$N_{\text{nano}} / 1 \text{ micro } f_{\text{N}}$	23	44	65	84	103
Taux de couverture $f'_{\text{N}}$ $f'_{\text{N,max}}=279 \text{ nano}$	8%	16%	23%	30%	37%
pH après le mélange	pH6	pH7	pH7	pH8	pH8
stabilité	⊗ instable		☺ stable		

**Tableau VI-6 Composition des mélanges microparticules (pH naturel)/ nano-zircone / nano-silice avec  $\Phi_{\text{micro}}=0.01$**



**Figure VI-21 Test de sédimentation des mélanges de microparticules de zircone (avec  $\Phi_{\text{micro}}=0.01$ ) en fonction de la concentration en nanoparticules de silice. Les photographies sont prises après 24 heures**

La Figure 21 montre des photographies des mélanges après une durée de sédimentation de 24 heures. En présence d'une faible concentration de nano-silices,  $\Phi_{\text{nano}} < 0.11\%$ , les dispersions sont instables, elles sédimentent rapidement. Pour des quantités plus élevées avec  $\Phi_{\text{nano}} > 0.16\%$ , nous n'observons pas de sédimentation, les mélanges sont stables.

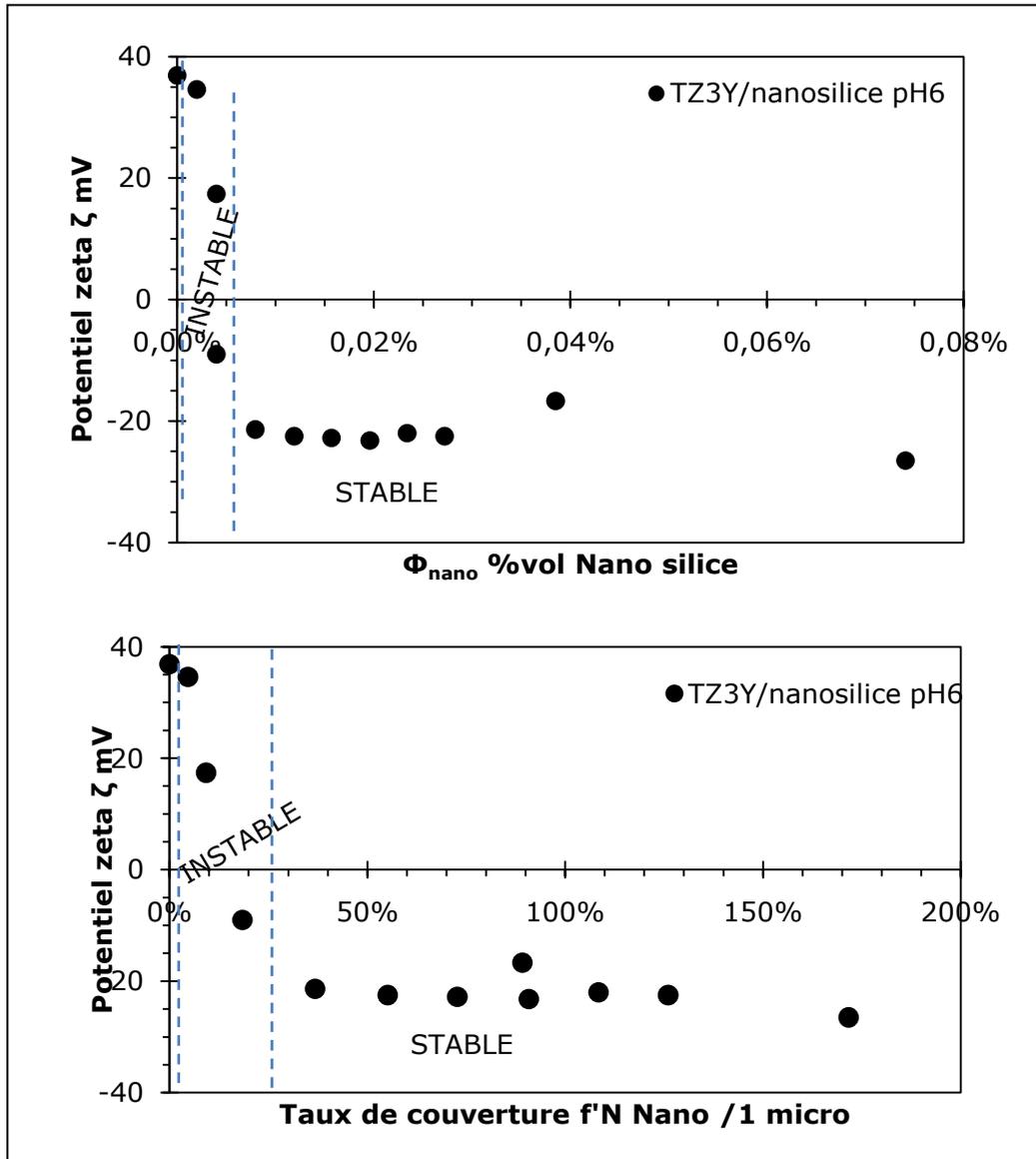
### Propriétés électrocinétiques

Afin de comprendre le rôle des nano-silices dans la stabilisation des mélanges microparticules/nano-silices pour des pH basiques, nous mesurons le potentiel zêta des mélanges. Les mélanges sont préparés directement en milieu dilué en mélangeant une dispersion de microparticules dans l'eau ( $\Phi_{\text{micro}}=0.07 \text{ %v}$ ) avec les nano-silices à partir d'une dispersion de Ludox diluée (2 %v) avec de l'eau (pH 8). Les mélanges ont un pH d'environ égal à pH6.

Nous mesurons le potentiel zêta à l'aide du Zetasizer3000. Les mesures, présentées sur la Figure 22, sont reproductibles avec des écart-types inférieurs à 1.4 mV. Sans ajout de silice, à pH 5.5, le potentiel zêta des microparticules est faiblement positif, avec  $\zeta=36.1$  mV +/- 4 mV. D'après la Figure VI-22, à pH 6, le potentiel zêta mesuré dépend de la fraction volumique en nano-silices  $\Phi_{\text{nano}}$  avec une inversion de charge vers des potentiels zêta négatifs, ce qui suggère que les nano-silices négatives s'adsorbent à la surfaces (ou proche) des microparticules.

Pour un potentiel proche de  $\zeta \approx 0$  mV, le nombre de nano-silices est insuffisant pour recouvrir complètement la surface des micro-zircons et compenser les charges positives des micro-zircons : il peut exister localement des charges positives sur les surfaces des microparticules non recouvertes et négatives sur les surfaces recouvertes par des nano-silices : les microparticules s'agrègent par un phénomène d'hétéro-coagulation et la dispersion devient instable. Visuellement nous observons une sédimentation rapide.

Pour une concentration en nano-silices plus importante, avec  $\Phi_N > 0.004\%$  soit un taux de couverture  $f'_N > 18\%$ , nous mesurons un potentiel zêta négatif : nous supposons que les nano-silices s'adsorbent à la surface et renversent le signe du potentiel zêta, les nano-silices étant chargées négativement à ce pH (-17.3 mV à pH5.8).



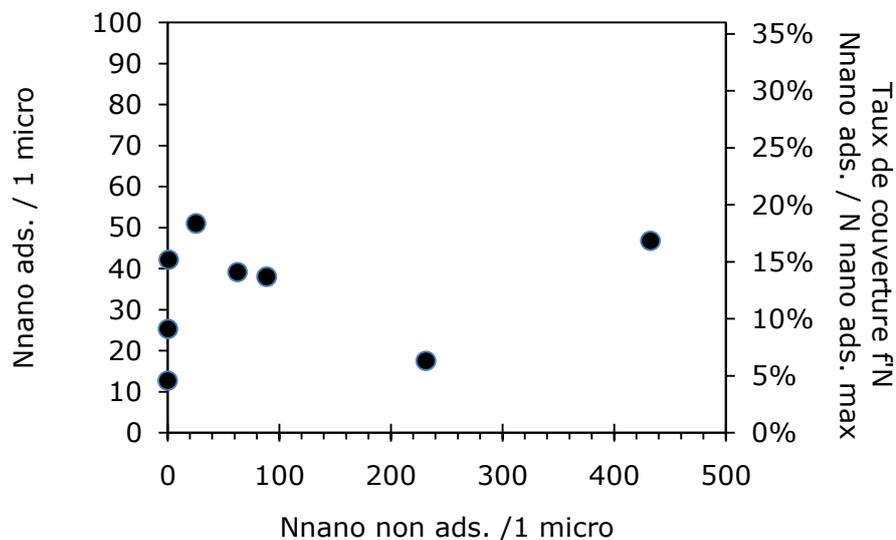
**Figure VI-22 Influence de l'addition de nano silices sur une dispersion microparticules à pH6 - mesure du potentiel zêta en fonction de la concentration en nano-silices (haut) et du taux de couverture (bas)**

Les propriétés électrocinétiques des dispersions mixtes micro-zircone / nano-silices montrent que l'adsorption de la silice déplace le PIE, de façon de manière analogue à celle de l'acide citrique. Au regard des potentiels zêta et du test de sédimentation, il faudrait un taux de couverture supérieur à 23%, correspondant à  $\zeta = -22$  mV, pour stabiliser les microparticules. Pour des taux de couvertures entre 50 % et 100 %, le potentiel zêta varie peu et les mélanges restent stables.

### Test d'adsorption

Afin de vérifier, que les nano-silices s'adsorbent bien à la surface des microparticules, nous analysons, expérimentalement, le nombre de nano-silices, qui se sont adsorbées.

Des mélanges de 60 mL sont réalisés avec une masse en microparticules,  $m_{\text{micro}}=0.200$  g, et différentes concentrations en nano-silices. Les mélanges sont centrifugés à une vitesse de 1000 G pendant 1 heure : les surnageants sont analysés par spectroscopie atomique (ICP) pour analyser quelle quantité de silicium (Si) est présente dans les surnageants. Par conséquent, en considérant que tout le Silicium est sous la forme  $\text{SiO}_2$ , nous calculons la quantité de nano-silices non adsorbées. En connaissant la quantité de silice introduite dans le mélange, nous pouvons en déduire la concentration en nano-silices adsorbées à la surface des microparticules de zircone. Le nombre maximal de nano-silices ( $2a=9$  nm) s'adsorbant à la surface d'une 1 microparticule ( $2a=70$  nm) est égal à 279 nano-silices.



**Figure VI-23 Isotherme d'adsorption des nano-silices sur les microparticules de zircone à pH6 : nombre de nanoparticules adsorbées pour 1 microparticule et taux de couverture en fonction du nombre de nanoparticules non adsorbées**

Comme l'indique la Figure VI-23, le nombre de nano-silices adsorbées tend vers un maximum d'environ 50 particules pour 1 microparticule ; ce qui équivaut à un taux de couverture de 18 %.

Ce taux de couverture, égal à 18 %, correspond au taux minimal, précédemment évalué avec les mesures de potentiel zêta, pour renverser la charge des microparticules. Plusieurs explications sont proposées, pour

expliquer pourquoi nous mesurons une charge négative avec un taux maximal de couverture expérimentalement.

- Le potentiel zêta dépendrait des particules proches de la surface non adsorbées, peut être sous la forme d'un halo bi-couches.
- De nombreuses hypothèses sont retenues pour les calculs du taux de couverture (un rayon moyen pour les micro- et nanoparticules, une incertitude sur la mesure de Si par ICP).

Si nous considérons qu'il y a bien 50 nano-silices par microparticule, cela signifierait que chaque nanoparticule couvre environ 300 m<sup>2</sup>. De plus, si elles sont réparties uniformément sur la surface des microparticules, elles seraient espacées d'environ 25 nm. Les nano-silices étant fortement chargées, l'existence de répulsions nano-nano à longues portées expliquerait pourquoi

- i) nous ne pouvons pas couvrir entièrement la surface des microparticules ?
- ii) une faible quantité suffit à stabiliser les microparticules en générant des forces de répulsions ioniques à longues portées ?

Nous n'excluons pas le fait, qu'elles peuvent également générer une barrière stérique, pour éviter que les microparticules viennent en contact comme dans le cas des dispersants.

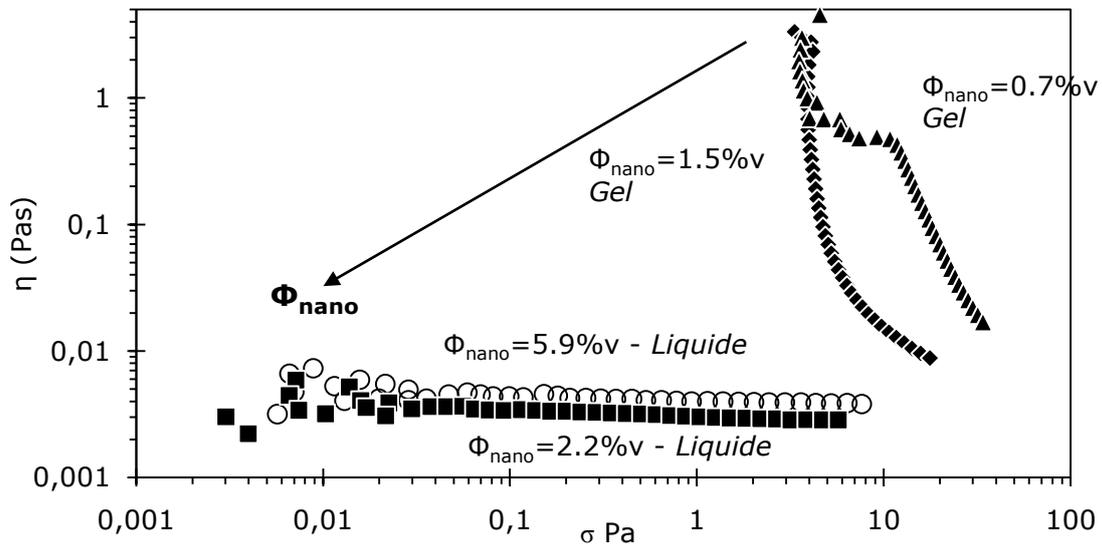
#### **VI.4.2 Milieu concentré**

Nous proposons d'étudier, ici, le comportement rhéologique de mélanges plus concentrés de microparticules/nano-silices, en mesurant la viscosité et les propriétés viscoélastiques des mélanges. Nous ajoutons différentes concentrations en nano-silices (Ludox non dilué, pH10) dans une dispersion de microparticules ( $\Phi_{\text{micro}}=0.12$ ) à pH6, préalablement mises en suspensions dans de l'eau. Les compositions, les plus significatives, sont présentées dans le Tableau VI-7. Nous reportons, dans le même tableau, la stabilité du mélange, l'état du mélange (liquide ou gel) et le comportement rhéologique. L'effet de l'addition de nano-silices sur la viscosité d'une dispersion concentrée de microparticules est présenté, sur la Figure VI-24. Les modules élastiques et visqueux  $G''$  sont présentés, sur la Figure VI-25, en fonction de la déformation appliquée, à une fréquence constante  $f=0.6\text{Hz}$ .

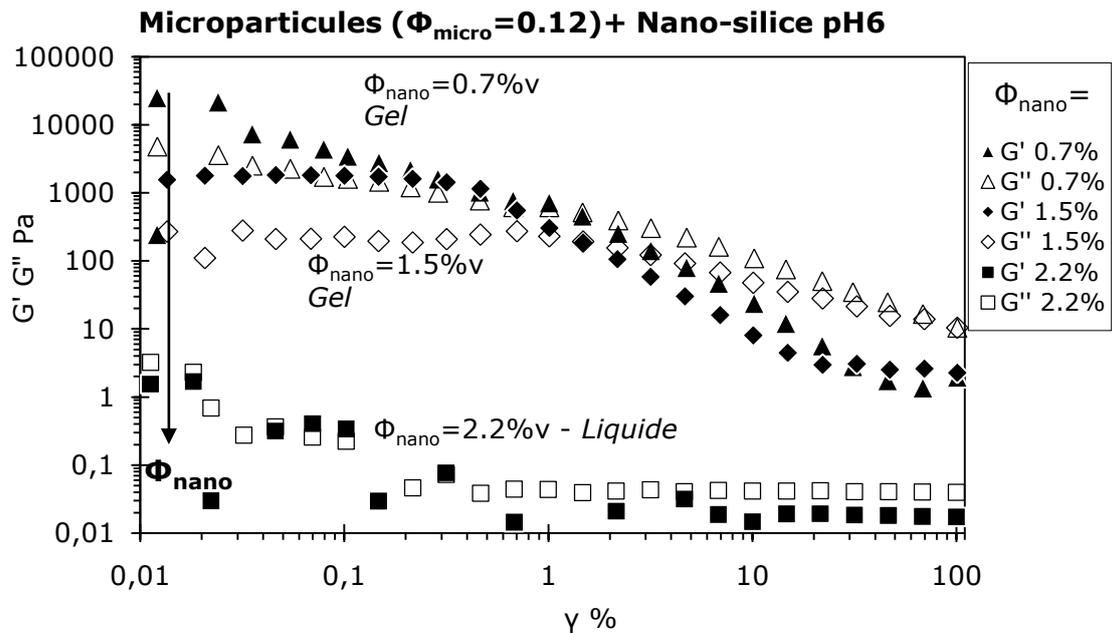
$\Phi_{\text{nano}} \text{ \%vol}$	0,4%	0,7%	1,5%	2,1%	3,6%	5,9%
$N_{\text{nano}} / 1$ micro $f_N$	15	29	56	86	144	238
Taux de couverture $f_N$ $f'_{N,\text{max}}=279$ nano	5%	10%	20%	31%	52%	85%
	Gel visco-élastique Rhéofluifiant			Liquide newtonien		
stabilité	⊗ Instable			⊙ Stable		

**Tableau VI-7 Composition des mélanges microparticules (pH naturel)/ nano-zircone / nano-silice avec  $\Phi_{\text{micro}}=0.12$**

**Microparticules ( $\Phi_{\text{micro}}=0.12$ ) + Nano-silice pH6**



**Figure VI-24 Effet de l'addition de nano-silices sur la viscosité : Viscosité en fonction de la contrainte pour une dispersion de particules TZ3Y ( $\Phi_{\text{micro}}=0.12$ ) à pH6 pour différentes fraction volumiques en nano-silices**



**Figure VI-25 Effet de l'addition de nano-silices sur les propriétés viscoélastiques : Modules élastiques  $G'$  et visqueux  $G''$  en fonction de la déformation pour une dispersion de particules TZ3Y ( $\Phi_{\text{micro}}=0.12$ ) à pH6 pour différentes fraction volumiques en nano-silices**

Avec une faible concentration en nano-silices,  $\Phi_{\text{nano}} < 1.5\%v$ , les dispersions sont à l'état gel, la viscosité augmente avec la fraction volumique, et les dispersions sont viscoélastiques avec un module  $G'$  élevé. Dans un cas d'hétéro-coagulation, la concentration en nano-silices n'est pas suffisante pour recouvrir toutes les micro-zircones puis pour renverser leurs charges. Les particules se sont agrégées et le cisaillement casse progressivement les agrégats, lorsque la contrainte ou la déformation est augmentée.

En revanche avec une concentration  $\Phi_{\text{nano}} > 2.2\%v$ , c.à.d. un taux de couverture  $f'_N > 31\%$ , les dispersions sont à l'état liquide et la viscosité varie peu avec la contrainte, les dispersions sont stables. L'ajout de nano-silices stabilise le mélange.

Ces résultats concordent avec le test de sédimentation qui indiquait un taux minimal de couverture égal à 23% pour stabiliser le mélange. Si nous nous référons à la littérature et aux travaux de Tohver [1-2] pour l'effet halo, le taux de couverture  $f'_N$  égal à 26%, est du même ordre de grandeur que le taux de couverture pour le mélange microparticules/nano-silices. *Avons-nous, enfin, mis en évidence l'effet halo pour des microparticules de zircone ?*

***En conclusion, ces premiers résultats nous montrent qu'il est possible de stabiliser à pH6-7 des dispersions concentrées ( $\Phi_{\text{micro}}=0.12$ ) de micro-zircons (TZ3Y) par l'ajout de nano-silices (Ludox HS40), sans couvrir au maximum la surface des microparticules. Cette première approche nous a permis de cerner l'influence des paramètres, tels que le pH ou la concentration en nano-silices sur la charge de surface et la stabilité des mélanges.***

***En ajustant la concentration en nano-silices, nous pouvons éviter un phénomène d'hétéro-coagulation qui entraîne l'agrégation des microparticules.***

#### **VI.4.3 Compression osmotique du mélange microparticules / nano-silices**

Dans une première étape, nous avons établi des conditions de stabilité des dispersions diluées de microparticules TZ3Y avec des nano-silices, par la détermination des potentiels zêta et des mesures rhéologiques. Nous nous intéressons maintenant à la transition liquide / gel des mélanges concentrés par compression osmotique. Nous souhaitons étudier l'influence de l'adsorption de nano-silices sur la transition liquide /gel.

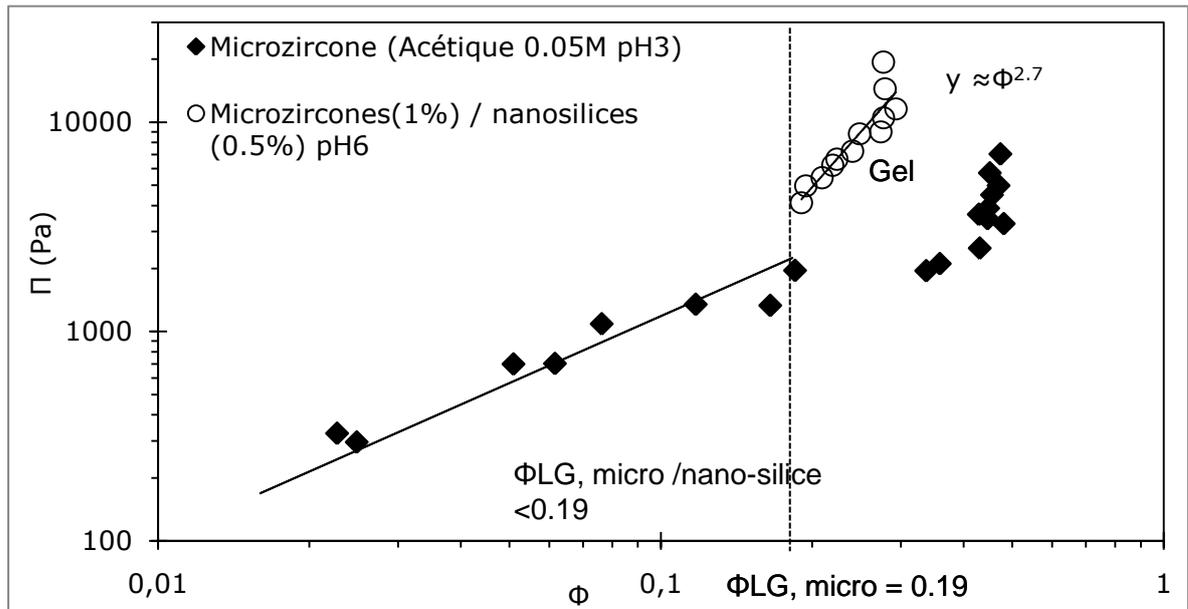
##### Compression

Nous présentons, ici, les résultats obtenus lors de la compression osmotique de mélanges, contenant une fraction volumique  $\Phi_{\text{micro}}=0.012$  en microparticules (TZ3Y) dispersées à pH6 (eau + NaOH) et une fraction en nano-silices  $\Phi_{\text{nano}}=0.46\%$  (Ludox HS40 à pH6, +HNO3) ; ce qui équivaut à un taux de couverture de 52 %.

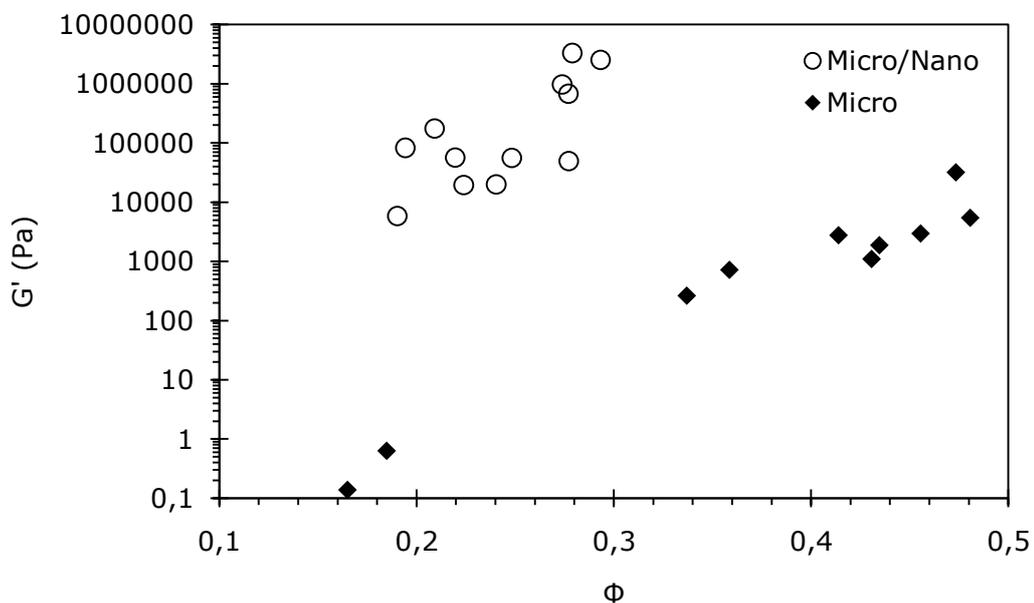
Le mélange est stable, nous mesurons bien un potentiel zêta négatif avec  $\zeta=-44.9\text{mV}$ , ce qui nous indique que les nano-silices se sont bien adsorbées à la surface des microparticules.

L'observation visuelle de la texture des échantillons comprimés, et les mesures de viscoélasticité (Figure VI-27) ont permis de préciser les transitions liquide/gel pour les mélanges. Le diagramme de pression osmotique/fraction volumique  $\Pi(\Phi)$  obtenu, lors des expériences de compression osmotique, est présenté sur la Figure 26.

Lors de cette expérience, nous avons seulement obtenu des fractions volumiques comprises entre 0.2 et 0.3, pour des pressions osmotiques comprises entre 4000 Pa et 20 000 Pa ; cela suggère que le mélange zircone/nano-silice est difficile à concentrer. Dans cette gamme de pression, la pression osmotique, varie selon une loi puissance ( $\Pi \approx \Phi^{2.7}$ ) avec un exposant  $n \approx 2.7$ , significatif d'un réseau de particules agrégées.



**Figure VI-26 Effet de l'addition de 0.4%v de nano-silice ( $\Phi$  initiale avant compression pour  $\Phi_{micro}=1.2\%$  de microparticules) sur la compression osmotique : pression osmotique pour les microparticules seules (acétique pH3) et pour le mélange microparticules/nano-silice en fonction de la fraction volumique  $\Phi$  en microparticules après compression**



**Figure VI-27 Effet de l'addition de 0.4%v de nano-silice ( $\Phi$  initiale avant compression pour  $\Phi_M=1.2\%$  de microparticules) sur les propriétés visco-élastiques : module élastique  $G'(\gamma=0.1\%)$  en fonction de la fraction volumique  $\Phi$  en microparticules après compression**

La texture des mélanges est celle d'un gel, la transition liquide/gel doit s'opérer pour une faible fraction volumique  $\Phi_{LG} < 0.2$ . Nous le confirmons par la mesure des modules élastiques  $G'$  et  $G''$ , à une fréquence  $f=0.6$  Hz : tous les mélanges sont des gels viscoélastiques. L'évolution de  $G'$  pour une faible déformation (0.1%) est présentée, sur la Figure VI-27, en fonction de

la fraction volumique. Comparativement, avec les modules élastiques des gels de microparticules seules (acide acétique pH3), les modules élastiques des mélanges sont  $\approx 100$  fois plus élevés avec des modules  $G'$ , mesurés entre  $10^4$  Pa et  $10^7$  Pa.

Même si le mélange était relativement stable avant la compression, il semblerait que les particules du mélange s'agrègent lorsque nous les concentrons, formant des gels très élastiques pour de faibles fractions volumiques. Nous supposons que la formation du gel a pour origine l'agrégation des nano-silices, qui ne sont pas suffisamment stables à pH6

#### **VI.4.4 Conclusions et perspectives sur le mélange zirconium /nano-silices**

***En conclusion, nous avons montré qu'il est possible de stabiliser des dispersions relativement concentrées ( $\Phi_{micro} < 0.12$ ) de microparticules de zirconium TZ3Y, sans additif organique, par des nano-silices pour une gamme de pH entre pH6 et pH8. La stabilité dépend du pH, de la concentration en nanoparticules et du taux de couverture. En milieu plus concentré, à pH6, nous avons obtenu des gels dont l'origine la plus probable semble être l'agrégation des nano-silices qui ne sont pas assez stables à pH6.***

Du point de vue de la compréhension des interactions existantes dans ce système, des études complémentaires pourraient valider nos premières observations.

Nous avons vu, que la stabilité des dispersions peut être liée au taux de couverture pour un même pH, en modifiant le potentiel zêta et les répulsions ioniques entre les particules. D'autres taux de couverture pourraient être testés, en milieu concentré, pour comprendre l'importance de ce paramètre sur la stabilisation et sur le comportement des gels, obtenus par compression osmotique.

Il serait intéressant d'effectuer des mélanges avec différents pH, avec un contrôle plus strict du pH pour éviter l'agrégation des nano-silices. De plus, l'emploi de résines échangeuses d'ions pourrait, d'une part, éliminer le sodium contenu dans les dispersions de Ludox et, d'autre part, augmenter le pH sans induire une force ionique élevée dans la dispersion.

Le fractionnement granulométrique des microparticules (poudre Tosoh TZ3Y) permettrait de diminuer la polydispersité et de minimiser les erreurs de calculs avec un diamètre moyen et, éventuellement déterminer des facteurs de structures exploitables par SAXS de ces mélanges zirconium/silices.

## **Conclusions**

***Dans ce chapitre, nous apportons les premiers éléments pour le développement d'une nouvelle méthode, reportée dans la littérature sous le nom « d'effet halo ». Cette nouvelle approche pourrait marquer une évolution dans la mise en forme des céramiques par voie colloïdale, qui, le plus souvent, s'appuyait sur la recherche d'un état de dispersion maximum des poudres à l'aide de dispersants organiques.***

***Nous avons évalué la faisabilité de stabiliser des dispersions de microparticules de zircone TZ3Y, non pas par des dispersants, mais par l'ajout de « nanoparticules » d'environ 10nm, avec des « nano-zircones » (Nyacol AC) et des nano-silices (Ludox HS40).***

***L'addition de nano-zircones entraîne en milieu dilué l'agrégation des microparticules en milieu acétique ou citrique. L'addition d'une très faible fraction de nano-zircones permet de concentrer les dispersions, de manière analogue à l'acide citrique, mais les effets restent limités, car un excès de nanoparticules entraîne rapidement une augmentation de la pression osmotique et une floculation par déplétion.***

***L'adsorption de particules négatives de nano-silices, sur des microparticules neutres de zircone, s'est avérée une voie plus prometteuse avec l'obtention d'une stabilisation en milieu dilué dans de l'eau pour  $\Phi_m < 0.12$ . Néanmoins, en milieu concentré, pour conserver les répulsions entre les nano-silices, il est nécessaire de bien contrôler le pH pour éviter un processus d'agrégation et la formation de gel.***

***Au final, nous pensons que la stabilisation par l'ajout de nanoparticules semble une voie intéressante à explorer, en particulier pour le système micro-zircone/nano-silice. Pour approfondir cette étude, il faudrait privilégier de travailler avec des microparticules moins polydisperses, fractionnées si nécessaires, de taille supérieure à 20 nm et en ayant un bon contrôle du pH lors de la préparation des mélanges.***

### **Points clés à retenir :**

- Voie « effet halo » prometteuse mais doit être approfondie,
- Augmentation de la pression osmotique et une floculation par déplétion avec ajout de nano-zircone,
- Voie plus prometteuse avec l'ajout de nano-silice avec l'obtention d'une stabilisation en milieu dilué,
- Nécessité de contrôler les conditions : pH, force ionique,
- Importance de réaliser des mélanges de particules monodisperses.

**Table des illustrations**

Figure VI 1 Energie potentielle d'interactions sphères-sphères , séparées d'une distance $h$ , pour des particules de silice $a_{\text{micro}}=590$ nm $\zeta=+1$ mV , et de zirconium $a_{\text{nano}}=3$ nm $\zeta=+70$ mV avec $\kappa^{-1}=2$ nm [7].....	201
Figure VI 2 (gauche) Diagramme de phases d'un mélange de nano-silices (rayon $a=285$ nm) et de nano-zircones ( $a=3$ nm) à pH1.5 - avec (●) 2 phases gel « dur » et liquide avec nanoparticules (o) 2 phases gel « mou » et liquide avec nanoparticules - (□) phase homogène fluide (▢) liquide/gel sans séparation de phases [2].....	202
Figure VI 3 (droite) Images optiques avec $\Phi_{\text{micro}}=0.001$ , $a_{\text{micro}}=590$ nm et représentation schématique des phases de la Figure 2 (la taille et la concentration en particules n'est pas à l'échelle): (1) Gel $\Phi_{\text{nano}}$ faible 2) Fluide et 3)Gel $\Phi_{\text{nano}}$ élevée [2].....	202
Figure VI 4 Diagramme DRX du Nyacol AC : il n'y a pas de pic caractéristique de zirconium cristallisé, les particules sont amorphes.....	204
Figure VI 5 Distribution en volume de taille des particules de nano-zirconium (Nyacol AC) par DLS.....	205
Figure VI 6 Spectre de diffusion des particules de Nyacol AC par SAXS- modélisation par le facteur de forme $P(q)$ de Guinier.....	206
Figure VI 7 Diagramme d'état du Nyacol acétique à pH3 après une compression osmotique de 7 jours .....	207
Figure VI 8 Potentiel zêta du Ludox HS40 en fonction du pH.....	208
Figure VI 9 Distribution en volume des particules de nano-silice de Ludox HS40 par DLS ..	209
Figure VI 10 Illustration des rapports de tailles avec les distributions en volume de dispersions des microparticules de la poudre Tosoh TZ3Y à pH3 - les nano-silices du Ludox HS40 et les nano-zircones du Nyacol AC .....	209
Figure VI 11 Schéma de nanoparticules à la surface d'une microparticule pour calculer le taux de couverture : nous supposons que l'aire occupée par une nanoparticule à la surface d'une microparticule est sa surface projetée .....	211
Figure VI 12 Effet de l'addition de nano-zirconium sur la viscosité de dispersions de microparticules ( $\Phi_{\text{micro}}=0.15$ ) en milieu acétique à pH3 en fonction de la contrainte pour différentes fractions volumiques en Nyacol.....	213
Figure VI 13 Effet des nano-zircones du Nyacol AC sur la mobilité électrophorétique des dispersions de micro-zirconium en milieu acétique 0.05 M à pH3.....	214
Figure VI 14 Diagramme pression osmotique - fraction volumique pour un mélange micro-zirconium / nano-zirconium avec $\Phi_{\text{micro}}=0.02$ et $\Phi_{\text{nano}}=0.04\%$ à pH3 dans l'acide acétique 0.05M _ comparaison avec l.....	217
Figure VI 15 Effet de l'addition de nano-zircones sur les propriétés viscoélastiques d'une dispersion comprimée à pH3 dans l'acide acétique (initialement $\Phi_{\text{micro}}=0.02$ et $\Phi_{\text{nano}}=0.04\%$ ) : Modules élastiques $G'$ et visqueux $G''$ en fonction de la déformation .....	218
Figure VI 16 Effet des nano-zircones du Nyacol AC sur la viscosité d'un mélange de microparticules ( $\Phi_{\text{micro}}=0.15$ ) dispersées en milieu citrique pH5 ( $2 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ).....	220
Figure VI 17 Influence de l'addition de nano-zirconium sur une dispersion de microparticules dispersées dans l'acide citrique à pH5 ( $2 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ )- mesure de la mobilité électrophorétiques en fonction de la fraction volumique .....	221
Figure VI 18 Diagramme pression osmotique - fraction volumique pour un mélange micro-zirconium / nano-zirconium avec $\Phi_{\text{micro}}=0.02$ et $0.04\%$ dans l'acide citrique à pH5 .....	222
Figure VI 19 Effet de l'addition de nano-zircones sur les propriétés viscoélastiques de dispersions comprimées à pH5 dans l'acide citrique (initialement $\Phi_{\text{micro}}=0.02$ et $\Phi_{\text{nano}}=0.04\%$ ) : Modules élastiques $G'$ et visqueux $G''$ en fonction de la déformation pour deux solides ( $\Phi=0.06$ et $\Phi=0.12$ ) .....	223
Figure VI 20 Potentiel zêta en fonction du pH pour les microparticules de zirconium TZ3Y sans nanoparticules dispersées dans l'acide nitrique et soude et pour les nanoparticules de silice du Ludox HS40 .....	224
Figure VI 21 Test de sédimentation des mélanges de microparticules de zirconium (avec $\Phi_{\text{micro}}=0.01$ ) en fonction de la concentration en nanoparticules de silice. Les photographies sont prises après 24 heures .....	225
Figure VI 22 Influence de l'addition de nano silices sur une dispersion microparticules à pH6 - mesure du potentiel zêta en fonction de la concentration en nano-silices (haut) et du taux de couverture (bas).....	227
Figure VI 23 Isotherme d'adsorption des nano-silices sur les microparticules de zirconium à pH6 : nombre de nanoparticules adsorbées pour 1 microparticule et taux de couverture en fonction du nombre de nanoparticules non adsorbées.....	228
Figure VI 24 Effet de l'addition de nano-silices sur la viscosité : Viscosité en fonction de la contrainte pour une dispersion de particules TZ3Y ( $\Phi_{\text{micro}}=0.12$ ) à pH6 pour différentes fraction volumiques en nano-silices .....	230

Figure VI 25 Effet de l'addition de nano-silices sur les propriétés viscoélastiques : Modules élastiques  $G'$  et visqueux  $G''$  en fonction de la déformation pour une dispersion de particules TZ3Y ( $\Phi_{\text{micro}}=0.12$ ) à pH6 pour différentes fraction volumiques en nano-silices .....231

Figure VI 26 Effet de l'addition de 0.4%v de nano-silice ( $\Phi$  initiale avant compression pour  $\Phi_{\text{micro}}=1.2\%$  de microparticules) sur la compression osmotique : pression osmotique pour les microparticules seules (acétique pH3) et pour le mélange microparticules/nano-silice en fonction de la fraction volumique  $\Phi$  en microparticules après compression .....233

Figure VI 27 Effet de l'addition de 0.4%v de nano-silice ( $\Phi$  initiale avant compression pour  $\Phi_{\text{M}}=1.2\%$  de microparticules) sur les propriétés visco-élastiques : module élastique  $G'(\gamma=0.1\%)$  en fonction de la fraction volumique  $\Phi$  en microparticules après compression233

Tableau VI 1 Exemples extraits de la littérature de systèmes stabilisés par « effet halo »..203

Tableau VI 2 Combinaisons micro/nano étudiées avec la zircone Tosoh TZ3Y, le Nyacol AC et le Ludox HS40 avec leurs propriétés respectives (diamètre, potentiel zêta, milieu).....210

Tableau VI 3 Composition des mélanges micro-zircone / nano-zircone avec  $\Phi_{\text{micro}} =0.15$  en milieu acétique à pH3 .....213

Tableau VI 4 Composition des mélanges micro-zircone / nano-zircone avec  $\Phi_{\text{micro}}=0.02$  en milieu acétique à pH3 .....216

Tableau VI 5 Composition des mélanges microparticules (citrique)/ nano-zircone / nano-zircone avec  $\Phi_{\text{micro}}=0.15$  dans l'acide citrique à pH5 .....219

Tableau VI 6 Composition des mélanges microparticules (pH naturel)/ nano-zircone / nano-silice avec  $\Phi_{\text{micro}}=0.01$  .....225

Tableau VI 7 Composition des mélanges microparticules (pH naturel)/ nano-zircone / nano-silice avec  $\Phi_{\text{micro}}=0.12$  .....230

## **Références bibliographiques**

- (1) Tohver V, Chan A, Sakurada O, Lewis JA: Nanoparticle Engineering of Complex Fluid Behavior. *Langmuir* 2001; 17(26):8414-8421.
- (2) Tohver V, Smay JE, Braem A, Braun PV, Lewis JA: From the Cover: Nanoparticle halos: A new colloid stabilization mechanism. *PNAS* 2001; 98(16):8950-8954.
- (3) Karimian H, Babaluo AA: Halos mechanism in stabilizing of colloidal suspensions: Nanoparticle weight fraction and pH effects. *Journal of the European Ceramic Society* 2007; 27(1):19-25.
- (4) Parneix C, Persello J, Schweins R, Cabane B: How Do Colloidal Aggregates Yield to Compressive Stress? *Langmuir* 2000; 0(0).
- (5) Liu J, Luijten E: Stabilization of Colloidal Suspensions by Means of Highly Charged Nanoparticles. *Physical Review Letters* 2004; 93(24):247802-247804.
- (6) Liu J, Luijten E: Colloidal stabilization via nanoparticle halo formation. *Phys Rev E* 2005; 72(6).
- (7) Rhodes SK, Lewis JA: Phase Behavior, 3-D Structure, and Rheology of Colloidal Microsphere-Nanoparticle Suspensions. *Journal of the American Ceramic Society* 2006; 89(6):1840-1846.
- (8) Kong D, Yang H, Yang Y, Wei S, Wang J, Cheng B: Dispersion behavior and stabilization mechanism of alumina powders in silica sol. *Materials Letters* 2004; 58(27-28):3503-3508.
- (9) Yao X, Tan S, Huang Z, Jiang D: Dispersion of talc particles in a silica sol. *Materials Letters* 2005; 59(1):100-104.
- (10) Wegmann M, Michen B, Luxbacher T, Fritsch J, Graule T: Modification of ceramic microfilters with colloidal zirconia to promote the adsorption of viruses from water. *Water Research* 7 A.D.; In Press, Corrected Proof.
- (11) Lindner P, Zemb Th.: *Neutron X-rays & light : scattering methods applied to soft condensed matter*. 2002.
- (12) Cabane B, henon S.: *Liquides - Solutions, Dispersions, Émulsions, Gels*. ed Belin, 2003.
- (13) Cabane B. *Techniques de l'Ingénieur Formulation des dispersions*. *Techniques de l'Ingénieur Génie des Procédés J[J2185]*. 2003.  
Ref Type: Magazine Article
- (14) Peyre V. *Stabilité de dispersions colloïdales nanométriques de zirconium: Effet de la complexation de surface*. 1996. Université de Paris 06, Paris, FRANCE.  
Ref Type: Thesis/Dissertation
- (15) Vadim M, I. *Pyrocatechol Violet in spectrophotometric and novel optical methods*. *Russian Chemical Reviews* 75[3], 255. 2006.  
Ref Type: Abstract
- (16) Young JP, French JR, White JC: MICRODETERMINATION OF ZIRCONIUM IN SULFURIC ACID SOLUTIONS WITH PYROCATECHOL VIOLET. *Analytical Chemistry* 1958; 30.
- (17) Binks B.P., Horozov T., .: *Colloidal particles at liquid interfaces*. Cambridge University Press, 2006.

## Conclusion générale

Dans cette thèse, nous avons pu évaluer, la contribution physico-chimique, à l'amélioration des performances des matériaux céramiques, obtenus par voie sol-gel, en apportant une méthodologie et des clés de compréhension, notamment, en vue de mieux contrôler la mise en forme et les propriétés finales du matériau.

Nous avons choisi d'établir une caractérisation complète d'un système : une dispersion aqueuse de Zircone dopée à l'yttrium (Tosoh TZ3Y). Nous ne sommes pas dans un cas d'étude modèle : ce matériau est une poudre commerciale, qui comporte des particules polydisperses, un peu globuleuses, quelques impuretés et des propriétés de surface spécifiques, notamment avec une constante de Hamaker ( $A_H=17$  kT) élevée.

Dans une première étape, les dispersions de particules TZ3Y ont été étudiées en milieu dilué dans l'acide acétique. Malgré une constante de Hamaker élevée, en milieu dilué, la stabilité relève majoritairement des répulsions ioniques, favorisées en choisissant la gamme des pH acides ( $2 < \text{pH} < 4$ ) et en limitant la force ionique que l'on prend ( $I < 0.02$  M). Bien que les particules ne soient pas des sphères modèles, nous avons pu rapprocher les résultats expérimentaux d'un comportement classique par la théorie DLVO.

Dans une deuxième étape, nous avons montré, grâce au procédé de compression osmotique, qu'au-delà d'une fraction volumique  $\Phi > 0.2$ , les particules passent d'un état liquide à un état « gel » : le gel est caractéristique d'un solide qui est viscoélastique et qui peut regonfler, s'il est mis en contact avec le solvant.

Nous avons proposé des interprétations de ce comportement, relatives à la polydispersité des dispersions utilisées.

Dans le régime liquide, aux faibles pressions osmotiques, nous avons montré, que la pression osmotique de la dispersion est gouvernée par des petites particules d'environ 20 nm, qui confèrent une pression osmotique élevée.

La transition, d'un état liquide vers un état gel, est associée à la déstabilisation de ces mêmes particules pour lesquelles les sites de surfaces sont insuffisamment ionisés.

Des études rhéologiques et de l'organisation locale (SAXS) sur ces gels n'ont pas permis de dégager un mécanisme qui, au-delà de la transition liquide vers un état gel, rend parfaitement compte de l'évolution du gel avec la fraction volumique.

La 2ème voie proposée consistait à adsorber de l'acide citrique sur les surfaces. L'adsorption de l'acide citrique sur la surface des particules TZ3Y en milieu dilué, est semblable à ce qui est décrit dans la littérature : la surface des particules est modifiée et le potentiel zêta devient négatif, et les dispersions sont stables à pH5 et pH7.

Pour ce système TZ3Y/citrique, la transition liquide/gel est nettement plus élevée avec une fraction moyenne de l'ordre de  $\Phi=0.35$ . Pourquoi la transition a-t-elle été modifiée ? Nous supposons que l'agrégation des fines, qui déclenche la transition dans le cas de dispersions « acétiques », est ici limitée, car l'acide citrique apporte une stabilisation stérique supplémentaire.

Les mesures de rhéologie nous ont permis de mettre en évidence que le système paraît moins percolant, ce qui signifie que les des gels de zircone dépendent des interactions entre les particules et de leur état d'agrégation.

Nous avons comparé la voie acétique et citrique, du point de vue de l'organisation des particules dans les gels concentrés : les mesures par SAXS révèlent que l'empilement des particules ne contient pas d'hétérogénéités et, notamment, pas d'espaces vides, ce qui est un élément pour les céramistes qui cherchent à obtenir un matériau le plus dense possible, où les particules remplissent bien les espaces.

Nous avons également étudié la stabilisation par « l'effet halo ». Nous souhaitons savoir si cette voie, essentiellement décrite pour des particules de plus de 200 nm de diamètre et peu attractives, était adaptée pour des particules de zircone de 70 nm. Nous avons étudié l'influence de « nanoparticules » d'environ 10 nm, des « nano-zircones » (Nyacol AC) et des nano-silices (Ludox HS40).

L'addition de nano-zircones positives entraîne en milieu dilué l'agrégation des microparticules TZ3Y en milieu acétique ou citrique. Les effets stabilisants restent très limités, car une très faible fraction induit rapidement une augmentation de la pression osmotique et une floculation par déplétion.

En revanche, l'ajout de particules négatives de nano-silices, sur des microparticules neutres de zircone, s'est avérée une voie plus prometteuse avec l'obtention d'une stabilisation en milieu dilué dans de l'eau pour  $\Phi_m < 0.12$ . Néanmoins, pour travailler en milieu plus concentré, il est nécessaire de bien contrôler la stabilité des nanosilices qui peuvent s'agréger avec un pH trop faible ou une force ionique inadaptée.

Nous résumons dans le tableau suivant, les mécanismes qui favorisent la stabilité et les avantages et inconvénients de chaque voie.

	<b>mécanismes</b>	<b>Avantages</b>	<b>Inconvénients</b>	<b>transition</b>
<b>1<sup>ère</sup> voie Acide Acétique</b>	Répulsions ioniques grâce aux ions à la surface	Stabilisant à pH3 en milieu dilué	Peu efficace en milieu concentré pour les particules <20 nm	$\Phi_{LG}=0.2$ Liée à une « forte » agrégation de fines
<b>2<sup>ème</sup> voie Acide Citrique</b>	Répulsions ionique et stérique	Stabilisant à pH5-7 avec $\Gamma=2 \mu\text{mol}/\text{m}^2$	en milieu concentré pour les particules <20 nm Préparation délicate	$\Phi_{LG}\approx 0.35$ Liée à une « faible » agrégation de fines
<b>3<sup>ème</sup> voie +zircon (+)</b>	Pas de répulsions Hétéro-coagulation	Intéressant pour des matériaux poreux ?	Floculation par déplétion Nécessite un contrôle rigoureux du pH et des sels	$\Phi_{LG}\approx 0.3$ A très faible pression $\Pi$ + déplétion
<b>3<sup>ème</sup> voie +silice (-)</b>	Répulsions ioniques et stérique ? (effet halo)	Stabilisation en milieu dilué	Nécessite un contrôle rigoureux du pH et des sels	$\Phi_{LG}<0.2$ (à pH6)

La 2<sup>ème</sup> voie proposée avec l'acide citrique est la voie la plus classique mais elle reste, en milieu dilué et concentré, la voie la plus avantageuse, pour assurer une protection des particules contre leur agrégation mais elle reste perfectible. Le savoir faire empirique des céramistes trouve ici un cadre explicatif sur le rôle réel des dispersants, de type « acide citrique » dans la formulation de dispersions de particules minérales. Dans cette voie, la protection des particules par d'autres petites molécules complexantes moins sensibles aux effets de force ionique, (acétylacétone), serait une alternative à envisager.

La nouvelle approche « effet halo » semble une voie prometteuse pour un mélange zircon / silice mais la préparation est délicate et les proportions zircon/silice pour obtenir un mélange stable semblent limitées.

Enfin, sur un plan méthodologique, la rhéologie s'est avéré un outil précieux, pour analyser le comportement de dispersions colloïdales concentrées à partir des courbes d'écoulement ou de viscoélasticité. Comme la compression osmotique, l'étude des propriétés rhéologiques permet d'approcher à l'échelle macroscopique les interactions entre particules et éventuellement des phénomènes de structuration.

Nous notons tout de même, que dans le cas de particules polydisperses, il reste difficile de dépasser une approche purement qualitative sur la base

de modèles simples. Pour aller plus loin, il sera nécessaire de développer des simulations numériques. Il en est de même en ce qui concerne les études structurales par SAXS des gels ou des dépôts.

Pour les changements d'états liquide/gel ou liquide/solide, nous avons vu que la taille des particules, est un facteur tout aussi important que les interactions. Pour la réalisation de matériaux denses, il est recommandé de bien maîtriser la taille de particules, et lors de la synthèse de ces particules ou du choix des poudres, il faut opter pour le meilleur compromis entre les problèmes engendrés par la polydispersité, étaient surtout liés à la présence des plus petites particules et les avantages présumés des dispersions à « grains fins ». Dans l'exemple étudié, il serait utile d'évaluer la faisabilité d'un fractionnement pour éliminer les classes granulométriques les plus faibles.

Il serait, enfin, intéressant de confirmer nos résultats obtenus sur d'autres poudres de zircon ou d'autres oxydes avec des tailles de particules et des classes différentes. Mais à cette échelle de taille, la sélection granulométrique est une voie également difficile à contrôler, surtout d'un point de vue industriel.

A plus long terme, l'étude de l'influence de la viscoélasticité des gels sur le comportement au séchage et à la fissuration pourra trouver dans nos travaux les prémises d'un cadre expérimental.

*Nous étions partis de l'histoire d'une rencontre, celle d'un céramiste et d'un physico-chimiste. Tout au long de cette thèse, nous avons pu apprécier la richesse de cette pluridisciplinarité. Du point de vue qui nous intéresse, le physico-chimiste a, ainsi, permis au céramiste de mieux comprendre, mieux contrôler sa dispersion et sa formulation.*