



Systèmes Hétérogènes Lyophobes: Influence de la température et de la vitesse sur les cycles d'intrusion/extrusion forcées de liquides non mouillants dans des matériaux mésoporeux

Ludivine Guillemot

► To cite this version:

Ludivine Guillemot. Systèmes Hétérogènes Lyophobes: Influence de la température et de la vitesse sur les cycles d'intrusion/extrusion forcées de liquides non mouillants dans des matériaux mésoporeux. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. INSA de Lyon, 2010. Français. NNT : . tel-00696340v2

HAL Id: tel-00696340

<https://theses.hal.science/tel-00696340v2>

Submitted on 17 Jun 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.

N° d'ordre : 2010-ISAL-0126

INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUÉES DE LYON

THÈSE DE DOCTORAT

Spécialité : Physique & Matériaux

présentée et soutenue publiquement le 16 décembre 2010 par

Ludivine GUILLEMOT

SYSTÈMES HÉTÉROGÈNES LYOPHOBES

**Influence de la température et de la vitesse sur les cycles
d'intrusion/extrusion forcées de liquides non mouillants dans des
matériaux mésoporeux**

JURY : Thierry ABENSUR, Invité
 Christiane ALBA-SIMIONESCO, Rapporteur
 Lydéric BOCQUET, Examineur
 Élisabeth CHARLAIX, Directrice de thèse
 Benoît COASNE, Examineur
 Renaud DENOYEL, Rapporteur
 Anne GALARNEAU, Invitée
 Marie-Catherine PALAU, Invitée
 Gérard VIGIER, Directeur de thèse

REMERCIEMENTS

Je tiens en premier lieu à remercier chaleureusement mes directeurs de thèse, Gérard Vigier, pour sa disponibilité, ses idées originales et ses remarques pragmatiques et Élisabeth Charlaix, pour le savoir scientifique dont elle m'a fait bénéficier bien sûr, mais peut-être plus encore pour l'attention particulière, les paroles et les conseils qu'elle a su m'adresser dans les moments difficiles.

Naturellement, je remercie Astrium Space Transportation qui a financé cette thèse, et particulièrement, Thierry Abensur, qui s'est montré passionné par ce sujet et toujours ouvert à de nouvelles idées. Je remercie également Marie-Catherine Palau, dont j'ai apprécié la venue à ma soutenance.

Ensuite, je remercie chacun des membres de mon jury : Christiane Alba-Simionesco et Renaud Denoyel, qui ont accepté de rapporter mon manuscrit, Benoît Coasne, avec qui j'ai eu la première réunion de ma thèse et la dernière ! Merci de l'intérêt que tu as porté à mon travail, et Lydéric Bocquet, pour avoir rendu possible ma soutenance en complétant ce jury. Même si ce n'est pas le rôle que tu préfères, c'est la classe de t'avoir comme Président !

Merci enfin à Anne Galarneau, dont l'aide m'a été plus que précieuse. Sans notre collaboration, je n'aurais pas de résultats ! Je remercie aussi Karine Molvinger et Marie-France Driole qui m'ont initiée aux secrets de la synthèse et de la silanisation des mésoporeux et plus largement, l'ensemble de l'équipe MACS avec laquelle j'ai passé d'agréables séjours à Montpellier (malgré le déluge, la neige, le tram qui déraile et autres choses délirantes !). Merci également à Fabrice Audonnet pour le temps qu'il m'a consacré lors de mon passage au LCP.

Je poursuis en remerciant le laboratoire MATEIS. Plus particulièrement, merci à Jean-Marc dont l'aide et les astuces expérimentales m'ont été très utiles, Catherine, qui m'a appris à apprivoiser la bête sauvage qu'est la MTS, Séverine, ma cop' de badminton, José et Christophe, pour leur disponibilité à chaque fois que j'ai eu des soucis d'électronique, Sandrine, Viviane et Concetta, qui en plus de leur gentillesse, font preuve d'une efficacité remarquable dans leur travail. J'en profite pour remercier également Pierre-François Gobin, qui n'a cessé d'être captivé

par ce sujet depuis le début et a continué à être de la partie.

J'ai aussi une attention particulière pour Benoît, qui, dix ans après avoir travaillé sur le sujet, est revenu en toute simplicité m'apprendre les arcanes de l'ensachage et a toujours été disponible pour répondre à mes questions ; et quelle mémoire !

Je remercie également Georges Hugueny et Denis Chaise qui m'ont apporté de nombreux conseils pour la réalisation de mon dispositif d'essais.

Merci au LPMCN. Je souhaite en particulier remercier Thierry et Laurent, qui m'ont beaucoup enseigné en thermodynamique et en modélisation moléculaire, deux domaines assez obscurs en ce qui me concerne. Je crois que toutes les personnes de l'équipe *Liquides et Interfaces* m'ont aidée à un moment ou un autre, aussi bien au niveau professionnel que personnel. Tout d'abord, merci à Agnès. Sa joie communicative, les pauses mots-fléchés, les courses à pied (pas toujours faciles) et les sorties piscine (plus faciles) ont rendu ces années de thèse super *chouettes*. Je remercie aussi Cécile, toujours disponible, Christophe P., qui a rénové la manip d'angles de contact, Hélène, qui m'a aidée pour la mise en forme de la biblio, Jean et Christophe Y., correcteurs désignés au pied levé, une heure avant de rendre mon manuscrit, Catherine, grâce à qui j'ai compris une partie fondamentale de ma thèse, et dont j'apprécie la bonne humeur et la solidarité féminine en toute circonstance ! Merci à Sam, mon frère de thèse, de m'avoir supportée pendant nos rédactions communes, à Laurent, pour toutes les discussions sur le cinéma, les mœurs japonaises et autres qu'on a pu avoir, et enfin à Jérémie, qui m'a longtemps fait croire que j'avais cassé plus de choses que lui pendant ces trois années ! Merci à vous trois, pour tout le temps que j'ai passé dans votre bureau, à vous empêcher de travailler, sans que votre patience et votre gentillesse ne s'altèrent. Et parce que j'ai aussi passé un peu de temps dans mon bureau, je remercie Laure, Vasilica, Alejandro pour leur gentillesse et également Guido, qui m'a plus d'une fois secourue pour la rédaction avec L^AT_EX. Enfin, un grand merci à Alessandro pour avoir finalement fait de cette horrible semaine de conférences un bon souvenir !

J'arrive bientôt à la fin de ces remerciements, encore quelques lignes pour les lecteurs qui auront eu le courage d'arriver jusqu'à ce paragraphe. Je tiens donc à remercier vivement Marie-Christine Lafarie et Denis Bertheau pour m'avoir fait découvrir le monde de la recherche. Malgré les difficultés que comporte une thèse, je ne regrette pas ce choix, cela m'a beaucoup apporté, autant professionnellement que personnellement.

Je remercie aussi mes potes ensmatiques, dont l'amitié m'est extrêmement précieuse (et non Alex, mon premier article ne s'intitule pas *How to break the experiment* !). Merci aussi à Claire et Nonore pour les moments de détente passés en leur compagnie.

Pour finir, j'écris un énorme MERCI à ma famille, et surtout à ma Maman, qui m'a constamment soutenue, que ce soit avant ou pendant la thèse, à n'importe quelle heure du jour et de la nuit.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	9
I. SYSTÈMES HÉTÉROGÈNES LYOPHOBES	13
I.1 Notions sur les surfaces et interfaces	13
I.1.1 Tension de surface	13
I.1.2 Théorie classique de la capillarité	14
I.1.2.1 Équilibre entre trois phases	14
I.1.2.2 Notions de mouillage	15
I.1.2.3 Angle de contact et hystérésis	17
I.1.3 Loi de Laplace	17
I.2 État de l'art sur les systèmes hétérogènes lyophobes	19
I.2.1 Influence de la structure poreuse et des particules	20
I.2.1.1 Influence de la taille de pore	20
I.2.1.2 Influence des connexions entre pores	21
I.2.1.3 Influence de la taille des particules	22
I.2.1.4 Mélange de différents matériaux mésoporeux hydrophobes	22
I.2.2 Influence des paramètres d'essais	23
I.2.2.1 Influence de la température	23
I.2.2.2 Influence du temps de relaxation entre deux cycles	24
I.2.2.3 Comportements dynamiques des systèmes hétérogènes lyophobes	24
I.2.3 Durée de vie du système	26
I.2.4 Mécanisme de dissipation d'énergie	26

I.3	Enjeux de la thèse	27
II.	MATÉRIAUX MÉSOPOREUX ET LIQUIDES NON MOUILLANTS	29
II.1	Introduction aux matériaux poreux - Classification	29
II.1.1	Description qualitative d'un solide poreux	29
II.1.2	Description quantitative des structures poreuses	30
II.1.3	Systèmes idéalisés : forme et taille de pore	30
II.2	Exemples de matériaux poreux	31
II.2.1	Les zéolithes	31
II.2.2	Matériaux mésoporeux ordonnés	32
II.2.3	Les CPG	45
II.3	Caractérisation des mésoporeux par adsorption d'azote	46
II.3.1	Adsorption physique de gaz	46
II.3.2	Détermination de la surface spécifique par la méthode BET	48
II.3.3	Détermination de la distribution de taille de pores et du rayon de pore moyen	50
II.4	Silanisation des matériaux poreux	52
II.4.1	Chimie de surface de la silice	52
II.4.1.1	Les espèces de surface	52
II.4.1.2	Déshydratation - Déshydroxylation	53
II.4.1.3	Quantification du nombre de silanols	54
II.4.2	Modification chimique de la surface de silice	54
II.4.2.1	Réaction de silanisation	54
II.4.2.2	Protocole de silanisation appliqué aux mésoporeux au cours de cette thèse	56
II.4.2.3	Influence de la chimie de surface de la silice mésoporeuse greffée sur les cycles d'intrusion/extrusion forcées	57
II.5	Récapitulatif des matériaux utilisés pour cette thèse	59
II.6	Recherche de liquides non mouillants et à bas point de fusion	61
II.6.1	Alliages métalliques	61
II.6.2	Le Galinstan	63
II.6.2.1	Quelques propriétés	63
II.6.2.2	Propriétés de mouillage du Galinstan	64
II.6.3	Autres liquides à bas point de fusion	65

III. MESURES EXPÉRIMENTALES D'INTRUSION/EXTRUSION FORCÉES	67
III.1 Dispositif et protocoles expérimentaux	67
III.1.1 Réalisation des échantillons de liquide/matériau poreux	67
III.1.2 Appareillage conçu pour les essais dynamiques d'intrusion/extrusion	70
III.1.3 Qualification du dispositif en vitesse	77
III.1.4 Équivalence vitesse d'essais/fréquence	79
III.1.5 Dépouillement des données expérimentales	79
III.1.5.1 Corrections appliquées	80
III.1.5.2 Détermination des pressions d'intrusion/extrusion	82
III.2 Résultats	83
III.2.1 Intrusion/extrusion d'eau dans des matériaux mésoporeux	83
III.2.1.1 Effet de la température	83
III.2.1.2 Effet de la vitesse	87
III.2.2 Intrusion/extrusion d'eau salée dans un matériau mésoporeux	87
III.2.2.1 Effet de la température	89
III.2.2.2 Effet de la vitesse	90
III.2.3 Intrusion/extrusion de Galinstan dans un verre poreux CPG	91
IV. THÉORIE DE LA NUCLÉATION	95
IV.1 Équilibre liquide/vapeur d'un fluide	95
IV.1.1 Équilibre liquide/vapeur en volume	95
IV.1.2 Équilibre liquide/vapeur en géométrie confinée	97
IV.2 Modèles macroscopiques de nucléation	99
IV.2.1 Nucléation homogène	99
IV.2.2 Nucléation hétérogène	100
IV.2.3 Démarche de détermination de la barrière d'énergie de nucléation	101
IV.2.4 Chemins de nucléation envisagés	102
IV.2.5 Comparaison des résultats théoriques et expérimentaux	105
IV.2.6 Une énergie supplémentaire : la tension de ligne	106
IV.2.7 Prise en compte de la tension de ligne dans la barrière d'énergie	108
IV.2.7.1 Première approche	108
IV.2.7.2 Intégration de la tension de ligne dans le calcul de la forme du noyau critique	109

V. ANALYSE DES ESSAIS D'INTRUSION/EXTRUSION D'EAU	113
V.1 Étude de l'intrusion	113
V.1.1 Effet de la température - Caractérisation du mouillage des matériaux	113
V.1.1.1 Mesures d'angles de contact eau/silane	114
V.1.2 Effet de la vitesse	115
V.1.2.1 Modèle de pertes de charge	115
V.1.2.2 Comparaison expériences/modèle	116
V.2 Étude de l'extrusion	118
V.2.1 Exploitation des essais expérimentaux pour la comparaison avec le modèle théorique	118
V.2.2 Validité du modèle de nucléation	120
V.2.3 Première confrontation expériences/modèle	120
V.2.4 Seconde confrontation expériences/modèle	125
V.2.4.1 Présentation de la démarche pour le MCM-41	125
V.2.4.2 Seconde confrontation expériences/théorie pour le SBA-15 et le HMS	128
V.2.4.3 Conclusion	129
VI. ANALYSE DES ESSAIS D'INTRUSION/EXTRUSION D'EAU SALÉE	131
VI.1 Étude de l'intrusion	131
VI.1.1 Effet de la température - Caractérisation du mouillage	131
VI.1.2 Effet de la vitesse	135
VI.2 Étude de l'extrusion	135
VI.3 Conclusion	137
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	139
BIBLIOGRAPHIE	143

INTRODUCTION

Un système hétérogène lyphobe est constitué d'un matériau mésoporeux et d'un liquide non mouillant (ou lyphobe) vis-à-vis de ce matériau. Le principe de ce système est illustré figure 1.

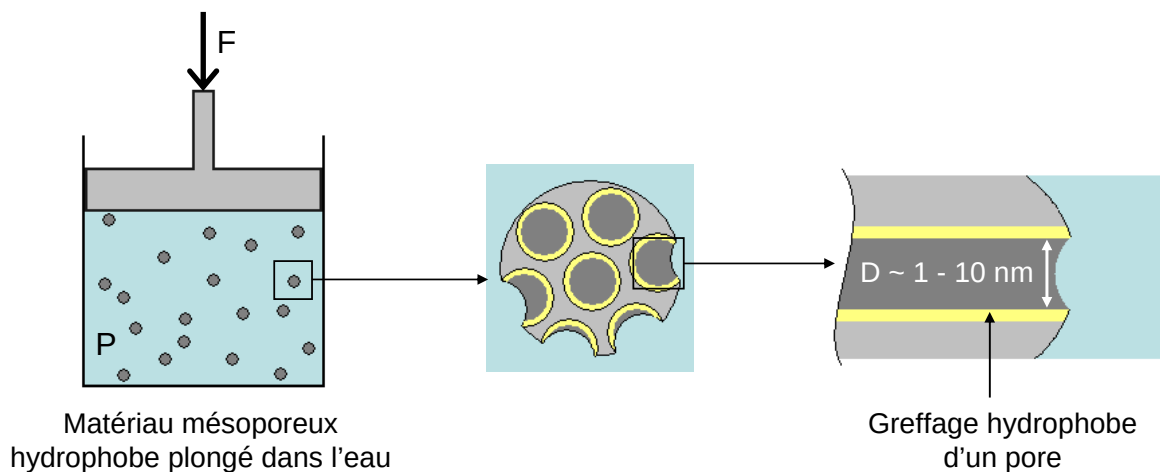


Fig. 1 : Principe d'un système hétérogène hydrophobe.

Lorsque l'on met en contact un matériau mésoporeux avec un liquide non mouillant, ce dernier ne pénètre pas spontanément dans les pores par effet de capillarité. Pour le forcer à entrer, il est nécessaire d'exercer une pression externe sur le système. Le liquide commence à s'introduire dans les pores lorsque la pression appliquée atteint une valeur critique. La pression est alors augmentée jusqu'à ce que le matériau soit saturé de liquide. Celle-ci est ensuite abaissée et trois types de comportement peuvent être observés :

- le liquide évacue instantanément la matrice mésoporeuse. Ce type de système peut être utilisé en tant qu'actionneur ou pour le stockage d'énergie (fig. 2a),
- le liquide ressort à une pression inférieure à la pression d'intrusion. Cette hystérésis de pression est caractéristique d'une dissipation d'énergie. Celle-ci peut alors être utilisée pour fabriquer des amortisseurs (fig. 2b),

- il se peut enfin que le liquide reste bloqué dans le matériau. Le système est alors qualifié de totalement dissipatif et peut servir de système anti-crash (fig. 2c).

Le comportement du système dépend essentiellement de la taille des pores du matériau, de leur structure et de leurs propriétés de surface, ainsi que du liquide utilisé.

Les systèmes hétérogènes lyophobes sont généralement caractérisés par des courbes $P - \Delta V$ où P est la pression externe appliquée et ΔV , la variation de volume due à l'intrusion et l'éventuelle extrusion du liquide.

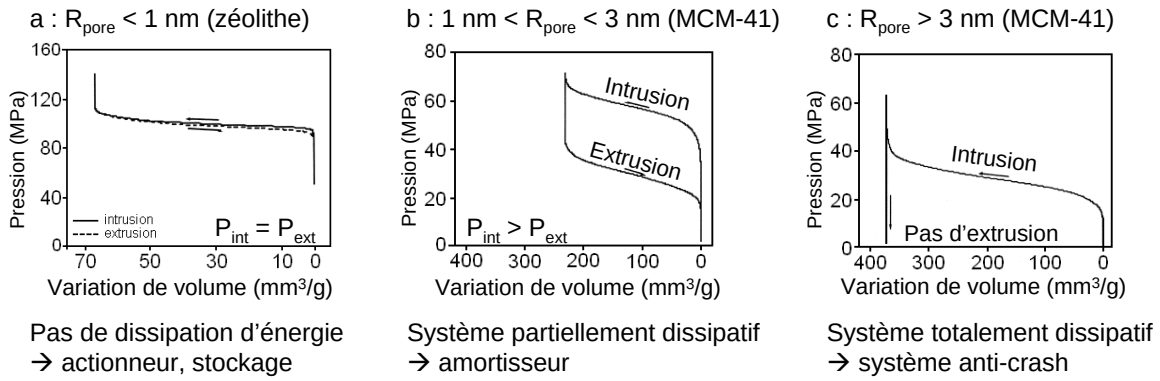


Fig. 2 : Comportements de systèmes hétérogènes hydrophobes [Lefèvre, 2002].

L'ordre de grandeur de l'énergie mise en jeu dans ces systèmes est donné par l'énergie de mouillage. En effet, il s'agit d'évaluer l'énergie nécessaire à la formation d'interfaces solide/liquide (l'énergie mécanique fournie est convertie en énergie interfaciale) :

$$E_{\text{mouillage}} = S (\gamma_{\text{SL}} - \gamma_{\text{SV}}) = -S\gamma_{\text{LV}} \cos \theta$$

avec :

- S : surface interne du matériau poreux
- γ : tension de surface solide/liquide, solide/vapeur et liquide/vapeur
- θ : angle de contact d'Young

Pour un matériau mésoporeux hydrophobe d'aire spécifique $S \sim 200 - 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ et un angle de contact $\theta_{\text{eau/silane}} \sim 120^\circ$, la capacité d'absorption d'énergie obtenue est de l'ordre de 10 à 30 J/g. Cette capacité d'absorption, bien supérieure à celle des systèmes conventionnels, rend les systèmes hétérogènes lyophobes très intéressants en terme de stockage et de dissipation d'énergie.

Le travail de la compression isobare et isotherme est donné par le produit de la pression et de la variation de volume. Le travail obtenu est donc proportionnel à la pression, contrairement aux systèmes thermodynamiques classiques utilisant des gaz, pour lesquels le travail de la pression isotherme est proportionnel au logarithme de la pression. Cela explique pourquoi cette tech-

nique possède une capacité de dissipation d'énergie au moins six à huit fois supérieure à celle des systèmes conventionnels [Eroshenko, 1996]. Un état de l'art sur les systèmes hétérogènes lyophobes a été réalisé chapitre I.

La compréhension fine des phénomènes physiques qui régissent les processus d'intrusion et d'extrusion est l'un des objectifs de cette étude. Il est intéressant de pouvoir prévoir le comportement d'un système hétérogène en fonction des caractéristiques du matériau poreux et du liquide utilisés. Il serait alors possible de choisir le couple matériau/liquide selon l'application désirée.

Il existe une grande variété de matériaux mésoporeux à base de silice. Afin d'expliquer les processus d'intrusion et d'extrusion, nous avons synthétisé des matériaux à structure poreuse simple et ordonnée avec l'équipe *Matériaux Avancés pour la Catalyse et la Santé* de l'École de Chimie de Montpellier et nous les avons étudiés en intrusion/extrusion forcées d'eau. Les caractéristiques des matériaux utilisés au cours de cette thèse seront présentées chapitre II. D'autre part, des liquides non mouillants et à bas point de fusion ont été répertoriés à la fin de ce même chapitre. Parmi eux, nous avons choisi de tester en intrusion/extrusion le Galinstan, un alliage métallique liquide à température ambiante, et un mélange eau/chlorure de sodium.

Un autre objectif de cette thèse est d'étudier l'influence de la température et de la vitesse sur les cycles de dissipation d'énergie. À cet effet, nous avons conçu un dispositif d'essais afin de mesurer ces cycles dans une gamme de températures de 20 à 80°C et des fréquences de cycles variant de 0.01 à 20 Hz. Cet appareillage est présenté chapitre III. Une première analyse des essais d'intrusion/extrusion effectués y est également donnée.

Pour finir, des théories de thermodynamique macroscopique ont été utilisées afin de comprendre les effets de la température et de la vitesse sur les cycles d'intrusion/extrusion. La théorie de la capillarité permet de reproduire les pressions d'intrusion tandis qu'une théorie de nucléation a été appliquée pour expliquer l'extrusion du liquide. Nous avons complété le modèle de nucléation, initialement développé par Saugey *et al.* [Saugey, 2004], en incluant la tension de ligne triphasique au niveau du germe de nucléation, ce qui s'est avéré crucial pour reproduire l'extrusion de façon quantitative. Cette théorie est présentée chapitre IV.

La confrontation entre les expériences et la théorie est exposée chapitre V pour les essais d'intrusion/extrusion d'eau et chapitre VI pour l'eau salée.

CHAPITRE I

SYSTÈMES HÉTÉROGÈNES LYOPHOBES

I.1 Notions sur les surfaces et interfaces

On désigne par interface une zone séparant deux phases, qui peuvent être constituées d'un même corps ou de deux corps différents. Les interactions entre atomes ou molécules étant à courte portée, c'est essentiellement par leur interface que deux systèmes interagissent entre eux. Les surfaces et interfaces interviennent dans de nombreux processus. Dans le cas des systèmes hétérogènes lyophobes, il s'agit d'étudier les phénomènes physico-chimiques aux interfaces entre trois corps : le matériau poreux solide, le liquide d'intrusion et sa vapeur.

Une énergie, appelée tension de surface, est associée à chacune des interfaces solide/liquide, solide/vapeur et liquide/vapeur. Elle résulte des interactions moléculaires entre les entités constitutives de chaque phase en présence.

I.1.1 Tension de surface

La présence d'une interface augmente l'énergie du système. Ce dernier cherche donc à minimiser sa taille, ce qui se traduit par l'existence d'une tension dans le plan de l'interface.

Considérons une enceinte de volume V contenant des constituants i (au nombre de N_i), séparés en deux phases I et II, l'aire qui les sépare étant égale à A . La tension superficielle qui existe entre les deux phases est :

$$\gamma_{\text{I-II}} = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T, V, N_i} \quad (\text{I.1})$$

Pour augmenter la taille d'une interface, il faut donc appliquer au système une force opposée à cette tension. Une augmentation d'aire de $A \rightarrow A + dA$ produit une variation d'énergie libre dF associée au travail de la force appliquée par l'opérateur.

Voici quelques ordres de grandeur de la tension de surface de certains liquides et solides :

- dans les liquides organiques, γ est de l'ordre de 10 mJ/m^2 . Dans le cas particulier de l'eau, la présence de liaisons hydrogènes renforce les interactions entre molécules et la tension de surface est un peu plus élevée : $\gamma = 72 \text{ mJ/m}^2$ à 20°C .
- dans les métaux et les solides ioniques, les surfaces sont de haute énergie : de 500 à 3000 mJ/m^2 .
- dans le mercure, à la fois liquide et métal, $\gamma = 480 \text{ mJ/m}^2$.

I.1.2 Théorie classique de la capillarité

I.1.2.1 Équilibre entre trois phases

On considère trois phases en contact et on s'intéresse à la condition d'équilibre de la ligne de rencontre entre les phases. La zone de rencontre entre trois phases se réduit à une ligne appelée ligne triple ou ligne de contact.

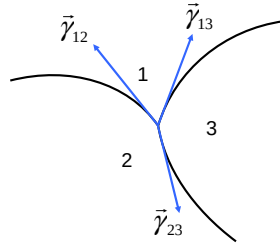


Fig. I.1: Ligne de contact entre trois phases.

On introduit le vecteur $\vec{\gamma}_{ij}$ qui est dans le plan tangent à l'interface entre les phases i et j et dont la norme est la tension de surface γ_{ij} entre ces phases. $\vec{\gamma}_{ij}$ indique le sens de la tension appliquée par l'interface entre les phases i et j sur la ligne de contact (fig. I.1).

L'équilibre des trois phases impose que la somme des forces agissant sur la ligne de contact s'annule :

$$\vec{\gamma}_{12} + \vec{\gamma}_{23} + \vec{\gamma}_{31} = \vec{0} \quad (\text{I.2})$$

Cette relation est appelée loi du triangle de Neumann. Elle fixe la géométrie des trois phases au voisinage de la ligne de contact, et ce, indépendamment de ce qui se passe en volume.

○ Cas de trois phases fluides

Par exemple, dans le cas d'une goutte d'huile posée à la surface de l'eau, l'angle θ formé par les vecteurs $\vec{\gamma}_{\text{huile/air}}$ et $\vec{\gamma}_{\text{eau/huile}}$ est imposé par la loi de Neumann (fig. I.2).

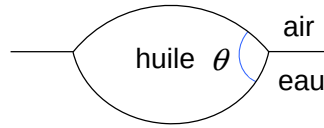


Fig. I.2: Cas de trois phases fluides en contact.

○ **Cas d'une phase solide et de deux phases fluides**

Considérons le cas d'un solide S en contact avec un liquide L et sa vapeur V (fig. I.3) :

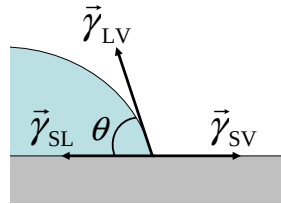


Fig. I.3: Cas d'un solide en contact avec un liquide et un gaz.

À l'équilibre, la somme des forces s'exerçant au niveau de la ligne triple s'annule. En projection dans le plan de la surface du solide, on obtient la loi d'Young (éq. I.3). À l'équilibre, θ est appelé angle de contact.

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (\text{I.3})$$

Dans la direction normale à la surface, la somme des forces de tension de surface n'est pas nulle. Le solide se déforme donc pour la compenser en exerçant une force de rappel élastique. Pour des composés courants, cette déformation est de l'ordre de $0.1 \text{ \AA}$, ce qui est de l'ordre de la taille atomique. Elle est donc négligeable en général.

I.1.2.2 Notions de mouillage

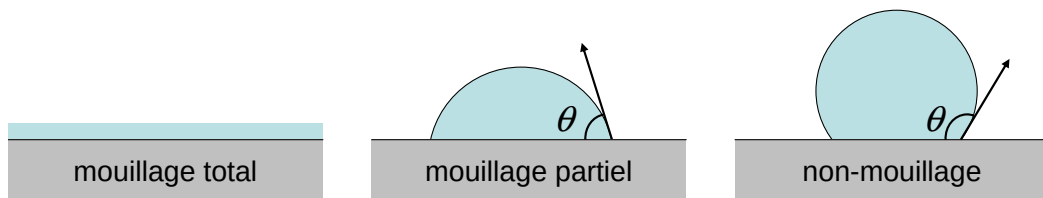


Fig. I.4: Propriétés de mouillage.

○ **Cas de trois phases fluides**

La relation du triangle de Neumann n'est possible que pour des valeurs de tensions superficielles satisfaisant l'inégalité I.4 :

$$\gamma_{ij} \leq \gamma_{jk} + \gamma_{ki} \quad (\text{I.4})$$

Si, par exemple $\gamma_{ij} > \gamma_{jk} + \gamma_{ki}$, cela signifie que le contact direct entre i et j est très défavorable énergétiquement devant celui entre les phases i et k et k et j . On aura donc une structure en couches : la phase k mouille les deux phases i et j , on dit qu'il y a mouillage total. Dans le cas contraire, il y a mouillage partiel, voire non-mouillage. Ces trois cas sont illustrés figure I.4.

○ **Cas d'une surface solide : mouillage partiel**

Dans le cas où l'on a deux phases fluides et une phase solide, la loi d'Young impose :

$$\gamma_{SL} - \gamma_{LV} \leq \gamma_{SV} \leq \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \quad (-1 \leq \cos \theta \leq 1) \quad (\text{I.5})$$

Si on a $\gamma_{SV} > \gamma_{SL} + \gamma_{LV}$, le liquide mouille le solide : $\theta = 0^\circ$. On dit que le liquide est parfaitement mouillant. L'autre cas, où la vapeur mouille le solide, est beaucoup plus rare mais en principe similaire.

Lorsque la condition I.5 est satisfaite, on distingue deux cas :

- si $0^\circ < \theta < 90^\circ$, le liquide mouille partiellement le solide
- si $\theta > 90^\circ$, le liquide est non mouillant

Les propriétés de mouillage de l'interface dépendent de la nature du liquide mais surtout de la nature de la surface solide. Les surfaces de haute énergie (métaux, céramiques, oxydes, verres), avec leurs importantes énergies de cohésion, sont en général mouillées par les liquides lorsqu'elles sont propres. Les surfaces de basse énergie (solides organiques) ayant des énergies de cohésion plus faibles dues aux forces de Van der Waals, sont moins facilement mouillées (par exemple, $\theta > 90^\circ$ pour l'interface eau/PTFE). Il est possible d'obtenir des surfaces non mouillantes en les fonctionnalisant. Ainsi, sur du verre silanisé, l'angle de contact entre l'eau et le verre peut atteindre 120° .

Par ailleurs, les interfaces solide/liquide et solide/vapeur fluctuent très peu en comparaison de l'interface liquide/vapeur en fonction de la température. Ainsi, $\gamma_{SL} - \gamma_{SV} = -\gamma_{LV} \cos \theta \simeq \text{cste}$. Comme γ_{LV} diminue avec la température, on peut en déduire que l'angle de contact θ augmente avec celle-ci.

Pour un ménisque de liquide de volume constant dans un pore cylindrique de diamètre constant, l'aire de l'interface liquide/vapeur est minimale à $\theta = 90^\circ$. Diminuer γ_{LV} grâce à la température permet à l'interface liquide/vapeur de se déformer plus facilement, d'augmenter sa

surface et par conséquent, de diminuer/augmenter θ pour un liquide mouillant/non mouillant respectivement. L'angle de contact d'un liquide non mouillant tend naturellement à augmenter avec la température [Coiffard et Eroshenko, 2006].

I.1.2.3 Angle de contact et hystérésis

Pour mesurer l'angle de contact, on dépose une goutte de liquide sur le substrat solide. Cette mesure statique correspond à la valeur de l'angle de contact à l'équilibre θ_{eq} .

Si l'on fait gonfler la goutte en injectant en continu du liquide, la ligne de contact se déplace sur le substrat avec un angle de contact constant supérieur à θ_{eq} . Cet angle est l'angle d'avancée θ_a (fig. I.5). Si, au contraire, on diminue le volume de la goutte en aspirant le liquide, l'angle de contact diminue jusqu'à une valeur inférieure à θ_{eq} et la ligne se déplace à nouveau. C'est l'angle de reculée θ_r . Il existe donc une hystérésis d'angle de contact $\Delta\theta = \theta_a - \theta_r$ qui implique une dissipation d'énergie. Les hétérogénéités de surface telles les hétérogénéités chimiques ou les rugosités créent des points d'ancrage qui empêchent la ligne de contact d'avancer (ou de reculer) de manière continue. Elles sont, entre autres, la cause de cette hystérésis.

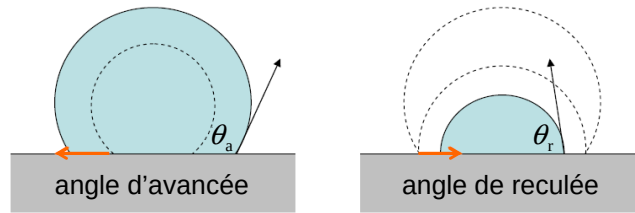


Fig. I.5: Mesures des angles de contact d'avancée et de reculée.

I.1.3 Loi de Laplace

Les formes géométriques adoptées à l'équilibre par les phases en présence peuvent présenter des surfaces courbes. Le profil géométrique adopté par une interface doit satisfaire un équilibre mécanique entre les pressions exercées par chaque milieu sur la surface de séparation et sa tension superficielle. La loi de Laplace décrit la discontinuité de pression de part et d'autre d'une interface courbe.

Le bilan des forces agissant sur un élément de surface dS dont les deux rayons de courbure principaux sont R_1 et R_2 (fig. I.6) donne l'expression de cette loi :

$$P_{\text{int}} - P_{\text{ext}} = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (\text{I.6})$$

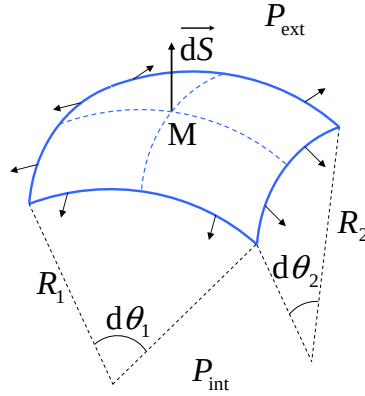


Fig. I.6: Loi de Laplace.

On introduit souvent la courbure moyenne $\frac{1}{R} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$ et la loi s'écrit alors :

$$P_{\text{int}} - P_{\text{ext}} = \frac{2\gamma}{R} \quad (\text{I.7})$$

La loi de Laplace confirme un résultat intuitif important : la pression est plus grande à l'intérieur de la concavité.

○ Cas d'une géométrie cylindrique

La loi de Laplace permet de définir la pression capillaire pour laquelle un ménisque de courbure constante est en équilibre dans un pore cylindrique.

Considérons un capillaire cylindrique de rayon R_p . Le ménisque hémisphérique possède un rayon de courbure tel que $R = R_p / \cos \theta$ (fig. I.7).

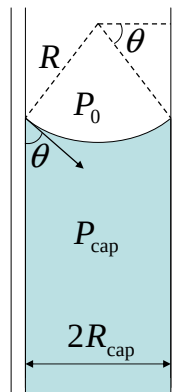


Fig. I.7: Capillaire cylindrique.

La loi de Laplace s'écrit alors :

$$P_{\text{cap}} = P_L - P_0 = \frac{-2\gamma \cos \theta}{R_p} \quad (\text{I.8})$$

En pratique, $P_0 = P_V \ll P_L$, ainsi,

$$P_L = \frac{-2\gamma \cos \theta}{R_p} \quad (\text{I.9})$$

Cette forme de la loi de Laplace est utilisée pour déterminer la pression d'intrusion d'un liquide non mouillant dans un matériau mésoporeux.

I.2 État de l'art sur les systèmes hétérogènes lyophobes

En 1996, Eroshenko a déposé un brevet détaillant une “nouvelle technique servant au stockage ou à la dissipation d'énergie et capable de procurer des performances très supérieures à celles obtenues avec les techniques traditionnelles” [Eroshenko, 1996]. Cette nouvelle technique utilise une structure hétérogène constituée d'une matrice mésoporeuse plongée dans un liquide non mouillant. La structure hétérogène est soumise à une compression forcée pour obliger le liquide à entrer dans les mésopores et ainsi augmenter l'interface solide/liquide.

L'énergie accumulée lors de la compression peut ensuite être récupérée par une détente spontanée pour effectuer un travail utile, du type actionneur. Il est aussi possible de stocker l'énergie accumulée à l'issue de la phase d'intrusion forcée en refroidissant la structure hétérogène à une température inférieure à la température de fusion du liquide (on parle de verrou thermique). Ces applications utilisent des systèmes sans hystérésis (ou très faible) (fig. 2a, p 10) constitués d'un couple eau/zéolithe [Eroshenko *et al.*, 2001]. Les zéolithes sont des matériaux cristallins possédant des pores de taille de l'ordre de l'angstrom. Elles seront présentées dans le chapitre II.

Les systèmes à forte hystérésis peuvent servir à la dissipation d'énergie (fig. 2b, p 10). En 2006, Eroshenko propose d'utiliser une structure hétérogène dans un amortisseur hybride pour automobile, composé d'un amortisseur visqueux conventionnel et d'un système hétérogène lyophobe pouvant potentiellement améliorer la dissipation mécanique pour des vitesses plus élevées. Les performances des “amortisseurs colloïdaux” sont également étudiées par le groupe de recherche de Suci au Japon. Les amortisseurs hydrauliques et colloïdaux dissipent tous deux l'énergie mécanique en forçant un fluide à passer à travers des orifices étroits. La différence est la taille des orifices : de quelques millimètres pour l'amortisseur hydraulique contre quelques nanomètres dans le cas de l'amortisseur colloïdal. Toutefois, l'amortisseur colloïdal présente

un comportement différent : il est capable d'absorber une grande quantité d'énergie mécanique, sans augmentation notable de la température du système, la force ne dépend pas de la vitesse du piston, la gamme de fréquences d'amortissement (0-30 Hz) est cinq fois plus large [Eroshenko, 1996], et l'efficacité de l'amortisseur colloïdal est deux fois plus élevée [Suciu *et al.*, 2003, Iwatsubo *et al.*, 2007]. En raison de ses avantages considérables, l'amortisseur colloïdal peut être utilisé pour les suspensions de véhicules, les amortisseurs sismiques, les protections anti-vibrations diverses ...

Enfin, les structures hétérogènes peuvent également servir pour la technique de porosimétrie à eau, nommée ainsi par analogie à la porosimétrie au mercure beaucoup plus répandue, afin d'étudier le mouillage des solides mésoporeux hydrophobes par l'eau. Cette méthode de caractérisation a été introduite par Eroshenko et Fadeev [Fadeev et Eroshenko, 1997].

Actuellement, quelques équipes de recherche en France et dans le monde travaillent sur les systèmes hétérogènes lyophobes, et notamment sur leur comportement dynamique, mais ce sujet reste assez peu répandu :

- en France : V. Eroshenko, Laboratoire énergétique thermomoléculaire, X-technologies, École polytechnique, Palaiseau et J. Patarin, Laboratoire de Matériaux à Porosité Contrôlée, Mulhouse.
- aux États-Unis : F. Surani, Department of Civil Engineering, University of Akron Ohio et Y. Qiao, Department of Structural Engineering, University of California - San Diego, La Jolla, California [].
- au Japon : C. Suciu et T. Iwatsubo, Kansai University, Department of Mechanical Systems Engineering, Osaka.

I.2.1 Influence de la structure poreuse et des particules

I.2.1.1 Influence de la taille de pore

Lefèvre *et al.* ont étudié l'évolution des pressions d'intrusion et d'extrusion en fonction de la taille de pore. Pour cela, quatre MCM-41, silices mésoporeuses à pores cylindriques indépendants¹, de différentes tailles de pore (1.30, 1.50, 2.30 et 5.60 nm) ont été testés en intrusion/extrusion forcées d'eau. En plus d'une structure poreuse similaire, les quatre matériaux étudiés présentent une chimie de surface voisine.

Les pressions d'intrusion et d'extrusion mesurées pour des cycles d'intrusion/extrusion quasi statiques sont reportées sur la figure I.8 en fonction du rayon de pore moyen. Le graphe est tracé en échelles ln-ln.

1. cf. chapitre II

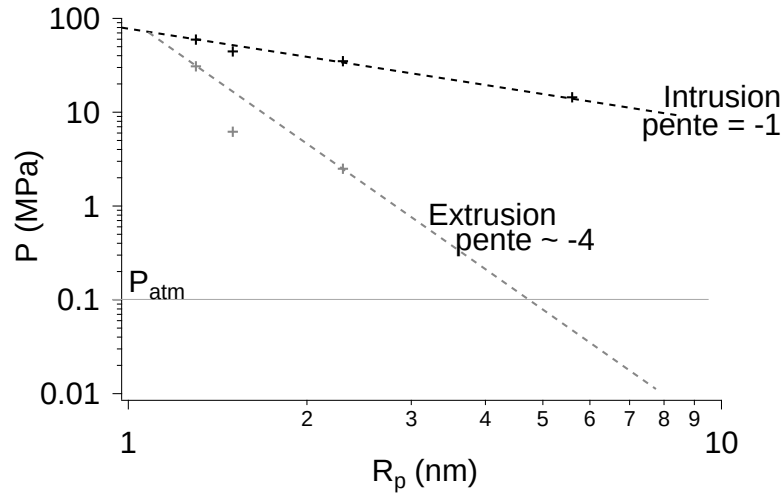


Fig. I.8: Représentation des pressions d'intrusion et d'extrusion moyennes en fonction du rayon de pore moyen pour des MCM-41 de chimie de surface voisine [Lefèvre, 2002].

On constate alors que la pression d'intrusion P_{int} est proportionnelle à l'inverse du rayon de pore R_p et est parfaitement décrite par la loi de capillarité de Laplace qui décrit la propagation de ménisques de l'extérieur vers l'intérieur des grains mésoporeux.

En revanche, la pression d'extrusion présente une décroissance beaucoup plus forte en fonction du rayon de pore, ce qui suggère un mécanisme différent de celui de l'intrusion. Une étape préalable de nucléation semble nécessaire à la formation puis à la propagation de ménisques vers l'extérieur du matériau. En outre, au-delà d'une taille de pore critique d'environ 3 nm, il n'y a plus d'extrusion du liquide à température ambiante [Lefèvre, 2002].

I.2.1.2 Influence des connexions entre pores

A. Saugey a réalisé un modèle numérique permettant de reproduire l'intrusion d'un liquide dans des matériaux de même distribution de taille de pores mais de structures poreuses différentes. La figure I.9 compare l'intrusion de liquide dans un matériau à pores indépendants à celle dans un matériau à pores connectés (dans les cas de connexions 2D et 3D). Les matériaux à pores connectés présentent un écart au début de l'intrusion par rapport au matériau à pores indépendants. Cette dissipation d'énergie est due au manque d'accessibilité de certains pores qui sont alors envahis par le liquide à une pression supérieure à celle donnée par la loi de Laplace. Plus le nombre d'interconnexions entre pores est important et plus la dissipation d'énergie est faible. Saugey *et al.* ont constaté que cette dissipation d'énergie reste réduite (1 à 5 % de l'énergie fournie) et a lieu au début de l'intrusion. Ainsi, la pression d'intrusion moyenne n'est pas modifiée par la connectivité du réseau poreux [Saugey, 2004].

En revanche, le mécanisme d'extrusion pour les matériaux interconnectés semble différent

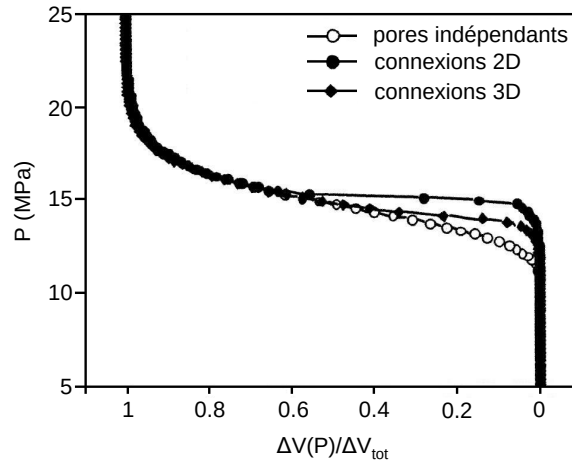


Fig. I.9: Comparaison des courbes d'intrusion en fonction de la connectivité des pores pour des matériaux de même distribution de taille de pores [Saugey, 2004].

de celui des matériaux à pores indépendants. En effet, la pression d'extrusion est proportionnelle à $1/R_p$. La propagation de ménisques semble donc prépondérante par rapport au mécanisme de nucléation et peut être décrite par la loi de Laplace. Puisque les pores sont reliés entre eux, seuls quelques sites de nucléation sont nécessaires pour créer des ménisques qui se propageront dans l'ensemble du matériau tandis que dans un matériau à pores indépendants, la création d'un noyau de vapeur est nécessaire dans chaque pore pour qu'il y ait extrusion. La pression d'extrusion d'un matériau à pores interconnectés suit la loi de Laplace en tenant compte d'un angle de reculée θ_r . L'hystérésis en pression peut ainsi être expliquée par l'hystérésis de mouillage ($\theta_a - \theta_r$). L'étape initiale de nucléation ne peut pas facilement être mise en évidence avec ce type de matériaux [Lefèvre *et al.*, 2004b].

I.2.1.3 Influence de la taille des particules

Deux gels de silice de même diamètre de pore (7 nm) et de taille de particule différente (20 et 40 μm) possèdent des cycles d'hystérésis quasiment superposables d'après une étude de Suciū *et al.* [Suciū *et al.*, 2003]. La taille de particule, et implicitement le volume interparticulaire, ne semble pas avoir d'effet sur l'hystérésis d'un système hétérogène. D'après la loi de Laplace, la pression d'intrusion d'eau dans un passage interparticulaire est en effet négligeable comparée à la pression d'intrusion dans un pore.

I.2.1.4 Mélange de différents matériaux mésoporeux hydrophobes

Le mélange de deux gels de silice de taille de pore différente fournit un cycle d'hystérésis constitué de la combinaison linéaire de chacun des cycles des deux matériaux composants. Les résultats de Suciū *et al.* montrent que lorsque des gels de silice ayant une modification de

surface et/ou une architecture poreuse différentes sont mélangés, la forme de l'hystérésis peut être contrôlée [Suciu *et al.*, 2003].

I.2.2 Influence des paramètres d'essais

I.2.2.1 Influence de la température

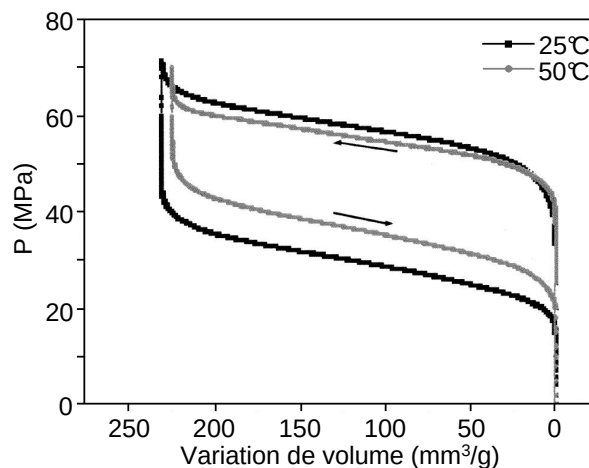


Fig. I.10: Influence de la température sur les cycles d'intrusion/extrusion d'eau avec un MCM-41 [Lefèvre *et al.*, 2004a].

La figure I.10 montre deux cycles d'intrusion/extrusion réalisés à 25 et 50°C sur un MCM-41, qui est un matériau à pores indépendants. La pression d'intrusion diminue légèrement avec l'élévation de température, ce qui est dû à la diminution de la tension de surface γ_{LV} pour une température croissante. En revanche, la pression d'extrusion augmente significativement avec la température. Cette forte croissance ne peut s'expliquer simplement avec la variation de la tension de surface. La sensibilité de P_{ext} avec la température confirme qu'un mécanisme différent de celui de l'intrusion est à l'origine de ce processus. L'extrusion serait en effet plutôt gouvernée par un mécanisme de nucléation, processus thermiquement activé, que par un mécanisme de propagation de ménisques [Lefèvre, 2002].

Ainsi est-il possible de changer le comportement d'un système en contrôlant la température. En effet, un système totalement dissipatif peut devenir partiellement dissipatif grâce à une élévation de température.

Pour finir, un système eau/gel de silice a été sollicité à une fréquence de 0.1 Hz lors d'une étude menée par Suciu *et al.* [Suciu *et al.*, 2003]. Après 1200 cycles, la température du système n'a augmenté que de 5°C. Ce faible échauffement amène souvent à considérer que les cycles d'intrusion/extrusion sont isothermes. Toutefois, une faible fréquence de sollicitation laisse le temps au système de dissiper la chaleur.

I.2.2.2 Influence du temps de relaxation entre deux cycles

Dans le cas de cycles à extrusion partielle ou nulle, plus le temps d'attente entre deux cycles est long et plus le recouvrement des propriétés initiales du système est complet [Lefèvre, 2002, Suciú *et al.*, 2003].

I.2.2.3 Comportements dynamiques des systèmes hétérogènes lyophobes

Des essais ont été menés sur un amortisseur de vibrations anti-shimmy d'un avion gros porteur, l'Antonov 225 Mriya (fig. I.11b), lequel amortisseur incorporait une structure hétérogène eau/gel de silice [Eroshenko, 1996]. L'amortisseur a été soumis à une sollicitation sinusoïdale ($f \sim 0.5$ Hz). En faisant varier la vitesse de déplacement de 1.8 à 48 mm/min, Eroshenko *et al.* ont constaté que toutes les caractéristiques aux différentes vitesses coïncident (fig. I.11a). À partir d'un déplacement de 2 mm, l'énergie absorbée varie linéairement avec la course de la tige du piston (fig. I.11d). Enfin, l'énergie absorbée est quasi indépendante de la fréquence de sollicitation, pour des fréquences variant entre 1 et 20 Hz (fig. I.11c).

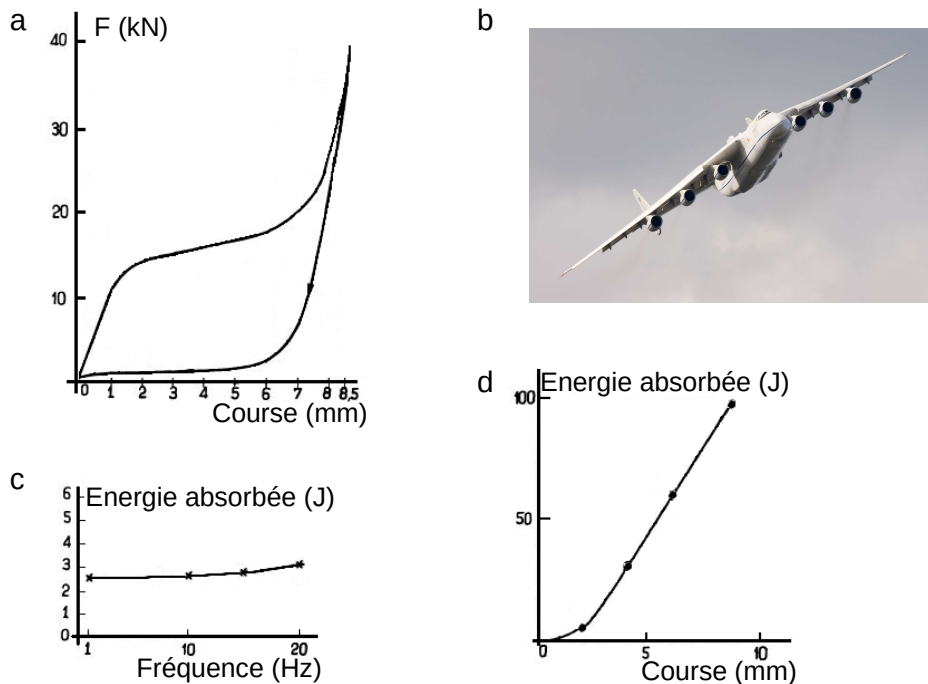


Fig. I.11: Caractéristiques d'un système hétérogène eau/gel de silice sollicité à différentes vitesses et fréquences [Eroshenko, 1996].

En essais dynamiques, l'efficacité maximale de l'amortisseur colloïdal est deux à trois fois plus élevée que celle d'un amortisseur hydraulique pour un alésage du cylindre identique. L'énergie dissipée par un amortisseur colloïdal est presque constante avec l'augmentation de

la vitesse du piston [Suciu *et al.*, 2004].

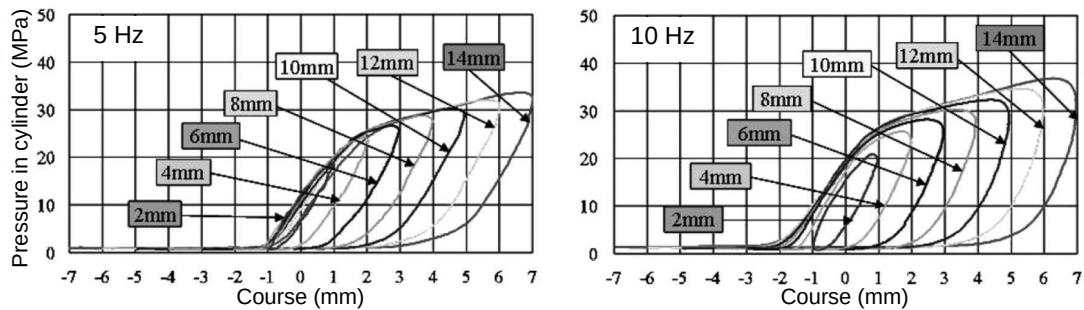


Fig. I.12: Cycles d'hystérésis d'un système eau/gel de silice pour des fréquences de 5 et 10 Hz [Iwatsubo *et al.*, 2007].

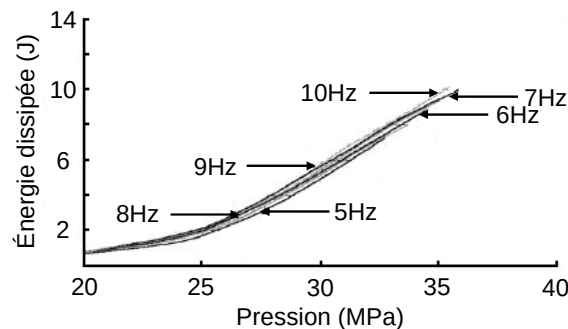


Fig. I.13: Relation entre la pression du cylindre et l'énergie dissipée [Iwatsubo *et al.*, 2007].

Iwatsubo *et al.* ont réalisé des essais dynamiques sur un appareillage constitué d'une structure piston-cylindre pouvant atteindre une pression de 600 bars. Le piston est directement actionné par un pot vibrant dont la vitesse maximale est de 1 m/s. Les essais dynamiques ont été effectués sur une gamme de fréquences de 2 - 10 Hz. Les courbes présentées figure I.12 montrent les hystérésis obtenues avec un système eau/gel de silice sollicité à des fréquences de 5 et 10 Hz, pour différentes courses du piston. La pression maximale dans le cylindre et l'hystérésis augmentent avec l'augmentation de la fréquence de sollicitation. La figure I.13 montre la relation entre la pression de travail et l'énergie dissipée pour différentes fréquences entre 5 et 10 Hz. L'énergie dissipée varie assez peu en fonction de la fréquence de sollicitation.

Surani *et al.* ont validé l'utilisation des systèmes hétérogènes lyophobes pour des applications d'absorption d'énergie sous sollicitations dynamiques grâce à des essais d'impact [Surani *et al.*, 2005]. Ils ont évalué les caractéristiques dynamiques d'absorption d'énergie d'une silice nanoporeuse (Fluka 100 silanisée C8) en utilisant une barre d'Hopkinson (fig. I.14). Le matériau poreux choisi ne présente pas d'extrusion spontanée, ce système est donc totalement dissipatif. Le piston d'entrée est impacté à une vitesse d'environ 11 m/s. L'impulsion incidente

et l'impulsion réfléchiée dans le piston d'entrée, ainsi que l'impulsion transmise dans le piston de sortie ont été mesurées par des jauges de contraintes. Après trois impacts, espacés de moins de cinq minutes, le matériau poreux est saturé de liquide. L'efficacité d'absorption d'énergie du système est de 41 J/g, ce qui est environ trois fois plus élevé que la valeur obtenue en quasi statique.

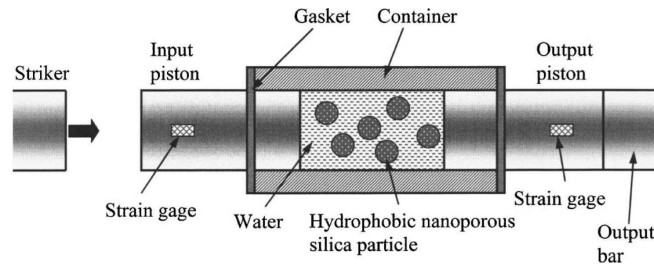


Fig. I.14: Schéma du montage expérimental de la barre d'Hopkinson [Surani *et al.*, 2005].

La capacité d'absorption d'énergie varie linéairement avec la quantité de matériaux nanoporeux introduits, ce qui suggère que l'interaction entre les particules est négligeable. L'augmentation de l'efficacité d'absorption d'énergie en fonction du taux de chargement peut être liée aux frottements internes. Par exemple, il a été montré que dans des systèmes de cisaillement formés par la dispersion de nanoparticules dans un liquide, le facteur d'amortissement peut augmenter de manière considérable lorsque la vitesse de déformation dépasse une valeur critique [Lee *et al.*, 2003]. Enfin, l'intrusion d'eau semble avoir lieu simultanément dans les pores de tailles différentes.

I.2.3 Durée de vie du système

Des essais d'endurance ont été menés par Suciú *et al.*, en sollicitant le piston de l'amortisseur colloïdal sur sa course maximale [Suciú et Yaguchi, 2009]. La durée de vie de ce système atteint 10^6 - 10^7 cycles, ce qui correspond à la durée de vie des suspensions de véhicules. La dégradation de l'amortissement semble être provoquée par la fracture en fatigue des particules de gel de silice qui présentent alors de plus en plus de parties hydrophiles.

I.2.4 Mécanisme de dissipation d'énergie

Il apparaît que l'ampleur de l'hystérésis en pression est fortement réduite si la taille de pore diminue ou si la température augmente.

Deux contributions principales peuvent être distinguées pour expliquer la présence d'hystérésis et donc de dissipation d'énergie :

- l'hystérésis intrinsèque, observée pour des matériaux modèles à pores cylindriques indépendants. Elle est associée soit à la nucléation d'une phase vapeur à l'extrusion, soit à la propagation de ménisques (avec un angle de reculée inférieur à l'angle d'avancée).
- l'hystérésis géométrique, due à la structure poreuse (tortuosité, connectivité des pores) qui peut provoquer le blocage du liquide, à la rugosité superficielle et aux hétérogénéités chimiques (greffage et défauts de surface) qui entraînent une hystérésis de l'angle de contact [De Gennes, 1985].

I.3 Enjeux de la thèse

Peu d'études sur le comportement dynamique des systèmes hétérogènes lyophobes ont été réalisées. Cette caractérisation semble pourtant primordiale en ce qui concerne un dispositif pouvant amortir des vibrations. Il est important de savoir dans quelle mesure les performances du système peuvent être modifiées par une utilisation dynamique, ainsi que de connaître les limites en terme de vitesse et de fréquence. Y a-t-il toujours intrusion et extrusion du liquide à des fréquences de supérieures à 20 Hz ? La viscosité du liquide engendre-t-elle des pertes de charges limitant la réversibilité des cycles aux vitesses élevées ou a-t-on au contraire glissement du liquide sur la surface des pores hydrophobes ?

Nous chercherons également à comprendre les phénomènes physiques qui interviennent au cours de l'intrusion et de l'extrusion en vue de pouvoir prédire, grâce à un modèle, le comportement d'un système hétérogène lyophobe à partir des caractéristiques du matériau poreux et du liquide utilisés.

CHAPITRE II

MATÉRIAUX MÉSOPOREUX ET LIQUIDES NON MOUILLANTS

II.1 Introduction aux matériaux poreux - Classification

L'intérêt pour la protection de l'environnement et le stockage de l'énergie a relancé la recherche sur les matériaux poreux, qui sont utilisés dans de nombreuses applications telles que la catalyse, la séparation chimique, l'adsorption, la chromatographie . . .

II.1.1 Description qualitative d'un solide poreux

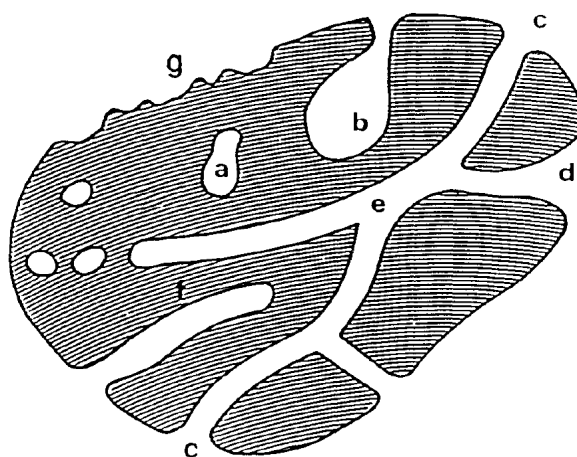


Fig. II.1: Section transversale d'un solide poreux avec différents types de pores [Rouquerol *et al.*, 1994].

Toute matière solide contenant des cavités, des canaux ou des interstices peut être considérée comme poreuse, mais, dans un contexte particulier, une définition plus restrictive peut être appropriée. Avec l'aide de la figure II.1, on peut par exemple classer les pores en fonction de leur disponibilité à un fluide externe. Selon ce point de vue, une première catégorie de pores

correspond à ceux qui sont totalement isolés de leurs voisins, comme dans la région (a), qui sont décrits comme des pores fermés. Ils influencent des propriétés macroscopiques telles que la densité volumique, la résistance mécanique et la conductivité thermique, mais sont inactifs dans des processus tels que l'écoulement d'un fluide et l'adsorption de gaz.

D'autre part, les pores qui ont un canal continu en communication avec la surface externe du corps, comme (b), (c), (d), (e) et (f), sont définis comme des pores ouverts. Certains peuvent être ouverts à une seule extrémité comme (b) et (f), ce sont des pores aveugles. D'autres peuvent être ouverts aux deux extrémités (pores traversants), comme (e).

Les pores peuvent aussi être classés en fonction de leur forme : ils peuvent être cylindriques (ouverts (c) ou aveugles (f)), en forme de bouteille (b), en forme d'entonnoir (d) ou en forme de fente. Enfin, proche mais différente de la porosité, il y a la rugosité de la surface externe (g).

II.1.2 Description quantitative des structures poreuses

La **porosité** est définie comme le rapport ε entre le volume poreux total V_p et le volume apparent V (excluant les vides interparticulaires) : $\varepsilon = V_p/V$. La valeur de ce rapport dépend en partie de la méthode utilisée pour déterminer le volume apparent (détermination géométrique, déplacement de fluide) et de celle utilisée pour évaluer le volume poreux (adsorption et condensation capillaire, déplacement de fluide, ultrasons ...)

La **surface spécifique** S est définie comme l'aire accessible (ou détectable) de la surface du solide par unité de masse du matériau. De manière similaire, sa valeur peut dépendre de la méthode d'évaluation employée.

La **taille des pores** est une propriété d'une importance majeure dans les applications pratiques des matériaux poreux. Cependant, en raison de la forme généralement très irrégulière et variable des pores, il est difficile d'aboutir à une définition précise et commune de la taille. En outre, les systèmes poreux sont souvent interconnectés et les mesures dépendent souvent de l'ordre dans lequel les pores sont rencontrés par la méthode utilisée (intrusion de mercure par exemple). Pour ces raisons, les analyses quantitatives des structures poreuses s'appuient fréquemment sur des systèmes modèles.

II.1.3 Systèmes idéalisés : forme et taille de pore

Par souci de simplicité, la forme des pores est décrite en termes de cylindres, de cavités, de fentes ou encore de sphères. La description réelle de nombreux solides poreux est compliquée par l'existence :

- de différentes formes de pores au sein du même matériau,
- de connexions entre les pores, qui peuvent varier en taille, en forme et en emplacement,

- d'une distribution de la taille des pores.

Les distinctions et définitions suivantes ont été adoptées par l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) [Sing *et al.*, 1985] :

- les micropores, qui ont une largeur¹ inférieure à 2 nm,
- les mésopores, qui ont une largeur comprise entre 2 et 50 nm,
- les macropores, qui ont une largeur supérieure à 50 nm.

Il est enfin possible de diviser les micropores en deux catégories :

- les micropores étroits ou ultramicropores, qui ont une taille inférieure à 0.7 nm,
- les supermicropores, qui ont une taille comprise entre 0.7 et 2 nm.

II.2 Exemples de matériaux poreux

II.2.1 Les zéolithes

Les solides inorganiques microporeux et mésoporeux sont très utilisés comme catalyseurs et médias de sorption en raison de leur grande surface spécifique interne. Comme matériaux microporeux typiques, on peut citer les zéolithes, qui sont des aluminosilicates à réseau cristallin naturels ou synthétiques. À ce jour, près de 200 structures zéolithiques ont été dénombrées [Baerlocher *et al.*, 2007].

On peut citer par exemple la Chabazite (fig. II.2a) qui présente des pores tridimensionnels de taille 3.8 Å formés de 8 atomes [Dent et Smith, 1958]. La structure VET possède des pores unidimensionnels plus grands, de taille 5.9 Å, et formés de 12 atomes. Un exemple de cette structure est le matériau VPI-8, représenté figure II.2b [Freyhardt *et al.*, 1996]. Enfin, la Faujasite, l'une des plus utilisées en catalyse, présente une structure de pores tridimensionnels avec une taille de pore parmi les plus grandes : 7.4 Å (fig. II.2c) [Baur, 1964].

La taille de pore maximale pour une zéolithe est de l'ordre de 10 Å, soit 1 nm. C'est le cas des zéolithes silicogermanates de structure UTL formées à partir de molécules organiques servant d'agents structurants (fig. II.3). Sa surface interne spécifique est de 660-720 m²/g et son volume microporeux de 0.22-0.24 mL/g pour les synthèses optimales [Shvets *et al.*, 2010].

Dans le cadre des systèmes hétérogènes lyophobes, les zéolithes permettent essentiellement de réaliser des actionneurs ou des verrous thermiques en raison de leur faible taille de pore. Pour obtenir un système partiellement dissipatif, une taille de pore plus grande est nécessaire. C'est le cas des matériaux poreux présentés ci-après.

1. la largeur d'un pore correspond au diamètre pour un pore cylindrique ou à la distance entre les deux côtés d'un pore en forme fente.

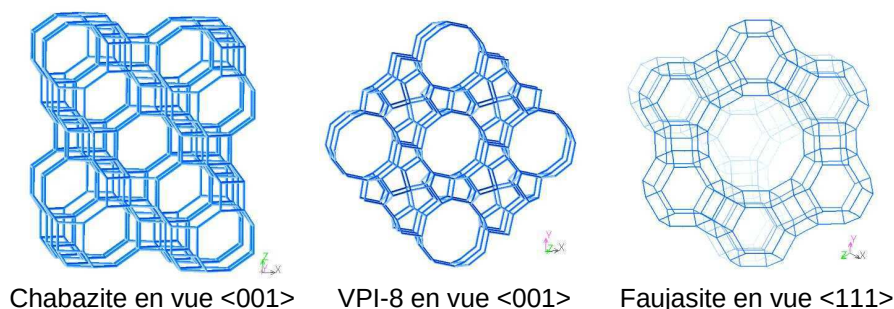


Fig. II.2: Exemples de structures cristallines de zéolithes.

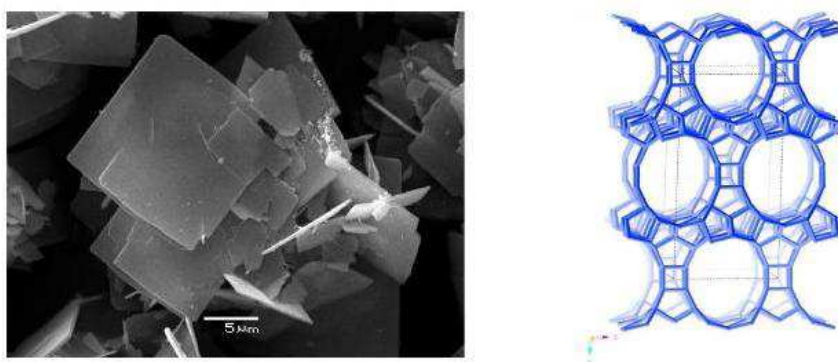


Fig. II.3: Image SEM et structure cristalline en vue $\langle 001 \rangle$ d'une zéolithe de type UTL [Shvets *et al.*, 2010].

II.2.2 Matériaux mésoporeux ordonnés

Le domaine des tamis moléculaires a vécu un regain d'intérêt avec la découverte de Beck et Kresge (Mobil Corporation) en 1992 d'une nouvelle famille de tamis moléculaires mésoporeux, appelée M41S. Cette famille présente des matériaux mésoporeux ordonnés avec une taille de pore allant jusqu'à 10 nm et une surface spécifique élevée, de l'ordre de 1000 m²/g. Les pores de ces matériaux sont presque aussi réguliers, mais considérablement plus grands que ceux des zéolithes, offrant ainsi de nouvelles opportunités [Kresge *et al.*, 1992].

Leur synthèse emploie des tensioactifs cationiques pour assembler des anions silicates en solution [Beck *et al.*, 1992]. Trois membres de la famille M41S ont alors été distingués : le MCM-41 (organisation hexagonale), le MCM-48 (organisation cubique) et le MCM-50 (organisation lamellaire).

Suite à cette découverte, des voies générales d'assemblage à partir de tensioactifs ont émergé. La première est l'appariement de charges électrostatiques entre des micelles de tensioactifs anioniques ou cationiques et des précurseurs inorganiques chargés. C'est ce type de synthèse qui permet d'obtenir les MCM-41, les MCM-48 et les MCM-50 [Huo *et al.*, 1994].

Une seconde voie consiste à assembler des tensioactifs amines ou des tensioactifs non io-

niques de polyoxyéthylène avec des précurseurs inorganiques par liaisons hydrogènes [Tanev et Pinnavaia, 1996]. Les HMS et les SBA-15, présentés ci-après, ont été obtenus suivant ce type de synthèse.

La formation de ces matériaux mésoporeux débute par l'agencement de tensioactifs en solution aqueuse en micelles qui servent en quelque sorte de matrices pour la disposition des espèces silicates. Pendant la condensation de la silice, les micelles s'allongent et s'auto-assemblent en mésophase organique-inorganique [Galarneau *et al.*, 1998]. Enfin, lorsque les tensioactifs sont supprimés par calcination, il ne reste plus qu'un squelette de silice dont la structure est représentative de l'agencement des micelles de tensioactifs.

En solution aqueuse, les tensioactifs s'agencent en micelles et en mésophases dont la structure varie en fonction de la concentration et du facteur géométrique du tensioactif. On retrouve aussi ce type d'organisations dans les silices mésoporeuses obtenues à partir de tensioactifs.

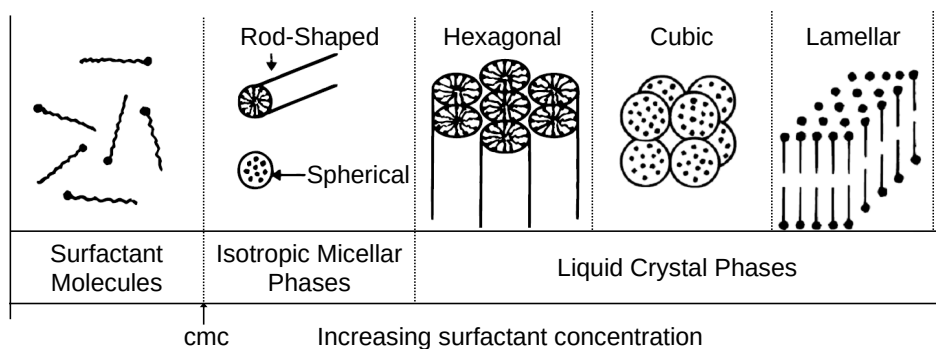


Fig. II.4: Micelles dans une solution eau-tensioactifs [Zhao *et al.*, 1996].

La figure II.4 montre qu'à faible concentration, les tensioactifs existent en tant que molécules. Lorsque l'on augmente leur concentration, ils s'agrègent pour former des micelles. Le seuil de concentration auquel les molécules s'assemblent pour former des micelles est appelé *cmc* (concentration micellaire critique). Lorsque la concentration augmente encore, des arrangements hexagonaux apparaissent. L'étape suivante est la coalescence des cylindres parallèles adjacents qui produisent la phase lamellaire. Dans certains cas, une phase cubique de symétrie gyroïde peut aussi exister pour des tensioactifs particuliers. C'est une phase métastable entre la phase hexagonale et la phase lamellaire à l'origine du MCM-48. Les agencements hexagonaux de tensioactifs permettent de former différents matériaux poreux tels que le MCM-41, le SBA-15 et le HMS présentés ci-après.

○ Les MCM-41

Caractéristiques de la structure poreuse

Des micrographies réalisées par microscopie électronique à transmission (TEM) montrent l'arrangement hexagonal régulier de pores cylindriques uniformes de MCM-41 de taille de pore allant de 2 à environ 10 nm (fig. II.5 et II.6).

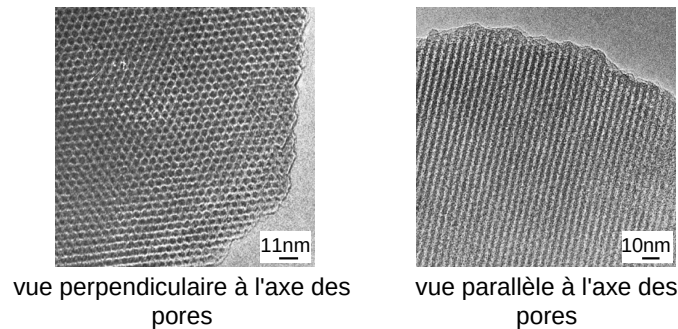


Fig. II.5: Images en microscopie électronique à transmission d'un MCM-41.

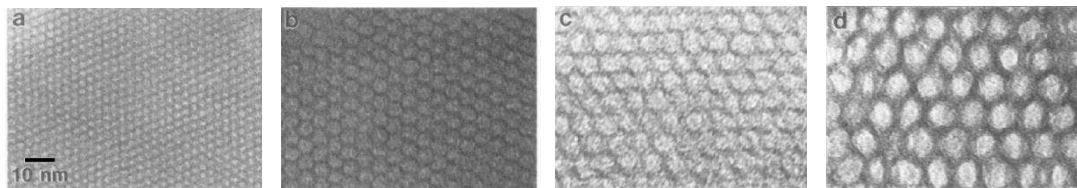


Fig. II.6: Images en microscopie électronique à transmission de MCM-41 de diamètre de pore a : 2, b : 4, c : 6.5 et d : 10 nm [Beck *et al.*, 1992].

La diffraction des rayons X par le MCM-41 est un second moyen d'étudier l'organisation poreuse. Les pics de diffraction mesurés sont typiques d'un réseau hexagonal de pores (fig.II.7).

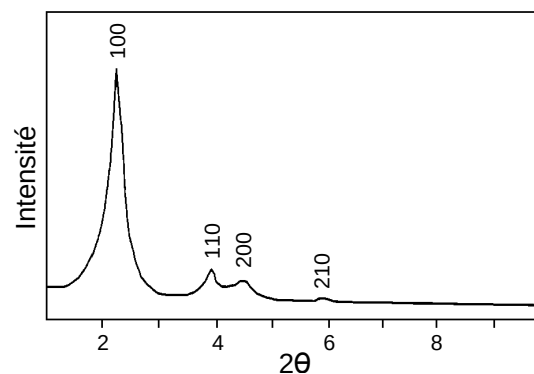


Fig. II.7: Diagramme de diffraction aux rayons X d'un MCM-41 de diamètre de pore 4 nm [Beck *et al.*, 1992].

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote des MCM-41 sont de type IV et présentent une hystérésis de type H1 selon la classification IUPAC² (fig. II.8). Cela est caractéristique des matériaux possédant une distribution de taille de pores étroite. De plus, la condensation capillaire est marquée par une brusque augmentation du volume d'azote adsorbé, ce qui correspond à une distribution de taille de pores étroite.

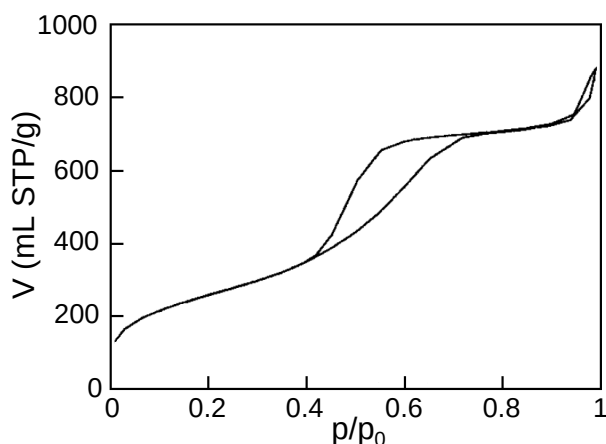


Fig. II.8: Isothermes d'adsorption/désorption d'azote d'un MCM-41 de 5 nm de diamètre de pore [Galarneau *et al.*, 2001a].

Il est possible d'ajuster la taille de pore des MCM-41 en utilisant des tensioactifs de longueur de chaîne variable : le diamètre des pores augmente avec la longueur de chaîne du tensioactif utilisé. Des adsorptions de benzène réalisées par Beck *et al.* sur des MCM-41 synthétisés avec des tensioactifs du type $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3NBr$ où $8 \leq n \leq 16$ montrent en effet une translation de la marche de condensation capillaire vers les pressions croissantes pour une longueur croissante de chaîne, ce qui est significatif d'une augmentation de la taille de pore (fig. II.9).

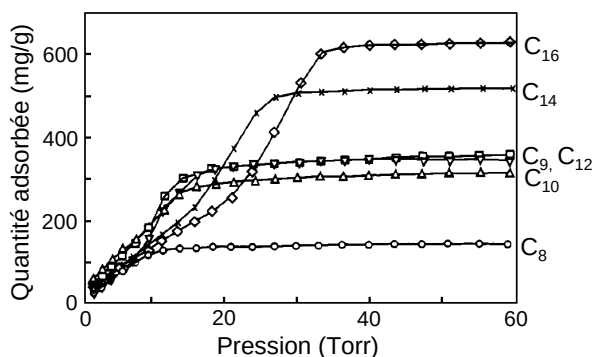


Fig. II.9: Isothermes d'adsorption de benzène de MCM-41 synthétisés avec des tensioactifs de longueur de chaîne différente [Beck *et al.*, 1992].

2. La technique d'adsorption d'azote sera présentée paragraphe II.3.

La forme et la taille des particules de MCM-41, comprise entre 1 et 12 μm , dépendent des conditions acides ou neutres du milieu de synthèse [Di Renzo *et al.*, 1999]. La morphologie habituelle des particules synthétisées en milieu acide correspond à des tiges enroulées sur elles-mêmes formant des spirales et des boucles fermées. En milieu de synthèse neutre, il est possible d'obtenir des particules sphériques avec une taille de l'ordre de 1.5 μm (fig. II.10).

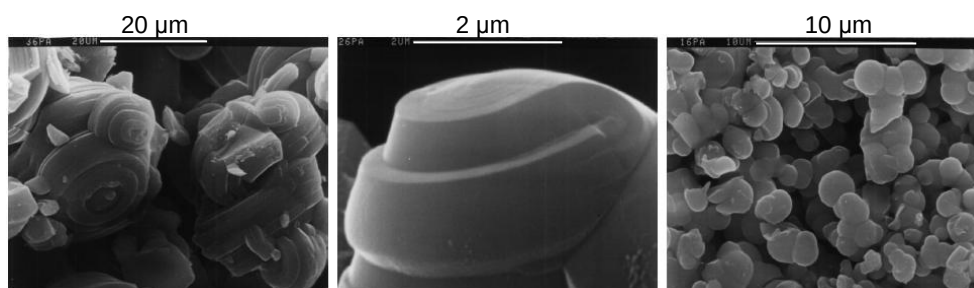


Fig. II.10: Micrographies de particules de MCM-41 synthétisés en milieu acide (images de gauche et milieu) et en milieu basique (image de droite) [Di Renzo *et al.*, 1999].

Mécanisme de formation des MCM-41

Les micrographies et diagrammes de diffraction des MCM-41 sont très proches de ceux obtenus pour des solutions aqueuses de tensioactifs ou de phases micellaires. Cela a conduit Beck et Kresge à proposer un mécanisme de formation par structuration 3D de tensioactifs, appelé “Liquid Crystal Templating Mechanism” [Beck *et al.*, 1992]. Deux voies sont alors possibles (fig. II.11) :

1. les mésophases de cristaux liquides se forment avant l'addition des silicates.
2. les silicates ajoutés au mélange réactionnel influencent l'organisation des micelles cylindriques en un arrangement hexagonal.

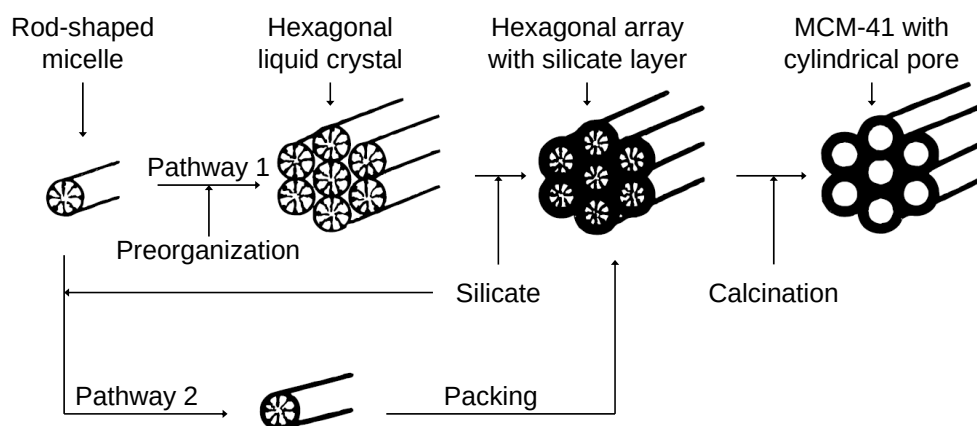


Fig. II.11: Mécanisme de formation des MCM-41 par structuration de tensioactifs [Beck *et al.*, 1992].

Des études postérieures ont conclu que la formation des MCM-41 avait plutôt lieu par le deuxième chemin que par le premier [Chen *et al.*, 1993]. Ainsi, les micelles cylindriques présentes de manière isotrope dans la solution aqueuse interagissent avec les silicates par des interactions coulombiennes, ce qui conduit à l'encapsulation des micelles par des monocouches de silicates. Ces espèces composites s'organisent alors spontanément en une phase ordonnée de manière hexagonale, énergétiquement favorable, et qui s'accompagne de la condensation des silicates. Avec l'augmentation de la durée de chauffage, les parois inorganiques continuent à se condenser.

Un autre mécanisme de formation, proposé par Monnier *et al.*, explique la formation des MCM-41 par la transformation d'une phase lamellaire en une phase hexagonale (fig. II.12) [Monnier *et al.*, 1993].

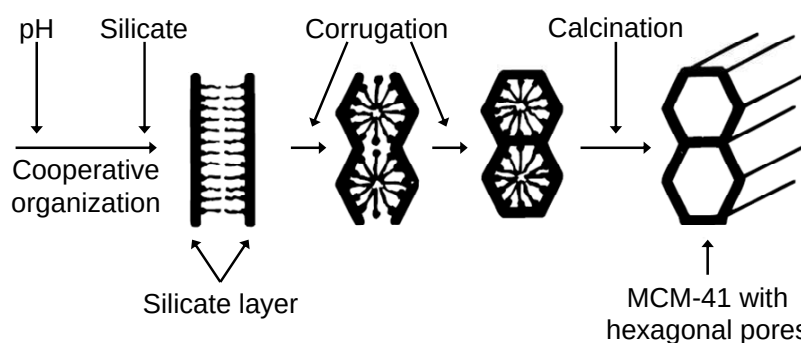


Fig. II.12: Mécanisme de formation des MCM-41 : passage d'une phase lamellaire à une phase hexagonale [Monnier *et al.*, 1993].

Plus récemment, Galarneau *et al.* ont apporté des éléments supplémentaires sur la formation des MTS en analysant les spectres obtenus par résonance paramagnétique électronique d'espèces insérées dans les micelles de tensioactifs. Il a alors été conclu que la formation des MTS s'effectue en deux étapes (fig. II.13). Dans les premières minutes après l'ajout de la silice dans la solution micellaire, les espèces silicates remplacent les anions bromures, formant alors une mésophase peu ordonnée. Ensuite, les micelles recouvertes de silice s'allongent et s'organisent finalement en mésophase hexagonale [Galarneau *et al.*, 1998].

Protocole de synthèse des MCM-41 appliqué au cours de cette thèse

Le MCM-41 étudié dans cette thèse a été préparé selon le protocole de Galarneau *et al.* décrit dans l'article référencé [Martin *et al.*, 2004]. L'agent structurant utilisé est de l'hexadécyltriméthylammonium bromide [CTAB ou C16, Aldrich]. Pour obtenir une taille de pore différente, on peut aussi utiliser du myristyltriméthylammonium bromide (C14) ou de l'octadécyltriméthylammonium bromide (C18). Un agent gonflant tel que le 1,3,5-triméthylbenzène [TMB, Aldrich] peut également être ajouté à la synthèse afin d'augmenter le diamètre de pore.

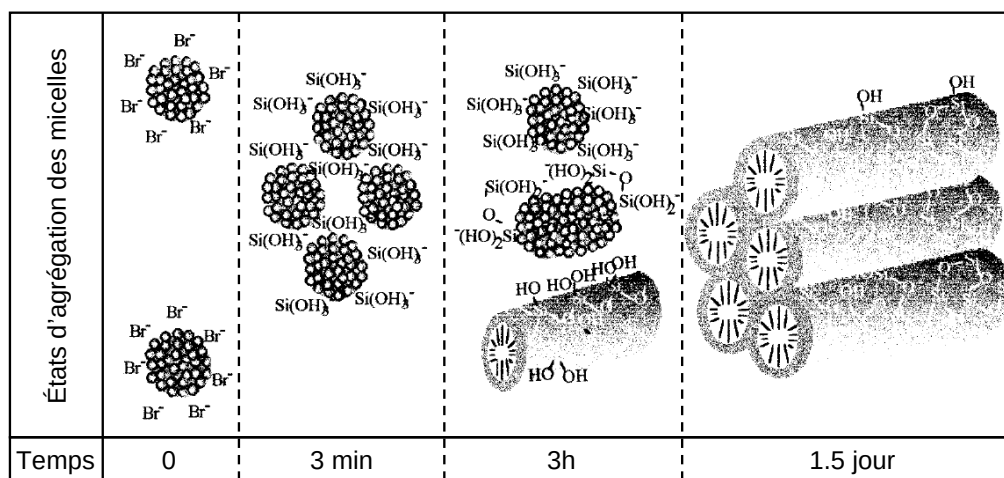


Fig. II.13: Mécanisme de formation des MTS : allongement des micelles et assemblage en phase hexagonale [Galarneau *et al.*, 1998].

La source de silice est de la silice pyrogenic Aérosil 200V [Degussa]. La composition molaire est la suivante : 20 H₂O, 0.25 NaOH, 0.1 CTAB, 1 SiO₂. Les réactifs sont ajoutés dans l'ordre donné ci-avant et chauffés dans un bain d'huile à 50°C, sous agitation. Le mélange réactionnel est placé dans une autoclave fermée que l'on met dans une étuve à 115°C pendant 3 heures (24 heures pour des quantités supérieures à 10 grammes de produits synthétisés). Le produit de synthèse est ensuite filtré, rincé à l'eau distillée jusqu'à pH neutre et séché à 80°C pendant une nuit. La poudre est finalement calcinée à 550°C sous air pendant 8 heures.

Stabilité hydrothermique des MCM-41

Certains auteurs ont rapporté une instabilité de la structure poreuse des MCM-41 qui serait due à l'hydrolyse des liens Si-O-Si en présence d'eau adsorbée. Par exemple, les MCM-41 perdent leur structure mésoporeuse ordonnée s'ils sont exposés à l'air, même à température ambiante, pendant quelques mois.

La stabilité hydrothermique de ces matériaux peut toutefois être améliorée en augmentant la condensation des groupes silanols pendant la formation de la mésostructure [Chen et Wang, 2002], ou aussi en ajoutant de l'alumine au cours de la synthèse, ce qui réduit le taux de dissolution et la solubilité de la silice dans l'eau. Un rapport molaire Si/Al=15 est nécessaire pour stabiliser les MCM-41 dans l'eau à température ambiante [Galarneau *et al.*, 2007a]. La stabilité thermique des MTS dépend fortement de l'épaisseur des parois du matériau. Cette propriété peut être contrôlée en ajustant l'alcalinité et le rapport tensioactif/silice de la synthèse [Galarneau *et al.*, 2001b]. Les matériaux les plus stables sont ceux qui possèdent les parois les plus épaisses. Enfin, une autre manière de stabiliser thermiquement les MCM-41 est de les rendre hydrophobes par greffage de silanes [Martin *et al.*, 2001].

D'autre part, le produit issu de la synthèse (donc contenant encore les tensioactifs) est très stable. Il est donc recommandé de le stocker ainsi et de le calciner juste avant utilisation et/ou silanisation.

○ Les SBA-15

Caractéristiques de la structure poreuse

Tout comme le MCM-41, le SBA-15 est un matériau à base de silice qui présente une organisation mésoporeuse hexagonale bien définie. Il a été découvert en 1998 par Zhao *et al.* [Zhao *et al.*, 1998]. Il possède une surface spécifique élevée, entre 700 et 900 m²/g, un volume poreux important (> 0.7 mL/g), une taille de pore contrôlable entre 5 et 9 nm, et pour finir, des parois épaisses de 4 nm en moyenne (contre 1 nm pour le MCM-41) (fig. II.14).

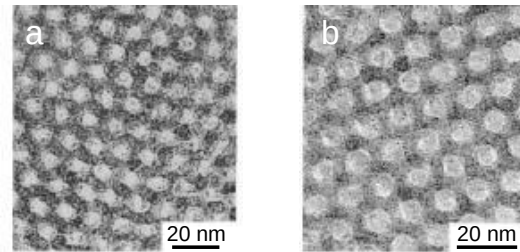


Fig. II.14: Images en microscopie électronique à transmission de deux SBA-15 calcinés, obtenus à partir du même copolymère OE₂₀OP₇₀OE₂₀ à une température de synthèse différente [Zhao *et al.*, 1998].

a : $d_{\text{pore}} = 6$ nm, épaisseur paroi = 5.3 nm, $T_{\text{synthèse}} = 80$ °C.

b : $d_{\text{pore}} = 8.9$ nm, épaisseur paroi = 3.1 nm, $T_{\text{synthèse}} = 100$ °C.

La structure mésoporeuse de ce matériau est donnée par un copolymère triblocs (OE)₂₀-(OP)₇₀-(OE)₂₀ (polyoxyéthylène-polyoxypropylène-polyoxyéthylène) et sa synthèse se fait en milieu acide. Il est possible de contrôler la taille des pores ainsi que l'épaisseur des parois en fonction de la température de synthèse (comprise entre 35 et 130°C). Comme le montre la figure II.15, il est possible de synthétiser des pores dont le diamètre se situe entre 5.5 nm (à une température de synthèse entre 35°C et 60°C) et 9.2 nm pour une synthèse à 130°C [Galarneau *et al.*, 2001a].

L'augmentation du diamètre de pore avec la température correspond à une propriété des tensioactifs non ioniques : l'augmentation de la taille des micelles avec la température. En effet, l'augmentation de la température conduit à une déshydratation partielle des chaînes POE, ce qui diminue le volume de la couronne hydrophile (et donc diminue la surface de cette partie hydrophile). Par conséquent, le rapport surface/volume des micelles diminue, ce qui entraîne l'augmentation du nombre d'agréations et du volume de chaque micelle (et donc l'augmentation de la taille de pore) (fig. II.17).

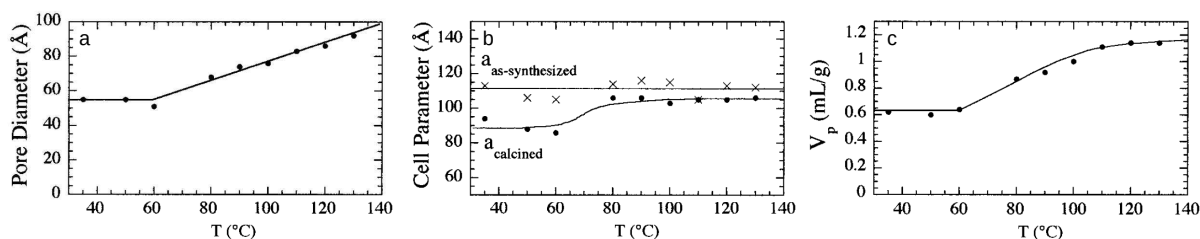


Fig. II.15: Évolution en fonction de la température de synthèse

a : du diamètre de pore BdB, b : du paramètre de réseau et c : du volume poreux de SBA-15 calcinés [Galarneau *et al.*, 2001a].

Dans le cas des MCM-41, l'augmentation de la taille de pore correspond à une augmentation du paramètre de maille car l'épaisseur des parois reste constante pour une même alcalinité. Dans le cas des SBA-15, le paramètre de maille hexagonale reste constant avec la température (~ 10 nm) tandis que le volume poreux augmente (fig. II.18). Ce sont donc les parois du matériaux qui deviennent plus fines avec l'augmentation de la température de synthèse.

Toutefois, la structure poreuse du SBA-15 est plus complexe que celle des MCM-41. Les différentes analyses texturales ont montré que des micropores se trouvent au sein des parois du réseau mésoporeux. C'est en greffant différents alkylsilanes sur la surface des SBA-15 que la taille de ces micropores a été estimée entre 1 et 3 nm par Ryoo *et al.* [Ryoo *et al.*, 2000]. Des micropores de taille nanométrique ont également été mis en évidence par résonance magnétique nucléaire du ^{129}Xe [Nossov *et al.*, 2003]. Il a été montré que le volume microporeux atteint un maximum pour les matériaux préparés entre 35 et 80 °C (environ 0.3 mL/g, soit quasiment un tiers du volume poreux total), puis décroît à plus haute température de synthèse et finit par disparaître dans les échantillons préparés à 130 °C [Galarneau *et al.*, 2003].

Une autre différence entre les SBA-15 et les MCM-41 concerne la présence de connexions entre les mésopores parallèles. Des ponts mésoporeux entre les pores du réseau hexagonal ont été observés par Fan *et al.* en microscopie électronique à haute résolution, pour un SBA-15 synthétisé à 130 °C [Fan *et al.*, 2001]. Ces interconnexions, dont la taille varie entre 2 et 3 nm, se trouvent dans les parois de silice (fig. II.16).

Galarneau *et al.* ont expliqué l'évolution de la structure mésoporeuse et microporeuse des SBA-15 en fonction de la température à partir d'observations en microscopie de répliques de platine de la porosité [Galarneau *et al.*, 2003] et d'adsorption de xénon [Nossov *et al.*, 2003]. Les microscopies des répliques n'ont pas montré d'interconnexions entre les mésopores des SBA-15 synthétisés à basse température (60 °C), tandis que des ponts mésoporeux ont été observés pour les échantillons formés à plus hautes températures (80 °C). Les adsorptions de xénon ont mis en évidence l'ultramicroporosité des matériaux obtenus à basse température, ainsi que

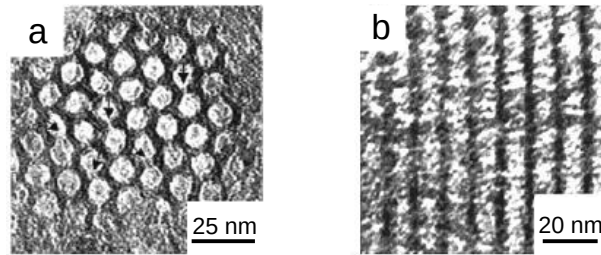


Fig. II.16: Images en microscopie électronique à haute résolution d'un SBA-15 calciné, synthétisé à 130°C [Fan *et al.*, 2001], a : coupe transversale et b : coupe longitudinale.

son évolution vers une mésoporosité secondaire (connexions) avec des diamètres supérieurs à 1.5 nm pour des traitements hydrothermiques à plus haute température.

La structure poreuse des SBA-15 peut donc être décrite de la manière suivante : les matériaux synthétisés en-dessous de 80°C présentent des parois de silice d'épaisseur 4 nm, avec des micropores en surface, qui séparent les mésopores structurés dont le diamètre est proche de 5 nm. Cette microporosité provient de l'inclusion des chaînes POE, qui forment une couronne autour des micelles, dans la silice (fig. II.17). Les mésopores parallèles ne sont pas connectés à travers cette couronne ultramicroporeuse (fig. II.18). Quand la température de synthèse est supérieure à 80°C, la mésophase (stade précurseur de l'agencement des micelles) est graduellement modifiée par une diminution des forces d'interaction entre les tensioactifs et leur environnement. La taille des mésopores augmente, l'épaisseur des parois diminue, les chaînes de POE partagent leur sphère d'hydratation et entraînent la formation d'une mésoporosité secondaire. Enfin, le solide formé à 130°C est bien représentatif du stade final de cette évolution, avec des mésopores de plus de 9 nm séparés par des parois de 2 nm d'épaisseur ne présentant plus d'ultramicroporosité. La porosité secondaire, évoluant de 1.5 à 5 nm, forme des ponts entre les mésopores structurés.

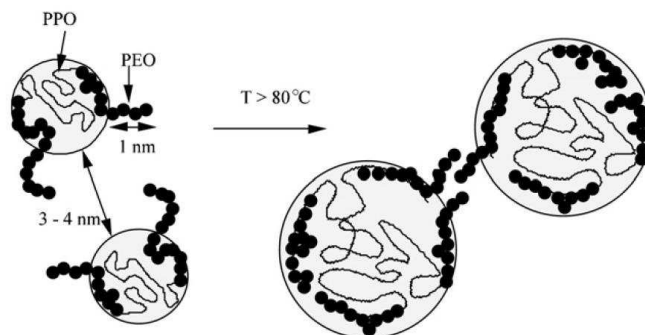


Fig. II.17: Représentation schématique de la déshydratation des micelles de POE sous l'influence de la température [Galarneau *et al.*, 2003].

La présence simultanée de mésopores principaux et de connexions mésoporeuses rend la

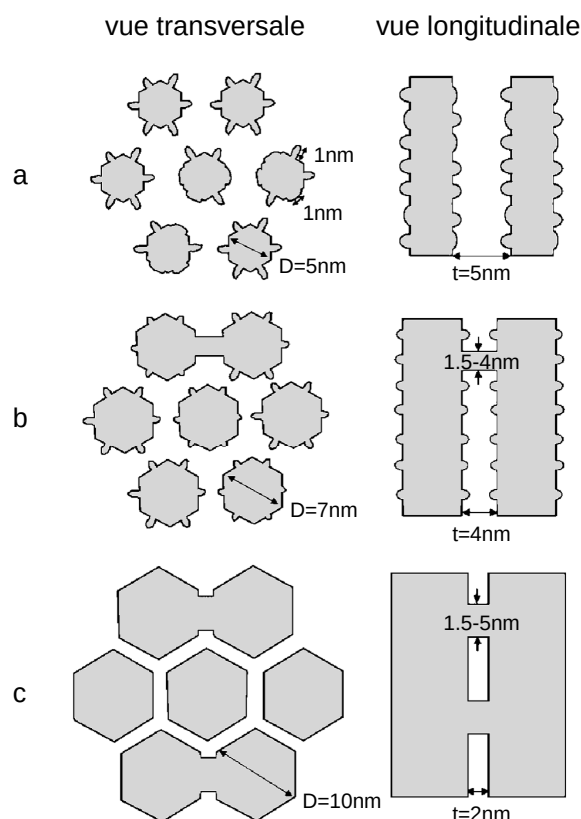


Fig. II.18: Représentation schématique de SBA-15 [Galarneau *et al.*, 2003] synthétisés :

- a : entre 35 et 60°C, montrant des micropores et aucune connexion entre les mésopores
- b : à 100°C, montrant des micropores et des connexions entre mésopores
- c : à 130°C, ne montrant aucun micropore mais des connexions entre les mésopores

plupart des méthodes d'évaluation de la texture inappropriées. Il faut donc être prudent lorsqu'il s'agit de les utiliser pour étudier les caractéristiques des SBA-15 ou d'utiliser ces matériaux comme matériaux modèles.

Protocole de synthèse des SBA-15 appliqué au cours de cette thèse

Les SBA-15 sont synthétisés selon la procédure décrite par Zhao *et al.* [Zhao *et al.*, 1998], à partir de 1 g de Pluronic P123 [(OE)₂₀-(OP)₇₀-(OE)₂₀, Aldrich], 15 g de H₂O, 30 g de HCl 2 M, 2.1 g de tétraéthylortosilicate [TEOS, Aldrich]. Le mélange est maintenu à 35°C pendant 24 heures. Sans cette phase de maturation à température ambiante, on obtient un matériau désordonné. La composition est ensuite chauffée à la température de synthèse désirée pendant à nouveau 24 heures dans une autoclave étanche en PTFE, en condition statique. Le matériau ainsi synthétisé est filtré, rincé à l'eau distillée jusqu'à pH neutre puis séché pendant 24 heures à 80°C. Le solide, sous forme de poudre, est ensuite calciné à 550°C sous air pendant 8 heures.

Au cours de cette thèse, nous avons étudié un SBA-15 sans connexion qui a été synthétisé à 60°C.

○ Les HMS

Caractéristiques de la structure poreuse

Tanev et Pinnavaia ont proposé en 1996 une synthèse par voie structurante neutre de tamis moléculaires mésoporeux basée sur les liaisons hydrogènes et l'auto-assemblage entre des tensioactifs amines primaires neutres et des précurseurs inorganiques. Cette méthode a permis de former des matériaux mésoporeux à agencement hexagonal, les HMS. Bien que l'organisation poreuse hexagonale soit similaire à celle des MCM-41 préparés par assemblage électrostatique, les propriétés physiques et catalytiques des HMS sont différentes [Tanev et Pinnavaia, 1996].

Les HMS, comme les MCM-41, présentent une distribution de taille de pores étroite mais sont ordonnés sur une moins grande échelle, ce qui est visible lorsque l'on compare les diagrammes de diffraction X des deux matériaux (fig. II.19). Les HMS possèdent en général des parois plus épaisses que celles des MCM-41, variant entre 1.7 et 3.0 nm. D'autre part, les HMS présentent une structure mésoporeuse avec quelques connexions (fig. II.20), contrairement aux MCM-41 [Zhang et Pauly, 1997]. La structure poreuse des HMS est en effet constituée de longs canaux aléatoirement connectés par endroit. Ils apparaissent ainsi comme des structures hexagonales désordonnées [Galarneau *et al.*, 2007b].

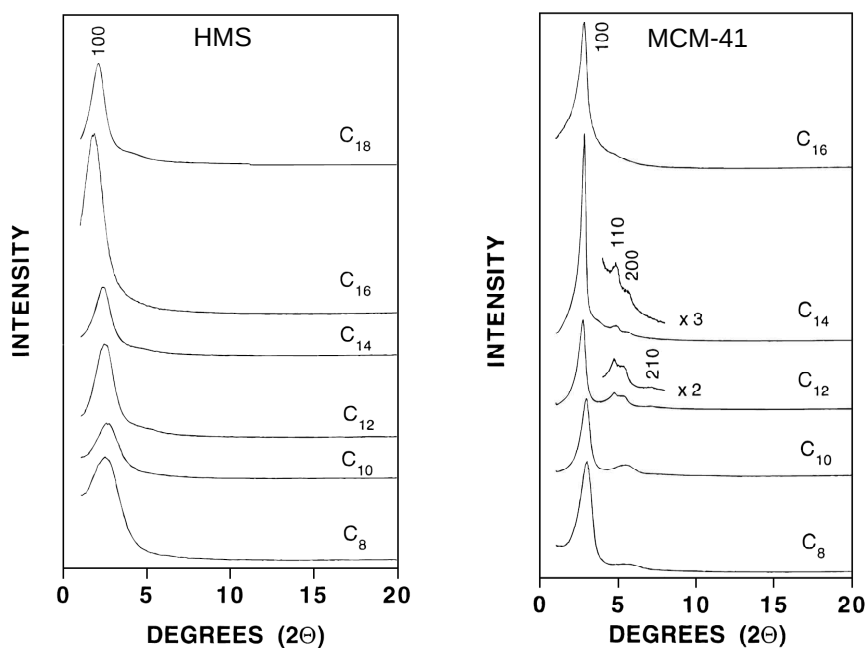


Fig. II.19: Diagrammes de diffraction X de HMS et de MCM-41 calcinés, préparés avec des tensioactifs de longueur de chaîne différente [Tanev et Pinnavaia, 1996].

Les analyses texturales de différentes synthèses de HMS faisant varier le rapport EtOH/H₂O ont montré qu'une concentration d'alcool élevée entraîne une diminution des pores et une baisse du volume poreux (fig. II.21) [Di Renzo *et al.*, 1999].

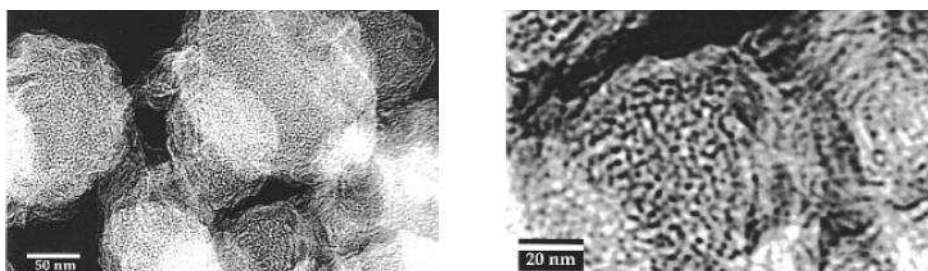


Fig. II.20: Images en microscopie électronique à transmission d'un HMS dont la structure mésoporeuse est similaire à un réseau de trous de vers [Zhang et Pauly, 1997].

Synthesis system		Product properties				
Alcohol/H ₂ O (molar ratio)	H ₂ O/TEOS (molar ratio)	a_0 (Å)	N/Si (molar ratio)	D (Å)	Wall thickness (Å)	V_{pore} (cm ³ g ⁻¹) (calined at 823 K)
0.19	36	54	0.23	46	10	0.86
0.32	22	48	0.17	39	11	0.75
0.64	11	42	0.11	31	12	0.55
0.64	22	40	0.13	31	11	0.50
0.95	22	45	0.10	33	14	0.49

Fig. II.21: Propriétés des HMS obtenus pour différentes concentrations d'éthanol [Di Renzo *et al.*, 1999].

La taille de pore, le volume poreux, la surface spécifique et la taille de particule sont déterminés par le rapport EtOH/H₂O variant de 0.19 à 0.95. Pour un rapport EtOH/H₂O = 0.19 par exemple, les matériaux obtenus ont un grand diamètre de pore (4.1 nm), un volume poreux élevé (0.86 mL/g), et une taille de particule réduite (0.2 μ m). En revanche, pour un rapport EtOH/H₂O plus élevé (0.95), les HMS formés ont des pores plus petits (3 nm), un volume poreux plus faible (0.50 mL/g) et leurs particules sont plus grandes (1 μ m) [Di Renzo *et al.*, 1999]. Les alcools à courte chaîne agissent comme des co-tensioactifs et augmentent la distance moyenne entre les parties polaires des amines à la surface des micelles, sans vraiment affecter le volume du cœur non polaire (fig. II.22).

Protocole de synthèse des HMS appliqué au cours de cette thèse

Les HMS ont été préparés suivant le protocole appliqué par Galarneau *et al.* décrit dans l'article référencé [Di Renzo *et al.*, 1999]. Le système de synthèse se compose de dodécylamine dans le rôle de tensioactif [CH₃(CH₂)₁₁NH₂, Aldrich], d'éthanol, de tétraéthylorthosilicate [TEOS, Aldrich] et d'eau distillée. La composition du mélange est la suivante : 0.25C₁₂H₂₅NH₂ / n EtOH / Si(C₂H₅O)₄ / 11-36 H₂O. Le TEOS est dissous dans l'éthanol à 25°C. Cette solution est ensuite ajoutée à une solution de composition molaire C₁₂H₂₅NH₂ / 24C₂H₅OH / 88H₂O. Le système est agité pendant 1 heure à 25°C puis laissé pendant 20 heures à la même température. La phase solide est alors filtrée, rincée jusqu'à pH neutre puis séchée à 80°C. La poudre subit ensuite une calcination de 3 heures à 550°C sous air pour retirer les tensioactifs.

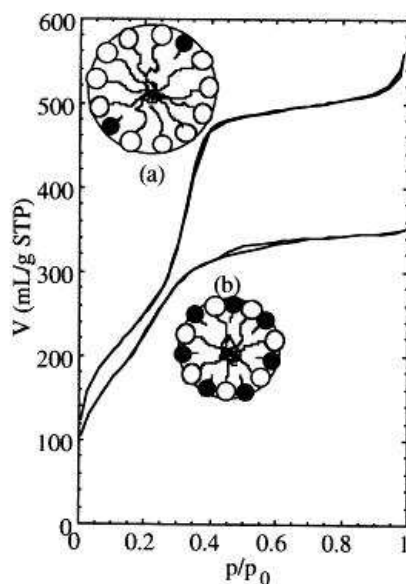


Fig. II.22: Isothermes d'adsorption/désorption de HMS synthétisés pour un rapport molaire éthanol/eau de (a) 0.32 et (b) 0.64, et illustration schématique du rôle de l'éthanol comme co-tensioactif [Di Renzo *et al.*, 1999].

II.2.3 Les CPG

Les verres poreux CPG (controlled pore glasses) ont été découverts par Haller [Haller, 1965]. Produits à partir de verre borosilicate, les CPG sont des supports inorganiques utilisés en chromatographie liquide. La matrice des CPG est efficace pour la séparation chromatographique d'une grande variété de molécules biologiques, dont les protéines, les enzymes, les glucides et les acides nucléiques. De plus, les industries chimiques et biochimiques utilisent cette phase solide pour la séparation de virus, de composants cellulaires et d'autres grosses particules ainsi que pour l'immobilisation d'enzymes. Les CPG présentent une distribution de taille de pores très étroite avec au moins 80% des pores dans les $\pm 10\%$ du diamètre moyen des pores. Les CPG ont une porosité comprise entre 50 et 75%, et une taille moyenne de pore comprise entre 7.5 et 300 nm (ce qui est très supérieur aux tailles de pore des matériaux mésoporeux ordonnés présentés précédemment). Leur surface spécifique, comprise entre 9 et 340 m²/g, est fonction de la taille des pores [Schnabel et Langer, 1991].

Les CPG sont préparés à partir de 50 à 75% de SiO₂, 1 à 10% de Na₂O et le reste en B₂O₃ [Haller, 1965]. Le verre fondu subit une séparation de phase par refroidissement entre 500 et 750 °C. La durée de ce traitement détermine l'étendue de la séparation de phase et la taille moyenne des pores. La phase de borate est ensuite lessivée par des solutions d'acide à haute température. Le verre restant contient également des particules de silice colloïdale, qui sont éliminées par un traitement avec du NaOH, suivi d'un lavage à l'eau.

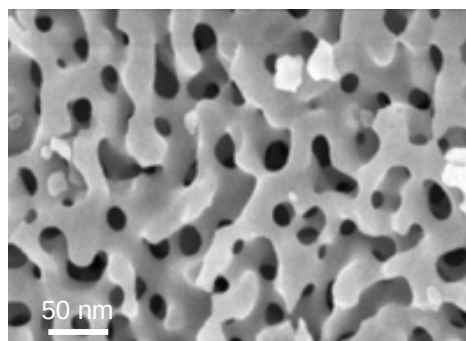


Fig. II.23: Micrographie d'un CPG.

Le processus sous-jacent dans la préparation des verres poreux est la décomposition spinodale [Siggia, 1979]. Quand un mélange de deux liquides proches de leur composition critique subit une trempe, un processus de séparation de phase dynamique se produit. Les deux phases forment alors des structures complexes à géométrie tubulaire et fortement connectées.

Le CPG utilisé pour les essais d'intrusion/extrusion de Galinstan de cette thèse provient de la société Sigma-Aldrich.

II.3 Caractérisation des mésoporeux par adsorption d'azote

Il existe différentes techniques pour caractériser la structure poreuse de matériaux telles que l'adsorption physique de gaz (azote, argon, vapeur d'eau), la calorimétrie différentielle à balayage et la spectroscopie infrarouge.

Les mesures d'adsorption de gaz, utilisées pour caractériser les matériaux mésoporeux ordonnés de cette thèse, permettent de déterminer la surface spécifique, le volume poreux et la distribution de taille de pores d'une grande variété de matériaux solides.

II.3.1 Adsorption physique de gaz

L'adsorption est un phénomène de surface au cours duquel les molécules d'un gaz viennent se fixer sur la surface d'un solide appelé adsorbant. Le gaz à l'état adsorbé est désigné par le terme adsorbat. Lors d'une expérience à volume constant, cette fixation engendre une diminution de pression. La technique d'adsorption de gaz est basée sur la mesure de ce phénomène (par volumétrie ou gravimétrie). La quantité de gaz adsorbé dépend de la pression, de la température et de l'énergie d'interaction solide/liquide.

La physisorption (ou adsorption physique) met en jeu des liaisons faibles, du type forces de Van der Waals. Elle se produit bien avant que le gaz n'atteigne une pression égale à sa pression de vapeur saturante, à des températures assez basses et voisines du point d'ébullition de la phase

adsorbée.

Le phénomène inverse, par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent, notamment sous l'action d'une élévation de la température ou d'une baisse de la pression, correspond à la désorption.

Dans une adsorption monocouche, toutes les molécules adsorbées sont en contact avec la couche superficielle de l'adsorbant. Dans une adsorption multicouche, l'espace d'adsorption accueille plus d'une couche de molécules, si bien que toutes les molécules adsorbées ne sont pas toutes en contact direct avec la couche superficielle de l'adsorbant. En condensation capillaire, l'espace poreux résiduel restant après une adsorption multicouche est rempli d'un condensat séparé de la phase gazeuse par des ménisques. La condensation capillaire est souvent accompagnée d'une hystérésis. Par ailleurs, le terme de condensation capillaire ne doit pas être utilisé pour décrire le remplissage des micropores car ce processus n'implique pas la formation de ménisques de liquide.

Les mesures sont donc réalisées à température et volume constants. Le volume adsorbé V_{ads} par gramme de produit à analyser est mesuré en fonction de la pression relative de vapeur p/p_0 où p_0 est la pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de l'expérience. Les diagrammes $V_{\text{ads}} = f(p/p_0)$ sont appelés isothermes de sorption et comprennent généralement adsorption et désorption. La majorité des isothermes de physisorption peuvent être regroupées en six catégories, comme indiqué figure II.24.

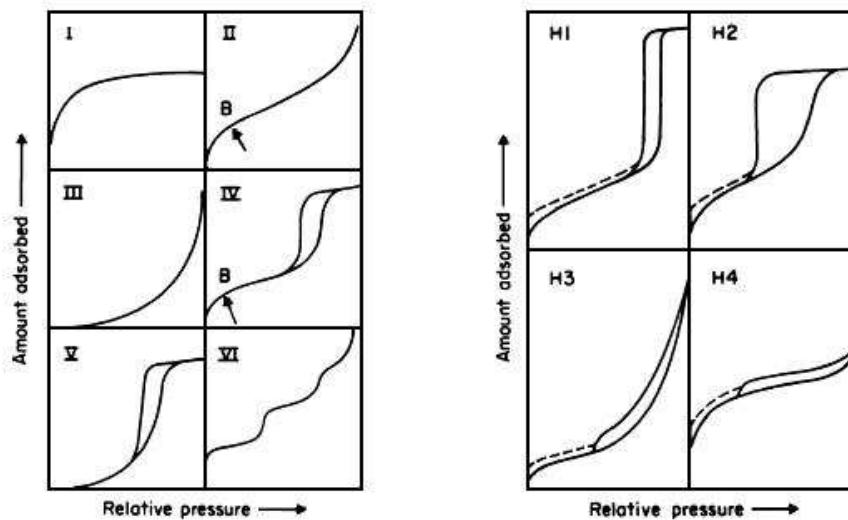


Fig. II.24: Classification des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC [Sing *et al.*, 1985].

Les isothermes réversibles de type I sont données par des solides microporeux ayant une surface externe relativement petite (par exemple les zéolithes et certains oxydes poreux). Les isothermes réversibles de type II correspondent à la forme normale d'isotherme obtenue avec un

adsorbant non poreux ou macroporeux et représentent l'adsorption monocouche-multicouche sans restriction. Le point B, point de départ de la partie quasi linéaire de l'isotherme, est souvent pris pour indiquer le niveau auquel le recouvrement monocouche est complet et l'adsorption multicouche est sur le point de commencer. Les caractéristiques de l'isotherme de type IV sont sa boucle d'hystérésis, qui est associée à la condensation capillaire dans les mésopores, et son taux fini d'absorption sur une gamme de hautes pressions relatives p/p_0 . La partie initiale de l'isotherme de type IV est attribuée à l'adsorption monocouche-multicouche car elle suit le même chemin que la partie correspondante d'une isotherme de type II obtenue avec le même gaz d'adsorption sur un adsorbant non poreux de surface identique. Les MCM-41, SBA-15, HMS et CPG présentent ce type d'isotherme.

L'hystérésis figurant dans la partie multicouche des isothermes de physisorption est généralement associée à la condensation capillaire dans les structures mésoporeuses. Ces boucles d'hystérésis peuvent présenter une grande variété de formes. Deux extrêmes sont représentés par les hystérésis H1 et H4 (figure II.24). Dans le premier cas, les deux branches sont quasiment verticales et parallèles sur une plage d'absorption non négligeable, alors que dans le second, elles restent à peu près horizontales et parallèles sur une large gamme de p/p_0 . Les hystérésis H2 et H3 peuvent être considérées comme des intermédiaires entre ces deux extrêmes.

Bien que l'effet de divers facteurs sur l'hystérésis d'adsorption ne soit pas entièrement compris, la forme des boucles d'hystérésis a souvent été identifiée à une structure poreuse spécifique. Ainsi, le type H1 est souvent associé à des matériaux poreux dont le réseau poreux est assez régulier et qui ont donc une distribution de taille de pores étroite (pores cylindriques). L'hystérésis H2 est plutôt caractéristique d'une distribution de taille de pores plus large et de pores de forme moins bien définie (pores en bouteille ou cavités).

II.3.2 Détermination de la surface spécifique par la méthode BET

La méthode de Brunauer-Emmett-Teller (BET) est la procédure standard la plus répandue pour déterminer la surface d'un matériau poreux, en dépit de la simplification du modèle sur lequel la théorie est fondée. L'équation BET est fréquemment appliquée sous la forme linéaire suivante :

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{(C - 1)p}{v_m C p_0} \quad (\text{II.1})$$

où v est la quantité adsorbée à la pression relative p/p_0 et v_m est la capacité monocouche. La capacité monocouche est généralement définie comme la quantité d'adsorbat nécessaire pour recouvrir la surface d'une monocouche complète de molécules.

Le calcul de la variable C exige une relation linéaire entre $\frac{p}{v(p_0 - p)}$ et p/p_0 . La partie linéaire de l'isotherme est généralement limitée aux pressions relatives p/p_0 comprises entre 0.05 et

0.30. Le paramètre C peut être considéré comme une quantification de la polarité de surface pour les molécules adsorbées polarisables telles que l'azote. En effet, C est relié à la chaleur d'adsorption Q_{ads} suivant la relation $C = \alpha \exp\left(\frac{Q_{\text{ads}}}{RT}\right)$. On s'attend ainsi à ce que les molécules polaires d'azote soient plus fortement adsorbées par une surface hydrophile et donc à une chaleur d'adsorption plus élevée et vice-versa. C pourrait quantifier l'interaction adsorbat/surface et être lié à l'hydrophobicité de surface, ce qui a été confirmé par des mesures d'intrusion d'eau [Martin *et al.*, 2001]. Par conséquent, dans le cas de chaînes hydrophobes greffées, plus la valeur du paramètre C est faible, plus le recouvrement de la surface est bon. Des valeurs de $C \sim 80-100$ sont obtenues pour la silice pure (matériau parent) et des valeurs d'environ 20 sont attendues pour des surfaces hydrophobes greffées avec des chaînes C8. Zhao *et al.* ont également trouvé des valeurs de C diminuant de 115-130 à 45-50 après modification de la surface de MCM-41 par du chlorotriméthylsilane (C1), ce qui tend à prouver que les surfaces obtenues sont plus hydrophobes [Zhao *et al.*, 1998].

La seconde étape est le calcul de la surface (souvent appelée surface BET) à partir de la capacité monocouche. Cela nécessite la connaissance de la surface moyenne a_m occupée par la molécule d'adsorbat dans la première monocouche complète. Ainsi :

$$S_{\text{BET}} = v_m A a_m \quad \text{et} \quad s_{\text{BET}} = \frac{S_{\text{BET}}}{m} \quad (\text{II.2})$$

où S_{BET} et s_{BET} sont respectivement les surfaces totale et spécifique de l'adsorbant (de masse m) et A est la constante d'Avogadro.

La valeur usuelle de la surface occupée par une molécule d'azote dans la première monocouche supposée compacte est $a_{\text{N}_2} = 16.2 \text{ \AA}^2$ à 77K, mais d'autres valeurs plus faibles ont été proposées. Par exemple, Jelinek *et al.* ont obtenu une valeur $a_{\text{N}_2} = 13.5 \text{ \AA}^2$ en mesurant le volume d'azote sur des sphères de silice de diamètre connu [Jelinek et Kováts, 1994]. Cette différence de valeurs pour a_{N_2} est due à un positionnement différent des molécules d'azote en fonction de la surface recouverte. Pour une surface de silice hydrophile, il serait plus juste de prendre $13.5 \text{ \AA}^2$ tandis que pour une surface parfaitement silanisée, $a_{\text{N}_2} = 16.2 \text{ \AA}^2$.

Le volume poreux total V_p provient souvent de la quantité de vapeur adsorbée à une pression proche de l'unité, en supposant que les pores sont alors remplis par l'adsorbat condensé à l'état liquide normal. Si le solide ne contient pas de macropores, l'isotherme reste quasi horizontale sur une gamme de p/p_0 approchant l'unité et le volume poreux total est bien défini. Le palier d'adsorption au sommet de la condensation capillaire peut être identifié de manière fiable avec le volume poreux total seulement si la température de l'échantillon est très soigneusement contrôlée.

II.3.3 Détermination de la distribution de taille de pores et du rayon de pore moyen

Pour les matériaux mésoporeux présentant une isotherme de type IV avec hystérésis, quelle branche (adsorption ou désorption) doit être utilisée pour déterminer la distribution de taille de pores ?

Il est possible de faire un parallèle entre les processus d'adsorption/désorption de gaz et d'intrusion/extrusion forcées de liquide dans un milieu poreux. En effet, lors de l'adsorption, la phase vapeur initialement stable devient métastable et le remplissage de l'espace confiné par le liquide par condensation capillaire est associé à la nucléation d'une phase liquide. Lors de la désorption, les ménisques de gaz sont présents à l'extérieur du milieu poreux. Le système est donc vidangé dans les conditions satisfaisant l'équilibre thermodynamique (loi de Kelvin), par propagation de ménisques depuis les extrémités des pores. La désorption et l'intrusion correspondent aux branches d'équilibre et au régime de propagation de ménisques tandis que l'extrusion et l'adsorption sont les branches métastables et sont le lieu d'un régime de nucléation. La branche d'équilibre est donc la branche de désorption, ce qui justifie son emploi pour le calcul de la taille des pores.

Le rayon et la distribution de taille de pores sont obtenus par l'exploitation du phénomène de condensation capillaire. L'équation de Kelvin est à la base de la méthode BJH (Barret, Joyner et Halenda) fréquemment utilisée pour obtenir la distribution de taille de pores à partir de la branche de désorption [Barrett *et al.*, 1951]. L'équation de Kelvin définit le rayon de courbure R_K d'un ménisque de liquide formé par condensation capillaire dans un pore cylindrique initialement rempli de vapeur. En première approximation, le modèle BJH considère que le rayon du pore R_p est égal au rayon du ménisque (ce qui n'est vrai que dans le cas d'un ménisque sphérique). On a alors :

$$R_p = R_K = -\frac{2V_m\gamma \cos \theta}{RT \ln (p/p_0)} \quad (\text{II.3})$$

avec :

- p/p_0 : pression relative de désorption
- V_m : volume molaire du liquide d'adsorption
- γ : tension de surface du liquide d'adsorption
- $\theta = 0^\circ$: angle de contact entre le condensat et le film adsorbé sur les parois

Cependant, lorsque la condensation capillaire a lieu, les parois des pores sont déjà recouvertes d'un film adsorbé, qui a une épaisseur t déterminée par la valeur de la pression relative. Par conséquent, la condensation capillaire est presque indépendante de la nature de l'adsorbant, et le rayon de Kelvin sous-estime la taille réelle des pores. Le rayon de pore effectif est alors

donné par la relation $R_p = R_K + t$, où t est l'épaisseur statistique du film pré-adsorbé. Le modèle BJH prend en compte deux phénomènes qui ont lieu simultanément à chaque abaissement de la pression de vapeur relative :

- la vidange des pores pour lesquels $R_p - t > R_K$
- la diminution de l'épaisseur des films adsorbés dans tous les pores déjà vidangés

Plusieurs modèles ont été proposés pour l'évaluation de t tels que celui de Halsey [Halsey, 1948] :

$$t(\text{\AA}) = \sigma \left(\frac{-5}{\ln(p/p_0)^{1/3}} \right) \quad (\text{II.4})$$

où $\sigma = 3.54 \text{ \AA}$ est l'épaisseur d'une monocouche d'azote adsorbée à 77 K.

Dans l'équation de Kelvin, les propriétés physiques de l'adsorbant mesurées pour la phase liquide en volume ou pour des interfaces infinies et planes sont appliquées à un environnement confiné. Cela constitue une limitation sévère, puisque l'influence des parois des pores sur les propriétés de l'adsorbant entraîne la sous-estimation de la taille des petits mésopores par l'équation de Kelvin. La méthode BJH, bien que la plus employée, sous-estime de presque 20% le diamètre des pores cylindriques, dans la gamme 4-8 nm [Galarneau *et al.*, 1999].

Broekhoff et de Boer ont apporté des améliorations à l'équation $R_p = R_K + t$, en prenant en compte l'hystérésis entre l'adsorption et la désorption dans un pore cylindrique [Broekhoff et De Boer, 1968]. Dans leur approche, la vidange d'un pore cylindrique de rayon R_p se produit à une pression p , ce qui correspond à la relation :

$$R_p - t_e = \frac{2V_m\gamma}{RT \ln(p/p_0)} + \frac{\int_{t_e}^{R_p} 2F(t)(R_p - t)dt}{(R_p - t_e)RT \ln(p/p_0)} \quad (\text{II.5})$$

où t_e représente l'épaisseur d'équilibre de la couche adsorbée dans un pore de rayon R_p à une pression relative p/p_0 et $F(t)$ une fonction représentant la différence entre le potentiel thermodynamique intrinsèque du liquide en volume et une phase adsorbée d'épaisseur t . L'épaisseur d'équilibre t_e dépend de la courbure de l'interface liquide/vapeur de la couche adsorbée et diffère de la valeur de t qui correspond à une interface plane. La valeur de t_e est donnée par l'équation suivante :

$$RT \ln(p_0/p) - F(t_e) = \gamma V_m / (R_p - t_e) \quad (\text{II.6})$$

Les diamètres de pore obtenus par la méthode BdB sont en bon accord avec les valeurs déterminées par résolution géométrique. Dans une gamme de diamètres de 4-8 nm, Galarneau *et al.* ont montré que la méthode de Broekhoff et de Boer est la plus adaptée pour les silices mésoporeuses. C'est cette méthode qui a été appliquée pour la détermination des rayons de pore des matériaux utilisés dans cette thèse.

II.4 Silanisation des matériaux poreux

II.4.1 Chimie de surface de la silice

II.4.1.1 Les espèces de surface

Les particules de silice sont constituées de tétraèdres SiO_4 liés entre eux par les atomes d'oxygène de façon régulière dans les cristaux comme le quartz ou irrégulière comme dans le verre. À la surface, la structure se termine soit par un groupe siloxane ($\equiv \text{Si-O-Si} \equiv$) avec l'atome d'oxygène à la surface, soit par un groupement silanol ($\equiv \text{Si-OH}$). Les silanols peuvent se trouver sous trois formes :

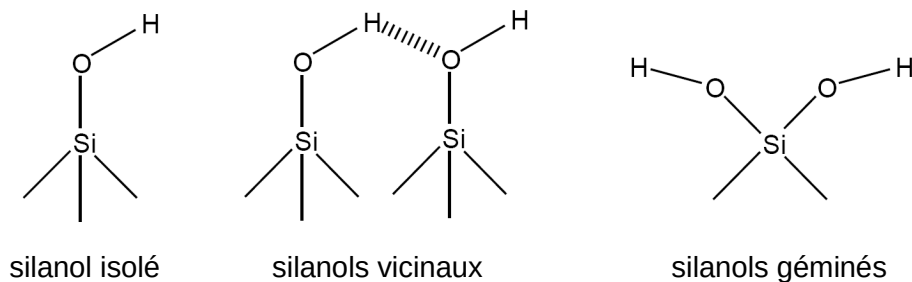


Fig. II.25: Silanols présents à la surface de la silice [Vansant *et al.*, 1996].

Les silanols libres ou isolés possèdent un atome de silicium dont trois des liaisons sont rattachées à la silice et la quatrième au groupement hydroxyle. Les silanols vicinaux, ou silanols liés, sont deux groupements hydroxyles, chacun rattaché à un atome de silicium différent, qui sont assez proches pour se lier entre eux par liaison hydrogène. Enfin, les silanols géminés sont deux groupements hydroxyles portés par le même atome de silicium. Les silanols géminés sont trop proches pour créer une liaison hydrogène entre eux, alors que les silanols libres sont trop éloignés pour interagir.

Les groupements silanols confèrent à la surface de silice un caractère hydrophile : l'adsorption d'eau a lieu par liaison hydrogène.

Les groupements siloxanes, qui ont un caractère hydrophobe, ne jouent pas de rôle prépondérant dans les phénomènes d'adsorption et de réactivité de la surface. En revanche, en présence d'eau, les liaisons siloxanes sont susceptibles de s'hydrolyser pour former des groupements silanols. L'eau, toujours présente à la surface de la silice, même après séchage, peut donc être physisorbée à la surface de la silice mais aussi réagir avec les groupements siloxanes de surface, lors du processus de réhydroxylation de la silice.

II.4.1.2 Déshydratation - Déshydroxylation

Les termes de déshydratation et de déshydroxylation sont souvent confondus dans la littérature car ces deux processus sont difficiles à dissocier. Lors d'une élévation de température, la déshydratation correspond à l'élimination de l'eau physisorbée tandis que la déshydroxylation représente la condensation de groupements hydroxyles pour former une liaison siloxane [Vansant *et al.*, 1996].

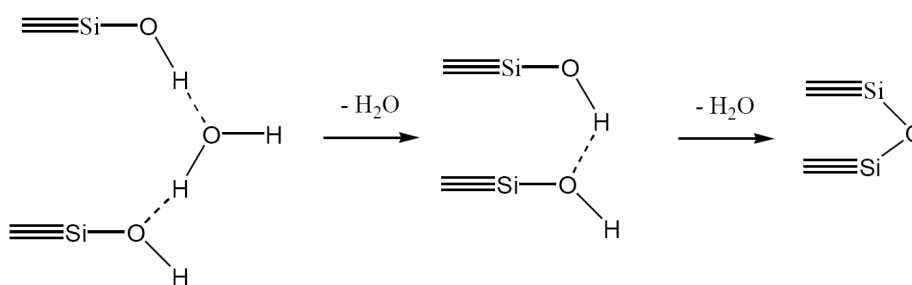


Fig. II.26: Réactions de déshydratation et de déshydroxylation.

La température à laquelle la déshydratation est complète est difficile à déterminer sans ambiguïté. La porosité, la taille et la morphologie des pores influencent fortement la désorption de l'eau. Il est généralement entendu qu'un traitement thermique à 100°C durant une période prolongée suffise à enlever toute l'eau physisorbée d'une silice non poreuse ou non microporeuse. La désorption de l'eau physisorbée est complète vers 120°C et est suivie par les processus de déshydroxylation pour des températures supérieures. Pour des températures entre 200 et 400°C, ce sont principalement les groupements hydroxyles vicinaux qui se condensent tandis que pour des températures supérieures à 400°C, ce sont majoritairement les hydroxyles isolés qui se condensent, avec une difficulté croissante. Des températures supérieures à 1200°C sont exigées pour supprimer tous les silanols.

Le processus de réhydroxylation a lieu en deux étapes. Dans un premier temps, les molécules d'eau s'adsorbent sur les silanols hydrophiles, puis cette eau pré-adsorbée réagit avec un groupement siloxane pour former deux nouveaux groupements silanols. Les silices qui ont été exposées à des températures supérieures à 400°C ne peuvent se réhydroxyler spontanément. Il est alors nécessaire de les placer dans l'eau à température ambiante pour qu'elles soient complètement réhydroxylées. Plus la silice a été déshydroxylée, plus le temps nécessaire à la réhydroxylation est long. Ce temps peut être réduit en utilisant de l'eau à ébullition, en prenant garde aux changements de structure ou de surface spécifique qui peuvent intervenir lors d'un tel traitement thermique. Une surface déshydroxylée à 900°C pendant 10 heures demande plusieurs années pour être complètement réhydroxylée en étant placée dans de l'eau à température ambiante mais seulement 60 heures dans de l'eau bouillante.

II.4.1.3 Quantification du nombre de silanols

Les silanols présents en surface sont responsables de la réactivité de la silice et de ses interactions avec d'autres molécules. Beaucoup d'études ont été menées afin de déterminer la quantité de silanols présents sur une surface de silice. Il est possible de calculer une valeur théorique à partir de modèles cristallographiques de la silice. L'approche expérimentale fait intervenir soit des techniques chimiques, en faisant réagir des espèces chimiques avec les silanols de surface et en quantifiant ensuite le nombre de molécules greffées, soit des techniques physiques telles que la spectroscopie infrarouge et l'analyse thermogravimétrique.

En règle générale, les silices de précipitation présentent en surface 5 à 6 OH/nm² et les MCM-41, 2.5 OH/nm².

II.4.2 Modification chimique de la surface de silice

II.4.2.1 Réaction de silanisation

Le but de la fonctionnalisation est de lier des molécules ou des fragments de molécules à une surface afin de changer ses propriétés chimiques ou physiques de manière contrôlée. Ce procédé permet d'élargir les domaines d'applications des silices. Parmi les molécules qui peuvent servir à modifier la surface de la silice, les organosilanes sont les plus utilisés. Leur formule générale est R_nSiX_{4-n} , où n est compris entre 1 et 3. R est un groupement organique, une chaîne alkyle par exemple, et X est une fonction hydrolysable telle que les fonctions halogène, amine ou alkoxy. Le plus souvent, X est un chlore, un groupe éthoxy ou méthoxy. Les groupements R confèrent à la surface la fonctionnalité désirée. Dans notre étude, ces groupements doivent être hydrophobes.

Les silices chimiquement modifiées sont largement employées en tant que phases stationnaires en chromatographie liquide haute performance. Tandis que la silice pure est utilisée comme matériau polaire, la fonctionnalisation permet le développement de phases stationnaires non polaires. Comme la plupart des interactions sont inversées par rapport à la technique de colonne de silice en phase directe, la séparation utilisant des colonnes non polaires est nommée chromatographie en phase inverse.

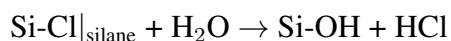
Les phases les plus utilisées sont celles avec des ligands alkyles (principalement octadécyl C18 et octyl C8) et sont préparées par la modification de gels de silice avec les alkyltrichlorosilanes ($RSiCl_3$) et les alkyldiméthylchlorosilanes ($RSi(CH_3)_2Cl$) correspondants. Le caractère non polaire de la phase stationnaire est donné par sa teneur en carbone.

Ce sont principalement les silanols isolés et géminés qui sont les plus accessibles aux silanes et qui sont donc concernés par la réaction de silanisation [Zhao *et al.*, 1998].

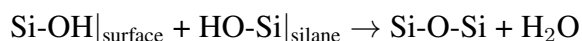
À cause de l'encombrement stérique des chaînes alkyles longues, tous les groupements hydroxyles en surface ne peuvent réagir avec les silanes. C'est pourquoi une seconde silanisation, appelée "end-capping", peut être appliquée en faisant réagir les groupements hydroxyles restants, le plus couramment avec du triméthylchlorosilane.

La réaction de silanisation s'effectue par la substitution nucléophile du chlore par l'oxygène du silanol de surface, au niveau du silicium du chlorosilane. La silanisation d'une silice s'effectue généralement en mélangeant un chlorosilane avec une silice déshydratée dans un solvant organique, en ajoutant une quantité précise d'eau, et en présence d'une base. Cette dernière permet à la fois de piéger l'acide chlorhydrique produit et de catalyser la réaction par assistance nucléophile au niveau du silicium. Le mécanisme communément adopté pour cette réaction est le suivant :

- hydrolyse de la fonction chlore :



- condensation du silanol formé sur la surface :



La réaction de silanisation peut s'effectuer en phase liquide ou en phase gazeuse. En ce qui concerne la silanisation de poudres mésoporeuses, c'est la silanisation en phase liquide qui est la plus répandue. Toutefois, les protocoles de silanisation sont très variables d'un auteur à l'autre et il est difficile d'obtenir un protocole complet à partir de la littérature. La silanisation d'un matériau poreux comporte trois étapes :

- dégazage du matériau poreux
- réaction de silanisation
- filtration / rinçage / séchage

Les paramètres de ces trois étapes diffèrent selon les laboratoires. Le dégazage du matériau poreux se fait sous vide pendant 24 heures à une température variant entre 100°C et 450°C. Zhao *et al.* ont montré que le degré de silanisation augmente linéairement avec la température de dégazage. Le recouvrement de surface passe ainsi de 30% pour une température de 100°C à taux maximal de 85% pour un dégazage à 450°C [Zhao *et al.*, 1998]. Concernant le mélange réactionnel, il peut être réalisé sous azote ou sous argon, avec du chloroforme ou du toluène anhydres comme solvant et de la triéthylamine ou de la pyridine anhydres pour piéger l'acide chlorhydrique formé et catalyser la réaction. Brodie-Linder a montré que la liaison Si-Cl réagit plus rapidement en présence de chloroforme qu'en présence de toluène lors des réactions de polymérisation d'organochlorosilanes [Brodie-Linder *et al.*, 2008]. Les quantités de solvant et de silane sont également très variables. La concentration de triméthylchlorosilane varie entre 2 et 20% selon les auteurs [Han et Qiao, 2007, Brodie-Linder *et al.*, 2008, Zhao *et al.*, 1998, Lim et Stein, 1999, Martin *et al.*, 2001]. La réaction est réalisée à température ambiante pour Brodie-

Linder, à 90°C pour Han et à 120°C pour Galarneau. Enfin, la durée de la réaction peut être comprise entre 15 heures [Martin *et al.*, 2001] et 36 heures [Han et Qiao, 2007]. Han et Qiao ont d'ailleurs montré qu'une durée de réaction variant de 1 à 36 heures avait pour influence d'augmenter la pression d'intrusion d'eau sans pour autant modifier la distribution de taille de pores. Au-delà de 36 heures, aucun effet n'a été relevé. La dernière étape de rinçage diffère au niveau du solvant employé : toluène pour Lim, toluène puis eau pour Han, acétone puis acétone + toluène pour Zhao, chloroforme pour Brodie-Linder. Pour finir, le séchage s'effectue généralement sous vide pendant 24 heures à une température comprise entre 100 et 120°C.

Finalement, on pourrait penser, vu la disparité des paramètres de silanisation, que le choix de ceux-ci n'est pas d'une importance primordiale pour obtenir une bonne hydrophobisation du matériau. Cependant, de nombreux essais au cours de cette thèse ont montré qu'une concentration trop importante de silanes ou un taux d'humidité trop élevé entraînent une mauvaise silanisation (obstruction des pores donc non-intrusion, dégradation du greffage au cours des cycles d'intrusion/extrusion, faible hydrophobicité donc non-extrusion ...).

En théorie, le taux de greffage maximal est de 2.5 greffons/nm² pour une quantité de greffons introduite de 5 greffons/nm². Ce taux de greffage maximal est rarement atteint en pratique à cause de l'encombrement stérique et de la mobilité réduite des chaînes alkyles.

II.4.2.2 Protocole de silanisation appliqué aux mésoporeux au cours de cette thèse

Le protocole appliqué pour fonctionnaliser les mésoporeux étudiés dans cette thèse est celui mis en place par l'équipe *Matériaux Avancés pour la Catalyse et la Santé* de l'École de Chimie de Montpellier [Martin *et al.*, 2001]. La figure II.27 présente le montage de silanisation utilisé.

Dans un ballon bicol, monté d'un tube réfrigérant sur le col principal, le second col étant bouché par un septum, le matériau poreux à silaniser est dégazé sous vide, dans un bain d'huile à 150°C, pendant une nuit. Le ballon est ensuite refroidi sous vide avant l'introduction des réactifs. Puis, via le septum, le toluène anhydre, la pyridine anhydre et le silane (octyldiméthylchlorosilane dans cette thèse) sont introduits successivement, dans cet ordre, à l'aide de seringues. La solution, sous agitation faible, est ensuite placée à reflux, sous azote, à 120°C. Le flux d'azote est arrêté et le mélange isolé lorsque la température de 120°C est atteinte. La réaction de silanisation est alors effectuée pendant 15 heures.

Le mélange réactionnel est le suivant : 25 mL de toluène anhydre par gramme de silice, la pyridine est introduite en quantité stœchiométrique par rapport à l'agent de greffage, c'est-à-dire 1 pyridine/Cl d'agent de greffage. Pour réaliser une bonne silanisation, la quantité de silane est prise à 5 greffons/nm² de matériau poreux. Il est donc nécessaire de connaître préalablement la surface spécifique du matériau à silaniser.

Après la réaction de silanisation, le matériau poreux est récupéré par filtration sur un fritté

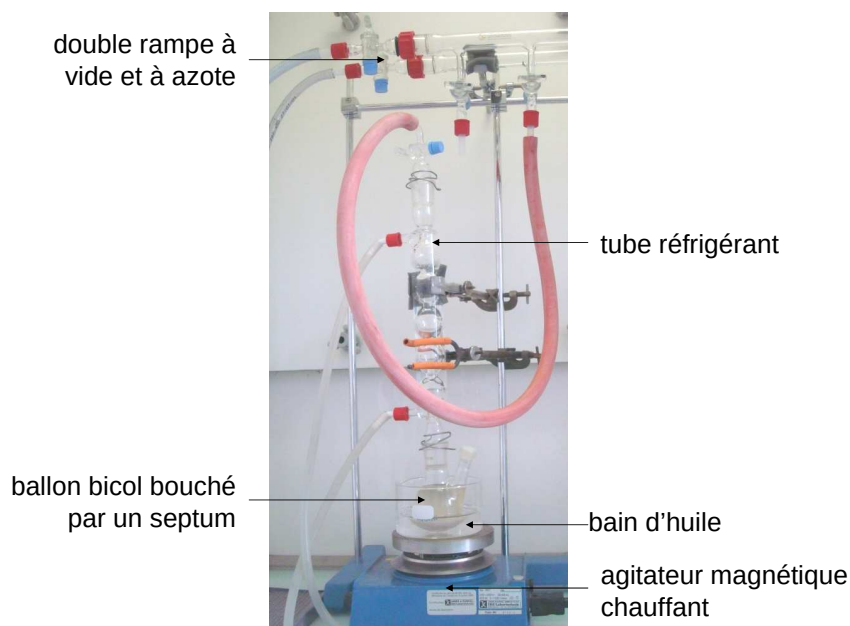


Fig. II.27: Montage utilisé pour la silanisation des silices mésoporeuses.

de porosité 4 et rincé successivement avec du toluène, de l'acétone, un mélange acétone/eau (1/1), de l'acétone, du chloroforme et de l'éther. Le solide est enfin séché dans une étuve à 80°C sous air.

Une méthode pour vérifier que la silanisation est bonne est de réaliser plusieurs cycles successifs d'intrusion/extrusion d'eau. Si les cycles effectués sont reproductibles au cours du temps, cela signifie que la couche greffée est stable. En revanche, si la pression d'intrusion diminue au cours des cycles, cela signifie que le matériau est de moins en moins hydrophobe et que des greffons se détachent de la surface.

II.4.2.3 Influence de la chimie de surface de la silice mésoporeuse greffée sur les cycles d'intrusion/extrusion forcées

○ Effet de la longueur de chaîne alkyle linéaire

Comme le montrent les essais réalisés par B. Lefèvre figure II.28, dans le cas de greffage de molécules monochlorées (alkyldiméthylchlorosilane) à 1, 4, 8 ou 18 carbones, les chaînes C4 et C8 semblent apporter une meilleure stabilité de la couche greffée et permettent d'avoir des systèmes partiellement dissipatifs. On remarque également que le caractère hydrophobe augmente avec la longueur de chaîne greffée. Les chaînes C1 ont tendance à donner des systèmes totalement dissipatifs car elles sont moins hydrophobes et donc moins enclines à la nucléation d'une phase vapeur. Enfin, les chaînes C18, qui sont les plus longues, diminuent considérablement le volume poreux du matériau et donc ses capacités de dissipation d'énergie.

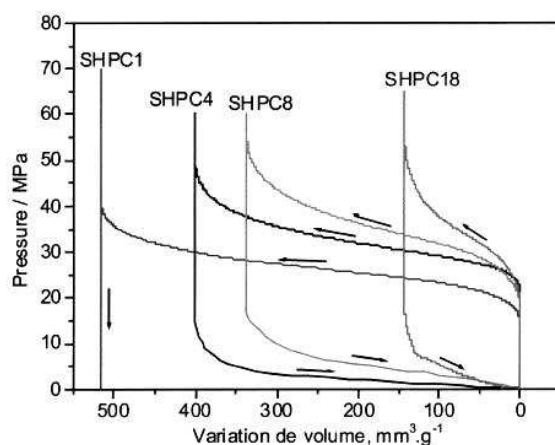


Fig. II.28: Influence de la longueur de chaîne alkyle greffée sur les cycles d'intrusion/extrusion d'eau pour un gel de silice [Lefèvre, 2002].

○ Effet de la densité de greffage

Le comportement d'un système hétérogène hydrophobe est bien sûr très sensible à la densité et à l'homogénéité du greffage, ainsi qu'au nombre de silanols résiduels. Dans certains cas, ces derniers peuvent néanmoins être masqués par une étape de end-capping pour augmenter l'hydrophobicité du matériau.

○ Effet de la nature de la chaîne

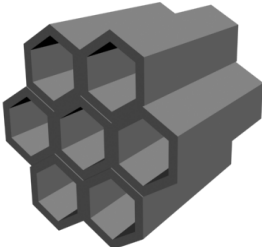
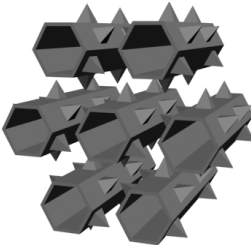
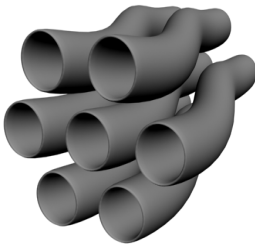
À nombre de carbones par chaîne égal, ce sont les silanes monochlorés et possédant une chaîne alkyle (octyldiméthylchlorosilane) ou perfluorée (perfluorated diméthylchlorosilane) qui conviennent le mieux à la silanisation de mésoporeux. Ils permettent en effet d'avoir une couche greffée stable et une densité de greffage correcte sans diminuer de manière dramatique le volume poreux du matériau. À même densité de greffage, une surface fonctionnalisée par des chaînes perfluorées est plus hydrophobe [Lefèvre, 2002].

Les monochlorosilanes sont préférables aux trichlorosilanes. Bien que plus facilement hydrolysables, ces derniers sont plus enclins à une mauvaise polymérisation, ce qui peut entraîner l'obturation des pores. De plus, les greffages monofonctionnels sont plus reproductibles (la polymérisation entre deux greffons monofonctionnels est également possible mais le dimère formé est facilement éliminé) [Martin *et al.*, 2001]. Au cours de cette thèse, les matériaux ont donc été fonctionnalisés avec les silanes monochlorés.

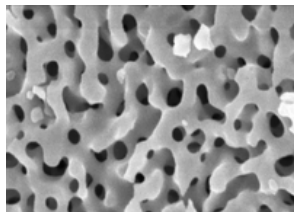
II.5 Récapitulatif des matériaux utilisés pour cette thèse

Le tableau II.1 regroupe les caractéristiques texturales des quatre matériaux mésoporeux utilisés au cours de cette thèse : le verre CPG et les trois silices mésoporeuses ordonnées (MCM-41, SBA-15 et HMS), qui possèdent une surface spécifique entre 900 et 1000 m²/g et un diamètre de pore compris entre 4 et 6 nm.

MATÉRIAUX MÉSOPOREUX ORDONNÉS

	MCM-41 (C18)	SBA-15 (60°C)	HMS (C16)
  			
Matériaux parents			
S_{BET} (m ² /g)	847	702	935
C_{BET}	128	62	78
R_{BdB} (nm)	2.07	3.15	2.24
V_p (mL/g)	0.79	0.71	1.06
Matériaux silanisés C8			
S_{BET} (m ² /g)	495	234	726
C_{BET}	22	47	10
R_{BdB} (nm)	1.60	2.55	1.65
V_p (mL/g)	0.33	0.29	0.44

VERRE POREUX CPG



S (m ² /g)	42.7
R (nm)	25
V_p (mL/g)	1.02

Tab. II.1: Caractéristiques texturales des matériaux mésoporeux utilisés au cours de cette thèse. Les surfaces BET ont été calculées avec $a_{\text{N}_2} = 16.2 \text{ \AA}^2$.

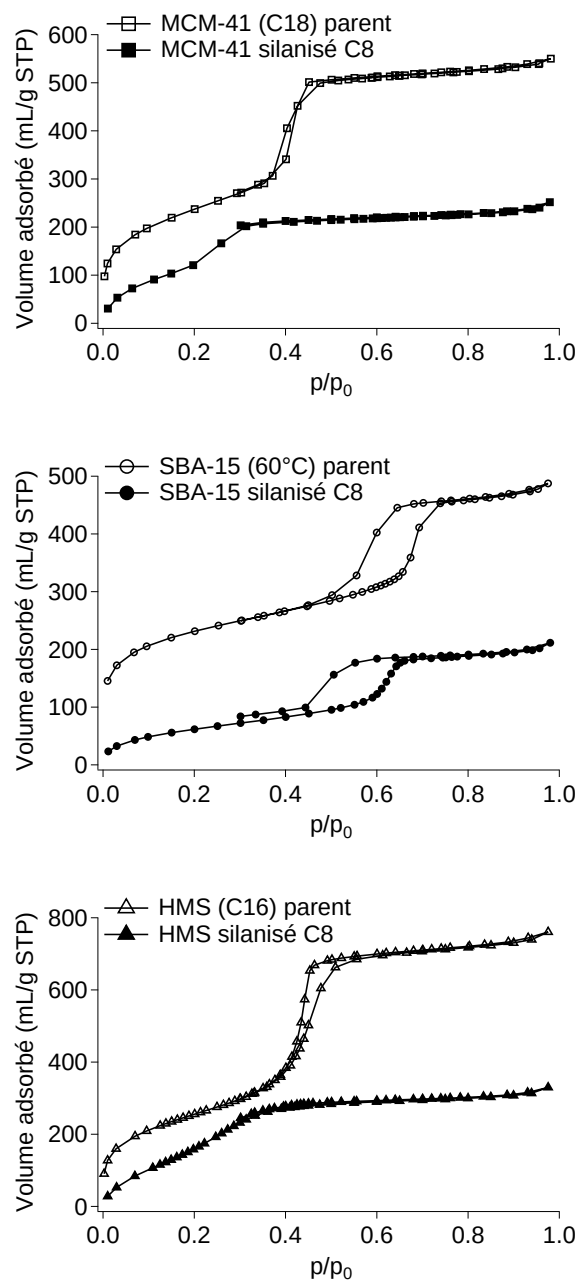


Fig. II.29: Isothermes d'adsorption/désorption d'azote du MCM-41, du SBA-15 et du HMS avant (symboles vides) et après (symboles pleins) greffage d'octyldiméthylchlorosilane.

Les matériaux mésoporeux ordonnés synthétisés par l'équipe MACS sont référencés de la manière suivante :

- MCM-41 : réf. MFDB031PT2, préparé avec $C_{18}NMe_3Br$ en condition basique, à $115^\circ C$ pendant 24 heures.
- SBA-15 : réf. MFDB025, préparé avec $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$ en condition acide, à $60^\circ C$ pendant 24 heures.
- HMS : réf. MFDB015, préparé avec $C_{16}NH_2$ avec un rapport $EtOH/H_2O = 0.19$ à T_{amb} pendant 24 heures.

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77 K des trois matériaux à structure poreuse ordonnée sont présentées figure II.29. Elles ont été réalisées avec un appareil Micromeritics ASAP 2020 par l'équipe MACS, sur des échantillons de 50 mg de poudre. Les matériaux parents ont été dégazés à $250^\circ C$ et les matériaux silanisés à $150^\circ C$ pendant 8 heures jusqu'à ce qu'un vide statique stable de 0.4 Pa soit atteint.

L'étude de ces isothermes permet de constater que le volume poreux et la taille des pores ont en effet été réduits par le greffage de silanes : le volume adsorbé final a diminué et la condensation capillaire a lieu à une pression relative inférieure. Le greffage par un octylsilane conduit à une diminution du diamètre de pore d'environ 1 nm.

II.6 Recherche de liquides non mouillants et à bas point de fusion

La majorité des matériaux mésoporeux étant synthétisés à base de silice, il semble intéressant de trouver un liquide naturellement non mouillant ; cela éviterait une étape assez délicate de fonctionnalisation du matériau. De plus, une utilisation des systèmes hétérogènes lyophobes à des températures négatives est envisageable, ainsi le liquide d'intrusion utilisé doit-il posséder une température de fusion relativement basse. Il est donc logique de se tourner vers les métaux et alliages métalliques liquides, qui possèdent une tension de surface élevée et une température de fusion parfois négative.

II.6.1 Alliages métalliques

L'un des métaux liquides à température ambiante le plus connu est le mercure. Sa température de fusion est de $-38.8^\circ C$. Certains alliages de mercure présentent une température de fusion encore plus basse tels que l'alliage binaire mercure-thallium (90% - 10%) qui fond à $-59^\circ C$. Toutefois, l'utilisation du mercure est dangereuse à cause de la toxicité des vapeurs qu'il émet.

Les alliages métalliques à bas point de fusion sont souvent composés d'indium ($T_f = 156.2^\circ\text{C}$), de bismuth ($T_f = 271.3^\circ\text{C}$), d'étain ($T_f = 231.9^\circ\text{C}$), de plomb ($T_f = 327.4^\circ\text{C}$), de cadmium ($T_f = 320.9^\circ\text{C}$) et de gallium ($T_f = 29.8^\circ\text{C}$). Les alliages présentés tableau II.2 sont des exemples parmi les plus fréquents.

Nom	Composition en masse	T_f ($^\circ\text{C}$)
NewMerc [®]	GaInSnBiZnCu - composition non mentionnée	-11
Cerrolow [®] 117	SnBiPbCdIn - 8,3/44,7/22,6/5,3/19,1	47
Cerrolow [®] 136	SnBiPbIn - 12/49/18/21	58
Métal de Field	SnBiIn - 16,5/32,5/51	62
Métal de Wood	SnBiPbCd - 13,3/50/26,7/10	70 - 73

Tab. II.2: Alliages usuels à bas point de fusion.

Une autre catégorie d'alliages métalliques, obtenus essentiellement à partir de gallium, d'indium et d'étain, présente des températures de fusion plus basses (tab. II.3). Ces alliages sont utilisés comme substitut au mercure, ils ne sont pas nocifs a priori.

Nom	Composition en masse	T_f ($^\circ\text{C}$)
Galinstan [®]	GaInSn - 68,5/21,5/10	-19
GaInSn	GaInSn - 66/20,5/13,5	10.5
Indalloy [®] 46	GaInSnZn - 61/25/13/1	7 - 8
Indalloy [®] 51	GaInSn - 62,5/21,5/16	11
Indalloy [®] 60	GaIn - 75,5/24,5	16

Tab. II.3: Alliages de gallium, d'indium et d'étain à bas point de fusion.

Enfin, une dernière catégorie d'alliages métalliques liquides à température ambiante peut être signalée. Il s'agit d'alliages binaires composés de métaux alcalins tels que le sodium ($T_f = 97.7^\circ\text{C}$), le potassium ($T_f = 63.3^\circ\text{C}$), le rubidium ($T_f = 39.3^\circ\text{C}$) et le césium ($T_f = 28.4^\circ\text{C}$). Quelques-uns de ces alliages sont présentés tableau II.4.

Composition en masse	T_f ($^\circ\text{C}$)
NaCs - 5/95	-32
NaRb - 8/92	-4.5
KNa - 78/22	-12.6
CsK - 77/23	-38

Tab. II.4: Alliages de métaux alcalins.

Bien que ces alliages présentent la propriété attrayante d'avoir une température de fusion négative, les métaux alcalins sont dangereux. En effet, ils sont inflammables dans l'air et réagissent très violemment avec l'eau (production d'hydrogène).

Finalement, ce sont les alliages métalliques à base de gallium qui paraissent les plus intéressants en raison de leur température de fusion relativement basse et de leur non-toxicité.

II.6.2 Le Galinstan

II.6.2.1 Quelques propriétés

Le Galinstan est un alliage eutectique de gallium (68.5%), d'indium (21.5%) et d'étain (10%). Sa température de fusion est de -19°C , il est donc liquide à température ambiante et à pression atmosphérique. Il a le même aspect que le mercure : c'est un liquide de couleur argenté. Ses composants n'étant pas nocifs, il remplace le mercure et le NaK (sodium-potassium) dans de nombreuses applications. Par exemple, le laboratoire allemand Geratherm Medical l'utilise comme substitut au mercure dans les thermomètres médicaux. Le Galinstan est d'ailleurs une marque déposée par ce laboratoire [Speckbrock *et al.*, 2000].

Le tableau II.5 énumère quelques propriétés physiques de ce métal.

$T_{\text{ébullition}}$	$> 1300^{\circ}\text{C}$
T_{fusion}	-19°C
Pression de vapeur	$< 10^{-4} \text{ Pa}$ à 500°C
Masse volumique	6.44 g/cm^3
Tension de surface	718 mJ/m^2 à 20°C [Karcher <i>et al.</i> , 2003]

Tab. II.5: Quelques propriétés physiques du Galinstan.

D'après la fiche de sécurité fournie par Geratherm Medical, le Galinstan ne semble pas présenter de risques pour l'homme et l'environnement.

Deux laboratoires américains [Morley *et al.*, 2008] ont rassemblé dans un article leurs résultats expérimentaux et théoriques sur la manipulation des alliages du type GaInSn en laboratoire après six années d'étude. Ces alliages sont plus écologiques que le mercure et les alliages à base de plomb, et ils sont chimiquement compatibles avec une grande variété de métaux, de polymères et de verres à basse température.

Le Galinstan est moins agressif que le gallium avec la plupart des métaux et des plastiques. Les métaux incompatibles sont l'aluminium, qui est attaqué dès la température ambiante, et le cuivre, dont l'attaque se produit plus lentement et à plus haute température ($>100^{\circ}\text{C}$). Des revêtements de nickel sont déposés sur les métaux incompatibles pour servir de barrière chimique. Geratherm Medical affirme également que le Galinstan possède une forte capacité à s'allier avec d'autres métaux tels que les alliages légers, l'étain, le plomb, le zinc, l'or et l'argent. Concernant les polymères, le Galinstan n'interagit pas avec le polyéthylène et le polychlorure de vinyle. De plus, d'autres expériences n'ont montré aucune réaction entre le gallium et le polypropylène, le polyméthacrylate de méthyle et le polystyrène [Morley *et al.*, 2008].

D'autre part, les composants de cet alliage ont des pressions de vapeur très basses à haute température, de l'ordre de 10^{-4} Pa à 538°C, et théoriquement nulles à température ambiante. Il n'y a donc pas de risque en ce qui concerne les vapeurs émises par le Galinstan.

Pour finir, le logiciel HSC Chemistry a été utilisé pour prédire d'éventuelles réactions entre le GaInSn avec l'air ambiant [Cadwallader, 2003]. La formation d'oxyde de gallium Ga_2O_3 a été prédite, ainsi que de très faibles quantités d'oxydes d'indium et d'étain In_2O_3 et SnO_2 et des traces de GaN.

II.6.2.2 Propriétés de mouillage du Galinstan

Il est important de connaître la mouillabilité de la silice par le Galinstan afin de savoir si cet alliage peut servir de liquide d'intrusion dans des matériaux poreux à base de silice. Rappelons que l'avantage d'un non-mouillage naturel est d'éviter la fonctionnalisation des matériaux poreux.

○ Étude bibliographique

D'après les observations de Morley, le gallium et l'alliage GaInSn mouillent facilement le verre, composé essentiellement de silice, à température ambiante. Des sites internet proposent même des jeux avec le Galinstan : réaliser soi-même un miroir en étalant le métal liquide sur un morceau de verre !

En réalité, le Galinstan s'oxyde très rapidement au contact de l'air et c'est cet oxyde qui le rend mouillant. Geratherm Medical utilise d'ailleurs ce procédé dans les thermomètres médicaux. Un revêtement d'oxyde de gallium est déposé sur la paroi interne des tubes en verre des thermomètres pour que l'alliage adhère à celui-ci [Speckbrock *et al.*, 2000].

Par ailleurs, Karcher admet que le Galinstan forme une goutte sur le verre avec un angle de contact statique de 125° [Karcher *et al.*, 2003].

Enfin, Zhang *et al.* ont caractérisé par plusieurs méthodes la localisation du gallium dans des composites Ga/MCM-41 [Zhang *et al.*, 2005a, Zhang *et al.*, 2005b]. Les MCM-41 peuvent en effet servir à fabriquer des nanofils semi-conducteurs métalliques. Les composites Ga/MCM-41 ont été obtenus en mélangeant des MCM-41 dégazés et du gallium à 40°C puis à 300°C sous atmosphère contrôlée. L'analyse du composite obtenu semble montrer que la majeure partie du gallium se situe dans les espaces interparticulaires et ne pénètre que très faiblement dans les pores du matériau poreux. Ce résultat tendrait aussi à montrer que le gallium et le Galinstan ne mouillent pas la silice.

○ Mesure de l'angle de contact Galinstan/silice

Le dépôt d'une goutte de Galinstan sur un plan de silice a donné un angle de contact statique de l'ordre de 130° (fig. II.30), ce qui est proche des mesures effectuées par Karcher.

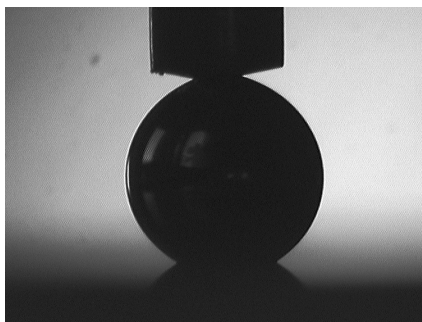


Fig. II.30: Mesure de l'angle de contact d'équilibre Galinstan/silice.

L'oxydation très rapide du gallium sous air a empêché la mesure d'angles d'avancée et de reculée. Toutefois, l'expérience montre effectivement que le Galinstan ne mouille pas la silice et permet d'évaluer l'ordre de grandeur de la pression d'intrusion en fonction de la taille de pore du matériau grâce à la loi de Laplace.

Par exemple, pour un MCM-41, avec un rayon de pore de 1.60 nm, la pression d'intrusion de Galinstan s'élève à 5800 bars. Comparé à l'eau, le Galinstan présente en effet une tension de surface dix fois supérieure. Ajouté au fait qu'il forme un angle de contact élevé sur la silice, cela engendre des pressions d'intrusion dix fois supérieures à celles obtenues pour l'intrusion forcée d'eau dans le même mésoporeux. En outre, cela signifie qu'un système hétérogène de type Galinstan/MCM-41 est capable de stocker dix fois plus d'énergie qu'un système utilisant de l'eau, ce qui est extrêmement intéressant.

Pour réaliser des essais d'intrusion/extrusion avec notre dispositif, il est nécessaire de limiter la pression d'intrusion à moins de 600 bars. Cela nous a amené à choisir des verres poreux de type CPG pour effectuer des intrusions de Galinstan, car ils sont disponibles dans une large gamme de tailles de pore. Un CPG avec un rayon de pore de 25 nm devrait avoir une pression d'intrusion d'environ 400 bars d'après la loi de Laplace, ce qui est plus raisonnable.

II.6.3 Autres liquides à bas point de fusion

D'autres éléments ou mélanges ont une température de fusion basse mais contrairement aux métaux liquides, ils sont plus susceptibles d'être mouillants. Il y a d'abord le brome qui possède une température de fusion de -7.2°C , mais qui est un produit très toxique. Puis, l'eau, additionnée de chlorure de sodium (NaCl) ou de chlorure de calcium (CaCl_2), possède une température de fusion négative. En effet, l'eau avec une concentration de 23% en masse de NaCl

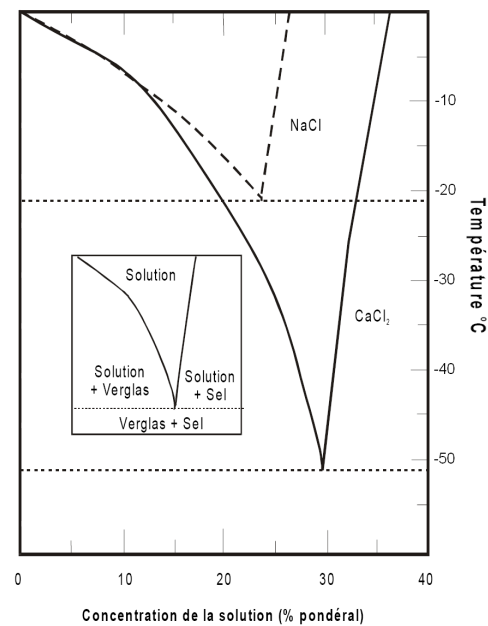


Fig. II.31: Diagrammes de phases des mélanges Eau-NaCl et Eau-CaCl₂.

forme un eutectique de température -21°C et le mélange eau-CaCl₂ peut être liquide jusqu'à -51°C (fig. II.31).

Cependant, malgré l'ajout de sel qui augmente la tension de surface de l'eau, le mélange reste mouillant sur la silice et impose donc la silanisation des matériaux poreux.

CHAPITRE III

MESURES EXPÉRIMENTALES D'INTRUSION/EXTRUSION FORCÉES

III.1 Dispositif et protocoles expérimentaux

Pour réaliser les cycles d'intrusion/extrusion, un nouvel appareillage a été conçu afin de réaliser des essais dynamiques. En effet, les deux prototypes utilisés par B. Lefèvre et A. Saugey au cours de leur thèse ne permettent d'effectuer que des cycles quasi statiques. La première fonctionnalité du nouvel appareillage est donc de réaliser des essais dynamiques à des fréquences atteignant 20 Hz, en faisant varier la température de l'ambiante à 120°C.

Pour effectuer un cycle d'intrusion/extrusion, le système hétérogène lyophobe est introduit dans un sachet en polymère dont le volume fait quelques centimètres cubes. Le principe des essais est d'augmenter puis de diminuer la pression au sein de ce sachet de manière à ce que le liquide non mouillant entre puis sorte des pores du matériau testé. Pour cela, on place l'échantillon de système hétérogène lyophobe dans une enceinte étanche remplie d'un liquide peu compressible¹ et on fait varier la pression au sein de ce liquide à l'aide d'un piston actionné par une machine de traction/compression (fig. III.1).

III.1.1 Réalisation des échantillons de liquide/matériau poreux

La procédure d'ensachage est celle mise au point par B. Lefèvre [Lefèvre, 2002]. Le but du dispositif présenté figure III.2 est de réaliser des sachets dégazés contenant le matériau poreux étudié et le liquide désiré. Le matériau est dégazé à l'intérieur d'une préforme en film polymère qui constituera le sachet final après introduction du liquide dégazé. Grâce à ce dispositif, le matériau et le liquide ne sont jamais en contact avec l'air jusqu'à la fermeture du sachet.

1. Le liquide de transmission de pression peut être différent de celui qui constitue le système hétérogène lyophobe.

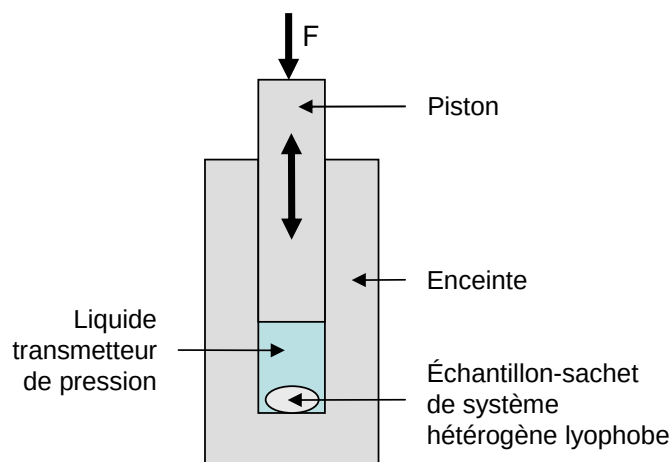


Fig. III.1: Principe des essais d'intrusion/extrusion.

Pour dégazer le matériau à l'intérieur de la préforme, il est nécessaire de faire le vide à l'extérieur de celle-ci (sinon, les parois resteraient collées). Cela est rendu possible en introduisant la préforme dans une enceinte dans laquelle on fait le vide. Un schéma simplifié du dispositif est donné figure III.3. On s'y référera pour suivre les explications de la procédure d'ensachage.

○ Préparation de la préforme

La préforme est réalisée à partir d'un film en polyéthylène ou d'un bicouche polyéthylène/polyamide moins poreux à l'air. Le dessin de la préforme est réalisé de manière à s'adapter à l'embout conique du couvercle de l'enceinte en verre (fig. III.3). Ses bords sont collés à l'aide d'une scelleuse thermique.

Le matériau poreux, sous forme de poudre, est introduit dans le fond de la préforme. Deux petites grilles métalliques sont alors placées de chaque côté de la préforme pour imposer un écart constant entre les parois de celle-ci. Il est important de limiter le volume de liquide dans la préforme afin de faire un scellage correct. La préforme est ensuite insérée sur l'embout conique du couvercle et une gaine de caoutchouc vient enserrer l'ensemble. Cette gaine sert de pièce d'étanchéité.

Pour réaliser des échantillons avec de l'eau ou des mélanges aqueux, on utilise de l'eau distillée, qui est contenue dans une bouteille reliée à la vanne 4 par un tuyau.

Pour faire des échantillons avec du gallium ou du Galinstan, il s'est avéré plus commode d'introduire ces métaux dans la préforme sous forme solide, en les refroidissant préalablement, avant de mettre le verre poreux CPG. Ce dernier étant hydrophile, il est préalablement dégazé sous vide à 150°C pendant une nuit avant l'ensachage. Cette étape sert à enlever l'eau physisorbée et éviter ainsi que les pores du matériau soient bouchés. Ce protocole plus simple pourrait tout aussi bien être appliqué à la réalisation d'échantillons avec les solutions aqueuses. Lors

de ce type d'ensachage, la *vanne 4* reste toujours fermée et l'étape d'introduction du liquide n'existe pas.

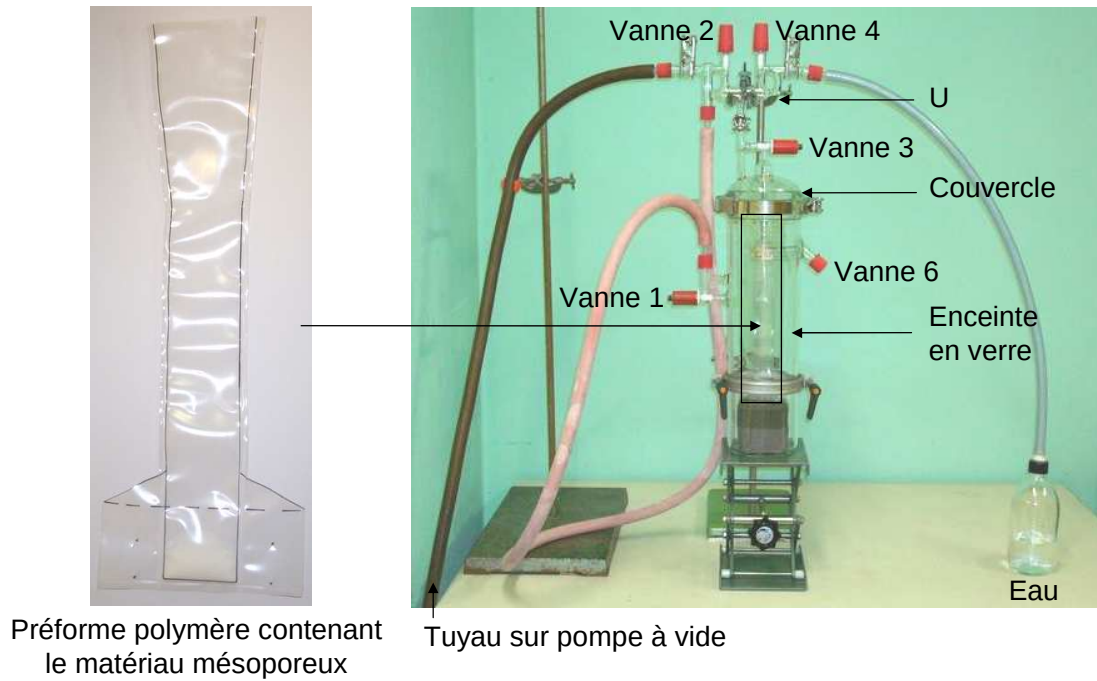


Fig. III.2: Dispositif d'ensachage.

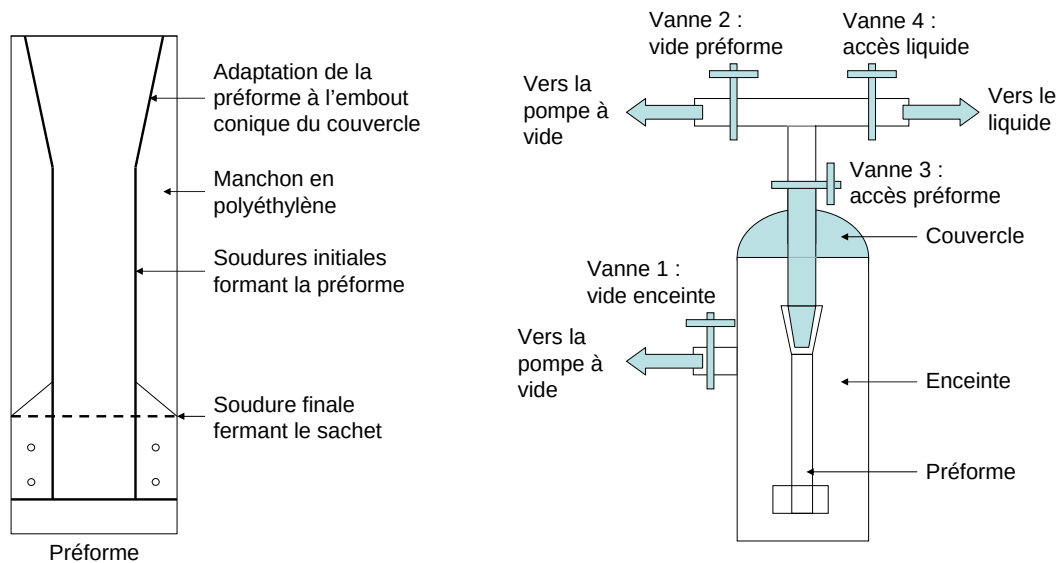


Fig. III.3: Schéma de la préforme et du dispositif d'ensachage.

- **Dégazage du matériau mésoporeux et du liquide**

Avant la mise en marche de la pompe à vide, toutes les vannes du dispositif doivent être fermées. On ouvre d'abord la *vanne 2* pour faire le vide dans le *U*. Ensuite, on ouvre très doucement la *vanne 1* pour commencer à faire le vide dans l'enceinte, c'est-à-dire à l'extérieur de la préforme. Cette dernière gonfle petit à petit, et parallèlement, on ouvre donc très délicatement la *vanne 3* pour commencer à dégazer la poudre. Il s'agit alors d'ouvrir peu à peu et tour à tour chacune des deux vannes de manière à ce que le sachet soit à l'équilibre (même pression interne et externe). Si on ouvre trop vite la *vanne 1*, la préforme gonfle et peut se percer ou les soudures thermiques peuvent lâcher, si la *vanne 3* est ouverte trop vite, la poudre peut être aspirée et remonter le long des parois ou la préforme peut se contracter tellement, qu'il devient impossible de la remettre en équilibre et d'y faire le vide. Lorsque la préforme est à l'équilibre, on laisse dégazer quinze minutes la préforme avant d'ouvrir la *vanne 4* qui permet de dégazer le liquide. Les dégazages de la poudre et du liquide ont lieu pendant quelques heures. Le liquide est considéré dégazé quand il n'y a plus de formation de bulles dans la bouteille. À la fin du dégazage, on referme les *vannes 4, 3 et 1* tandis que la *vanne 2* reste ouverte.

- **Introduction du liquide dans la préforme et fermeture du sachet**

On ouvre légèrement la *vanne 4* et on lève la bouteille de manière à ce que l'eau s'écoule dans le tuyau et remplisse le *U*. Quand ce dernier est rempli, on ferme la *vanne 1* (arrêt de la pompe) et on ouvre délicatement la *vanne 3* pour que le liquide pénètre goutte à goutte dans la préforme. La *vanne 3* est fermée lorsque le liquide occupe un tiers de la préforme. Ensuite, on remet le *U* sous pression atmosphérique, ce qui permet de le désolidariser du couvercle. La *vanne 6* est alors ouverte afin de faire entrer l'air dans l'enceinte et de pouvoir sortir la préforme toujours solidaire du couvercle. Enfin, on vient sceller la préforme sur l'eau de façon à ce que le sachet ait les dimensions voulues.

Lors de chaque étape de l'ensachage, il est nécessaire de peser la préforme afin d'en déduire la masse de matériau et de liquide qu'elle contient une fois scellée. Le sachet obtenu fait 3 cm de côté et contient 0.3 à 0.5 g de poudre (fig. III.4). Les échantillons sont ensuite stockés dans l'eau pour éviter que l'air ne s'y introduise.

III.1.2 Appareillage conçu pour les essais dynamiques d'intrusion/extrusion

La difficulté technologique du dispositif d'essais à concevoir réside dans la réalisation de l'étanchéité dynamique de l'enceinte pour les pressions et fréquences désirées. Pour s'affranchir de cet obstacle, un soufflet métallique a été utilisé (fig. III.6). Grâce à celui-ci, une étanchéité statique de l'enceinte suffit. Le soufflet est la pièce principale du prototype : il est actionné

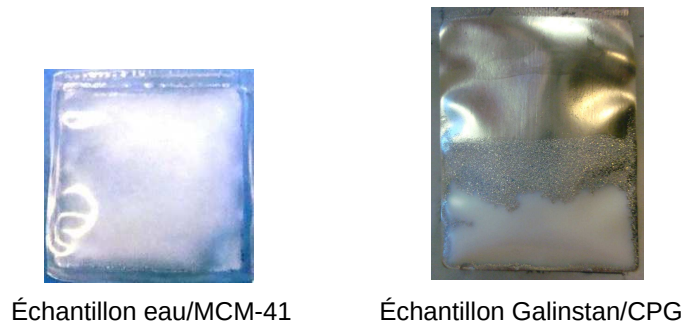


Fig. III.4: Sachets réalisés avec les couples eau/MCM-41 et Galinstan/CPG.

axialement par une machine de traction/compression par le biais d'une tige, ce qui entraîne une variation de sa longueur et donc de son volume. La variation de volume du soufflet permet d'élever ou d'abaisser la pression du liquide contenu dans l'enceinte et donc celle du sachet. Les cycles d'intrusion/extrusion sont donc réalisés en allongeant puis en comprimant le soufflet métallique. La figure III.5 montre un schéma détaillé de l'enceinte et de son instrumentation. L'ensemble des éléments la constituant seront abordés dans les paragraphes suivants.

○ Le soufflet métallique

Le soufflet métallique utilisé est un produit standard de la société Witzenmann. Il est obtenu par l'imbrication de cinq cylindres d'épaisseur 0.25 mm ayant un diamètre légèrement différent. La formation des ondulations est ensuite réalisée par hydroformage : le cylindre multiplis est soumis à une pression interne élevée exercée par un fluide hydraulique, ce qui provoque son extension circonférentiellement.

Le matériau de fabrication le plus adapté parmi ceux proposés par Witzenmann pour notre application est l'Hastelloy C276, un alliage de nickel. En effet, les soufflets en Hastelloy sont ceux qui résistent aux plus hautes pressions, et la température d'utilisation n'a qu'une très faible influence sur la pression admissible par le soufflet et sur sa course.

Finalement, le soufflet choisi résiste à une pression externe de 450 bars et peut tenir jusqu'à 600 bars pendant un court instant, sans présenter de déformations plastiques. Sa pression d'éclatement est trois fois supérieure à la pression admissible, soit 1350 bars. Enfin, sa durée de vie garantie est de 10000 cycles pour une utilisation du soufflet sur sa course totale, à pression admissible maximale et à température ambiante.

La longueur du soufflet, (126 mm correspondant à 30 ondulations), a été déterminée en fonction de la variation de volume utile à l'intrusion de liquide dans deux grammes de matériau poreux. Cette quantité, selon le matériau, correspond à un volume poreux d'environ 1000 mm³. Le soufflet choisi possède une course de ± 3 mm et une section efficace de 400 mm², ce qui permet de déplacer un volume de 2400 mm³ en théorie. Une partie de ce volume déplacé est

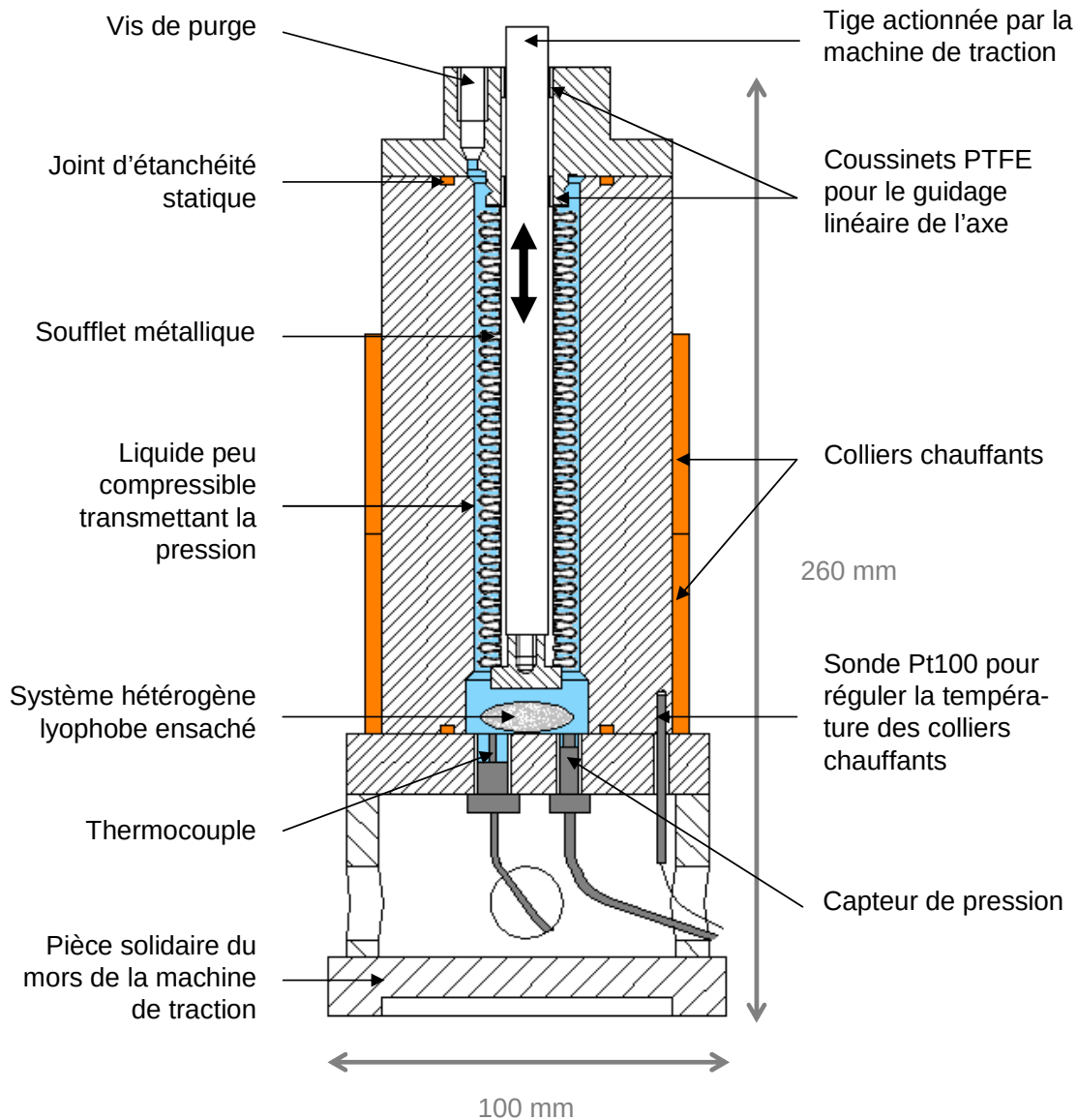


Fig. III.5: Schéma du dispositif d'essais.



Fig. III.6: Soufflet métallique ($L = 126$ mm).

perdue à cause de la compressibilité du liquide de transmission de pression et dans une moindre mesure à cause de la déformation de l'enceinte elle-même. Il a donc été nécessaire de minimiser le volume mort à l'intérieur de l'enceinte et de fabriquer cette dernière avec des parois épaisses afin d'éviter de trop fortes variations dimensionnelles.

En outre, la fréquence d'utilisation du soufflet doit être inférieure à 50 Hz, ce qui convient pour les essais dynamiques à réaliser.

○ **Fonctionnement du dispositif et instrumentation**

Il a semblé important de concevoir un dispositif facilement transportable et adaptable sur différentes machines de traction/compression. Le prototype est donc ni trop encombrant, ni trop lourd, et avec une forme la plus simple possible.

Une extrémité du soufflet est soudée au couvercle de la chambre. L'autre extrémité est soudée à une pièce intermédiaire qui permet de visser la tige actionnant le soufflet. Le couvercle et l'embout sont également en Hastelloy, cela permet de faire des soudures de meilleure qualité. Le soudage des pièces a été effectué par la société Witzenmann.

La tige est guidée linéairement par deux coussinets en composite PTFE montés dans le couvercle. Elle est en acier et a été dimensionnée pour résister à la compression et au flambage. Un écrou vissé en haut de la tige permet de mettre le soufflet en position initiale de compression, ce qui donne la possibilité d'utiliser la quasi-totalité de la course du soufflet lors d'un essai d'intrusion.

La présence d'air peut réduire fortement le rendement de la cellule. Une vis de purge a donc été placée dans le couvercle pour pouvoir faire sortir les bulles d'air piégées dans l'enceinte.

Enfin, des colliers chauffants peuvent être positionnés autour de l'enceinte pour faire des essais en température jusqu'à 120°C. Ils sont régulés en température grâce à une sonde Pt100 introduite dans la paroi de l'enceinte.

L'enceinte, ainsi que la base du dispositif, sont en acier inox 304. Son épaisseur de 25 mm permet de résister aux pressions voulues tout en minimisant le volume mort². Le dispositif total est solidaire de l'un des mors d'une machine de traction/compression. L'autre mors permet d'actionner la tige et donc le soufflet. Le dispositif a été utilisé sur deux machines de trac-

2. Pour des raisons de sécurité, l'épaisseur de l'enceinte a été surdimensionnée.

tion/compression. Dans un premier temps, son fonctionnement en quasi statique a été validé sur une machine électromécanique Instron 8561. Puis, les essais dynamiques ont été réalisés sur une machine hydraulique MTS traction/torsion 809. Cette dernière permet de faire des essais jusqu'à des fréquences de 20 Hz. Les photographies III.7 montrent l'appareillage d'essais placé sur les deux machines de traction/compression utilisées.

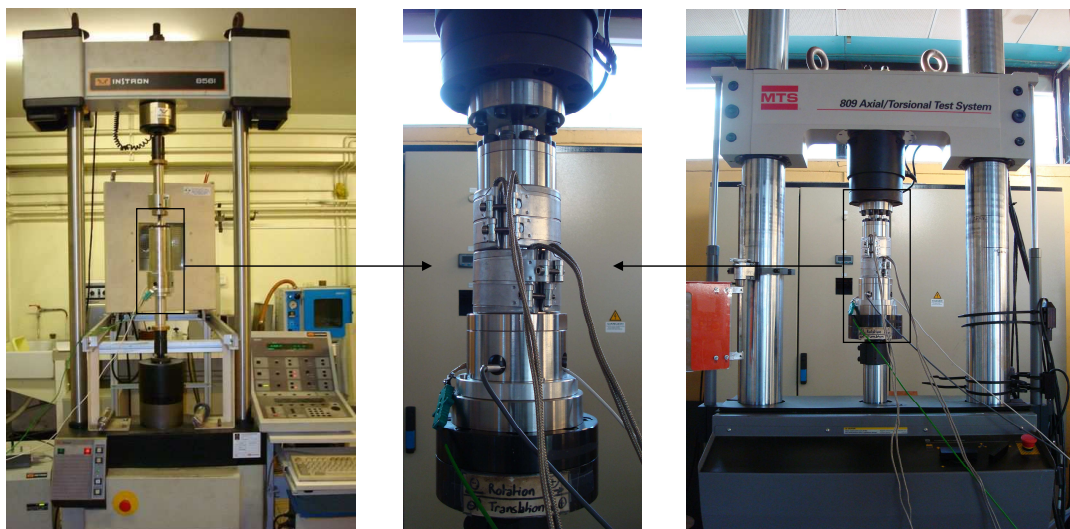


Fig. III.7: Installation du dispositif d'essais sur deux machines de traction (Instron et MTS).

○ Acquisition des mesures

Pour mesurer les cycles d'intrusion/extrusion, il est nécessaire de connaître la pression et la variation de volume (graphe $P-\Delta V$). La pression est mesurée par un capteur de pression miniature situé à la base de l'enceinte et donc proche du sachet contenant le système hétérogène lyophile. L'incertitude sur la valeur de la pression relative est de 1 bar. La variation de volume est déduite de la mesure du déplacement de la traverse de la machine de traction. Cette mesure est faite par la machine elle-même, avec une précision de $10\ \mu\text{m}$.

La connaissance de la température dans l'enceinte est essentielle lors d'essais en température. Il est aussi intéressant de savoir comment celle-ci varie au cours de l'intrusion et de l'extrusion, ainsi qu'au cours de plusieurs cycles successifs. Pour cela, un thermocouple K a été introduit au moyen d'un passage étanche à la pression, à côté du capteur de pression.

○ Choix du liquide transmetteur de pression

Le liquide, qui remplit le volume mort de l'enceinte et qui transmet la pression au système hétérogène, doit être peu compressible. En effet, un liquide avec un module de compressibilité

élevé permet de monter plus rapidement en pression pour une plus faible variation de volume selon la formule :

$$\Delta P = -K \frac{\Delta V}{V_0} \quad (\text{III.1})$$

avec :

- ΔP : variation de pression du liquide
- K : module de compressibilité
- ΔV : variation de volume du liquide
- V_0 : volume initial du liquide

Plusieurs liquides ont été envisagés, leur module de compressibilité et leur domaine de températures à l'état liquide sont donnés tableau III.1.

Liquide	Module de compressibilité (bar) à 20°C et 1 atm	Plage de températures à l'état liquide
Glycérol	40300	17.8°C - 290°C
Éthylène Glycol	27000	-12.9°C - 197.3°C
Eau	22000	0°C - 100°C

Tab. III.1: Liquides de transmission de pression possibles.

L'éthylène glycol, attrayant par son module de compressibilité et sa possibilité d'utilisation à basse température, est un produit toxique, il est donc à éviter. Le glycérol, n'étant pas nocif, est par conséquent le liquide qui semble le plus adapté si l'on compare les modules de compressibilité. Toutefois, sa température de fusion est plus élevée que celle de l'eau, ce qui limite son utilisation pour les essais à basse température. De plus, celle-ci augmente avec la pression. Il est donc possible que le glycérol commence à cristalliser au cours d'un essai d'intrusion effectué à température ambiante, ce qui empêcherait une bonne transmission de la pression et fausserait la détermination du volume des essais.

Le glycérol a été employé comme liquide de transmission de pression pour faire les essais quasi statiques et dynamiques à des températures variant de 20 à 80°C. Aucun problème n'a été détecté. Des essais ont également été réalisés en utilisant de l'eau, mais le rendement est moins bon du fait d'une variation de volume du liquide plus élevée (cf. tab. III.2).

Pour effectuer des essais à plus basse température, l'eau, l'eau salée (dont le module de compressibilité est plus grand) ou encore un mélange eau/éthanol sont une solution.

On peut noter que les modules de compressibilité les plus élevés se trouvent chez les métaux liquides, ($K_{\text{mercure}} = 262000$ bars) et leur utilisation conduirait à un rendement bien meilleur du dispositif d'essais. Cependant, leur toxicité et/ou leur grande réactivité avec les métaux constituant l'appareillage sont de sérieux inconvénients.

○ Rendement du dispositif

On peut estimer, en fonction de la course disponible du soufflet, le volume réellement utile à l'intrusion du liquide dans le matériau poreux. On obtient ce volume en retranchant au volume total déplacé par le soufflet, le volume perdu en comprimant le liquide de transmission de pression.

La course du soufflet étant de ± 3 mm et sa section efficace de 400 mm^2 , la variation de volume engendrée par le soufflet est de 2400 mm^3 . Le volume mort de l'enceinte, c'est-à-dire le volume de liquide que peut contenir l'enceinte, a été évalué à environ 35 cm^3 . Le tableau III.2 indique la variation de volume utilisée pour comprimer le liquide, celle restante pour l'intrusion et le rendement du dispositif pour une pression de 500 bars selon le liquide de transmission de pression choisi³.

Liquide	$\Delta V_{\text{liquide}} (\text{mm}^3)$	$\Delta V_{\text{SHL}} (\text{mm}^3)$	$\Delta V_{\text{SHL}} / \Delta V_{\text{Soufflet}}$
Glycérol	435	1965	82%
Eau	800	1600	67%

Tab. III.2: Rendement du dispositif pour une pression de 500 bars.

L'enceinte présente également une déformation lorsqu'elle est soumise à une pression interne. Le calcul théorique de cette variation de volume, pour une pression de 500 bars, donne environ 40 mm^3 , ce qui est négligeable vis-à-vis des variations de volume engendrées par le soufflet.

En théorie, il est donc possible d'intruder 1000 mm^3 de liquide dans un matériau poreux avec le dispositif conçu. Cela correspond à plus ou moins deux grammes de matériaux poreux, ce qui est une quantité convenable pour faire des mesures de cycles d'intrusion/extrusion.

En pratique, la place disponible dans l'enceinte permet de placer deux à trois sachets contenant chacun environ 0.3 à 0.5 g de matériau poreux. La quantité maximale de matériau pour réaliser un essai d'intrusion est donc plutôt d'environ un gramme.

Enfin, le rendement du dispositif peut être augmenté. Pour une utilisation industrielle, les capteurs de pression et de température, qui augmentent le volume mort dans notre cas, ne sont pas utiles au fonctionnement du système. On peut aussi imaginer mettre directement le système hétérogène dans l'enceinte, sans l'ensacher. Le liquide remplissant l'enceinte serait alors le liquide d'intrusion et on pourrait utiliser une plus grande quantité de matériau poreux.

3. Ces calculs ne prennent pas en compte la variation du module de compressibilité des liquides en fonction de la pression et de la température.

III.1.3 Qualification du dispositif en vitesse

Les compressions et détentees appliquées au système hétérogène lyophile sont effectuées en commandant le déplacement et la vitesse du piston de la machine de traction/compression. Le signal de commande est composé d'une rampe de déplacement pour allonger le soufflet, d'un palier d'une seconde (en général) et d'une deuxième rampe de déplacement pour comprimer le soufflet (fig. III.8).

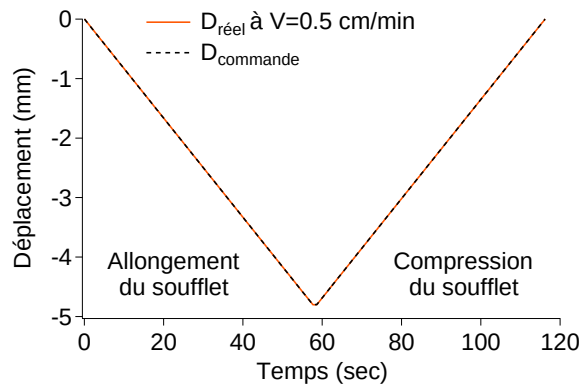


Fig. III.8: Consigne et déplacement réel de la traverse de la machine de traction/compression pour effectuer un cycle d'intrusion/extrusion à 0.5 cm/min.

Les essais ont été réalisés à des vitesses de consigne allant de 0.5 à 1400 cm/min. Comme le montre le graphe III.9, plus la vitesse demandée est élevée, moins le déplacement de la machine de traction/compression suit le signal de commande. La vitesse réelle maximale est limitée à 1000 cm/min avec une commande de type échelon.

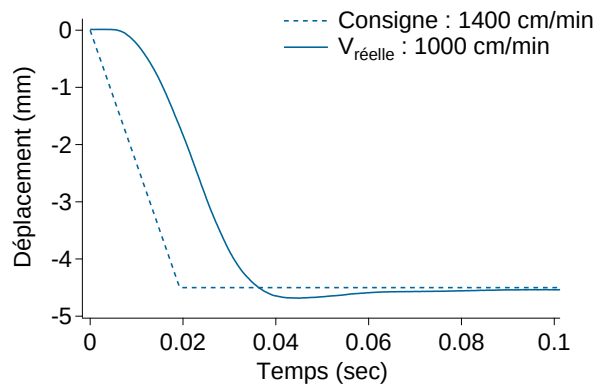


Fig. III.9: Consigne et déplacement réel de la traverse de la machine de traction/compression pour effectuer un cycle d'intrusion/extrusion à 1400 cm/min.

La consigne de déplacement type échelon demande à la machine une accélération pour atteindre la vitesse de consigne puis une décélération pour arriver à vitesse nulle au niveau du

palier. Plus la vitesse de consigne est élevée et plus les accélérations de la machine sont fortes. Les figures III.10 montrent les accélérations que subit la machine pendant la phase d'allongement du soufflet pour des vitesses de consigne de 0.5, 500 et 1000 cm/min.

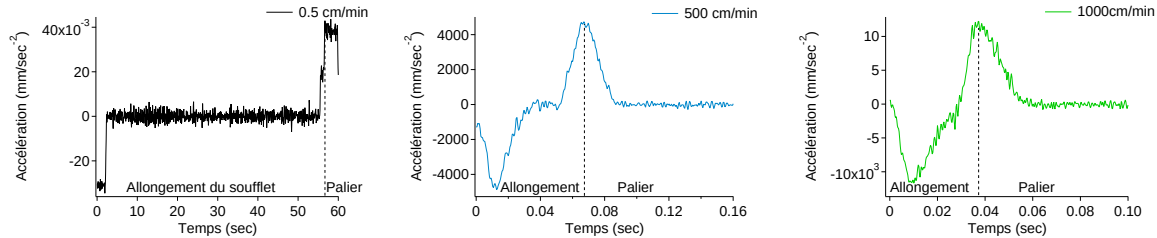


Fig. III.10: Accélération de la machine de traction/compression pendant la phase d'allongement du soufflet à différentes vitesses.

Lors d'un essai quasi statique ($V = 0.5$ cm/min), l'allongement et la compression du soufflet sont réalisés à vitesse constante et donc à accélération nulle. En revanche, lorsque la vitesse de consigne augmente, la déformation du soufflet ne se fait plus à vitesse constante durant la phase d'allongement ou de compression. À partir d'une vitesse limite de 500 cm/min, l'accélération de la machine n'est jamais constante. Par conséquent, les spires du soufflet ne se déforment plus de la même manière et en même temps. Les mesures de pression et de volume au cours d'un cycle effectué à haute vitesse sont donc plus incertaines.

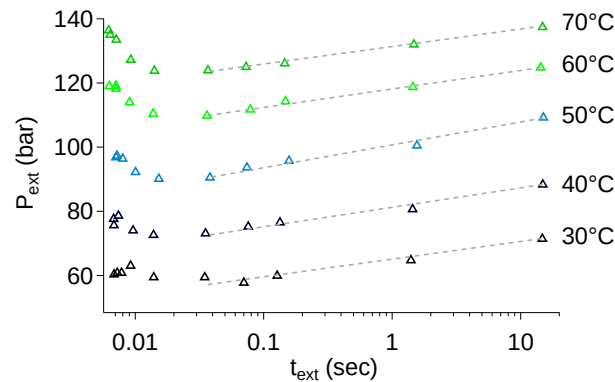


Fig. III.11: Pressions d'extrusion en fonction du temps d'extrusion (échelle log) pour le HMS à différentes températures : limite des mesures en vitesse.

Toutefois, ces essais ont permis de constater que l'intrusion et l'extrusion du liquide ont toujours lieu jusqu'à des vitesses réelles de 1000 cm/min et que le cycle d'hystérésis est reproductible. De plus, l'analyse des pressions d'intrusion et d'extrusion d'eau mesurées à ces hautes vitesses a donné des résultats qui restent dans la gamme de pressions attendues. La figure III.11 présente les pressions d'extrusion mesurées pour le HMS en fonction du temps d'extrusion. Les essais ont été réalisés à des vitesses de consigne variant de 0.5 à 1400 cm/min, ce qui correspond

à des vitesses réelles allant jusqu'à 1000 cm/min (et donc à des temps d'extrusion descendant jusqu'à 0.007 sec). On remarque que la pression change brusquement d'évolution à partir d'une vitesse de 500 cm/min, soit à partir d'un temps d'extrusion de 0.014 sec. Comme nous l'avons déjà précisé, cela s'explique par le fait qu'à partir de cette vitesse, les accélérations mises en jeu deviennent très importantes.

Les essais analysés dans la suite de la thèse seront des cycles d'intrusion/extrusion effectués à des vitesses réelles inférieures ou égales à 400 cm/min.

III.1.4 Équivalence vitesse d'essais/fréquence

Au cours de cette thèse, nous nous sommes surtout attachés à l'étude de l'influence de la vitesse sur les cycles d'intrusion/extrusion plutôt qu'à celle de la fréquence. Il est tout de même possible de parler des cycles effectués en terme de fréquence :

- soit en considérant le signal échelon de manière cyclique avec une fréquence $f^{\text{échelon}}$
- soit en considérant un signal sinusoïdal $a \cos(\omega t)$ de vitesse maximale $a\omega$ égale à la vitesse réelle de l'échelon considéré

Les deux équivalences sont reportées dans le tableau III.3.

$V_{\text{réelle}}^{\text{échelon}}$ (cm/min)	$f^{\text{échelon}}$ (Hz)	f^{sinus} (Hz)
0.5	0.01	0.007
5	0.1	0.07
50	1	0.7
100	2	1.3
200	4	2.7
500	10	6.6
1000	20	13.3

Tab. III.3: Équivalence vitesse d'essai/fréquence.

Pour une même vitesse maximale, f^{sinus} est inférieure à $f^{\text{échelon}}$. De plus, un signal sinusoïdal présente des accélérations moins brutales que celles d'un signal échelon. Cela signifie que l'on pourrait tester les systèmes hétérogènes lyophobes avec des cycles sinusoïdaux permettant d'atteindre des vitesses maximales supérieures à 1000 cm/min (qui est la limite pour une commande échelon vu l'asservissement de la machine de traction/compression).

III.1.5 Dépouillement des données expérimentales

Un essai est défini par une température et une vitesse. Trois cycles successifs, avec une pause d'une seconde entre chaque cycle, sont effectués lors d'un essai (fig. III.12). Le premier cycle diffère légèrement des suivants, d'environ 6%, quels que soient le système hétérogène, la

vitesse et la température. Il s'agit donc d'une erreur reproductible due à un rattrapage de jeux de la machine de traction/compression. Les second et troisième cycles se superposent, ce qui montre la stabilité du système hétérogène.

C'est le second cycle qui a été sélectionné pour chaque essai et qui a été corrigé afin d'obtenir le signal d'intrusion/extrusion.

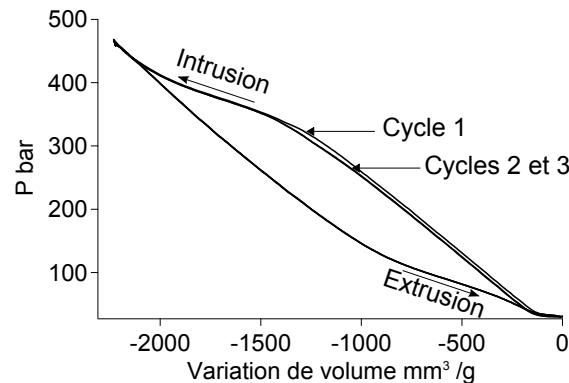


Fig. III.12: Cycles successifs effectués avec le système eau/HMS à une vitesse de 200 cm/min et une température de 50°C.

III.1.5.1 Corrections appliquées

Pour étudier les cycles d'intrusion/extrusion, on mesure la pression et le volume via le déplacement de la traverse de la machine de traction. Le déplacement mesuré comprend le déplacement dû à l'intrusion/extrusion d'eau des pores, mais aussi les déformations de la machine de traction et le déplacement dû à la compressibilité du système et notamment celle du glycérol qui remplit l'enceinte. Il faut retrancher ces déplacements afin d'avoir le volume réel correspondant au cycle d'intrusion/extrusion du système hétérogène.

Deux méthodes de correction ont été testées : une méthode de calibration et une méthode numérique.

La première consiste à retrancher un essai blanc à l'essai brut. Un essai blanc est un essai sans échantillon (l'enceinte contient seulement du glycérol) qui a été réalisé dans les mêmes conditions de température et de vitesse que l'essai à corriger. Cet essai blanc permet de mesurer à la fois la compressibilité du système et les déformations de la machine.

La correction numérique consiste à soustraire d'abord la déformation de la machine de traction, déterminée par des essais mors contre mors, au déplacement enregistré lors d'un essai d'intrusion/extrusion. Ensuite, on retranche le déplacement correspondant à la compressibilité du liquide. Pour cela, on détermine la ligne de base qui correspond à la compressibilité du système à partir de la courbe de la dérivée du volume (ou du déplacement) par rapport à la pression.

Ces lignes de base sont différentes selon que l'on considère une compression (avec intrusion) ou une détente (avec extrusion) (fig. III.13). Après soustraction de cette ligne de base, il suffit d'intégrer le volume par rapport à la pression pour obtenir le cycle corrigé (fig. III.14a).

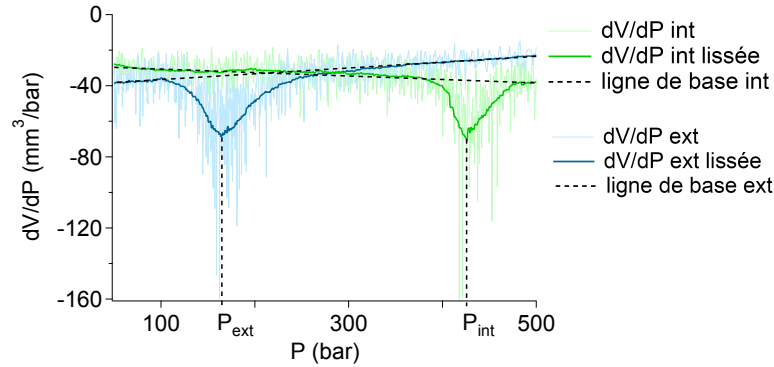


Fig. III.13: Détermination des lignes de base pour la correction des courbes brutes d'intrusion/extrusion.

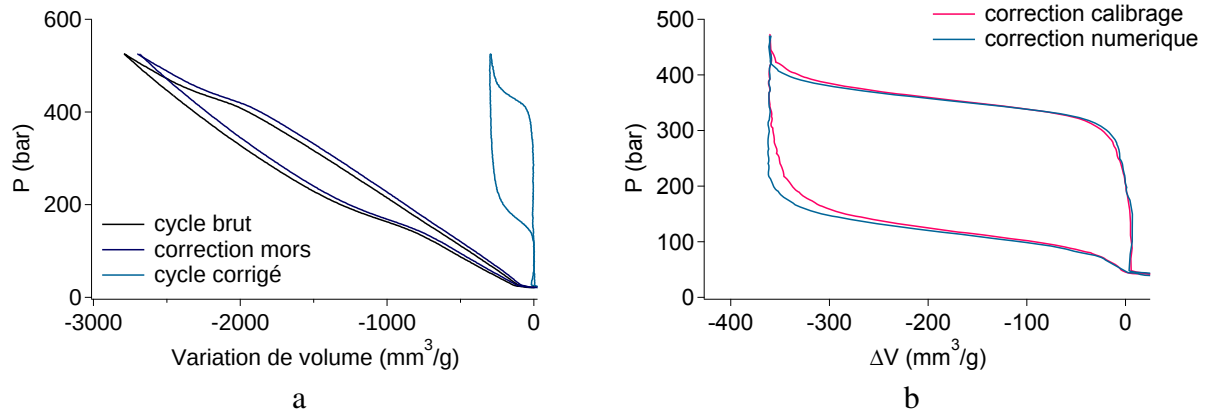


Fig. III.14: a : Correction d'un essai brut par la méthode numérique.

b : Comparaison des deux méthodes de correction sur un cycle corrigé.

Les deux méthodes conduisent aux mêmes résultats (fig. III.14b), ce qui confirme que la variation de volume est correcte, malgré l'importante correction appliquée.

C'est la méthode numérique qui a été employée pour corriger les courbes brutes d'intrusion/extrusion. Elle ne nécessite pas de réaliser des essais blancs dans chacune des conditions expérimentales et donne des résultats plus facilement exploitables pour les essais à vitesses élevées. La même correction a été appliquée à une série d'essais : par exemple, on soustrait la même ligne de base à toutes les compressions à vitesse variable réalisées à la même température.

Notons enfin que les corrections appliquées aux essais bruts ne modifient pas les valeurs des pressions mesurées, elles changent seulement les variations de volume.

III.1.5.2 Détermination des pressions d'intrusion/extrusion

Il est possible de déterminer les pressions d'intrusion et d'extrusion via deux méthodes.

La première repose sur la mesure de l'extremum de la courbe dV/dP en fonction de P (cette courbe est calculée pour corriger des essais bruts, cf. fig. III.13). Toutefois, le signal est très bruité vers les basses pressions donc si la pression d'extrusion est trop faible, il est difficile de déterminer l'extremum de la courbe.

La seconde solution consiste à étudier la courbe corrigée et à mesurer les pressions d'intrusion et d'extrusion en traçant une tangente au niveau des paliers d'intrusion et d'extrusion comme cela est décrit sur la figure III.15a. Cette méthode permet de mesurer les pressions initiales et finales d'intrusion/extrusion. Cela donne deux résultats : la pression d'intrusion/extrusion moyenne, égale à la moyenne des pressions initiale et finale, ainsi que le temps d'intrusion/extrusion qui correspond à la durée entre le début et la fin de l'intrusion/extrusion. Cette donnée est essentielle pour l'exploitation des essais en vitesse.

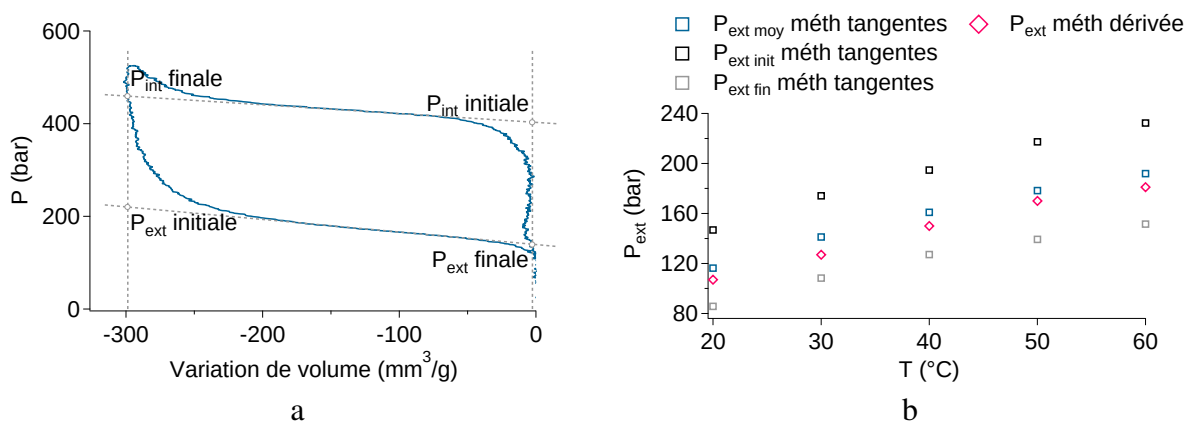


Fig. III.15: a : Détermination des pressions d'intrusion et d'extrusion par la méthode des tangentes.

b : Comparaison des pressions d'extrusion obtenues par les deux méthodes (dérivée et tangentes).

Les deux méthodes de détermination des pressions moyennes d'intrusion/extrusion donnent les mêmes résultats à quelques bars près, ce qui confirme les mesures effectuées (fig. III.15b). La seconde méthode est tout de même plus avantageuse car elle donne plus d'informations et est applicable lorsque l'extrusion se produit à une pression basse.

III.2 Résultats

III.2.1 Intrusion/extrusion d'eau dans des matériaux mésoporeux

III.2.1.1 Effet de la température

Les trois matériaux mésoporeux MCM-41, SBA-15 et HMS ont d'abord été testés en intrusion quasi statique d'eau, à des températures variant entre 20 et 80°C. Au-delà de 80°C, le greffage des silices mésoporeuses risque d'être endommagé. La vitesse des essais quasi statiques est de 0.5 cm/min, ce qui, en terme de cycles, correspond à une fréquence de 0.01 Hz. Les figures III.16 présentent les courbes d'intrusion et d'extrusion mesurées pour les matériaux MCM-41, SBA-15 et HMS en fonction de la température. Pour le SBA-15, qui possède la taille de pore la plus grande parmi les trois matériaux étudiés, l'extrusion de l'eau n'a pu être mesurée qu'à partir d'une température de 50°C.

Les pressions moyennes d'intrusion et d'extrusion mesurées en fonction de la température pour des essais quasi statiques sont répertoriées tableau III.4 et représentées figure III.17.

T (°C)	Pressions d'intrusion (bar)			Pressions d'extrusion (bar)		
	MCM-41	SBA-15	HMS	MCM-41	SBA-15	HMS
20	440.6			116.3		
30	440.9		352.0	141.2		71.4
40	437.0		352.9	160.9		91.6
50	432.1	291.1	352.5	178.3	60.2	109.4
60	426.4	289.9	351.5	191.9	68.9	126.7
70		288.6	348.5		80.2	139.8
80		287.6			90.5	

Tab. III.4: Pressions moyennes d'intrusion et d'extrusion d'eau mesurées pour les cycles quasi statiques à différentes températures, pour les trois silices mésoporeuses greffées.

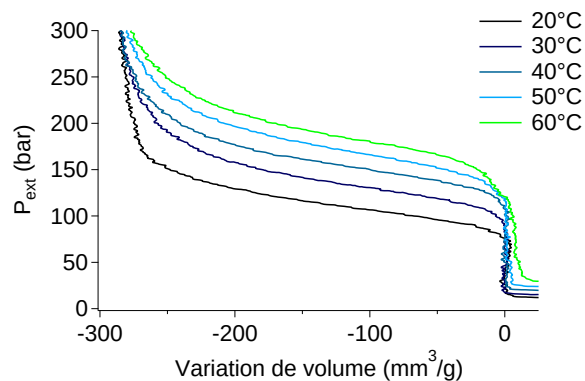
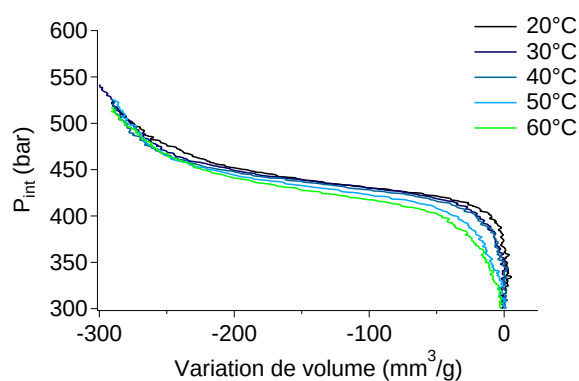
Pour les trois matériaux, on observe que la pression d'intrusion diminue très légèrement avec l'augmentation de la température, avec une pente variant entre 1 et 4 bars/10°C selon le matériau (tab. III.5). Cette variation est de l'ordre de 1%/10°C, ce qui est inférieur à la variation de la tension de surface γ_{LV} , qui est de l'ordre de 2 à 3%/10°C. Dans le cas du MCM-41, la pression d'intrusion paraît plus sensible à la température, mais il est difficile de savoir à quoi cela est dû.

Quant à la pression d'extrusion, elle augmente avec la température de manière beaucoup plus prononcée : en fonction du matériau considéré, on mesure une augmentation entre 10 et 19 bars tous les dix degrés Celsius (tab. III.5).

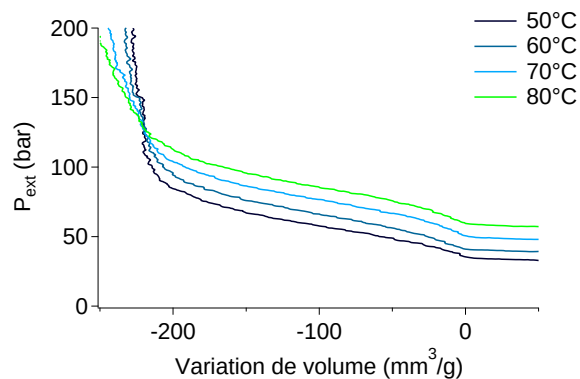
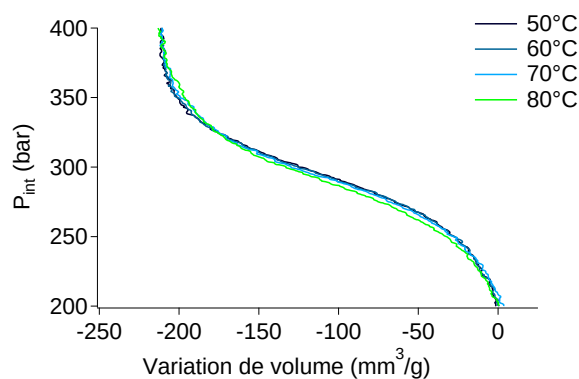
INTRUSION

EXTRUSION

○ MCM-41 ($R_{\text{BdB}} = 1.60 \text{ nm}$)



○ SBA-15 ($R_{\text{BdB}} = 2.55 \text{ nm}$)



○ HMS ($R_{\text{BdB}} = 1.65 \text{ nm}$)

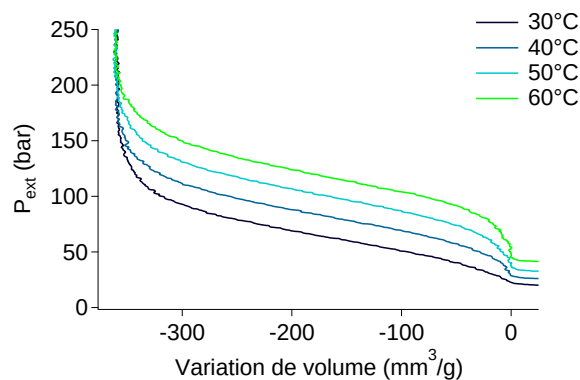
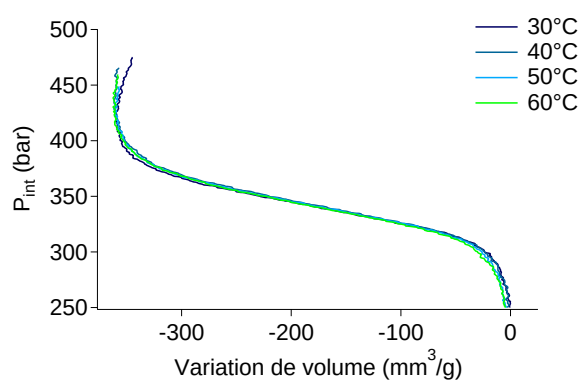


Fig. III.16: Intrusions et extrusions quasi statiques d'eau mesurées pour les trois silices mésoporeuses ordonnées MCM-41, SBA-15 et HMS en fonction de la température.

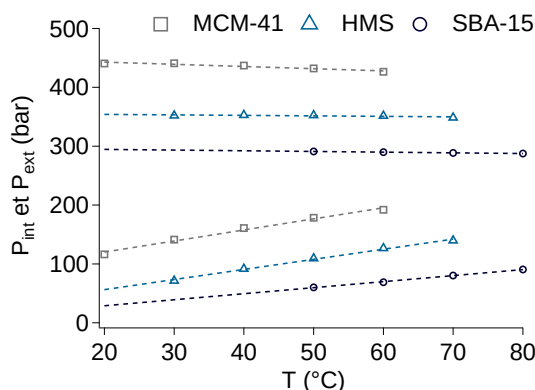


Fig. III.17: Pressions d'intrusion et d'extrusion moyennes d'eau en fonction de la température pour les trois silices étudiées (essais quasi statiques).

	MCM-41	SBA-15	HMS
$\Delta P_{int}/10^{\circ}\text{C}$	-3.7	-1.2	-0.8
$\Delta P_{ext}/10^{\circ}\text{C}$	18.8	10.2	17.2

Tab. III.5: Évolution quantitative des pressions d'intrusion et d'extrusion (en bar) mesurées en quasi statique, en fonction de la température.

○ Mesures du volume poreux

Ces premiers cycles d'intrusion/extrusion quasi statiques réalisés sur les trois matériaux mésoporeux ont permis d'évaluer leur volume poreux et de le comparer à celui obtenu par adsorption d'azote (tab. III.6).

	MCM-41	SBA-15	HMS
Adsorption d'azote	330	290	440
Intrusion d'eau	290	220	360

Tab. III.6: Volumes poreux (mm^3/g) mesurés par adsorption d'azote et par intrusion forcée d'eau.

Les volumes poreux déterminés par intrusion forcée sont plus faibles de 10 à 30 % par rapport à ceux mesurés par adsorption d'azote. Cette différence peut venir d'une plus grande affinité de la surface silanisée avec l'azote qu'avec l'eau : l'azote peut occuper l'espace entre les silanes tandis que l'eau s'y infiltre plus difficilement. D'autre part, le fait que l'on obtienne des volumes d'intrusion d'eau qui sont du même ordre de grandeur que les volumes d'adsorption d'azote, alors que de l'eau reste piégée sur les défauts de silanisation (défauts qui sont mouillants) et ne ressorte jamais des pores, montre que la silanisation est très bonne.

○ Reproductibilité des essais - Cas particulier du HMS

Nous avons testé chaque système hétérogène en quasi statique, de 20 à 80°C, sur trois jours d'essais, pour vérifier leur stabilité. Alors que pour le SBA-15 et le MCM-41, les cycles d'in-

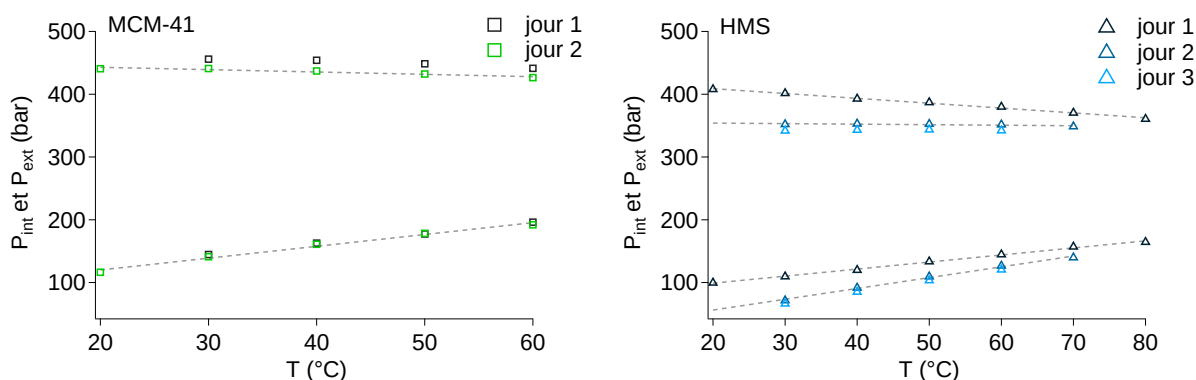
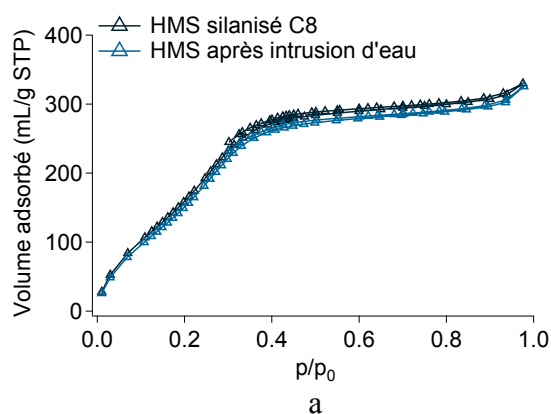


Fig. III.18: Reproductibilité des essais quasi statiques d'intrusion/extrusion d'eau pour le MCM-41 et le HMS.

trusion/extrusion sont reproductibles, nous avons observé pour le HMS un décalage vers les basses pressions des courbes d'intrusion/extrusion après la première journée d'essais, notée *jour 1* (fig. III.18). De plus, lorsque l'on compare la variation de la pression d'intrusion en fonction de la température obtenue le *jour 1* avec celles du MCM-41 et du SBA-15, on constate que celle-là a diminué plus fortement que ce qui est attendu ($\Delta P_{\text{int}}/10^\circ\text{C} = -7.8$ bars contre -2 bars en moyenne). Les mêmes essais menés par la suite (*jours 2 et 3*) ont donné une évolution de la pression d'intrusion avec la température plus proche de celle attendue et surtout, reproductible dans le temps. Les pressions d'intrusion et d'extrusion mesurées le *jour 1* sont notées dans le tableau III.19b.



T (°C)	P _{int} (bar)	P _{ext} (bar)
20	407.8	99.6
30	401.5	109.5
40	392.7	119.8
50	386.9	133.5
60	379.9	144.7
70	370.3	157.0
80	360.5	164.5

b

Fig. III.19: a : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote du HMS silanisé avant et après intrusion/extrusion forcées d'eau.

b : Pressions moyennes d'intrusion et d'extrusion d'eau mesurées pour les cycles quasi statiques à différentes températures, pour le HMS, lors des premiers essais (*jour 1*).

Le fait que la pression d'intrusion baisse fortement en fonction de la température au cours des premiers cycles et le fait que les pressions d'intrusion et d'extrusion aient diminué après ces

premiers essais nous ont amené à expliquer le comportement particulier du HMS par une perte d'hydrophobicité. L'isotherme d'adsorption/désorption d'azote réalisée après ces cycles d'intrusion d'eau se superpose à l'isotherme initiale après silanisation (fig. III.19), ce n'est donc pas un décrochage de silanes qui a provoqué ce comportement. La perte d'hydrophobicité pourrait donc être due à la présence d'eau restée bloquée dans les pores au niveau des interconnexions suite aux premiers cycles d'intrusion.

Pour réaliser l'étude du HMS dans cette thèse, nous avons gardé les mesures reproductibles obtenues les *jours* 2 et 3 (présentées tableau III.4, p 83).

III.2.1.2 Effet de la vitesse

Pour chacun des trois matériaux mésoporeux MCM-41, SBA-15 et HMS, des cycles d'intrusion/extrusion ont été réalisés à différentes vitesses, variant de 0.5 à 400 cm/min, et à différentes températures, entre 30 et 80°C. Les cycles effectués à 0.5 cm/min correspondent aux essais quasi statiques présentés précédemment. En terme de cycles, la vitesse de 400 cm/min correspond à une fréquence de 10 Hz.

Les figures III.20 montrent les intrusions et les extrusions d'eau mesurées aux vitesses 0.5, 5, 50, 100, 200, 300 et 400 cm/min et à une température de 60°C. Pour les trois matériaux, la pression d'intrusion augmente légèrement avec la vitesse d'essai. Cependant, l'influence de celle-ci reste faible sur les cycles d'intrusion/extrusion. Une analyse plus poussée de l'influence de la température et de la vitesse sur les pressions d'intrusion et d'extrusion sera présentée chapitre V.

III.2.2 Intrusion/extrusion d'eau salée dans un matériau mésoporeux

Comparée à l'eau pure, l'eau salée permet une utilisation des systèmes hétérogènes lyophobes à des températures plus basses. Par exemple, en ajoutant du chlorure de sodium (NaCl), il est possible d'abaisser la température de fusion de l'eau jusqu'à -21°C (fig. II.31). De plus, la tension de surface du mélange eau-NaCl est supérieure à celle de l'eau pure [Ali *et al.*, 2006], ce qui est censé faciliter l'extrusion du liquide.

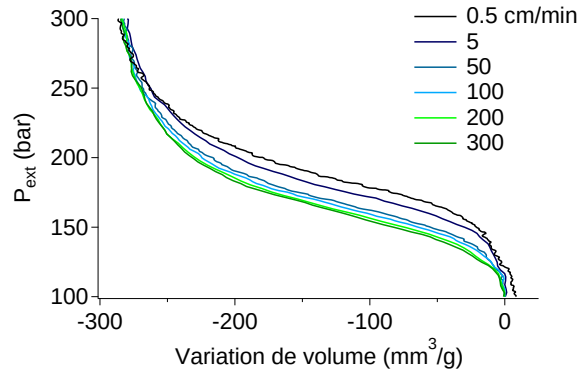
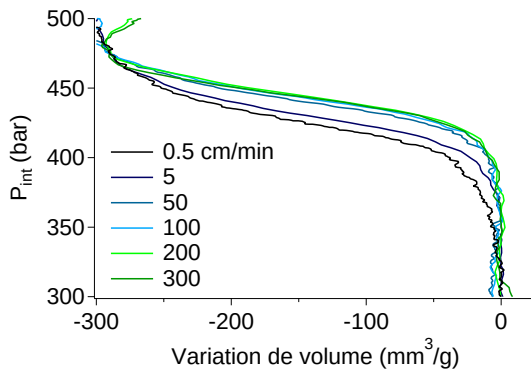
Le mélange eau-NaCl a été testé en intrusion/extrusion sur le SBA-15, à différentes températures et vitesses, pour deux concentrations en masse de sel : 11 et 23%. Ces concentrations de NaCl permettent d'obtenir des solutions dont la température de fusion est de -7.8°C et -21°C respectivement.

Ces deux solutions aqueuses ont été réalisées avec une concentration molaire de NaCl de 2 et 4.5 mol/L, ce qui correspond à une longueur de Debye de 0.21 nm et 0.14 nm respectivement et une distance entre ions plus proches voisins de 0.94 nm et 0.72 nm respectivement. Cette

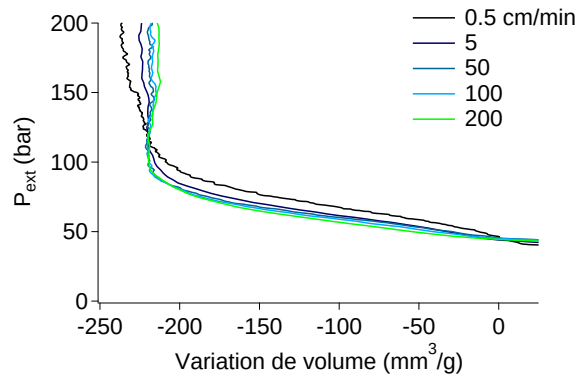
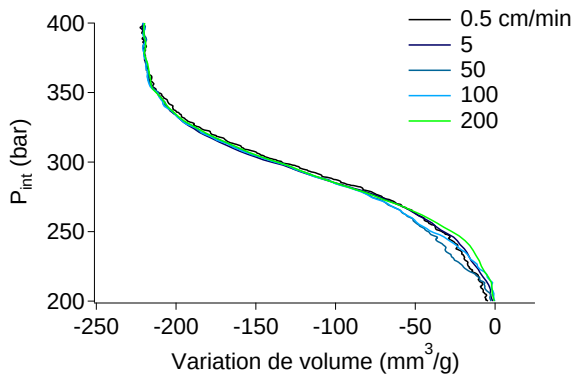
INTRUSION

EXTRUSION

○ MCM-41 ($R_{\text{BdB}} = 1.60 \text{ nm}$)



○ SBA-15 ($R_{\text{BdB}} = 2.55 \text{ nm}$)



○ HMS ($R_{\text{BdB}} = 1.65 \text{ nm}$)

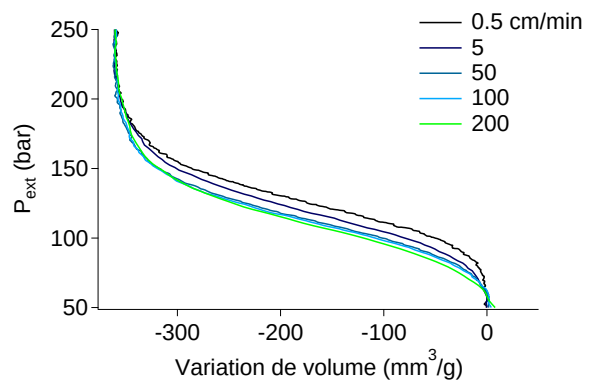
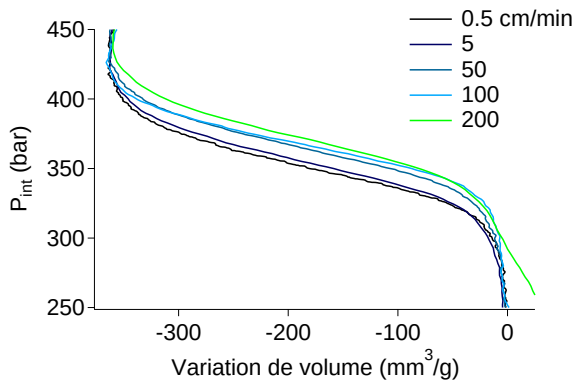


Fig. III.20: Intrusions et extrusions d'eau pour les trois matériaux MCM-41, SBA-15 et HMS en fonction de la vitesse, à une température de 60°C .

distance entre ions plus proches voisins, bien que deux à trois fois supérieure à la taille d'une molécule d'eau, reste significativement inférieure à la taille des pores du SBA-15. Il ne devrait donc pas y avoir de blocage à l'entrée des pores par les ions chlorure et sodium.

III.2.2.1 Effet de la température

Comme pour les essais avec l'eau pure, l'influence de l'ajout de chlorure de sodium a d'abord été étudiée par des cycles quasi statiques (0.5 cm/min soit 0.01 Hz en essais cycliques) à différentes températures (entre 30 et 70°C).

Les figures III.21 présentent les courbes d'intrusion et d'extrusion mesurées pour les deux concentrations de NaCl.

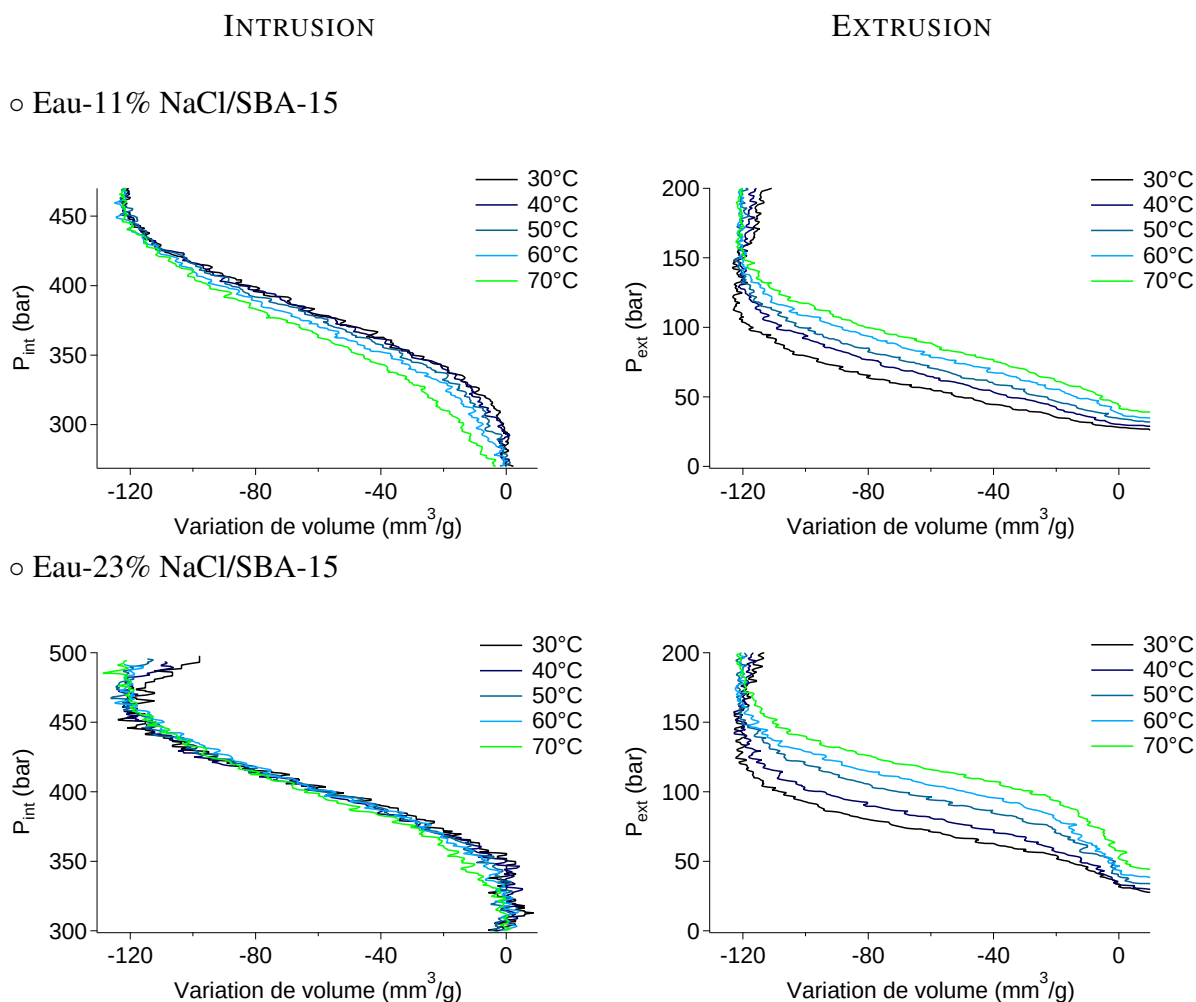


Fig. III.21: Intrusions et extrusions quasi statiques d'eau salée (11% et 23% en masse de NaCl) pour le SBA-15 en fonction de la température.

La première différence notable en comparaison avec l'intrusion d'eau pure dans le même matériau est qu'il a été possible avec l'eau salée d'enregistrer des paliers d'extrusion dès 30°C,

ce qui est un premier signe de l'augmentation de la pression d'extrusion avec l'ajout de NaCl.

D'autre part, pour une raison indéterminée, le volume poreux mesuré en intrusion d'eau salée est quasiment deux fois plus faible que celui mesuré en intrusion d'eau pure. D'où les questions suivantes : les ions empêchent-ils l'intrusion totale du liquide ? Le chlorure de sodium cristallise-t-il dans le confinement des pores ?

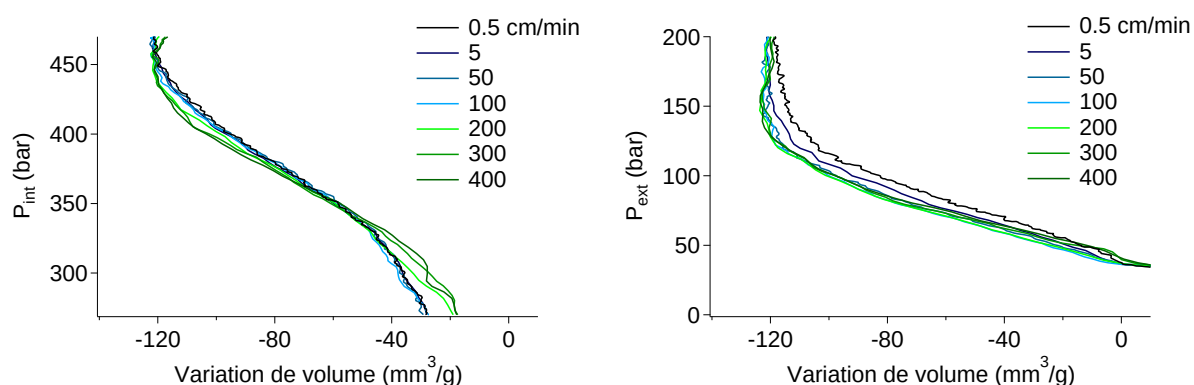
III.2.2.2 Effet de la vitesse

Pour les deux concentrations en sel, des cycles d'intrusion/extrusion ont été effectués à différentes vitesses, variant de 0.5 à 400 cm/min, et à différentes températures (entre 30 et 70°C). Les cycles effectués à 0.5 cm/min correspondent aux essais quasi statiques présentés au paragraphe précédent.

INTRUSION

EXTRUSION

○ Eau-11% NaCl/SBA-15



○ Eau-23% NaCl/SBA-15

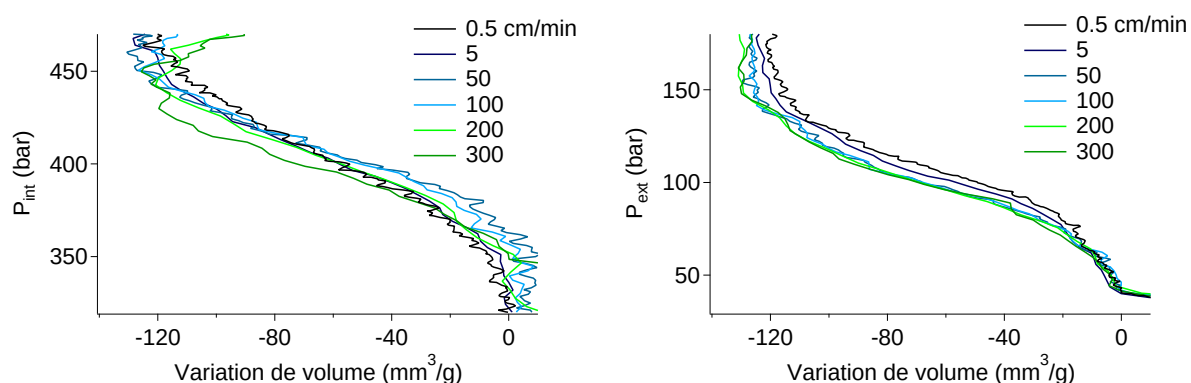


Fig. III.22: Intrusions et extrusions d'eau chargée à 11% et 23% de NaCl pour le SBA-15 en fonction de la vitesse, à une température de 60°C.

Les figures III.22 montrent les intrusions et extrusions d'eau chargée à 11 et 23% en masse

de NaCl, mesurées aux vitesses 0.5, 5, 50, 100, 200, 300 et 400 cm/min et à une température de 60°C. L'influence de la vitesse sur la pression d'intrusion est difficile à extraire des courbes d'intrusion. Pour les deux concentrations de NaCl, la pression d'intrusion augmente jusqu'à la vitesse de 50 cm/min puis diminue. En tenant compte des erreurs de mesure, on peut considérer que la pression d'intrusion d'eau salée est quasi constante avec la vitesse. La variation de la pression d'extrusion d'eau salée avec la vitesse est similaire à ce qui a été observé pour les extrusions dynamiques d'eau pure : la pression d'extrusion diminue pour les vitesses croissantes. L'étude des cycles d'intrusion/extrusion d'eau salée en comparaison avec l'eau pure dans le SBA-15 sera réalisée chapitre VI.

III.2.3 Intrusion/extrusion de Galinstan dans un verre poreux CPG

Le matériau poreux testé lors de ces essais est un CPG de rayon de pore moyen égal à 25 nm (cf. chap II, p 59). La taille de pore a été choisie de façon à s'assurer de l'intrusion du Galinstan dans la gamme 300 - 500 bars, sur la base de la loi de Laplace et de la tension superficielle connue du Galinstan ($\gamma_{(20^\circ\text{C})} = 718 \text{ mJ/m}^2$).

Avant d'être mis en sachet avec le Galinstan, le matériau poreux a été séché sous vide à 150°C pendant 24 heures. Ce traitement thermique vise à déshydrater le matériau et éviter que les pores ne soient déjà remplis d'eau avant l'intrusion de Galinstan.

Les essais d'intrusion/extrusion de Galinstan ont été réalisés en quasi statique ($V = 0.5 \text{ cm/min}$), l'objectif premier étant de savoir si l'intrusion s'effectue à la pression estimée par la loi de Laplace et si l'extrusion a lieu.

La figure III.23a présente les cycles successifs obtenus en laissant un palier de 0.05 seconde entre l'intrusion et l'extrusion.

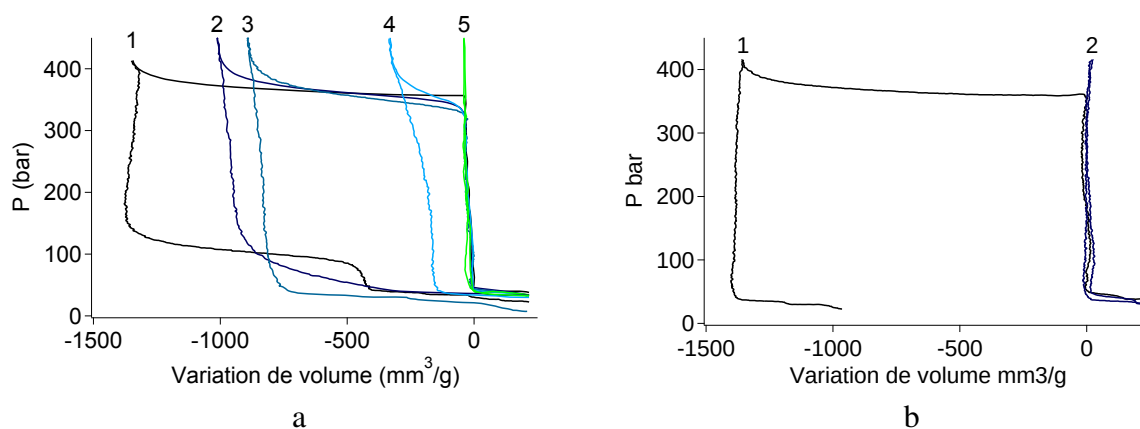


Fig. III.23: Intrusions et extrusions quasi statiques de Galinstan pour un CPG à 50°C.

a : pause de 0.05 sec entre l'intrusion et l'extrusion

b : pause de 5 min entre l'intrusion et l'extrusion

Le premier cycle montre un palier d'intrusion quasi horizontal, significatif d'une distribution étroite de taille de pores, qui s'effectue à une pression de 365 bars. En appliquant la loi de Laplace, on calcule un angle de contact de 129° , ce qui est en accord avec la valeur mesurée sur un plan de silice (cf. paragraphe II.6.2.2, p 65). Pour cette application numérique, nous avons utilisé la valeur de la tension de surface du gallium à 50°C , $\gamma_{(50^\circ\text{C})} = 730 \text{ mJ/m}^2$, puisque celle du Galinstan n'est pas établie à cette température et que les tensions superficielles du gallium et du Galinstan sont très proches à température ambiante [Ayyad et Aqra, 2010]. La loi de Laplace est donc aussi applicable pour décrire l'intrusion d'un alliage métallique liquide dans un matériau mésoporeux. Le volume poreux donné par le premier cycle d'intrusion/extrusion est plus élevé que celui donné par l'industriel ($1300 \text{ mm}^3/\text{g}$ contre $1000 \text{ mm}^3/\text{g}$).

L'extrusion du premier cycle a lieu à une pression de 104 bars, ce qui correspond à un angle de reculée de 100° ⁴. La pression d'extrusion diminue au cours des cycles suivants, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'extrusion.

On remarque également que le volume de liquide intrudé diminue au fur et à mesure des cycles, jusqu'à ce qu'il n'y ait ni intrusion, ni extrusion. Plusieurs hypothèses ont alors été envisagées pour expliquer ce phénomène :

- la structure poreuse du matériau est endommagée par l'intrusion du métal liquide.
- le Galinstan s'oxyde au contact d'air qui serait resté dans le matériau, l'oxyde reste alors bloqué dans les pores.
- une ségrégation d'un des composants de l'alliage métallique entraîne un changement de composition de l'eutectique et la solidification du Galinstan dans les pores.

Après ces premiers essais, le sachet contenant le CPG et le Galinstan était gonflé de gaz. Cette observation a conduit à envisager la possibilité d'une réaction chimique entre le Galinstan et le verre poreux. Cette réaction aurait donc lieu au moment où le contact entre le liquide et le solide est le plus important, c'est-à-dire durant la pause qui suit l'intrusion. Un nouvel échantillon Galinstan/CPG a donc été testé, en laissant cette fois un palier de 5 minutes entre l'intrusion et l'extrusion (fig. III.23b). Dans ces conditions d'expérience, un seul cycle d'intrusion/extrusion a été enregistré, le volume intrudé étant nul dès la seconde compression. Cela confirme l'hypothèse d'une réaction chimique entre le Galinstan et la silice : la plus longue attente entre la compression et la détente a permis à la réaction de s'effectuer plus complètement.

Le Galinstan étant composé à presque 70% de gallium, il est probable que ce soit ce composant de l'alliage qui réagisse avec le matériau poreux. Un essai d'intrusion/extrusion de gallium à 50°C avec le même CPG, en laissant un palier d'1 seconde entre l'intrusion et l'extrusion a produit le même phénomène.

Par la suite, nous avons mis en évidence que le gaz produit est de l'hydrogène. La surface

4. La loi de Laplace est applicable à l'extrusion pour les matériaux à pores connectés (cf. chap I).

du CPG étant recouverte de silanols, ce sont donc ces derniers qui réagissent avec le gallium.

Pour empêcher cette réaction, le CPG a été déshydroxylé à 600°C sous air pendant 24 heures. Cependant, ce traitement thermique n'a eu aucun effet sur les cycles d'intrusion/extrusion : pour un palier de 0.05 seconde, après quatre cycles successifs, le volume intrudé devient nul.

Ces essais sont toutefois encourageants et incitent à poursuivre les intrusions/extrusions forcées de Galinstan dans d'autres matériaux poreux polymères par exemple.

CHAPITRE IV

THÉORIE DE LA NUCLÉATION

L'analogie entre l'adsorption d'un gaz et l'extrusion d'un liquide non mouillant dans un matériau mésoporeux a amené à suggérer que cette dernière est gouvernée par la nucléation d'une phase vapeur. De plus, l'élévation de la température d'essai et la réduction de la taille de pore qui tendent à augmenter la pression d'extrusion sont des observations expérimentales qui abondent dans le sens d'une théorie de nucléation pour expliquer le phénomène d'extrusion d'un liquide d'un milieu confiné lyophobic.

Le calcul de la barrière énergétique associée à la nucléation d'une phase vapeur sert à mieux comprendre le mécanisme de l'extrusion. L'étude expérimentale menée par B. Lefèvre sur l'intrusion/extrusion d'eau dans des matériaux mésoporeux hydrophobes de type MCM-41 suggère qu'il existe des interactions entre l'eau intrudée et la paroi des pores. Dans ces conditions, l'existence d'un film mince de vapeur d'eau entre le liquide intrudé et la surface du pore lors de la détente est peu réaliste¹. Toutefois, lorsque le liquide devient métastable dans le pore, une zone de déplétion à la surface est envisageable sur les sites les plus hydrophobes, c'est-à-dire où la phase greffée est la plus dense. La germination locale d'une phase vapeur sur un tel site est donc le mécanisme le plus plausible.

IV.1 Équilibre liquide/vapeur d'un fluide

IV.1.1 Équilibre liquide/vapeur en volume

Un fluide se trouve en général sous deux états : liquide ou vapeur. Son comportement dans chacune de ces phases obéit à une équation d'état reliant sa température T , sa pression P et son potentiel chimique μ . Dans le cas de la phase liquide, il s'agit de la loi d'incompressibilité et dans le cas de la phase vapeur, de la loi des gaz parfaits. Les pressions de liquide P_L et de

1. Contrairement au cas de l'adsorption de gaz, où la présence d'un film de liquide sur les parois du matériau précède la condensation capillaire.

vapeur P_V à température constante s'obtiennent en fonction du potentiel chimique μ à partir de la relation de Gibbs-Duhem $-VdP + SdT + Nd\mu = 0$

$$P_L = P_{\text{sat}} + \rho_L(\mu - \mu_{\text{sat}}) \quad \text{et} \quad P_V = P_{\text{sat}} \exp\left(\frac{\mu - \mu_{\text{sat}}}{k_B T}\right) \quad (\text{IV.1})$$

où k_B est la constante de Boltzmann et ρ_L la densité du liquide. μ_{sat} et P_{sat} sont le potentiel chimique et la pression correspondant au point de saturation à la température T considérée (fig. IV.1). La pression de vapeur varie faiblement avec le potentiel chimique et on a donc $P_V \simeq P_{\text{sat}}$.

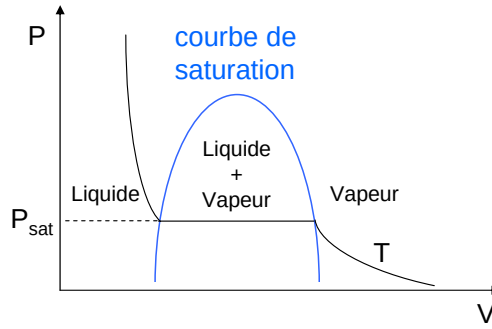


Fig. IV.1: Diagramme de phases d'un fluide en volume.

Les deux phases liquide et vapeur peuvent coexister au cours de la transition de phase. En volume, celle-ci a lieu lorsque l'on se trouve sur la courbe de saturation et est définie par une pression et un potentiel chimique de saturation P_{sat} et μ_{sat} à la température considérée (fig. IV.1). Lorsqu'il y a coexistence des deux phases liquide et vapeur, leur potentiel chimique sont égaux : $\mu_L = \mu_V$. On a alors en théorie les égalités IV.2 :

$$\begin{aligned} \mu_L &= \mu_V = \mu_{\text{sat}} \\ P_L &= P_V = P_{\text{sat}} \end{aligned} \quad (\text{IV.2})$$

À température T et potentiel chimique μ fixés, l'état d'équilibre thermodynamique est donné par la minimisation du grand potentiel Ω . Dans le cas d'un fluide en volume, $\Omega = -PV$ avec P , la pression du fluide et V son volume. Il détermine le diagramme de phases du fluide. La phase liquide est stable lorsque son potentiel chimique est supérieur au potentiel chimique de saturation : $\mu_L > \mu_{\text{sat}}$, tandis que la phase vapeur est stable quand $\mu_V < \mu_{\text{sat}}$. En dehors de leur domaine favorable, les phases liquide et vapeur peuvent toutefois exister : elles sont dans un état métastable (liquide surfondu par exemple) correspondant à un minimum local du grand potentiel.

Expérimentalement, la transition de phase prendra un temps infiniment long si l'on se trouve

exactement sur la courbe de saturation. Ainsi, plus on s'écarte de la courbe de saturation, en diminuant la pression pour passer d'une phase liquide à une phase vapeur par exemple, plus la transition de phase se déclenchera rapidement (fig. IV.2).

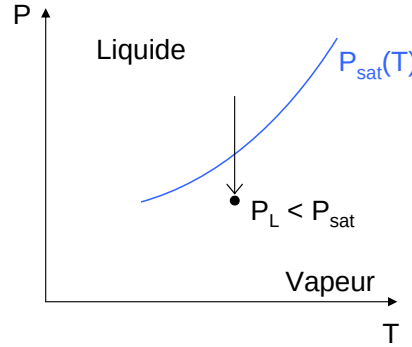


Fig. IV.2: Formation de la phase vapeur en condition de sous-saturation.

IV.1.2 Équilibre liquide/vapeur en géométrie confinée

Le confinement d'un fluide modifie les conditions de transition de phase à cause de la présence de parois. Par exemple, lors de l'adsorption d'un gaz dans un milieu mésoporeux, l'isotherme mesurée présente une condensation capillaire à une pression inférieure à la pression de saturation du gaz en volume (fig. IV.3). Les interfaces sont prises en compte dans l'énergie du système en ajoutant les termes d'énergie de surface.

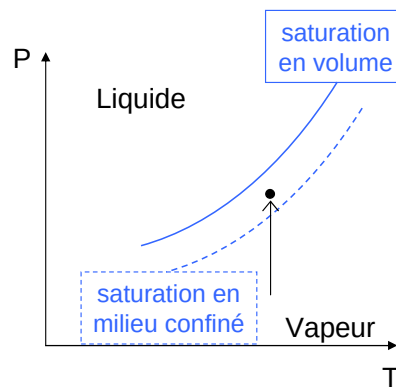


Fig. IV.3: Modification de la courbe de saturation en milieu confiné.

Considérons un pore cylindrique de rayon R_p et de longueur L , en contact avec un réservoir de particules à température constante. On note V_p son volume et A_p sa surface. L'état d'équilibre du fluide est celui qui minimise le potentiel thermodynamique du système. Comparons le grand potentiel Ω dans les deux situations extrêmes suivantes (fig. IV.4) :

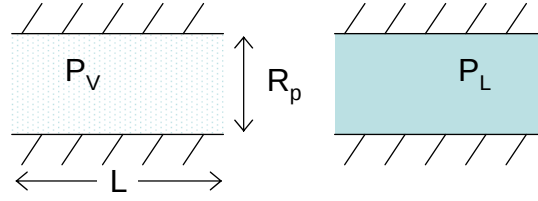


Fig. IV.4: Équilibre liquide/vapeur entre deux plans.

- il n'y a que de la vapeur dans le pore :

$$\Omega_V = -P_V V_p + \gamma_{sv} A_p \quad \text{soit} \quad \Omega_V = -P_V \pi R_p^2 L + \gamma_{sv} 2\pi R_p L \quad (\text{IV.3})$$

- il n'y a que du liquide dans le pore :

$$\Omega_L = -P_L V_p + \gamma_{sl} A_p \quad \text{soit} \quad \Omega_L = -P_L \pi R_p^2 L + \gamma_{sl} 2\pi R_p L \quad (\text{IV.4})$$

Le liquide est stable dans le pore si $\Omega_L \leq \Omega_V$, c'est-à-dire si $2(\gamma_{sl} - \gamma_{sv}) \leq (P_L - P_V)R_p$. En introduisant la loi d'Young, on obtient la condition suivante :

$$R_p(P_L - P_V) \geq -2\gamma_{lv} \cos \theta \quad (\text{IV.5})$$

Cette inégalité amène à considérer deux cas de figure :

- Situation de sous-saturation et de mouillage : $P_L - P_V < 0$ et $0^\circ < \theta < 90^\circ$

Le liquide est stable si le rayon de pore R_p est inférieur à une taille critique R_c définie par :

$$R_p \leq R_c = -\frac{2\gamma_{lv} \cos \theta}{P_L - P_V} \quad (\text{IV.6})$$

Dans ce cas, la géométrie confinée favorise la présence de la phase liquide. On retrouve ainsi la loi de Laplace.

Lors de l'adsorption d'un gaz dans un milieu poreux, la phase vapeur initialement stable devient métastable dans un large domaine de pressions, ce qui entraîne la diminution de la barrière d'énergie à franchir pour nucléer une phase liquide. La condensation survient lorsque l'agitation thermique devient suffisante pour franchir cette barrière ou lorsque cette dernière devient nulle (condensation par mécanisme spinodal). L'ampleur de l'hystérésis due au retard de la nucléation diminue lorsque la température augmente ou lorsque la taille de pore diminue, car les fluctuations aux interfaces deviennent alors suffisantes pour franchir la barrière énergétique durant l'adsorption.

- Situation de sur-saturation et de non-mouillage : $P_L - P_V > 0$ et $90^\circ < \theta < 180^\circ$

Dans ce cas, le liquide est stable lorsque le rayon du pore est supérieur à R_c . La géométrie confinée favorise donc une phase vapeur. On parle d'évaporation capillaire. On retrouve dans ce cas la loi de Laplace qui indique qu'il est nécessaire d'appliquer une pression P_{int} pour faire entrer un liquide dans un espace confiné lyophobic (éq. IV.7). Lorsque la pression est abaissée, la phase liquide devient instable dans le pore et la nucléation d'une phase vapeur est favorisée.

$$P_{\text{int}} \simeq P_L - P_V \geq -\frac{2\gamma_{LV} \cos \theta}{R_p} \quad (\text{IV.7})$$

IV.2 Modèles macroscopiques de nucléation

IV.2.1 Nucléation homogène

La nucléation est l'étape initiale d'un changement de phase. Elle consiste en la création d'un noyau de la phase la plus favorable énergétiquement au sein de la phase en présence. Par exemple, il s'agit de la création d'une bulle de vapeur dans un liquide en sous-saturation. La taille nanométrique et la forme très aléatoire des germes font de la nucléation un processus difficile à caractériser expérimentalement et à modéliser numériquement.

On parle de nucléation homogène lorsque la formation du noyau a lieu dans un milieu uniforme, en particulier sans hétérogénéités, ni impuretés et ni interfaces. Cependant, ces conditions idéales sont très rarement réalisées. La présence de poussières, d'impuretés ou tout simplement des parois du récipient contenant le liquide étudié favorisent la création d'une bulle. Dans ces conditions, on parle de nucléation hétérogène.

L'état métastable d'un fluide est dû à un retard de l'apparition de la phase stable. Dans le cas de la transition liquide/vapeur, le système se trouve dans l'état liquide (état métastable) à un potentiel chimique inférieur au potentiel chimique de saturation μ_{sat} . La transition vers l'état vapeur (état stable) nécessite une initialisation par un germe dont l'énergie est défavorable. En considérant un noyau de forme sphérique de rayon R , on peut écrire son énergie sous la forme :

$$\Delta\Omega = -\frac{4\pi}{3}R^3(P_V - P_L) + 4\pi R^2\gamma_{LV} \quad (\text{IV.8})$$

Cette énergie est constituée d'un terme de volume favorable et prépondérant aux grands volumes et d'un terme de surface défavorable prépondérant aux petits rayons. Le rayon critique R_c distinguant ces deux régimes est donné par la maximisation de la barrière d'énergie :

$$R_c = \frac{2\gamma_{LV}}{P_V - P_L} \quad (\text{IV.9})$$

La validité de la théorie de la nucléation homogène peut être remise en cause à l'échelle microscopique. Les hypothèses d'interface d'épaisseur nulle, de tension de surface indépendante de la géométrie et de phases homogènes ne sont en effet a priori pas valables. Cependant, cette approche fournit une assez bonne estimation de la barrière d'énergie, avec un ordre de grandeur de 20 à 60 $k_B T$ [Ten Wolde et Frenkel, 1998].

IV.2.2 Nucléation hétérogène

La nucléation hétérogène est plus favorable énergétiquement que la nucléation homogène et la majorité des transitions de phase sont initialisées par la formation d'un germe sur une paroi, un défaut ou une poussière. La transition de phase d'un fluide confiné dans un pore de taille nanométrique est également un cas de nucléation hétérogène.

Considérons un pore cylindrique de rayon R_p rempli de liquide en contact avec un thermostat à température T et un réservoir de fluide de potentiel chimique μ . La pression de liquide d'équilibre P_L dans le pore est définie par la loi de Laplace. Pour des pressions de liquide inférieures, le liquide est dans un état métastable.

La germination d'une bulle de vapeur dans un pore initialement rempli de liquide s'accompagne de la création de deux nouvelles interfaces : solide/vapeur et liquide/vapeur. Le grand potentiel d'un pore de volume V_p et de surface A_p rempli de liquide est le suivant :

$$\Omega_L = -P_L V_p + \gamma_{SL} A_p \quad (\text{IV.10})$$

Quand une phase de vapeur de volume V_V apparaît en contact avec la paroi, quelle que soit sa géométrie, le grand potentiel devient :

$$\Omega_V = -P_L (V_p - V_V) - P_V V_V + \gamma_{SL} (A_p - A_{SV}) + \gamma_{SV} A_{SV} + \gamma_{LV} A_{LV} \quad (\text{IV.11})$$

où A_{SV} et A_{LV} sont les aires des interfaces solide/vapeur et liquide/vapeur.

L'excès associé à la formation d'une bulle de vapeur est donc :

$$\Delta\Omega = \Omega_V - \Omega_L = (P_L - P_V) V_V + \gamma_{LV} \cos \theta A_{SV} + \gamma_{LV} A_{LV} \quad (\text{IV.12})$$

où θ est l'angle de contact d'équilibre donné par la loi d'Young.

Contrairement au cas homogène, le terme de volume est ici défavorable, du moins tant que la pression du liquide est comprise entre la pression d'équilibre dans le pore et la pression de saturation. Le terme de surface liquide/vapeur est également défavorable à la nucléation d'une bulle de vapeur. La nucléation est pilotée par le terme de surface solide/vapeur, celui-ci étant négatif pour un angle de contact $\theta > 90^\circ$.

Pour déterminer l'énergie du noyau critique, il est commode de réécrire l'excès de grand potentiel sous la forme :

$$\frac{\Delta\Omega}{\gamma_{LV}R_p^2} = 2\delta \frac{V_V}{R_p^3} + \frac{A_{LV}}{R_p^2} + \cos\theta \frac{A_{SV}}{R_p^2} \quad \text{avec} \quad \delta = \frac{R_p}{2R_K} = \frac{R_p(P_L - P_V)}{2\gamma_{LV}} \quad (\text{IV.13})$$

La coexistence des deux phases a lieu à l'équilibre thermodynamique pour $\delta = \delta_{\max} = -\cos\theta$. Le liquide qui remplit le pore devient métastable lorsque $\delta < -\cos\theta$. Le paramètre δ qualifie donc la métastabilité du système. Plus la pression P_L est abaissée, plus la métastabilité du liquide est grande et plus la barrière d'énergie de nucléation de vapeur est faible. Enfin, l'expression IV.13 permet d'identifier la dépendance de la barrière d'énergie avec la taille de pore R_p .

Finalement, Saugey *et al.* ont montré que l'expression de la barrière d'énergie est proche d'une variation linéaire avec δ :

$$\frac{\Delta\Omega_c}{\gamma_{LV}R_p^2} = 2K_1\delta + K_2 \quad (\text{IV.14})$$

où les paramètres K_1 et K_2 regroupent les termes géométriques de volume et de surface du noyau et dépendent donc de l'angle de contact θ .

Ce modèle s'écrit également sous la forme :

$$\Delta\Omega_c = \Delta P K_1 R_p^3 + \gamma_{LV} K_2 R_p^2 \quad \text{avec} \quad \Delta P = P_L - P_V \simeq P_L \quad (\text{IV.15})$$

Cette dernière équation (éq. IV.15) permet de relier l'énergie de nucléation à la pression du liquide P_L qui n'est autre que la pression d'extrusion P_{ext} que l'on cherche à calculer.

IV.2.3 Démarche de détermination de la barrière d'énergie de nucléation

On cherche à identifier les paramètres K_1 et K_2 de la formule IV.14. Il s'agit donc d'abord de calculer l'énergie de la bulle en fonction de son volume, en minimisant son énergie pour différents couples (θ, δ) avec $90^\circ \leq \theta \leq 130^\circ$ et $0 \leq \delta \leq -\cos\theta$. Cela permet d'obtenir la barrière d'énergie de nucléation $\Delta\Omega_c$, qui correspond au maximum de la courbe $\Delta\Omega = f(V_V)$ pour chaque couple (θ, δ) , comme indiqué sur la figure IV.5. Il reste alors à tracer l'énergie barrière en fonction du paramètre de métastabilité δ pour chaque angle de contact étudié et d'identifier cette courbe avec le modèle $\Delta\Omega_c/(\gamma_{LV}R_p^2) = 2K_1\delta + K_2$. On obtient ainsi la valeur des paramètres K_1 et K_2 en fonction de θ .

Il est nécessaire de déterminer la forme du germe afin de calculer le volume et les aires des surfaces qui interviennent dans le calcul de l'énergie. Cela oblige à choisir un scénario

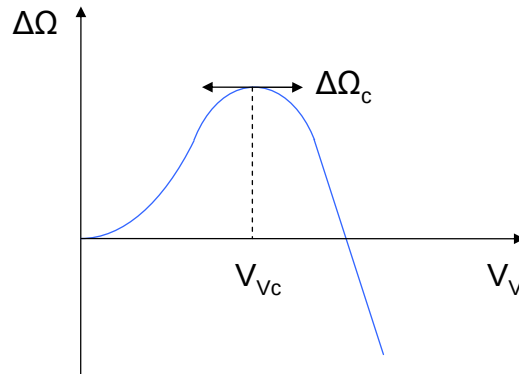


Fig. IV.5: Principe du calcul de la barrière d'énergie $\Delta\Omega_c$ en fonction du volume du noyau V_V .

probable pour la croissance de la phase vapeur et de déterminer sa forme le long de ce chemin de nucléation en minimisant son énergie pour un volume donné. Ainsi, le chemin de nucléation est engendré en faisant varier le volume du noyau (fig IV.5). Mais en réalité, la nucléation pourrait emprunter un tout autre chemin qui lui serait plus favorable.

IV.2.4 Chemins de nucléation envisagés

A. Saugey *et al.* ont envisagé deux chemins de nucléation :

- la croissance d'une bulle annulaire (fig. IV.6)
- la croissance d'une bulle asymétrique en contact avec la paroi du pore (fig. IV.7)

Dans les deux cas, l'angle de raccordement respecte l'angle d'équilibre fixé θ et la courbure de l'interface est constante.

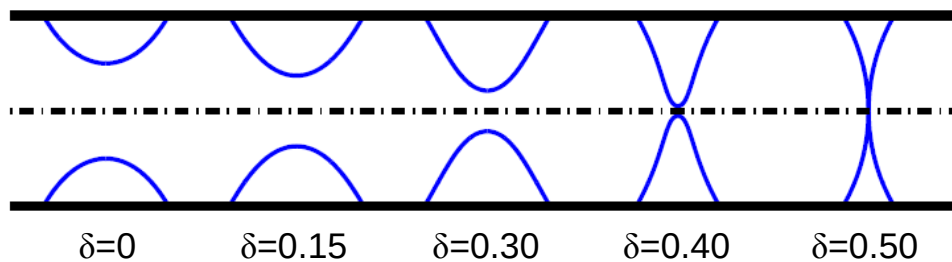


Fig. IV.6: Profils des noyaux de nucléation critiques annulaires pour un angle de contact $\theta = 120^\circ$ et différentes valeurs de métastabilité δ ($\delta = 0.5$ correspond à l'équilibre) [Saugey, 2004].

Dans le cas de la bulle annulaire, qui conserve la symétrie cylindrique du pore, il est possible de calculer analytiquement le grand potentiel d'excès et l'énergie barrière en fonction du profil du noyau.

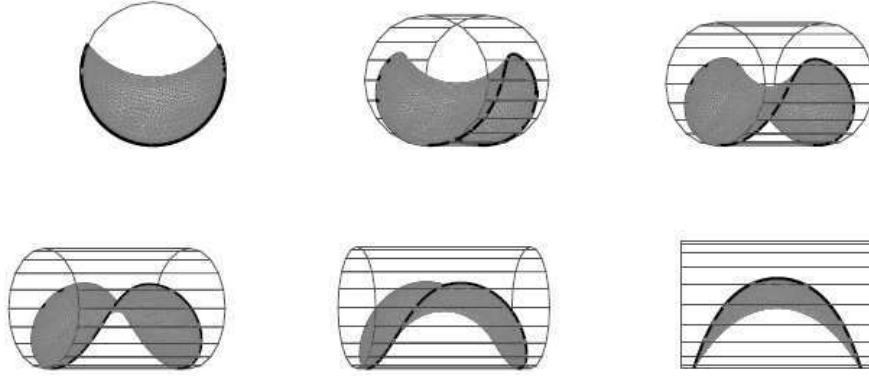


Fig. IV.7: Forme d'une bulle asymétrique en contact avec la paroi du pore pour un angle de contact $\theta = 120^\circ$ [Saugey, 2004].

Le cas de la bulle asymétrique est plus complexe et a été résolu numériquement à l'aide du code de calcul *Surface Evolver*. Ce code permet de calculer la forme du noyau en minimisant son énergie totale. La figure IV.8 montre l'énergie d'une bulle de vapeur faisant un angle de contact de 120° avec la paroi en fonction du volume pour deux valeurs de métastabilité. L'énergie barrière $\Delta\Omega_c$ est définie comme le maximum de l'excès du grand potentiel. Elle correspond à un équilibre thermodynamiquement instable aux fortes métastabilités ($\delta \simeq 0$) et à un profil mécaniquement instable aux faibles métastabilités ($\delta \simeq -\cos\theta$). De plus, on observe une discontinuité pour un volume réduit de noyau égal à 4.4, quelle que soit la valeur de δ . Cet accident correspond à une instabilité mécanique du noyau qui dégénère alors en un cylindre de vapeur délimité par deux calottes sphériques.

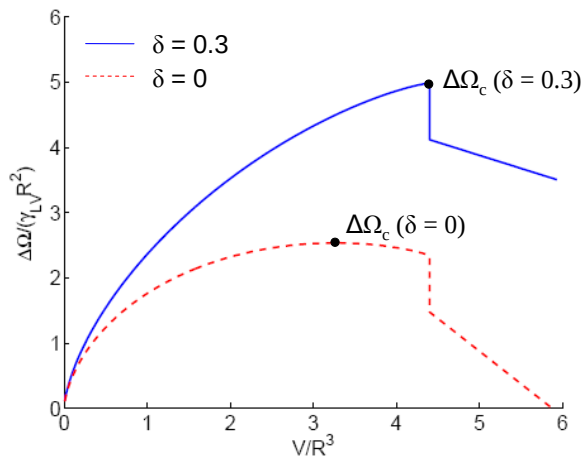


Fig. IV.8: Énergie d'une bulle de vapeur en contact avec la paroi pour un angle de contact $\theta = 120^\circ$ et différentes valeurs de métastabilité δ [Saugey, 2004].

La comparaison des barrières d'énergie réduites obtenues selon les deux chemins de nucléation est présentée figure IV.9a pour $\theta = 120^\circ$. Ces courbes peuvent être approchées par une fonction linéaire de δ , ce qui permet d'obtenir les paramètres K_1 et K_2 en fonction de θ d'après le modèle $\Delta\Omega_c/(\gamma_{lv}R_p^2) = 2K_1\delta + K_2$. L'erreur relative d'approximation est au maximum de 5%. D'autre part, on note que la bulle asymétrique est plus favorable énergétiquement aux fortes métastabilités tandis que la bulle annulaire est plus probable aux faibles métastabilités.

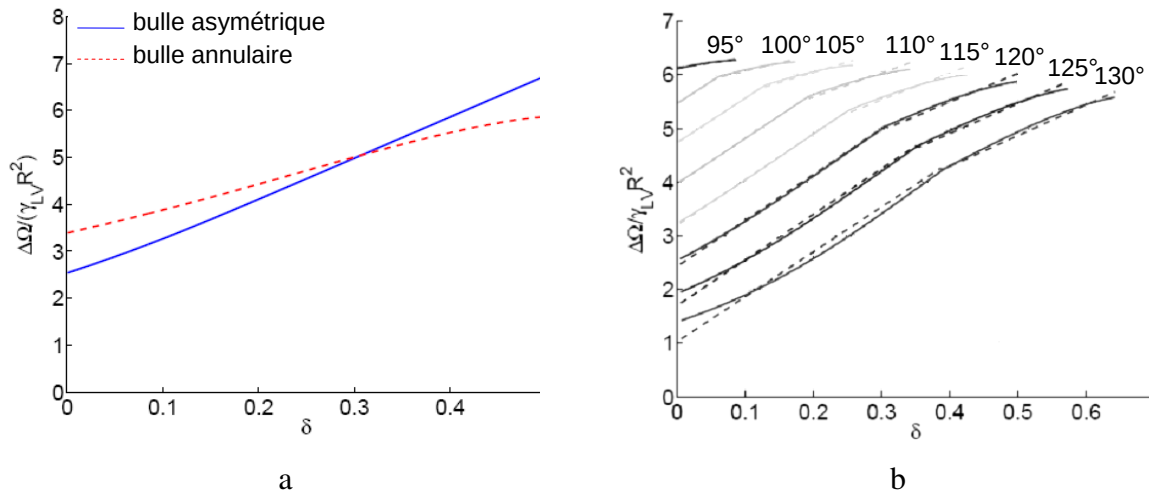


Fig. IV.9: a : Comparaison des barrières d'énergies réduites pour les deux chemins de nucléation pour un angle de contact $\theta = 120^\circ$
b : Barrières d'énergie réduites en fonction de δ dans la configuration la plus favorable (traits pleins) et approximations linéaires (tirets) pour des angles de contact entre 95° et 130° [Saughey, 2004].

La figure IV.9b regroupe les barrières d'énergie réduites pour différentes valeurs de l'angle de contact en fonction du déséquilibre δ . Seule la barrière correspondant à la configuration la plus favorable a été représentée.

Les valeurs de K_1 et K_2 sont répertoriées tableau IV.1 pour les deux configurations.

θ	Bulle annulaire			Bulle asymétrique		
	K_1	K_2	K_3	K_1	K_2	K_3
110°	2.24	4.68	12.56	4.22	3.97	12.28
115°	2.49	4.04	12.56	4.27	3.19	12.38
120°	2.67	3.35	12.56	4.28	2.42	12.43
125°	2.79	2.67	12.56	4.25	1.70	12.46
130°	2.87	1.99	12.56	4.18	1.02	12.48

Tab. IV.1: Constantes adimensionnelles d'interpolation linéaire de la barrière d'énergie pour les deux chemins de nucléation.

IV.2.5 Comparaison des résultats théoriques et expérimentaux

Dans la théorie classique de la nucléation thermiquement activée, le nombre $\bar{n}$ de noyaux critiques créés par unité de temps et de volume (ici de longueur de pore) dans le système s'écrit :

$$\bar{n} = \frac{1}{b\tau} \exp\left(-\frac{\Delta\Omega_c}{k_B T}\right) \quad (\text{IV.16})$$

Le facteur pré-exponentiel de cette loi d'Arrhenius est composé d'une longueur microscopique b , de l'ordre de 1 Å et d'un temps microscopique τ caractéristique des collisions moléculaires de l'ordre de 10^{-12} seconde.

Expérimentalement, la transition de phase a lieu lorsque la probabilité de création d'un noyau critique de vapeur dans un pore de longueur moyenne L pendant un temps expérimental t_{exp} est proche de 1 :

$$\bar{n} L t_{\text{exp}} \propto 1 \quad (\text{IV.17})$$

La longueur moyenne d'un pore L correspond au diamètre moyen d'un grain de matériau mésoporeux et est donc de l'ordre de 0.1 à 10 μm selon le matériau. Le temps expérimental t_{exp} est égal à la durée de l'intrusion ou de l'extrusion du liquide et est inversement proportionnel à la vitesse de l'essai. Il est de l'ordre de 10 secondes pour un essai quasi statique.

La barrière d'énergie correspondant à une probabilité de nucléation égale à 1 vaut $\Delta\Omega_c = \ln\left(\frac{L t_{\text{exp}}}{b\tau}\right)$. En négligeant la dépendance des paramètres microscopiques b et τ avec la température, l'accord entre la théorie et les expériences nécessite deux conditions :

1. le modèle doit reproduire les valeurs expérimentales des pressions d'extrusion P_{ext} pour différentes températures, temps expérimentaux et tailles de pore en utilisant une seule valeur d'énergie, qui se réécrit sous la forme (cf. éq. IV.15) :

$$\Delta\Omega_c = P_{\text{ext}} K_1 R_p^3 + \gamma_{\text{lv}} K_2 R_p^2 \quad (\text{IV.18})$$

2. la valeur numérique du terme $\exp\left(-\frac{\Delta\Omega_c}{k_B T}\right)$ doit être de l'ordre de grandeur du terme $\frac{L t_{\text{exp}}}{b\tau}$

Lefèvre *et al.* ont comparé ce modèle aux mesures expérimentales obtenues sur des intrusions/extrusions d'eau sur quatre MCM-41 silanisés de rayon de pore différent (1.30, 1.50, 2.30 et 5.60 nm) et présentant une densité de greffage similaire (~ 1.30 chaînes greffées/nm²). La comparaison est présentée figure IV.10². Les lignes pointillées montrent les courbes théoriques des pressions d'extrusion en fonction de la taille de pore obtenues par le modèle en supposant que l'extrusion ait lieu pour une valeur constante d'énergie. On note que pour une valeur d'énergie $\Delta\Omega_c$, la pression d'extrusion théorique diminue rapidement avec l'augmentation du rayon

2. Le matériau qui possède les plus gros pores ne présente pas d'extrusion.

de pore. Cette variation est beaucoup plus rapide que pour la pression d'intrusion, et est encore plus forte que celle observée expérimentalement. Le modèle fournit ainsi la bonne tendance qualitative mais ne permet pas de reproduire les mesures expérimentales à partir d'une seule valeur de barrière d'énergie.

De plus, les barrières d'énergie théoriques obtenues, de l'ordre de $150k_B T$, sont très élevées et bien supérieures aux barrières d'énergie attendues entre 20 et $60k_B T$. La probabilité de nucléation est donc très faible.

Toutefois, le modèle théorique donne la bonne dépendance en température puisque l'on trouve une même valeur d'énergie barrière pour obtenir la pression d'extrusion d'un matériau à 25 et 50°C. Ce très bon accord confirme un mécanisme d'extrusion par nucléation thermiquement activée.

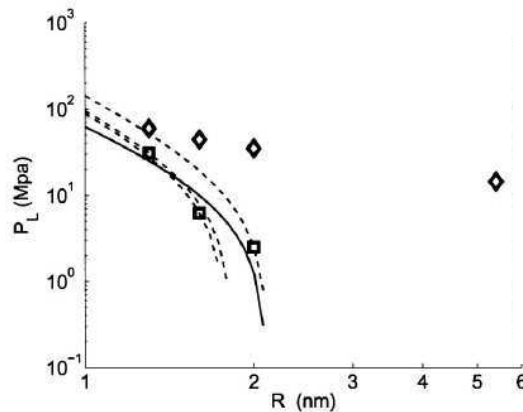


Fig. IV.10: Pressions expérimentales d'intrusion (◇) et d'extrusion (□) en fonction du rayon de pore comparées aux courbes théoriques d'extrusion obtenues pour le modèle IV.18 (- -) et à la courbe théorique obtenue pour le modèle IV.22 (—) [Saugey, 2004].

IV.2.6 Une énergie supplémentaire : la tension de ligne

Les grandes barrières d'énergie obtenues et l'incapacité du modèle à reproduire l'influence de la taille de pore ont conduit Saugey *et al.* à envisager l'ajout d'un terme supplémentaire dans l'expression de la barrière d'énergie, sans remettre en cause l'approche macroscopique.

À l'échelle nanométrique, il semble indispensable de prendre en compte l'influence de la tension de la ligne de contact de la bulle de vapeur avec la paroi du pore. Cette tension a initialement été introduite par Gibbs par analogie avec la tension de surface [Gibbs, 1957]. Tout comme la tension superficielle, qui mesure l'excès d'énergie libre le long d'une interface séparant deux phases distinctes, la tension de ligne mesure l'excès d'énergie libre le long d'une ligne de contact où trois phases distinctes coexistent à l'équilibre.

La tension de ligne est engendrée par la modification de la tension de surface au voisinage d'une autre surface, à cause des interactions moléculaires qui ont une portée non nulle. Ces interactions entraînent alors une déformation locale de l'interface liquide/vapeur par rapport à la forme macroscopique qu'elle aurait si seules les tensions de surface étaient prises en compte. Cela conduit à un excès d'énergie fonction de la taille du système, c'est-à-dire la longueur de la ligne de contact. Les effets de tension de ligne sont généralement négligés dans la théorie classique de la capillarité lorsque l'on considère un système macroscopique.

Dans la littérature, des questions récurrentes se posent sur l'ordre de grandeur et le signe de la tension de ligne. Il est actuellement admis que sa valeur est de l'ordre de 10^{-11} J/m [Getta et Dietrich, 1998, Bauer et Dietrich, 1999, Pompe et Herminghaus, 2000]. En effet, un ordre de grandeur de la tension de ligne d'une bulle de vapeur d'eau est obtenu en calculant le produit de la tension de surface de l'eau ($\gamma_{LV} = 72 \text{ mJ/m}^2$) avec la taille d'une molécule d'eau ($a_{\text{eau}} \sim 3 \text{ \AA}$) :

$$\lambda \sim \gamma_{LV} \times a_{\text{eau}} \sim 2.10^{-11} \text{ J/m} \quad (\text{IV.19})$$

Toutefois, les expériences menées à ce jour n'ont pas permis de statuer sur une valeur nette. D'autre part, diverses études expérimentales et théoriques ont conduit à des tensions de ligne aussi bien négatives que positives. Contrairement à la tension superficielle, il n'existe pas d'argument thermodynamique permettant de définir le signe de λ [Widom, 1995]. Une tension de ligne négative est tout à fait envisageable et n'engendre pas nécessairement une instabilité structurelle du système [Guzzardi *et al.*, 2006].

La présence de la tension de ligne, qui entraîne une dépendance de l'angle de contact avec la taille de la bulle, est généralement décrite par une équation d'Young modifiée :

$$\cos \theta_{\text{bulle}} = \cos \theta_{\text{macro}} - \frac{\lambda}{\gamma r} \quad (\text{IV.20})$$

où r est le rayon de courbure de la ligne de contact circulaire. Schimmele *et al.* ont cependant montré que cette équation d'Young modifiée, utilisée pour les mesures expérimentales de λ , ne donne pas la valeur d'une tension de ligne uniquement [Schimmele *et al.*, 2007, Schimmele et Dietrich, 2009]. Cela explique, entre autres, pourquoi les valeurs expérimentales de tension de ligne présentées dans la littérature sont très dispersées.

Concernant notre étude, il est important de signaler que les effets de tension de ligne ne devraient pas modifier la valeur de la pression d'intrusion dans le cas d'un capillaire cylindrique. Dans cette géométrie particulière, l'existence d'une énergie de ligne ne change pas l'angle de contact d'un ménisque sphérique. Par conséquent, dans le cas d'un milieu poreux modèle tel que le MCM-41, la tension de la ligne ne devrait affecter que l'énergie libre du noyau critique et la valeur de la pression d'extrusion, mais pas celle de l'intrusion.

IV.2.7 Prise en compte de la tension de ligne dans la barrière d'énergie

IV.2.7.1 Première approche

Dans le cas de la bulle annulaire, la longueur de la ligne triple est indépendante du profil et vaut $4\pi R_p$. Le terme de tension de ligne n'intervient pas dans les équations d'Euler-Lagrange et le profil est effectivement indépendant de λ . Dans le cas d'une bulle asymétrique, l'introduction d'une tension de ligne dans le code *Surface Evolver* rend la résolution numérique instable et la détermination du profil du noyau de nucléation impossible. Saugey *et al.* ont donc, dans une première approche, considéré le profil du noyau de nucléation indépendant de la tension de ligne λ . La prise en compte des interactions moléculaires sur la ligne triple revient à ajouter un terme λl à la barrière d'énergie calculée dans l'approximation de la capillarité macroscopique et se réécrit de la manière suivante :

$$\Delta\Omega = (P_L - P_V)V_V + \gamma_{LV} \cos \theta A_{SV} + \gamma_{LV} A_{LV} + \lambda l \quad (\text{IV.21})$$

La longueur de la ligne triple l a été directement calculée à partir du profil du noyau critique obtenu sans tension de ligne dans chacune des configurations présentées précédemment au paragraphe IV.2.4. Dans le cas de la bulle annulaire, le rapport l/R_p est constant et vaut $K_3 = 4\pi$, quelles que soient les valeurs de δ et de θ . Dans le cas de la bulle asymétrique, le rapport l/R_p varie faiblement avec la métastabilité δ et peut être approché, en première approximation, par une constante K_3 fonction uniquement de l'angle de contact. Les valeurs du paramètre K_3 sont répertoriées tableau IV.1, p 104. La barrière d'énergie intègre donc un terme supplémentaire proportionnel au rayon :

$$\Delta\Omega_c = \Delta P K_1 R_p^3 + \gamma_{LV} K_2 R_p^2 + K_3 \lambda R_p \quad (\text{IV.22})$$

Avec l'expression IV.22, Saugey *et al.* ont alors obtenu une meilleure reproduction théorique des pressions d'extrusion expérimentales pour une barrière d'énergie $\Delta\Omega_c = 35k_B T$ et une tension de ligne $\lambda = -2.4 \cdot 10^{-11}$ J/m. La courbe théorique correspondante est reportée figure IV.10, p 106 en trait plein. La valeur de l'énergie de nucléation trouvée est plus raisonnable. De plus, en considérant des paramètres microscopiques $\tau = 10^{-12}$ sec et $b = 10$ Å, une probabilité de nucléation égale à 1 dans un pore de longueur 100 nm est obtenue pour un temps expérimental macroscopique $t_{\text{exp}} = 1$ sec, ce qui est tout à fait convenable.

IV.2.7.2 Intégration de la tension de ligne dans le calcul de la forme du noyau critique

Dans le cadre de cette thèse, T. Biben a repris le calcul de la bulle asymétrique en intégrant une tension de ligne dans le calcul de la minimisation de l'énergie en fonction du volume du noyau. Nous nous sommes intéressés au cas de la bulle asymétrique car ce chemin de nucléation est plus favorable selon une estimation de l'énergie nécessaire à l'extrusion d'eau pour les trois matériaux étudiés d'après les résultats d'A. Saugey.

Les calculs ont été effectués avec un code de calcul écrit en C utilisant une méthode de relaxation simple. La pression interne de la bulle est ajustée à chaque itération du calcul pour fixer le volume interne. Pour chaque valeur du volume interne de la bulle, un maillage triangulaire de la surface du noyau est initialement généré (fig. IV.11) et une procédure itérative est appliquée pour obtenir la forme d'équilibre de la bulle. Pour chaque pas de calcul, le vecteur de courbure locale et la courbure locale sont calculés en chaque nœud du maillage. Les forces sont alors déterminées en chaque nœud du maillage, ce qui donne le déplacement du nœud à effectuer en fonction de la valeur et du sens de la force. L'opération est répétée jusqu'à convergence de la forme du noyau (quelques millions d'itérations). Contrairement à *Surface Evolver*, ce code permet d'imposer une tension de ligne sur la ligne de contact du noyau avec la paroi du pore.

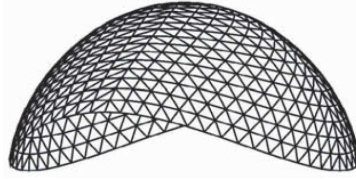


Fig. IV.11: Maillage triangulaire de la surface d'un noyau utilisé pour le calcul de sa forme d'équilibre.

La démarche pour déterminer l'énergie barrière est la même que celle décrite précédemment. Il s'agit donc de calculer le volume de la bulle de vapeur qui minimise l'énergie totale. Rappelons que l'énergie du noyau s'écrit sous la forme :

$$\Delta\Omega = \Delta PV_V + \gamma_{LV}A_{LV} + \gamma_{LV} \cos \theta A_{SV} + \lambda l \quad (\text{IV.23})$$

où λ est la tension de ligne et l la longueur de la ligne triple.

On fait apparaître le paramètre de métastabilité δ en divisant chaque terme de l'équation par $\gamma_{LV}R_p^2$, ce qui donne :

$$\frac{\Delta\Omega}{\gamma_{LV}R_p^2} = \frac{\Delta PV_V}{\gamma_{LV}R_p^2} + \frac{A_{LV}}{R_p^2} + \cos \theta \frac{A_{SV}}{R_p^2} + \frac{\lambda}{\gamma_{LV}R_p} \frac{l}{R_p} \quad (\text{IV.24})$$

soit :

$$\frac{\Delta\Omega}{\gamma_{LV}R_p^2} = 2\delta \frac{V_V}{R_p^3} + \frac{A_{LV}}{R_p^2} + \cos \theta \frac{A_{SV}}{R_p^2} + \alpha \frac{l}{R_p} \quad (\text{IV.25})$$

Cette opération fait intervenir un nouveau paramètre $\alpha = \frac{\lambda}{\gamma_{LV} R_p}$. Pour $\gamma_{LV} = 72 \text{ mJ/m}^2$, $R_p = 2 \text{ nm}$ et $\lambda = 2 \cdot 10^{-11} \text{ J/m}$, l'ordre de grandeur de α est d'environ 0.1. Pour la détermination de la forme du noyau, nous avons donc choisi $\alpha = \pm 0.1$. Cela a permis de déterminer les paramètres géométriques pour différents couples (θ, δ) et pour une valeur positive ou négative de la tension de ligne λ .

L'identification des trois paramètres K_1 , K_2 et K_3 a ensuite été réalisée suivant le modèle :

$$\Delta\Omega_c = \Delta P K_1 R_p^3 + \gamma_{LV} K_2 R_p^2 + K_3 \lambda R_p \quad (\text{IV.26})$$

Les profils de bulle obtenus (fig. IV.12) sont assez semblables à ceux calculés par A. Saugey. En effet, le périmètre diffère seulement de 2 à 3%, l'aire de la surface liquide/vapeur de 10% et l'aire de contact solide/vapeur de 20%, et ces variations se compensent dans le calcul de l'énergie.

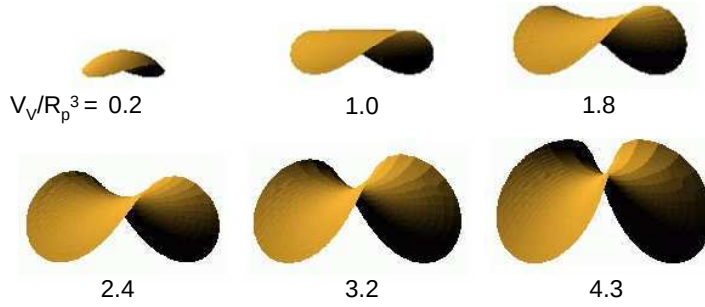


Fig. IV.12: Formes d'une bulle asymétrique en fonction de son volume obtenues pour la minimisation d'une énergie intégrant une tension de ligne positive ($\alpha = +0.1$). L'angle de contact avec la paroi vaut $\theta = 120^\circ$.

Les courbes de l'énergie minimisée tracées en fonction du volume de la bulle ont permis d'évaluer la valeur de l'énergie barrière et de la comparer à celle obtenue pour une tension de ligne nulle. On retrouve le même type de courbe : une instabilité mécanique du noyau se produit pour la même valeur du volume réduit $V_V/R_p^3 = 4.4$ (fig. IV.13). L'énergie barrière se trouve au niveau de cette instabilité pour $\delta \geq 0.1$ dans le cas $\alpha = +0.1$ et $\delta \geq 0.24$ dans le cas $\alpha = -0.1$. Cela signifie que l'énergie barrière est imposée par un critère géométrique et non pas par un équilibre instable.

On obtient donc les mêmes valeurs de barrière d'énergie de nucléation en fonction de δ et θ avec et sans l'intégration de la ligne de contact dans le calcul de minimisation de l'énergie en fonction du volume (fig. IV.14). Cela s'explique par le fait que l'énergie barrière est donnée par un critère géométrique. La tension de ligne n'intervient donc pas sur la valeur du volume à laquelle la bulle dégénère. Le fait que la barrière d'énergie soit définie par une instabilité mécanique du système permet aussi d'expliquer pourquoi il est possible d'exprimer l'énergie

de nucléation en fonction du rayon de pore.

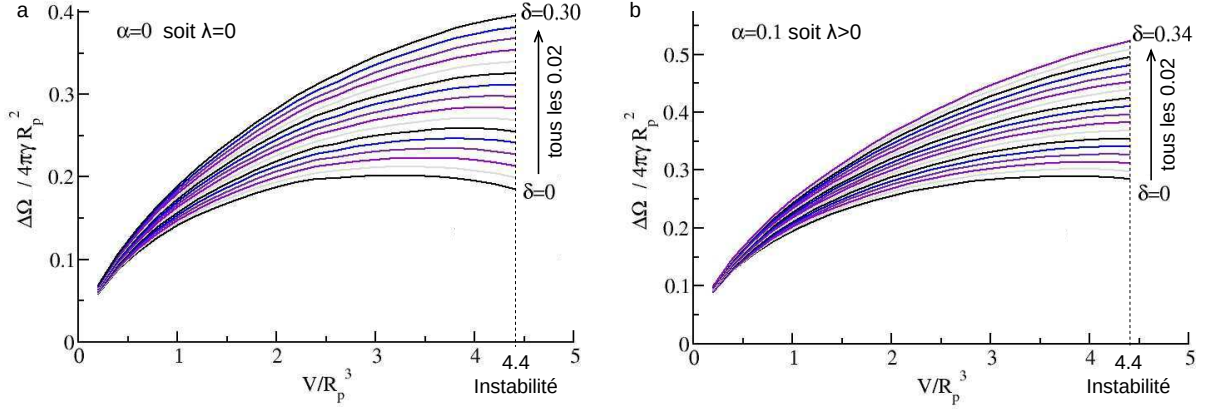


Fig. IV.13: Énergie de nucléation d'une bulle de vapeur asymétrique en fonction de son volume pour une tension de ligne nulle et positive, pour un angle de contact $\theta = 120^\circ$ et différentes valeurs de métastabilité δ .

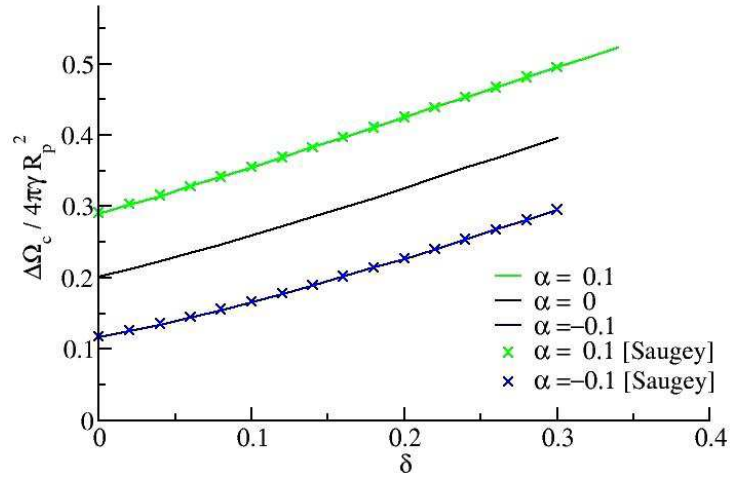


Fig. IV.14: Comparaison des barrières d'énergie en fonction de la métastabilité δ , pour un angle de contact $\theta = 120^\circ$, obtenues avec (—) et sans (×) l'intégration de la tension de ligne dans le calcul de minimisation de l'énergie.

D'autre part, le signe de la tension de ligne ne modifie pas de manière considérable la forme du noyau. La principale différence est observée au niveau du contact entre le noyau et la paroi. Lorsque la tension de ligne est positive, la bulle veut se rétracter et sa ligne de contact est tendue tandis qu'une tension de ligne négative a tendance à faire onduler la ligne de contact pour augmenter sa longueur. Cependant, la variation du périmètre entre les deux cas n'est que de 1%.

Au vu des résultats obtenus pour $\alpha = \pm 0.1$, nous avons conclu que la modélisation de Saugey *et al.*, bien qu'incomplète, fournit les bonnes valeurs de barrière d'énergie. Nous n'avons

donc pas poursuivi les calculs pour d'autres valeurs de tension de ligne. Les valeurs des paramètres K_1 , K_2 et K_3 utilisées pour le calcul de la pression d'extrusion théorique dans les chapitres V et VI sont donc celles données par le modèle de Saugey *et al.* (cf. tab. IV.1, p 104).

CHAPITRE V

ANALYSE DES ESSAIS D'INTRUSION/EXTRUSION D'EAU - CONFRONTATION À LA THÉORIE

V.1 Étude de l'intrusion

V.1.1 Effet de la température - Caractérisation du mouillage des matériaux

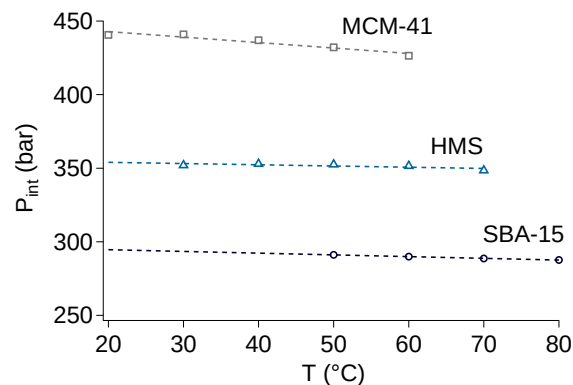


Fig. V.1: Pressions d'intrusion mesurées en fonction de la température pour les trois matériaux MCM-41, SBA-15 et HMS (essais quasi statiques).

Nous avons vu chapitre I que la pression d'intrusion est très bien décrite par la loi de la capillarité de Laplace. En appliquant cette loi aux pressions d'intrusion mesurées pour les trois matériaux MCM-41, HMS et SBA-15 (fig. V.1), il est possible d'évaluer l'angle de contact d'intrusion et son évolution avec la température. Le rayon de pore utilisé pour ce calcul est celui issu de l'exploitation des isothermes d'azote par la méthode BdB : $R_{BdB}^{MCM} = 1.60$ nm, $R_{BdB}^{SBA} = 2.55$ nm et $R_{BdB}^{HMS} = 1.65$ nm (cf. ch II, p 59). La tension superficielle de l'eau est rappelée tableau V.1.

T (°C)	γ_{eau} (mJ/m ²)	θ_{MCM}	θ_{SBA}	θ_{HMS}	θ_{Pyrex}
30	71.2	119.7°		114.4°	89.9°
40	69.6	120.2°		114.6°	90.5°
50	67.9	120.6°	123.1°	115.3°	92.2°
60	66.2	121.0°	123.9°	115.9°	93.6°
70	64.4		124.8°	116.4	
80	62.6		125.9°		

Tab. V.1: Angles d'intrusion forcée d'eau déterminés par la loi de Laplace pour le MCM-41, le SBA-15 et le HMS et angles d'avancée d'eau mesurés sur un plan de pyrex silanisé, à différentes températures.

On remarque que l'angle d'avancée à l'intrusion augmente légèrement avec la température (tab. V.1). Cela explique pourquoi la pression d'intrusion varie très peu avec T : la diminution de $\gamma_{\text{eau}}(T)$ avec l'élévation de la température est en partie compensée par l'augmentation de $\theta(T)$ et donc de $\cos(\theta(T))$ en valeur absolue. En outre, l'augmentation de l'angle d'intrusion et la diminution de la tension superficielle vont dans le sens d'une extrusion facilitée avec l'élévation de température.

V.1.1.1 Mesures d'angles de contact eau/silane

Les angles d'avancée à l'intrusion θ_{MCM} , θ_{SBA} et θ_{HMS} ont été comparés aux mesures d'angle d'avancée θ_{Pyrex} réalisées sur un plan de pyrex silanisé dans les mêmes conditions que les matériaux mésoporeux, avec du diméthylchlorosilane.

Pour effectuer ces mesures d'angle de contact (fig. V.2), le volume de la goutte déposée sur le plan est contrôlé à l'aide d'un pousse-seringue qui permet d'injecter ou d'aspirer l'eau avec le débit désiré. Le plan est posé sur une plaque chauffante régulée en température. L'ensemble se trouve dans une enceinte fermée à l'intérieur de laquelle le taux d'humidité est poussé à son maximum afin d'éviter l'évaporation de la goutte d'eau.

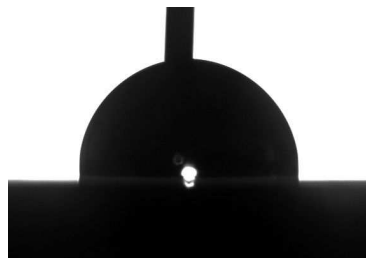


Fig. V.2: Angle de contact d'avancée eau/pyrex silanisé.

Le tableau V.1 récapitule les résultats obtenus et la figure V.3 montre l'évolution avec la température des angles à l'intrusion pour les trois matériaux mésoporeux ainsi que celle des angles d'avancée et de reculée d'eau sur le plan de pyrex silanisé.

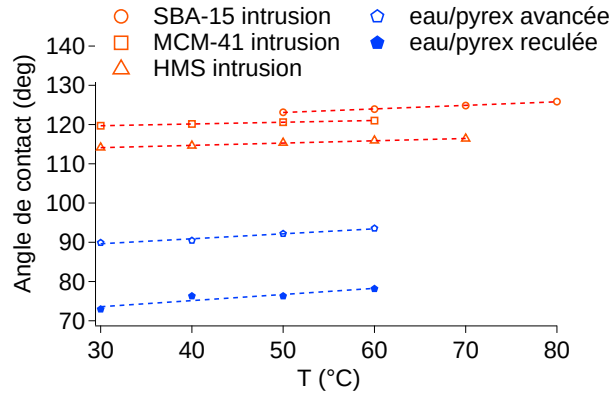


Fig. V.3: Évolution avec la température des angles de contact à l'intrusion pour les trois matériaux mésoporeux en comparaison avec les angles d'avancée et de reculée d'eau sur le plan de pyrex silanisé dans les mêmes conditions que les matériaux mésoporeux.

On mesure une différence d'environ 30° entre les angles de contact calculés pour les intrusions forcées d'eau et l'angle mesuré sur le plan de pyrex silanisé. Cette différence était attendue du fait que les chaînes hydrophobes des silanes sont éventuellement plus serrées dans une cavité courbée que sur une surface plane, ce qui entraîne une plus grande hydrophobicité.

Par ailleurs, les différents angles mesurés montrent tous une croissance linéaire avec la température, de l'ordre de $0.06^\circ/\text{C}$ pour les angles d'avancée à l'intrusion et $0.13^\circ/\text{C}$ pour l'angle d'avancée sur un plan. Ces résultats sont qualitativement en accord avec ceux obtenus par Coiffard *et al.* qui ont mesuré une croissance de l'angle d'avancée de $0.02^\circ/\text{C}$ pour des intrusions d'eau réalisées entre 5 et 60°C avec un gel de silice greffé par un octylsilane [Coiffard et Eroshenko, 2006].

V.1.2 Effet de la vitesse

V.1.2.1 Modèle de pertes de charge

Considérons un écoulement de Poiseuille dans un capillaire. La pression d'intrusion P_{int} du liquide est reliée à la vitesse de l'écoulement v suivant la formule :

$$P_{\text{int}} - P_{\text{int}}^0 = \frac{v\eta x}{K} \quad \text{avec} \quad K = \frac{R_p^2}{8} \quad (\text{V.1})$$

avec :

- P_{int}^0 : pression d'intrusion quasi statique
- η : viscosité dynamique du liquide
- x : longueur pénétrée par le liquide
- K : perméabilité de Poiseuille

○ R_p : rayon de pore

L'équation V.1 donne :

$$\Delta P = x \dot{x} \frac{\eta}{K} \quad \text{soit} \quad \Delta P = \frac{1}{2} \dot{x}^2 \frac{\eta}{K} \quad (\text{V.2})$$

Si l'on considère que ΔP reste constant pendant l'intrusion du liquide, l'intégration de chaque membre de l'équation V.2 permet d'écrire :

$$\Delta P t = \frac{\eta}{2K} x^2 \quad \text{soit} \quad \Delta P = \frac{\eta}{2K} x^2 \frac{1}{t} \quad (\text{V.3})$$

Ainsi, pour une longueur pénétrée $x = L/2$, où L est la taille d'un grain poreux, pendant un temps t_{int} égal à la durée de l'intrusion, on obtient :

$$\Delta P = \frac{\eta}{2K} \left(\frac{L}{2} \right)^2 \frac{1}{t_{\text{int}}} \quad \text{soit} \quad \Delta P = \frac{\eta L^2}{R_p^2} \frac{1}{t_{\text{int}}} \quad (\text{V.4})$$

D'après ce modèle, la pression d'intrusion est proportionnelle à l'inverse du temps d'intrusion t_{int} . Ce temps correspond à la durée délimitée par le début et la fin de l'intrusion (déterminés par la méthode décrite paragraphe III.1.5.2, p 82) et est proportionnel à la vitesse de l'essai.

V.1.2.2 Comparaison expériences/modèle

Les pressions d'intrusion mesurées à différentes vitesses, auxquelles on a soustrait P_{int}^0 , ont donc été tracées en fonction de l'inverse du temps d'intrusion pour les trois matériaux étudiés.

Dans le cas du SBA-15, des essais d'intrusion ont été réalisés à 60 et 80°C, pour des vitesses comprises entre 0.5 cm/min (quasi statique) et 200 cm/min, ce qui correspond à des temps d'intrusion variant de 0.03 à 12 secondes. Les valeurs expérimentales $\Delta P_{\text{int}} = P_{\text{int}} - P_{\text{int}}^0$ sont de l'ordre de l'incertitude de mesure, il est donc délicat d'interpréter l'influence de la vitesse sur la pression d'intrusion. Il est toutefois possible d'approcher ces valeurs expérimentales par une droite comme le montre la figure V.4. Des pentes de 0.044 et 0.036 bar.s ont été mesurées pour les droites obtenues à 60°C et 80°C respectivement. Ces valeurs permettent d'évaluer la taille des grains du SBA-15 d'après l'équation V.5, en prenant en compte la variation de la viscosité avec la température.

$$L = \sqrt{\frac{R_p^2 \times \text{pente}(T)}{\eta(T)}} \quad (\text{V.5})$$

Pour un rayon de pore $R_p = 2.55 \text{ nm}$ et une viscosité de l'eau $\eta_{(60^\circ\text{C})} = 0.467 \text{ mPa.s}$ et $\eta_{(80^\circ\text{C})} = 0.355 \text{ mPa.s}$, on obtient des tailles de particule de 7.83 et 8.12 μm à 60 et 80°C respectivement. Ces valeurs diffèrent seulement de 4% et correspondent à l'ordre de grandeur

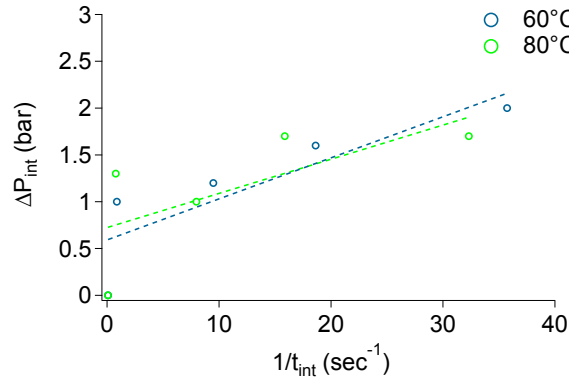


Fig. V.4: Surpressions d'intrusion d'eau dans le SBA-15 en fonction de l'inverse du temps d'intrusion, pour deux températures.

de la taille des grains de SBA-15. La confrontation des expériences avec un modèle de pertes de charge paraît convenable et la viscosité régirait donc la pression d'intrusion dans le cas du SBA-15.

En revanche, dans le cas du MCM-41 et du HMS, lorsque l'on trace les pressions d'intrusion mesurées en dynamique, diminuées de la pression quasi statique, en fonction de l'inverse du temps d'intrusion, on n'obtient pas de dépendance linéaire (fig. V.5). La pression d'intrusion augmente beaucoup plus rapidement aux faibles vitesses que ce qui a été mesuré pour le SBA-15, puis stagne à partir d'une vitesse de 100 cm/min (soit $1/t_{\text{int}} \sim 25 \text{ sec}^{-1}$). On envisage donc un autre mécanisme d'intrusion que l'écoulement de Poiseuille. Par exemple, il pourrait y avoir un effet de mouillage dynamique engendré par la variation de l'angle de contact avec la vitesse.

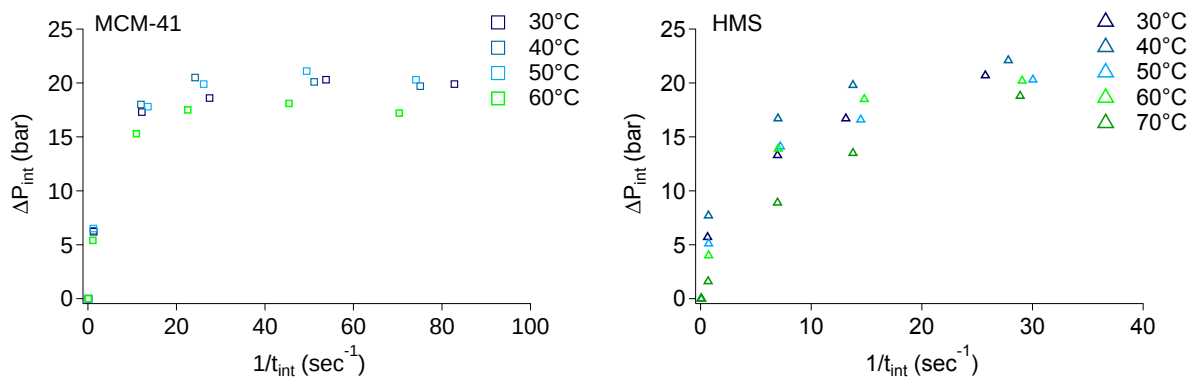


Fig. V.5: Surpressions d'intrusion en fonction de l'inverse du temps d'intrusion pour le MCM-41 et le HMS, à différentes températures.

De manière générale, on constate pour les trois matériaux étudiés que la vitesse d'essai influence très peu la pression d'intrusion, n'entraînant qu'une surpression inférieure à 20 bars pour des fréquences de cycles atteignant 6 Hz.

V.2 Étude de l'extrusion

V.2.1 Exploitation des essais expérimentaux pour la comparaison avec le modèle théorique

On cherche à savoir si le modèle de nucléation présenté chapitre IV est capable de reproduire l'influence de la température et de la vitesse sur la pression d'extrusion. En d'autres termes, permet-il de décrire quantitativement les pressions d'extrusion obtenues pour les différentes températures, vitesses et matériaux étudiés ?

Rappelons que le modèle théorique considère une probabilité de nucléation égale à 1 dans un pore de longueur moyenne L pendant un temps expérimental t_{exp} :

$$\bar{n}Lt_{\text{exp}} = 1 \quad \text{avec} \quad \bar{n} = \frac{1}{b\tau} \exp\left(-\frac{\Delta\Omega_c}{k_B T}\right) \quad (\text{V.6})$$

et nous avons montré que l'énergie barrière $\Delta\Omega_c$ est composée de trois termes dont deux sont connus à ce stade de l'étude :

$$\Delta\Omega_c = P_{\text{ext}}K_1(\theta)R_p^3 + \gamma_{\text{LV}}K_2(\theta)R_p^2 + K_3(\theta)\lambda R_p \quad (\text{V.7})$$

- un terme proportionnel à la pression d'extrusion P_{ext} , faisant intervenir le rayon de pore au cube et l'angle de contact
- un terme proportionnel à la tension de surface faisant intervenir le carré du rayon de pore et l'angle de contact
- un terme proportionnel au rayon de pore sur lequel nous n'avons aucune autre information. Comme le montrent les équations V.9 et V.10 ci-après, ce terme, faisant intervenir la tension de ligne λ , apparaît essentiellement comme un offset dans les dépendances de la pression d'extrusion avec la température et le temps expérimental. Nous le traiterons comme un paramètre ajustable.

Les équations V.6 permettent d'écrire l'énergie barrière d'une seconde façon :

$$\Delta\Omega_c = k_B T \ln\left(\frac{L t_{\text{exp}}}{b \tau}\right) \quad (\text{V.8})$$

L'égalité des équations V.7 et V.8 permet donc d'exprimer la pression d'extrusion en fonction des différents paramètres du système. Selon que l'on considère l'influence de la température ou celle de la vitesse, on pourra écrire explicitement la pression d'extrusion des deux manières suivantes :

$$P_{\text{ext}} = \frac{k_B \ln \left(\frac{L}{b} \frac{t_{\text{exp}}}{\tau} \right)}{K_1 R_p^3} T - \frac{1}{K_1 R_p^3} [\gamma_{\text{LV}} K_2 R_p^2 + \lambda K_3 R_p] \quad (\text{V.9})$$

et

$$P_{\text{ext}} = \frac{k_B T}{K_1 R_p^3} \ln(t_{\text{exp}}) + \frac{1}{K_1 R_p^3} \left[k_B T \ln \left(\frac{L}{b\tau} \right) - \gamma_{\text{LV}} K_2 R_p^2 - \lambda K_3 R_p \right] \quad (\text{V.10})$$

On voit que la pression d'extrusion dépend linéairement du logarithme népérien du temps expérimental, avec un préfacteur qui ne fait intervenir que le rayon de pore et l'angle de contact. En particulier, le terme inconnu de tension de ligne n'apparaît que comme un offset dans cette expression. Le temps expérimental est donc un paramètre déterminant pour la comparaison des expériences avec la théorie.

Le temps expérimental t_{exp} est égal à la durée de l'extrusion du liquide, par la suite, on le notera t_{ext} . Cette durée correspond à l'intervalle de temps entre le début et la fin de l'extrusion, déterminés comme cela a été indiqué paragraphe III.1.5.2, p 82. Pour confirmer les mesures de ce paramètre, nous les avons comparées à la vitesse réelle d'extrusion, puisque ces deux grandeurs doivent être inversement proportionnelles (fig. V.6). La vitesse réelle a été calculée en faisant le rapport du déplacement réel mesuré par la machine de traction/compression avec le temps écoulé, en chaque point de mesure. La vitesse réelle d'extrusion est une moyenne des vitesses mesurées au niveau du point d'extrusion moyen qui correspond au point d'inflexion de la courbe d'extrusion $P = f(\Delta V)$. Un exemple des valeurs obtenues est donné tableau V.6. Dans la suite de l'étude, les pressions d'extrusion ont été exploitées en fonction des temps d'extrusion extrapolés linéairement avec l'inverse de la vitesse réelle (courbe en pointillés fig. V.6)

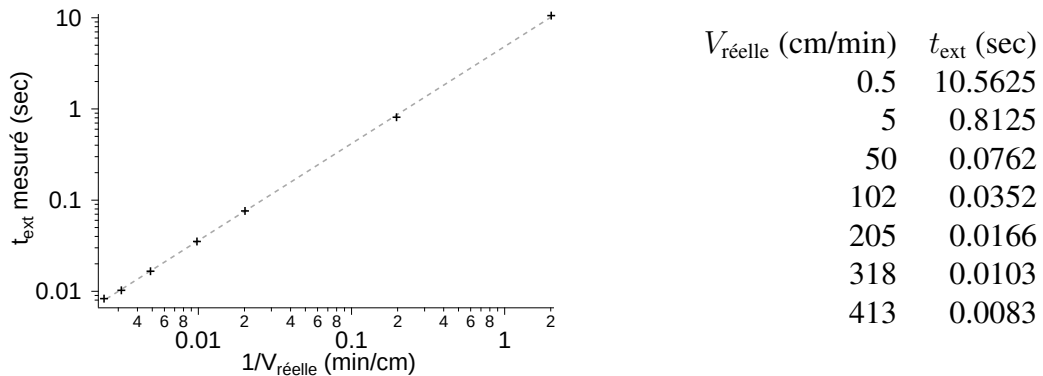


Fig. V.6: Temps d'extrusion et vitesses réelles mesurés dans le cas des essais d'intrusion/extrusion d'eau pour le MCM-41.

V.2.2 Validité du modèle de nucléation

La première étape de cette confrontation expériences/théorie est de vérifier que les pressions d'extrusion expérimentales peuvent être décrites par un modèle de nucléation. En d'autres termes, est-il possible de reproduire la dépendance de la pression d'extrusion avec la température par une droite (cf. éq. V.9, sachant que la tension superficielle et l'angle de contact varient faiblement avec la température et contribuent donc aussi à une variation linéaire) et concernant l'effet de la vitesse, obtient-on une droite lorsque l'on trace les pressions d'extrusion expérimentales en fonction de $\ln(t_{\text{ext}})$? (cf. éq. V.10)

Les figures V.7 montrent les pressions d'extrusion moyennes expérimentales en fonction de la température pour des essais quasi statiques et en fonction de $\ln(t_{\text{ext}})$ dans le cadre des essais dynamiques réalisés à différentes températures. Les pressions d'extrusion expérimentales moyennes sont mesurées¹ à partir des courbes d'extrusion $P = f(\Delta V)$ présentées figures III.16, p 84 et III.20, p 88.

Pour les trois matériaux considérés (MCM-41, SBA-15 et HMS), on observe une dépendance linéaire des pressions d'extrusion avec la température et avec $\ln(t_{\text{ext}})$. La représentation des données expérimentales en fonction des paramètres choisis confirme donc l'emploi d'un modèle de nucléation pour expliquer l'extrusion.

V.2.3 Première confrontation expériences/modèle

La seconde étape a consisté à essayer de reproduire les pressions d'extrusion expérimentales par le modèle en imposant la valeur du rayon de pore théorique R_p égale à celle évaluée par la méthode BdB en adsorption d'azote. Grâce à la loi de Laplace appliquée aux pressions d'intrusion obtenues en quasi statique à différentes températures et pour $R_p = R_{\text{BdB}}$, on déduit un angle de contact variant avec la température. On peut alors obtenir les valeurs des paramètres K_1 , K_2 et K_3 en fonction des valeurs de θ dans le cas d'une bulle asymétrique (tab. IV.1, p 104). Tous les éléments de l'équation V.9 sont désormais connus, excepté la tension de ligne, que l'on considère comme paramètre ajustable afin d'approcher au mieux la courbe théorique des données expérimentales (fig. V.8).

On remarque que la pente de la courbe théorique est imposée par le rayon de pore choisi tandis que l'offset est gouverné par la tension de ligne. De plus, le modèle est très sensible à la valeur de la tension de ligne : une variation de 1% de la tension de ligne entraîne une variation de presque 2% de la pression théorique, soit environ 3 bars dans le cas du MCM-41 (fig. V.8).

Les valeurs de rayon de pore R_{BdB} et de tension de ligne λ_{BdB} issues de la comparaison entre le modèle et les essais quasi statiques en température ont été utilisées pour calculer les

1. méthode de détermination des pressions moyennes d'intrusion/extrusion indiquée paragraphe III.1.5.2, p 82

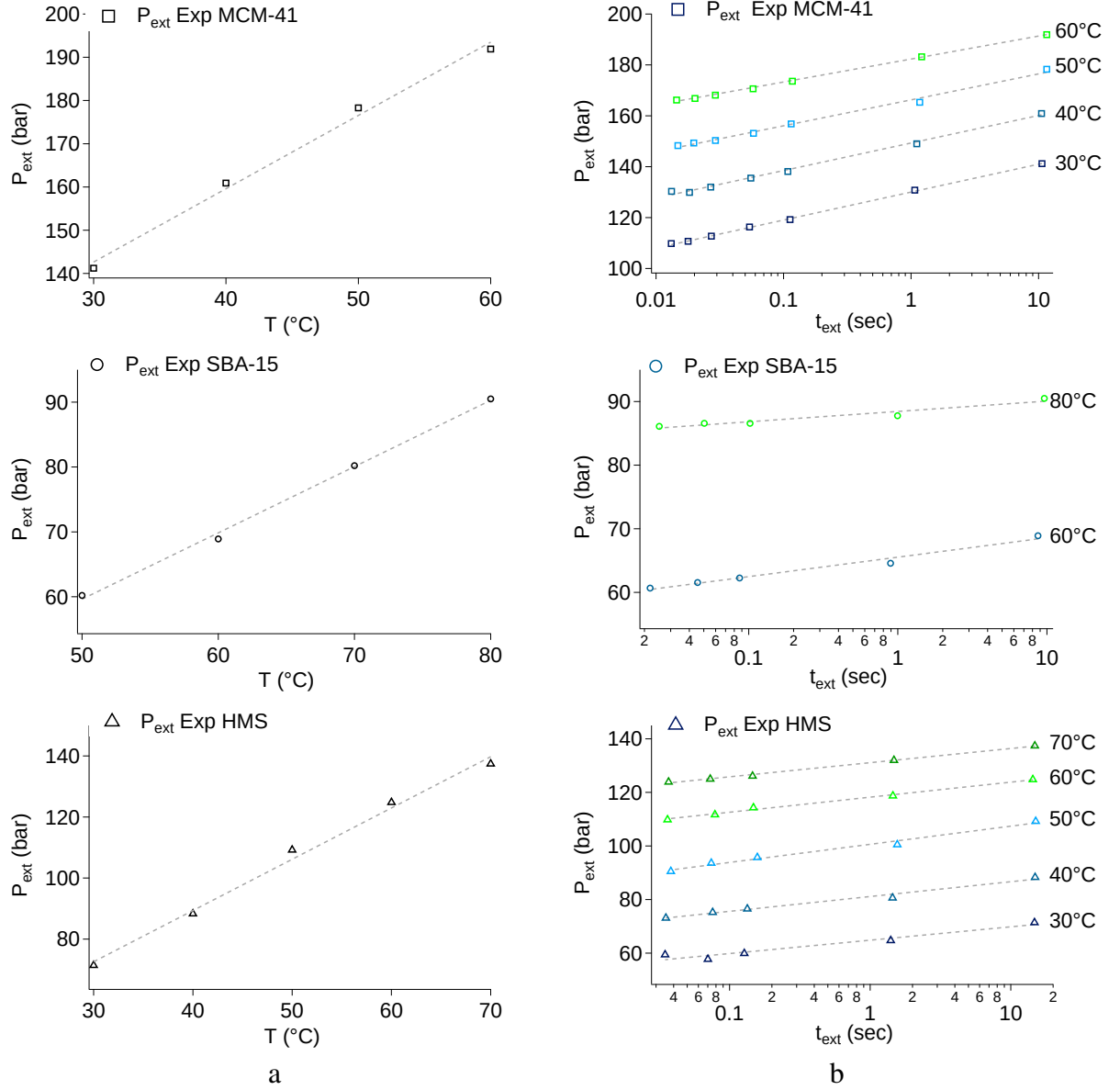


Fig. V.7: Pressions d'extrusion expérimentales moyennes du MCM-41, du SBA-15 et du HMS en fonction (a) de la température pour les essais quasi statiques et (b) du temps d'extrusion (échelle log) pour les essais dynamiques à différentes températures.

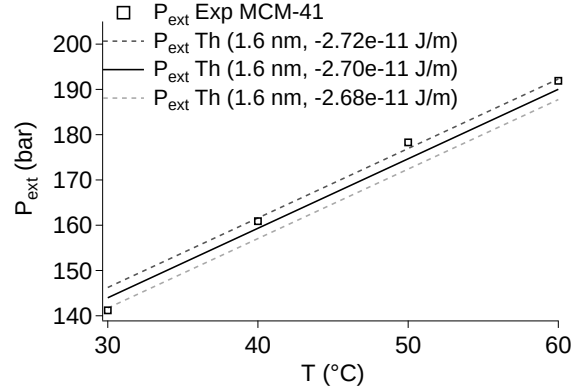


Fig. V.8: Ajustement de la valeur de la tension de ligne dans le cas du MCM-41. La droite continue et les deux droites en pointillés sont les pressions d'extrusion calculées avec l'équation V.9 en utilisant le rayon de pore R_{BdB} , la tension superficielle de l'eau à la température T , l'angle de contact issu de la pression d'intrusion et les valeurs de K_1 , K_2 et K_3 correspondantes. Le seul paramètre ajustable est la tension de ligne λ .

pressions d'extrusion théoriques en fonction du temps d'extrusion à différentes températures. La démarche a été appliquée pour les trois matériaux étudiés. Les valeurs sont répertoriées tableau V.2 et la comparaison des courbes expérimentales aux courbes théoriques calculées avec ces valeurs est présentée figure V.9.

Matériau	$R_p = R_{\text{BdB}}$ (nm)	λ_{BdB} (10^{-11} J/m)
MCM-41	1.60	-2.70
SBA-15	2.55	-3.49
HMS	1.65	-3.03

Tab. V.2: Valeurs de R_{BdB} et λ_{BdB} utilisées pour le calcul des courbes théoriques présentées fig. V.9.

On remarque un bon accord entre les pressions expérimentales et théoriques à la fois en fonction de la température et de la vitesse. De manière surprenante, le modèle semble mieux reproduire les essais réalisés sur le HMS, matériau à pores connectés, alors que la théorie est basée sur un matériau à pores cylindriques indépendants.

Les valeurs des tensions de ligne sont de l'ordre de grandeur attendu, entre -3.5 et $-2.7 \cdot 10^{-11}$ J/m. La silanisation des pores n'étant pas exactement la même pour les trois matériaux, l'angle de contact n'est pas le même et il n'est donc pas surprenant que la tension de ligne soit un peu différente selon le matériau considéré.

Les figures V.10 comparent les pressions d'extrusion expérimentales et théoriques calculées pour une tension de ligne nulle. On mesure un écart de plus de 150% entre les points expérimentaux et le modèle si $\lambda = 0$. De plus, les pressions théoriques données par le modèle classique de la nucléation sont négatives, ce qui provient d'une énergie de nucléation beaucoup trop élevée.

En outre, il est intéressant de comparer la barrière d'énergie nécessaire à la nucléation

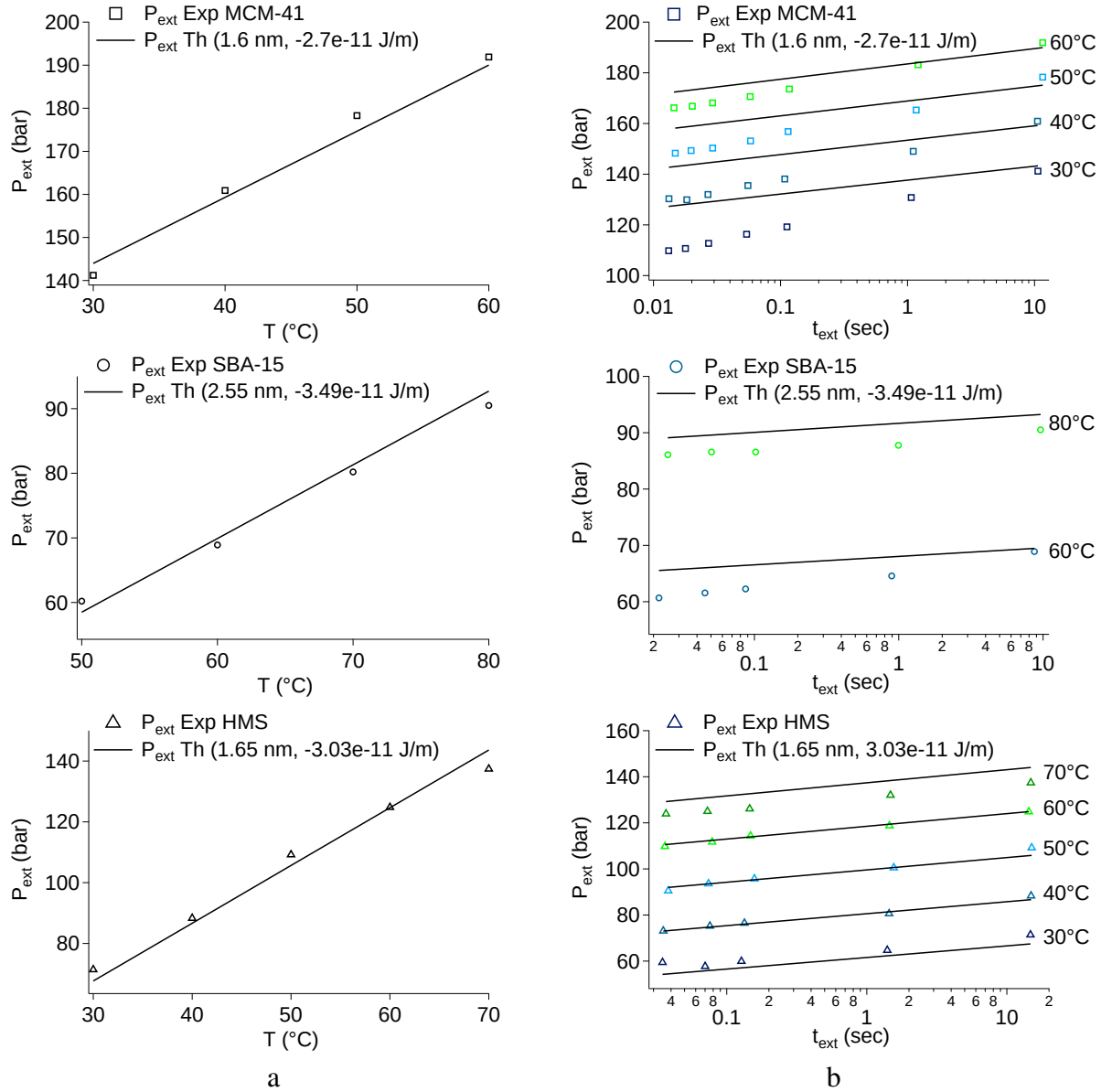


Fig. V.9: Comparaison expériences/théorie de la pression d'extrusion obtenue pour les trois matériaux en fonction (a) de la température et (b) du temps d'extrusion (échelle log). La pression d'extrusion théorique est calculée par les équations V.9 et V.10 en prenant le rayon de pore R_{BdB} et la valeur de la tension de ligne obtenue pour le meilleur ajustement des données en température.

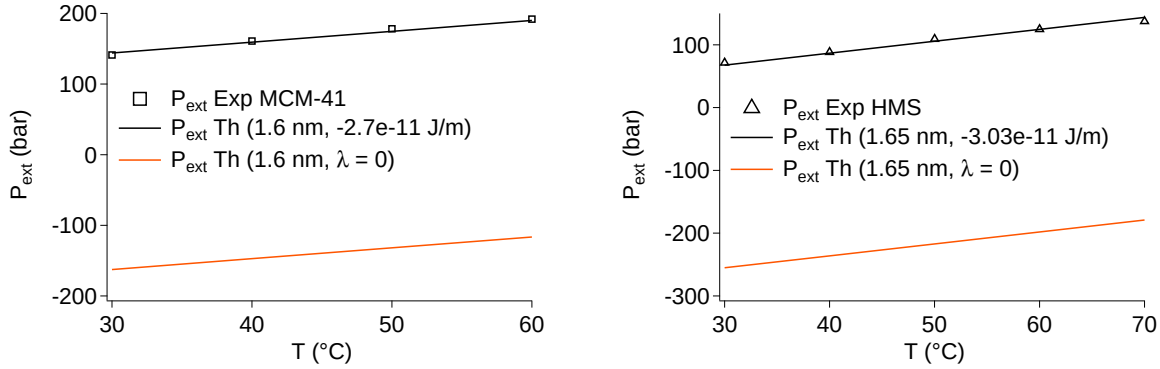


Fig. V.10: Reproduction théorique des pressions d'extrusion expérimentales en fonction de la température pour un rayon de pore $R_p = R_{\text{BdB}}$ avec (courbe noire) et sans (courbe orange) tension de ligne pour le MCM-41 et le HMS.

d'après l'équation V.7 avec et sans tension de ligne pour le rayon de pore $R_p = R_{\text{BdB}}$. Les énergies calculées pour les trois matériaux et normalisées par $k_B T$ sont reportées sur la figure V.11. Les symboles vides correspondent au cas $\lambda = 0$ et les symboles pleins au cas $\lambda = \lambda_{\text{BdB}}$. On observe une diminution de la barrière d'énergie avec l'élévation de la température.

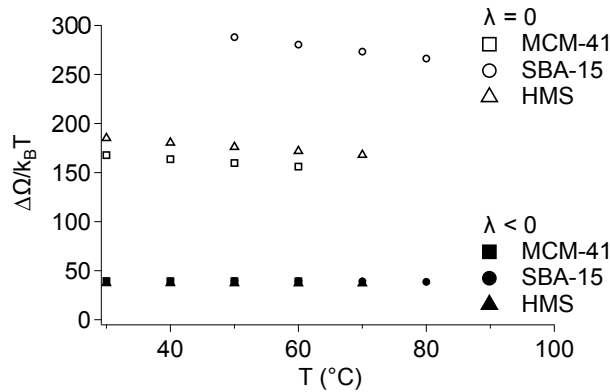


Fig. V.11: Énergies de nucléation en fonction de la température calculées avec $R_p = R_{\text{BdB}}$ pour $\lambda = 0$ (symbole vide) et $\lambda = \lambda_{\text{BdB}}$ (symbole plein) pour les trois matériaux étudiés.

Si l'on ne prend pas en compte la tension de ligne, les énergies de nucléation sont très élevées, avec des valeurs comprises entre 156 et $280k_B T$ selon le matériau (pour une température de 60°C). Ces valeurs d'énergie correspondent à une probabilité de nucléation quasi nulle selon l'équation V.6. En revanche, l'intégration d'un troisième terme faisant intervenir la tension de ligne dans l'énergie de nucléation permet d'abaisser considérablement celle-ci à des valeurs raisonnables, entre 37 et $39k_B T$ (valeurs à 60°C). De plus, cette énergie de nucléation est la même, à 6% près, pour les trois matériaux MCM-41, SBA-15 et HMS.

Ces calculs de barrières d'énergie de nucléation valident la prise en compte de la tension de ligne dans notre modèle de nucléation afin d'expliquer l'extrusion de liquide hors de pores

nanométriques.

V.2.4 Seconde confrontation expériences/modèle

Dans la démarche précédente, nous avons utilisé une tension de ligne ajustable pour reproduire la pression d'extrusion expérimentale, qui est largement sous-estimée dans le modèle classique de nucléation (environ 150% !! d'après la figure V.10). On peut néanmoins objecter qu'une source autre que la tension de ligne négative pourrait abaisser la barrière d'énergie et donc augmenter la pression d'extrusion. Par exemple, la présence de défauts tels qu'une densité de silanes plus élevée en certains points de la surface ou un rétrécissement du pore seraient des causes possibles. Dans notre modèle de nucléation, la dépendance de la pression d'extrusion en fonction du temps d'extrusion et de la température ne fait intervenir la tension de ligne que dans un offset. Nous proposons donc ici une autre démarche pour la confrontation des résultats expérimentaux à la théorie, en exploitant la pente des courbes expérimentales $P_{\text{ext}} = f(\ln t_{\text{ext}})$ où la tension de ligne n'intervient pas.

V.2.4.1 Présentation de la démarche pour le MCM-41

Au lieu d'imposer $R_p = R_{\text{BdB}}$ comme au paragraphe V.2.3, la démarche consiste ici à évaluer la valeur du rayon de pore à partir des essais d'extrusion en vitesse. En effet, en identifiant l'équation du modèle V.10 aux courbes expérimentales $P_{\text{ext}} = f(\ln t_{\text{ext}})$ présentées figure V.7, la valeur des pentes de ces courbes permet d'obtenir une valeur expérimentale du produit $K_1 R_p^3$ aux différentes températures des essais.

La figure V.12a compare les valeurs expérimentales du produit $K_1 R_p^3|_{\text{exp}}$ aux valeurs théoriques en calculant ce même produit pour des tailles de pore comprises entre 1.2 et 1.6 nm. Les valeurs de K_1 dans $K_1 R_p^3|_{\text{th}}$ correspondent à l'angle de contact donné par la loi de Laplace pour la pression d'intrusion mesurée expérimentalement et le rayon de pore choisi. Cette figure montre que K_1 varie très peu avec la température et que dans le produit $K_1 R_p^3|_{\text{exp}}$, c'est essentiellement R_p qui change. On se propose donc de déduire une valeur de rayon de pore en divisant le produit $K_1 R_p^3|_{\text{exp}}$ par une valeur moyenne de $K_1 = 4.2$ (cas de la bulle asymétrique, cf. IV.1, p 104). On obtient alors un encadrement du rayon de pore entre 1.28 et 1.41 nm comme l'indique la figure V.12b. Une valeur moyenne du rayon de pore a donc été calculée à partir de cet encadrement : $R_p = 1.32$ nm. Ce rayon est plus faible de 20% par rapport au rayon R_{BdB} . Il pourrait être caractéristique d'un rétrécissement du pore où aurait lieu préférentiellement la nucléation d'une bulle de vapeur.

Calculons la barrière d'énergie $\Delta\Omega_c$ correspondant à cette taille de pore, toujours d'après l'équation V.7, avec une tension de ligne nulle. Les paramètres K_1 , K_2 et K_3 sont ceux cor-

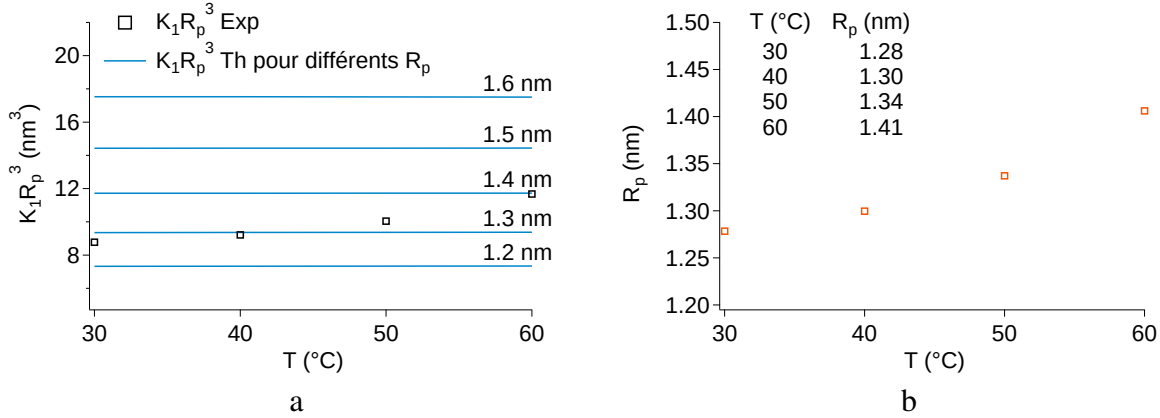


Fig. V.12: Détermination du rayon de pore du MCM-41 à partir de la pente des courbes expérimentales

$$P_{\text{ext}} = f(\ln t_{\text{ext}}).$$

a : comparaison du produit $K_1 R_p^3|_{\text{exp}}$ avec $K_1 R_p^3|_{\text{th}}$ calculé pour différentes valeurs de rayon de pore

b : valeurs expérimentales de R_p obtenues pour $K_1 = 4.2$

respondant à l'angle de contact calculé par la loi de Laplace en prenant la pression d'intrusion expérimentale et $R_p = 1.32$ nm (tab. V.3). La barrière d'énergie normalisée par le facteur $k_B T$ obtenue en fonction de la température est présentée figure V.13. Les valeurs sont très élevées, de l'ordre de $130 k_B T$. Un rétrécissement du pore ne suffit donc pas à abaisser l'énergie barrière. L'introduction de la tension de ligne dans le modèle de nucléation semble ainsi indispensable à l'obtention d'une barrière d'énergie plus faible pouvant reproduire les pressions d'extrusion expérimentales mesurées.

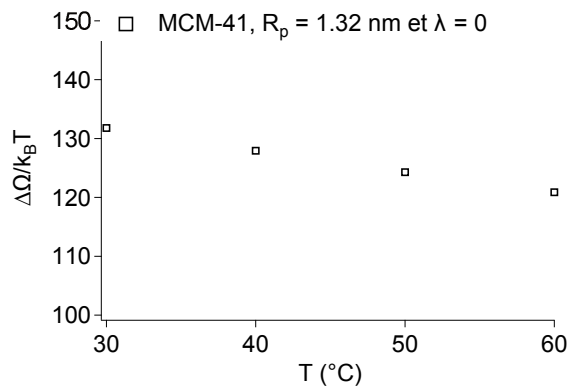


Fig. V.13: Énergies de nucléation en fonction de la température calculées avec $R_p = 1.32$ nm et $\lambda = 0$ pour le MCM-41.

Suite à cette observation, nous avons gardé le rayon de pore issu de l'exploitation des courbes expérimentales et ajusté la valeur de la tension de ligne afin de reproduire au mieux les pressions d'extrusion expérimentales mesurées aux différentes températures et vitesses. Cela

T (°C)	θ_2^{MCM}	θ_2^{SBA}	θ_2^{HMS}	$\theta_{\text{BdB}}^{\text{MCM}}$	$\theta_{\text{BdB}}^{\text{SBA}}$	$\theta_{\text{BdB}}^{\text{HMS}}$
30	114.1°		113.8°	119.7°		114.4°
40	114.5°		114.3°	120.2°		114.6°
50	114.8°	119.1°	115.0°	120.6°	123.1°	115.3°
60	115.2°	119.8°	115.6°	121.0°	123.9°	115.9°
70		120.6°	116.1		124.8°	116.4
80		121.4°			125.9°	

Tab. V.3: Valeurs des angles de contact données par la loi de Laplace avec les pressions d'intrusion expérimentales des matériaux MCM-41, SBA-15 et HMS et un rayon de pore de 1.32, 2.27 et 1.63 nm respectivement et rappel des valeurs d'angle de contact obtenus pour les rayons de pore BdB.

a abouti à une tension de ligne augmentant faiblement avec la température : on calcule une variation relative de 1% pour une élévation de 10°C. Les valeurs obtenues sont notées sur la figures V.14a. Les graphes V.14 comparent les essais expérimentaux au modèle théorique pour $R_p = 1.32$ nm et pour une tension de ligne variant avec la température dans le cas du MCM-41.

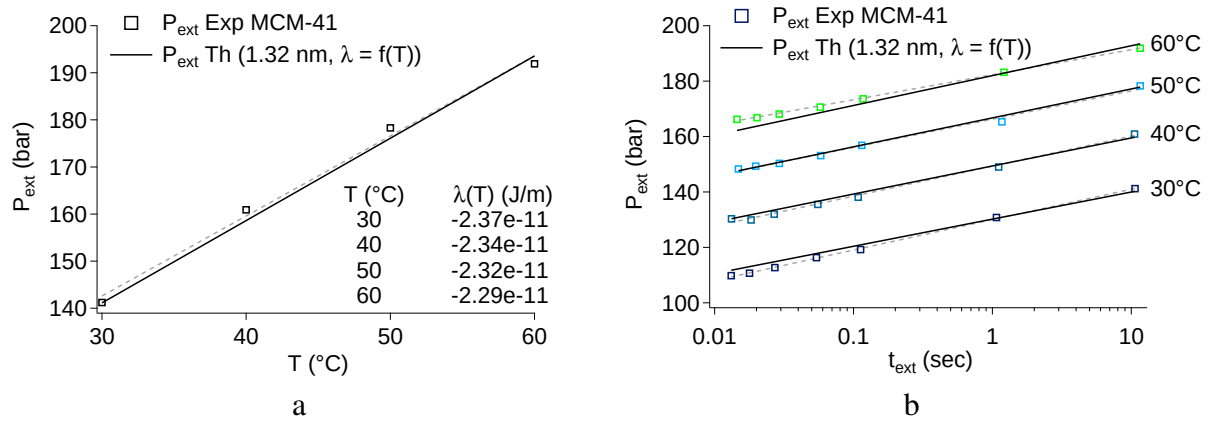


Fig. V.14: Reproduction théorique des pressions d'extrusion expérimentales du MCM-41 (a) en fonction de la température et (b) en fonction du temps d'extrusion (échelle log), pour un rayon de pore $R_p = 1.32$ nm et une tension de ligne dépendant de la température.

L'accord expériences/modèle est meilleur que celui obtenu pour $R_{\text{BdB}} = 1.60$ nm et $\lambda_{\text{BdB}} = -2.70 \cdot 10^{-11}$ J/m, notamment pour la reproduction de la dépendance de la pression d'extrusion avec le temps d'extrusion. Cependant, le rayon de pore est plus faible de 20% comparé à celui estimé par la méthode BdB. Ainsi, le rayon de pore que nous avons calculé se rapproche de celui donné par la méthode BJH (cf. paragraphe II.3.3, p 50). L'écart de 20% entre les rayons BJH et BdB est associé à la surface occupée par une molécule d'azote adsorbée sur différentes surfaces : $a_{(N_2)} = 13.5 \text{ \AA}^2$ sur une surface hydrophile (correspondant à la méthode BdB) et $a_{(N_2)} = 16.2 \text{ \AA}^2$ sur une surface parfaitement silanisée (correspondant à la méthode BJH) [Galarneau *et al.*, 1999]. Le modèle de nucléation donne donc des résultats comparables à ceux déterminés

par la méthode BJH, qui paraît plus adaptée à l'évaluation de la taille de pore d'un matériau hydrophobe.

La tension de ligne est plus élevée de 15% par rapport à la première confrontation expériences/modèle et reste de l'ordre de grandeur attendu de -2.10^{-11} J/m.

V.2.4.2 Seconde confrontation expériences/théorie pour le SBA-15 et le HMS

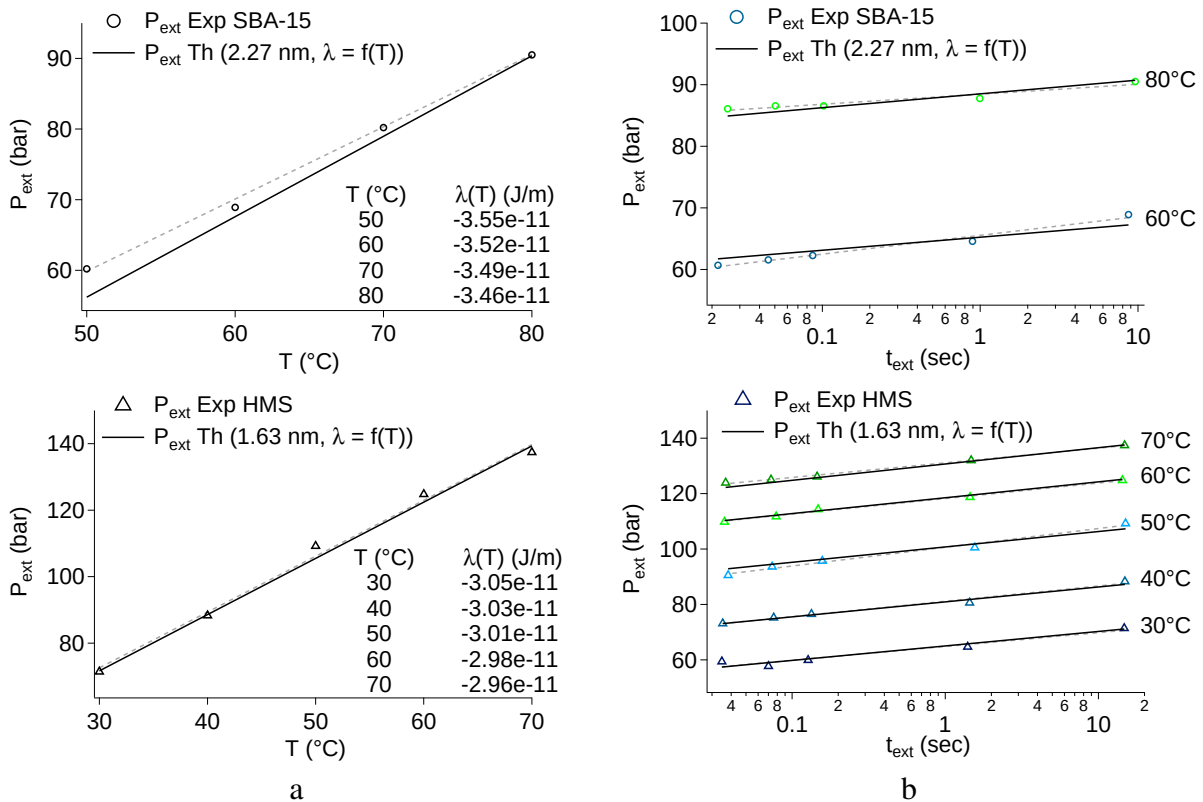


Fig. V.15: Reproduction théorique des pressions d'extrusion expérimentales du SBA-15 et du HMS (a) en fonction de la température et (b) en fonction du temps d'extrusion (échelle log), pour un rayon de pore R_p de 2.27 et 1.65 nm respectivement et une tension de ligne dépendant de la température.

La démarche présentée précédemment dans le cas du MCM-41 a été appliquée au SBA-15 et au HMS. Les pentes des courbes expérimentales $P_{ext} = f(\ln t_{ext})$ ont été exploitées afin d'obtenir un rayon de pore R_p issu des essais. Dans le cas du SBA-15, le rayon de pore obtenu est de 2.27 nm, ce qui est inférieur de 10% par rapport au rayon $R_{BdB} = 2.55$ nm. Dans le cas du HMS, on retrouve quasiment le même rayon de pore : 1.63 nm ($R_{BdB} = 1.65$ nm).

L'angle de contact en fonction de la température calculé avec la loi de Laplace pour les pressions d'intrusion expérimentales et les rayons de pore R_p est indiqué tableau V.3. Les paramètres K_1 , K_2 et K_3 sont déduits de ces valeurs d'après la correspondance donnée tableau IV.1,

p 104.

En ajustant la valeur de la tension de ligne avec les essais expérimentaux pour différentes températures et vitesses pour chacun des deux matériaux, on obtient à nouveau une dépendance de celle-ci avec la température. Les courbes théoriques calculées pour un rayon de pore R_p et une tension de ligne dépendant de la température sont confrontées aux essais expérimentaux figures V.15.

Les valeurs des tensions de ligne ainsi calculées pour les deux matériaux sont très proches de celles trouvées lors de la première confrontation expériences/théorie (cf. tab. V.4).

V.2.4.3 Conclusion

Le tableau V.4 récapitule les valeurs de rayon de pore et de tension de ligne utilisées pour le calcul des courbes théoriques de la pression d'extrusion en fonction de la température et du temps d'extrusion, pour les deux confrontations expériences/théorie présentées précédemment.

Matériau	R_{BdB} (nm)	λ_{BdB} (10^{-11} J/m)	R_p (nm)	$\lambda_{\text{moy}}(T)$ (10^{-11} J/m)
MCM-41	1.60	-2.70	1.32	-2.33
SBA-15	2.55	-3.49	2.27	-3.50
HMS	1.65	-3.03	1.63	-3.01

Tab. V.4: Valeurs du rayon de pore et de tension de ligne utilisées pour le calcul des pressions d'extrusion théoriques pour les deux confrontations expériences/théorie présentées paragraphes V.2.3 et V.2.4.

Dans la seconde confrontation expériences/théorie, le modèle de nucléation est capable de reproduire quantitativement la pression d'extrusion dans la gamme de températures 30°C - 80°C et sur une fenêtre de temps de trois ordres de grandeur. Ce très bon accord avec les essais expérimentaux est obtenu avec un rayon de pore équivalent (dans le cas du HMS) ou inférieur de 20% (pour le MCM-41) au rayon déterminé par adsorption d'azote avec la méthode BdB, et avec une tension de ligne variant avec la température à raison de 1 à 7% pour 10°C.

On remarque que le SBA-15, qui est le plus hydrophobe d'après ses valeurs d'angle de contact (cf. tab. V.3), est aussi celui qui possède la tension de ligne la plus élevée en valeur absolue.

D'après cette étude, la tension de ligne diminue légèrement en valeur absolue avec la température, dans une proportion de 1 à 7% pour une augmentation de 10°C selon le matériau. Cela va dans le même sens que la tension de surface de l'eau, qui diminue de 2 à 3% pour une élévation de température de 10°C.

On ne peut bien sûr pas exclure la présence et le rôle de défauts dans la nucléation du germe de vapeur, comme dans tous les processus de nucléation. Ces défauts sont d'ailleurs

connus dans les différents matériaux, comme la connexion entre les pores dans le HMS et la présence de micropores dans le SBA-15. Néanmoins, nous voyons que ce modèle de nucléation simple, est aussi très robuste quantitativement, et converge vers une valeur de la tension de ligne triple comparable pour les trois types de matériau qui ont pourtant une morphologie de défauts significativement différente.

Enfin, on peut évaluer le comportement du système hétérogène à haute fréquence en extrapolant la pression d'intrusion linéairement avec la vitesse (à défaut d'un meilleur modèle pour le moment) et en utilisant le modèle de nucléation pour calculer la pression d'extrusion. Ainsi, on obtient le graphe V.16, qui représente les pressions d'intrusion et d'extrusion en fonction de la fréquence d'essai jusqu'à 100 Hz.

On remarque que la pression d'extrusion varie très peu avec l'augmentation de la fréquence : on mesure une diminution de seulement 20 bars en passant de 1 à 100 Hz. Dans le cadre de l'extrapolation linéaire, la pression d'intrusion varie un peu plus avec la fréquence, augmentant de 40 bars entre 1 et 100 Hz. De manière générale, on note que l'influence de la fréquence reste faible sur le cycle d'intrusion/extrusion et que l'utilisation des systèmes hétérogènes lyophobes semble tout à fait possible à haute fréquence, sans modification importante de leur comportement.

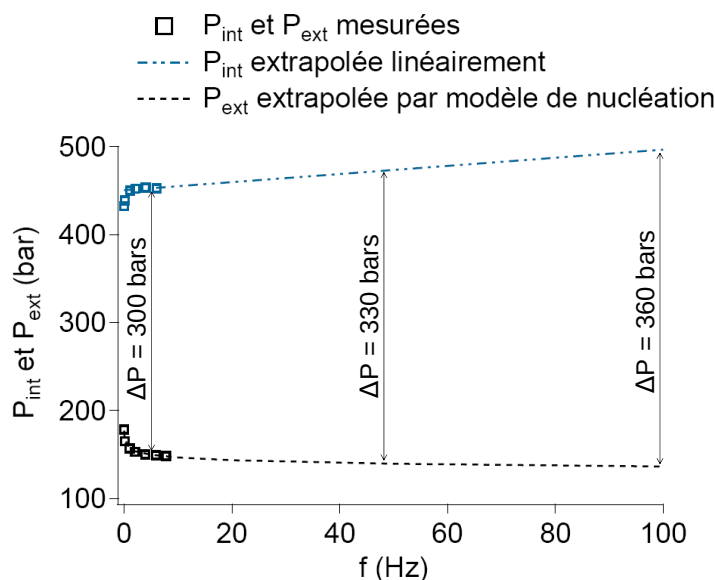


Fig. V.16: Extrapolation à haute fréquence des pressions d'intrusion et d'extrusion d'un système hétérogène hydrophobe.

CHAPITRE VI

ANALYSE DES ESSAIS D'INTRUSION/EXTRUSION D'EAU SALÉE

Comme cela a été présenté au chapitre III, des essais d'intrusion/extrusion ont été effectués avec deux solutions eau-chlorure de sodium de concentration massique 11 et 23% et le SBA-15. Le but de ces essais est essentiellement d'évaluer l'influence de l'ajout de NaCl sur les cycles d'hystérésis du système.

VI.1 Étude de l'intrusion

VI.1.1 Effet de la température - Caractérisation du mouillage

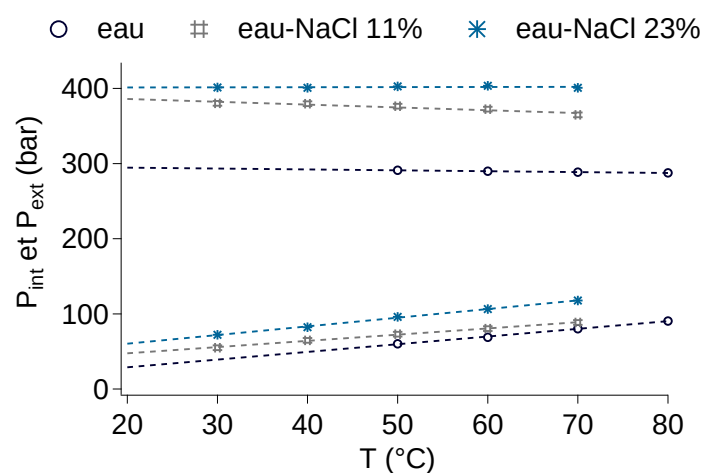


Fig. VI.1: Pressions d'intrusion et d'extrusion d'eau et d'eau salée en fonction de la température pour le SBA-15 (essais quasi statiques).

La figure VI.1 compare les pressions d'intrusion et d'extrusion d'eau et d'eau salée mesurées en quasi statique ($V = 0.5 \text{ cm/min}$) à des températures variant entre 30 et 70°C. Ces

pressions correspondent aux pressions des cycles présentés paragraphe III.2, p 89, leurs valeurs sont répertoriées tableau VI.1. On constate que l'ajout de NaCl augmente de presque 100 bars la pression d'intrusion d'eau salée par rapport à celle de l'eau pure. Cela est significatif d'une tension de surface plus élevée ainsi que d'un angle de contact d'avancée plus important. En revanche, on mesure une hausse de seulement 15 à 30 bars, selon la concentration en sel, de la pression d'extrusion. L'ajout de NaCl facilite donc bien l'extrusion, avec un angle de reculée probablement plus élevé, mais son influence est moins marquée que pour l'intrusion.

T (°C)	Pressions d'intrusion (bar)			Pressions d'extrusion (bar)		
	Eau	Eau-NaCl 11%	Eau-NaCl 23%	Eau	Eau-NaCl 11%	Eau-NaCl 23%
30		380	401		55	72
40		380	401		65	82
50	291	376	403	60	73	96
60	290	373	404	69	80	106
70	287	365	401	80	89	118
80	288			91		

Tab. VI.1: Pressions moyennes d'intrusion et d'extrusion d'eau et d'eau salée concentrée à 11 et 23% en masse de NaCl, mesurées pour des essais quasi statiques à différentes températures pour le SBA-15.

Avec l'élévation de température, la pression d'intrusion du mélange eau-NaCl 11% diminue d'environ 1%/10°C et la pression d'intrusion d'eau-NaCl 23% reste quasiment constante (tab. VI.2). Ces faibles variations sont du même ordre de grandeur que la baisse de 0.4%/10°C mesurée dans le cas du couple eau/SBA-15. De plus, les variations des tensions de surface de l'eau et de l'eau salée avec la température sont similaires, comme l'atteste le tableau VI.3. La tension superficielle de l'eau salée a été calculée suivant la relation $\gamma_{c_{\text{NaCl}}}(T) = \gamma_{\text{eau}}(T) + 1.64 c$, où c est la concentration en mol/L de NaCl contenu dans le mélange aqueux [Ali *et al.*, 2006, Kaye *et al.*, 1995]. Les solutions à 11 et 23% en masse de NaCl ont été obtenues avec une concentration de 2 et 4.5 mol/L de NaCl respectivement. D'après la loi de Laplace, on s'attend donc à ce que la variation de l'angle d'intrusion d'eau salée soit elle aussi proche de celle mesurée pour l'eau pure.

	Eau	Eau-NaCl 11%	Eau-NaCl 23%
$\Delta P_{\text{int}}/10^\circ\text{C}$	-1.2	-3.8	0.2
$\Delta P_{\text{ext}}/10^\circ\text{C}$	10.2	8.25	11.5

Tab. VI.2: Évolution quantitative des valeurs des pressions d'intrusion et d'extrusion (en bar) en fonction de la température. Dans le cas de l'eau salée, ces valeurs sont discutables en raison d'une incertitude de mesure du même ordre de grandeur.

T (°C)	γ_{eau}	$\gamma_{\text{eau-NaCl 11\%}}$	$\gamma_{\text{eau-NaCl 23\%}}$
30	71.2	74.5	78.6
40	69.6	72.9	77.0
50	67.9	71.2	75.3
60	66.2	69.5	73.6
70	64.4	67.7	71.8
80	62.6	65.9	70.0

Tab. VI.3: Tensions de surface (en mJ/m^2) de l'eau et des solutions eau-NaCl utilisées pour les essais d'intrusion/extrusion forcées.

Cependant, il est important de noter que la faible quantité de mésoporeux testée au cours des essais d'intrusion/extrusion d'eau salée pourrait expliquer le bruit observé sur les courbes expérimentales présentées p 89. Par conséquent, la mesure des pressions moyennes d'intrusion et d'extrusion n'est pas assez précise pour étudier en détail leur variation en fonction de la température.

○ Mesures d'angles de contact eau salée/pyrex silanisé

Une modification de l'angle de contact avec l'ajout de chlorure de sodium permet-elle d'expliquer la forte augmentation de la pression d'intrusion observée ? La loi de Laplace a été appliquée afin d'évaluer les angles de contact à l'intrusion aux différentes températures des essais. Le rayon de pore utilisé pour ce calcul est celui déterminé par adsorption d'azote ($R_{\text{BdB}} = 2.55 \text{ nm}$) et la tension de surface est celle donnée au tableau VI.3. Les angles d'intrusion ainsi obtenus pour les deux solutions d'eau salée sont notés tableau VI.4. Les angles d'intrusion d'eau pure y sont également rappelés.

T (°C)	$\theta_{\text{eau/SBA}}$	$\theta_{\text{eau-NaCl 11\%/SBA}}$	$\theta_{\text{eau-NaCl 23\%/SBA}}$	$\theta_{\text{eau/Pyrex}}$	$\theta_{\text{eau-NaCl 11\%/Pyrex}}$
30		130.6°	130.6°	89.9	94.0
40		131.6°	131.6°	90.5	95.3
50	123.1°	132.4°	133.0°	92.2	96.4
60	123.9°	133.1°	134.4°	93.6	
70	124.8°	133.4°	135.4		
80	125.9°				

Tab. VI.4: Valeurs des angles de contact d'intrusion d'eau et d'eau salée avec le SBA-15 et des angles d'avancée mesurés sur un plan de pyrex silanisé, à différentes températures.

Les angles de contact déterminés pour l'intrusion d'eau salée ont été comparés à l'angle de contact d'avancée d'une goutte d'eau contenant 11% de NaCl déposée sur un plan de pyrex silanisé dans les mêmes conditions que le SBA-15. Le protocole suivi est le même que celui décrit pour la mesure d'angle de contact d'une goutte d'eau pure paragraphe V.1.1.1, p 114. Le

tableau VI.4 et la figure VI.2 présentent les résultats obtenus.

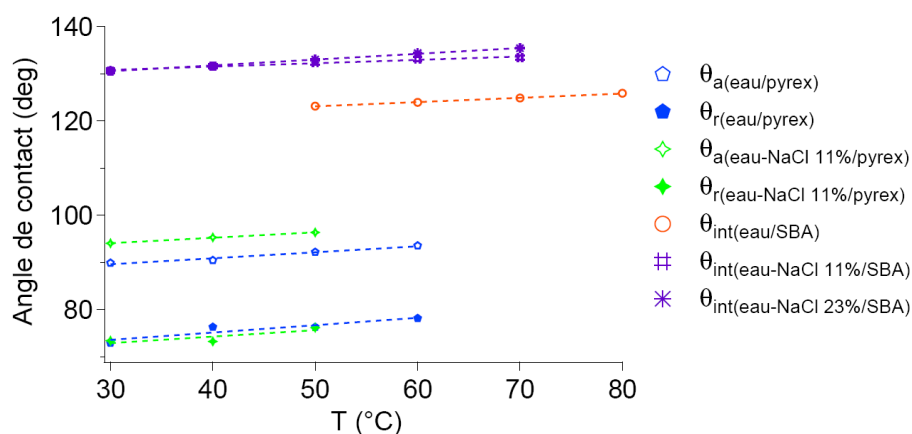


Fig. VI.2: Angles de contact d'intrusion d'eau et d'eau salée avec le SBA-15 et angles de contact d'avancée et de reculée de gouttes d'eau et d'eau salée mesurés sur un plan de pyrex silanisé dans les mêmes conditions que le SBA-15, à différentes températures.

Les angles d'intrusion calculés pour les deux concentrations en sel étudiées sont très proches. De plus, ils présentent la même évolution avec la température que celle de l'eau pure : une légère croissance de l'ordre de $1^\circ/10^\circ\text{C}$. L'ajout de sel entraîne bien l'augmentation de l'angle d'avancée mais cette hausse de 5° dans le cas de la goutte déposée sur le plan est plus faible que dans le cas de l'intrusion forcée, pour laquelle un écart de près de 10° entre les angles d'intrusion d'eau et d'eau salée est mesuré. On peut trouver différentes raisons à cela. Il peut s'agir de l'effet des silanes qui sont plus serrés dans un pore de taille nanométrique que sur un plan et cela augmente l'angle de contact dans le cas de l'intrusion. Il est aussi possible que l'angle calculé à partir de la loi de Laplace soit surestimé et qu'un autre phénomène provoque la forte augmentation de la pression d'intrusion. Par exemple, les ions issus du chlorure de sodium, qui sont plus gros que les molécules d'eau, entrent plus difficilement dans les pores et provoquent une augmentation de la pression d'intrusion égale à la pression osmotique.

En outre, l'angle de reculée que fait une goutte d'eau salée déposée sur un plan est plus faible que celui d'une goutte d'eau pure de quelques degrés. Ce phénomène est peut-être également dû aux ions qui se trouvent à la surface de la goutte et qui s'accrochent plus facilement aux hétérogénéités de surface. D'autre part, cette diminution de l'angle de reculée pourrait expliquer la plus faible augmentation que présente la pression d'extrusion d'eau salée comparée à celle de la pression d'intrusion par rapport au cas de l'eau pure.

VI.1.2 Effet de la vitesse

Dans le cas de l'intrusion d'eau pure dans le SBA-15, nous avons observé un mécanisme de pertes de charge mis en évidence par une dépendance linéaire de la pression d'intrusion en fonction de la vitesse d'intrusion (qui est inversement proportionnelle au temps d'intrusion). Nous avons donc tracé les pressions d'intrusion d'eau salée mesurées pour des essais réalisés à des vitesses variant de 0.5 à 400 cm/min en fonction de l'inverse du temps d'intrusion pour les deux concentrations en NaCl étudiées. Les figures VI.3 présentent les résultats expérimentaux obtenus.

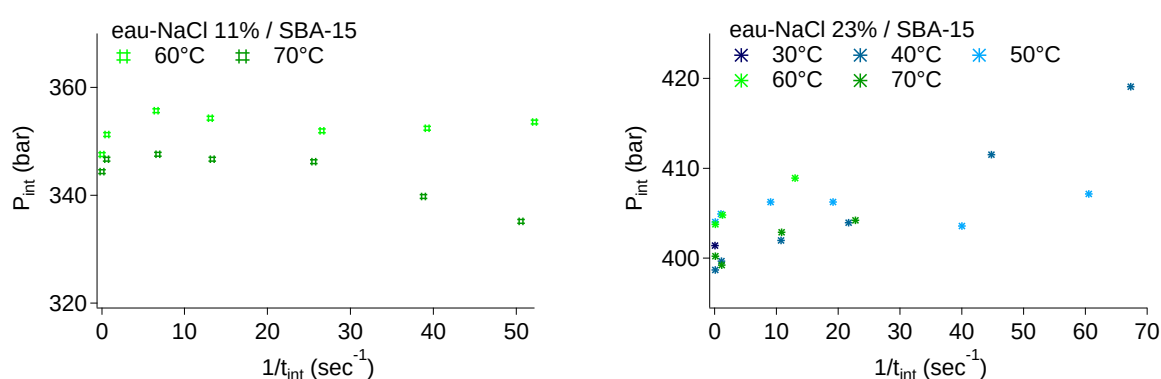


Fig. VI.3: Pressions d'intrusion d'eau salée dans le SBA-15 en fonction de l'inverse du temps d'intrusion pour une concentration massique en NaCl de 11% et 23%, à différentes températures.

Les intrusions ont été difficilement exploitables à cause du bruit important enregistré au cours de ces essais. Par exemple, dans le cas de l'eau-NaCl 11%, les cycles effectués entre 30 et 50°C n'ont pas pu être analysés. Les graphes VI.3 ne permettent pas de dégager de tendance. Là encore, la variation de la pression d'intrusion en fonction de la vitesse est du même ordre de grandeur que l'incertitude de mesure, ce qui peut expliquer la dispersion des résultats. Il est donc difficile d'interpréter ces mesures en les comparant à un modèle.

VI.2 Étude de l'extrusion

Au vu des résultats dispersés obtenus pour la pression d'intrusion d'eau salée, il semble nécessaire d'étudier l'évolution de la pression d'extrusion en fonction de la température et du temps d'extrusion avant de confronter les essais au modèle de nucléation décrit chapitre IV. Les figures VI.4 présentent les résultats obtenus pour les deux concentrations de NaCl. Comme dans le cas de l'extrusion d'eau pure, on observe une dépendance linéaire de la pression d'extrusion avec la température et le logarithme népérien du temps d'extrusion pour les deux solutions aqueuses étudiées. Une comparaison avec le modèle de nucléation paraît donc possible.

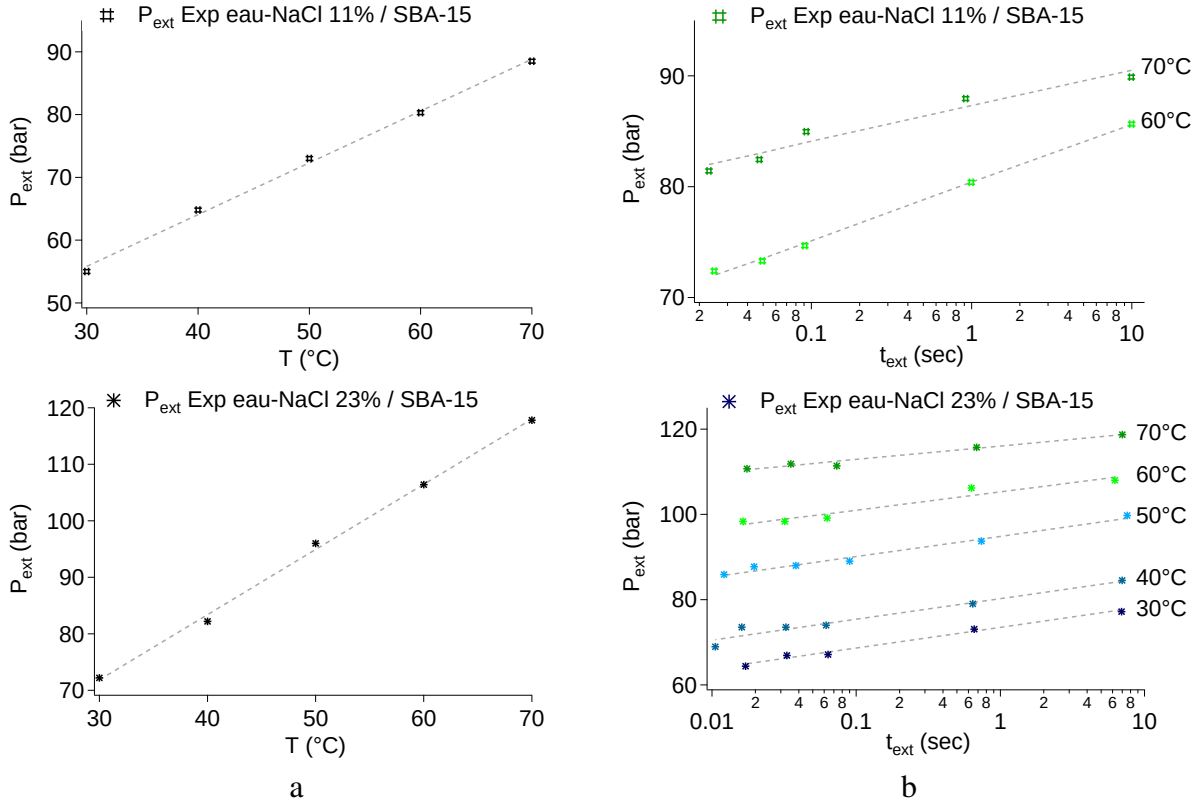


Fig. VI.4: Pressions d'extrusion d'eau salée (concentration massique en NaCl de 11 et 23%) mesurées pour le SBA-15 en fonction (a) de la température pour les essais quasi statiques et (b) du temps d'extrusion (échelle log) pour les essais dynamiques à différentes températures.

Nous avons vu chapitre V que le modèle de nucléation est capable de reproduire la dépendance de la pression d'extrusion de l'eau pure en fonction du temps d'extrusion et de la température pour des valeurs de rayon de pore $R_{\text{BdB}} = 2.55$ nm et de tension de ligne $\lambda_{\text{BdB}} = -3.49.10^{-11}$ J/m pour la première confrontation et $R_p = 2.27$ nm et $\lambda_{\text{moy}} = -3.50.10^{-11}$ J/m pour la seconde démarche.

Appliquons la seconde démarche au cas de l'extrusion d'eau salée. Celle-ci consiste à exploiter la pente des courbes expérimentales $P_{\text{ext}} = f(\ln t_{\text{ext}})$ aux différentes températures d'essais afin d'évaluer un rayon de pore moyen. On se reportera au paragraphe V.2.4, p 125 pour plus de détails. Ainsi, pour les deux concentrations de chlorure de sodium étudiées, on obtient un rayon de pore moyen de l'ordre de 1.78 nm (fig. VI.5), ce qui est 1.5 fois inférieur à la taille déterminée par adsorption d'azote. Ce résultat paraît à la fois surprenant et difficile à expliquer pour le moment.

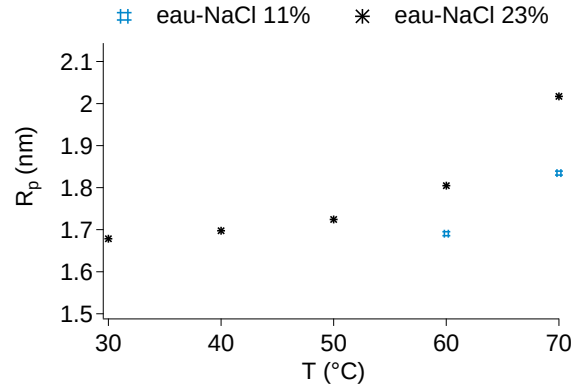


Fig. VI.5: Valeurs expérimentales de rayon de pore R_p issues de l'exploitation des pentes des courbes expérimentales $P_{\text{ext}} = f(\ln t_{\text{ext}})$.

VI.3 Conclusion

Soit pour des raisons techniques (quantité de matériau mésoporeux testée trop faible, signaux bruités), soit pour des raisons physiques (mécanisme d'extrusion différent), les essais d'intrusion/extrusion d'eau salée dans le SBA-15 ont été difficilement exploitables. Le modèle de nucléation, qui est pourtant capable de décrire correctement l'extrusion d'eau pure pour le SBA-15, ne permet pas de reproduire la pression d'extrusion d'eau salée pour ce même matériau avec une valeur de rayon de pore cohérente. Une étude plus approfondie pour interpréter les résultats obtenus et des essais d'intrusion/extrusion complémentaires avec une solution beaucoup moins concentrée en chlorure de sodium semblent nécessaires.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Afin de comprendre finement les phénomènes physiques qui gouvernent les processus d'intrusion et d'extrusion d'un liquide non mouillant dans un matériau mésoporeux, il a semblé indispensable de réaliser une batterie d'essais expérimentaux caractérisant le comportement de systèmes hétérogènes lyophobes en température et en vitesse.

Pour mener à bien ces expériences, un dispositif d'essais original a été conçu. Des cycles d'intrusion/extrusion, employant différents liquides et matériaux mésoporeux, ont été effectués sur une gamme de vitesses s'étendant sur trois ordres de grandeur, de fréquences équivalentes variant de 0.01 à 20 Hz, et sur une plage de températures comprises entre 20 et 80°C.

Le second point important pour répondre à nos objectifs a été de trouver des matériaux mésoporeux possédant une structure poreuse simple. Plus l'organisation poreuse est simple et plus il est facile d'interpréter les cycles d'hystérésis et de définir les mécanismes physiques qui interviennent au cours de l'intrusion et de l'extrusion. Ainsi, trois silices à pores cylindriques indépendants ou très peu connectés ont été sélectionnées : un MCM-41, un SBA-15 et un HMS. Des liquides d'intrusion simples tels que l'eau et l'eau salée et un liquide plus original, le Galinstan, alliage métallique liquide à température ambiante, ont été testés. L'emploi du Galinstan permet d'éviter la fonctionnalisation des silices et d'utiliser le système hétérogène à des températures négatives. Nous avons cependant constaté que cet alliage réagit avec la silice et reste bloqué dans les pores après intrusion, ce qui a limité l'étude de ce système.

En revanche, les essais d'intrusion/extrusion d'eau avec les trois silices mésoporeuses de taille de pore et de structure différentes ont permis d'évaluer l'influence de la température et de la vitesse sur le comportement du système. Qualitativement, nous avons observé une réduction de l'hystérésis avec l'augmentation de la température : la pression d'intrusion décroît très légèrement, en rapport avec la diminution de la tension superficielle en partie compensée par l'augmentation de l'angle d'intrusion, tandis que la pression d'extrusion croît de manière plus prononcée, conformément à un mécanisme de nucléation thermiquement activé. Quant à la vitesse, elle modifie très peu les performances de dissipation d'énergie du système, avec une faible

augmentation de la pression d'intrusion et une diminution réduite de la pression d'extrusion avec l'élévation de la vitesse. En conclusion, le système eau/silice mésoporeuse hydrophobe fonctionne jusqu'à 20 Hz.

Ensuite, les essais expérimentaux ont confirmé le fait que la nucléation est une étape limitante pour l'extrusion du liquide. Un modèle de nucléation simple faisant notamment intervenir le rayon de pore et la tension de ligne a permis de reproduire quantitativement les pressions d'extrusion expérimentales des trois systèmes hétérogènes, pour une température comprise entre 20 et 80°C et un temps d'extrusion variant de 1 microseconde à 10 secondes, en appliquant une valeur de rayon de pore égale ou inférieure de 20% au rayon déterminé par adsorption d'azote. Ce modèle de nucléation est donc très robuste. En outre, grâce à la confrontation expériences/théorie, nous avons pu mesurer une valeur expérimentale de la tension de ligne : $\lambda = -30 \text{ pN} \pm 5 \text{ pN}$ pour l'eau. Les mesures de tension de ligne présentées dans la littérature sont très dispersées et souvent obtenues par des méthodes qui ne sont pas applicables à l'échelle faisant intervenir ses effets. Or, nous avons établi ici un moyen de mesure fiable, qui a conduit à des valeurs très proches pour les trois matériaux mésoporeux étudiés.

Concernant les perspectives de cette thèse, il faudrait étendre l'exploitation de l'appareillage d'essais aux températures négatives, aux plus hautes pressions et aux plus hautes fréquences pour les besoins industriels. Il serait en effet intéressant de caractériser le comportement de systèmes hétérogènes entre -50 et 0°C, avec de l'eau salée, du Galinstan ou du mercure comme liquide d'intrusion. Il serait également souhaitable d'augmenter la pression maximale admissible du dispositif, avec un soufflet plus épais par exemple, pour étudier des systèmes non dissipatifs permettant le stockage d'énergie et qui présentent une pression d'intrusion atteignant 1000 bars. Enfin, il serait bien d'effectuer des cycles jusqu'à 50 Hz, en sollicitant la cellule d'essais avec une machine hydraulique capable d'effectuer le déplacement désiré jusqu'à une telle fréquence. En outre, le principe de l'appareillage paraît tout à fait transposable aux applications industrielles. Il est possible de réduire considérablement son volume et sa masse, en retirant les capteurs, en choisissant un matériau de fabrication adéquat et en diminuant les coefficients de sécurité qui ont été surdimensionnés dans notre cas.

L'emploi de Galinstan pourrait s'avérer extrêmement prometteur en ce qui concerne le stockage d'énergie en utilisant un matériau de taille de pore nanométrique. Il est donc envisageable de tester des polymères mésoporeux, qui ne devraient pas réagir chimiquement avec l'alliage d'après la littérature.

Ensuite, les cycles d'intrusion/extrusion d'eau salée ayant été difficilement interprétables, la poursuite des essais avec une quantité appropriée de matériau et d'autres concentrations en chlorure de sodium ou d'autres sels semble nécessaire.

Pour finir, le comportement non dissipatif de systèmes hétérogènes lyophobes a uniquement été obtenu par l'intrusion d'eau dans des zéolithes de taille de pore inférieure à 1 nanomètre. Or, le même type de comportement pourrait être obtenu avec un matériau de rayon de pore plus grand et un liquide possédant une tension de ligne "très négative". Il s'agirait donc de trouver des couples liquide/matériau qui satisfassent ces conditions, en vue d'applications de stockage d'énergie.

BIBLIOGRAPHIE

- [Ali *et al.*, 2006] ALI K., BILAL S. et SIDDIQI S., Concentration and temperature dependence of surface parameters of some aqueous salt solutions, *Colloids and Surfaces A : Physico-chemical and Engineering Aspects*, 2006, 272 (1-2), 105–110.
- [Ayyad et Aqra, 2010] AYYAD A. et AQRA F., Theoretical consideration of the anomalous temperature dependence of the surface tension of pure liquid gallium, *Theoretical Chemistry Accounts*, 2010, 127 (5-6), 443–448.
- [Baerlocher *et al.*, 2007] BAERLOCHER C., MCCUSKER L. et OLSON D., Atlas of zeolite framework types, Elsevier Science, 2007.
- [Barrett *et al.*, 1951] BARRETT E., JOYNER L. et HALENDA P., The determination of pore volume and area distributions in porous substances : I. Computations from nitrogen isotherms, *Journal of the American Chemical Society*, 1951, 73 (373-380).
- [Bauer et Dietrich, 1999] BAUER C. et DIETRICH S., Quantitative study of laterally inhomogeneous wetting films, *The European Physical Journal B*, 1999, 10, 767–779.
- [Baur, 1964] BAUR W., On the cation and water positions in faujasite, *The American Mineralogist*, 1964, 49 (5-6), 697–704.
- [Beck *et al.*, 1992] BECK J., VARTULI J., ROTH W., LEONOWICZ M., KRESGE C., SCHMITT K., CHU C., OLSON D. et SHEPPARD E., A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates, *Journal of the American Chemical Society*, 1992, 114 (27), 10834–10843.
- [Brodie-Linder *et al.*, 2008] BRODIE-LINDER N., DOSSEH G., ALBA-SIMIONESCO C., AUDONNET F. et IMPÉROTOR-CLERC M., SBA-15 synthesis : are there lasting effects of temperature change within the first 10 min of TEOS polymerization ?, *Materials Chemistry and Physics*, 2008, 108, 73–81.
- [Broekhoff et De Boer, 1968] BROEKHOFF J. et DE BOER J., Studies on pore systems in cata-

- lysts : XIII. Pore distributions from the desorption branch of a nitrogen sorption isotherm in the case of cylindrical pores. B. Applications, *Journal of Catalysis*, 1968, 10, 377–390.
- [Cadwallader, 2003] CADWALLADER L., Gallium Safety in the Laboratory, Idaho National Engineering and Environmental Laboratory, 2003.
- [Chen *et al.*, 1993] CHEN C.Y., LI H.X. et DAVIS M.E., Studies on mesoporous materials : I. Synthesis and characterization of MCM-41, *Microporous Materials*, 1993, 2, 17–26.
- [Chen et Wang, 2002] CHEN H. et WANG Y., Preparation of MCM-41 with high thermal stability and complementary textural porosity, *Ceramics International*, 2002, 28, 541–547.
- [Coiffard et Eroshenko, 2006] COIFFARD L. et EROSHENKO V., Temperature effect on water intrusion / expulsion in grafted silica gels, *Journal of colloid and interface science*, 2006, 300 (1), 304–9.
- [De Gennes, 1985] DE GENNES P., Wetting : statics and dynamics, *Reviews of Modern Physics*, 1985, 57 (3), 827–863.
- [Dent et Smith, 1958] DENT L. et SMITH J., Crystal structure of chabazite, a molecular sieve, *Nature*, 1958, 181, 1794–1796.
- [Di Renzo *et al.*, 1999] DI RENZO F., TESTA F., CHEN J., CAMBON H., GALARNEAU A., PLEE D. et FAJULA F., Textural control of micelle-templated mesoporous silicates : the effects of co-surfactants and alkalinity, *Microporous and Mesoporous Materials*, 1999, 28 (3), 437–446.
- [Eroshenko, 1996] EROSHENKO V., Heterogeneous structure for accumulating or dissipating energy, methods of using such a structure and associated devices, US Patent 6,052,992, 1996.
- [Eroshenko *et al.*, 2001] EROSHENKO V., REGIS R., SOULARD M. et PATARIN J., Energetics : a new field of applications for hydrophobic zeolites, *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123 (33), 8129–8130.
- [Fadeev et Eroshenko, 1997] FADEEV A. et EROSHENKO V., Study of penetration of water into hydrophobized porous silicas, *Journal of colloid and interface science*, 1997, 187 (2), 275–282.
- [Fan *et al.*, 2001] FAN J., YU C., WANG L., TU B. et ZHAO D., Mesotunnels on the silica wall of ordered SBA-15 to generate three-dimensional large-pore mesoporous networks, *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123 (48), 12113–12114.
- [Freyhardt *et al.*, 1996] FREYHARDT C., LOBO R., KHODABANDEH S., LEWIS JR J., TSA-PATIS M., YOSHIKAWA M., CAMBLOR M., PAN M., HELMKAMP M. et ZONES S.,

- VPI-8 : a high-silica molecular sieve with a novel “pinwheel” building unit and its implications for the synthesis of extra-large pore molecular sieves, *Journal of the American Chemical Society*, 1996, 118 (31), 7299–7310.
- [Galarneau *et al.*, 1998] GALARNEAU A., DI RENZO F., FAJULA F., MOLLO L., FUBINI B. et OTTAVIANI M., Kinetics of formation of micelle-templated silica mesophases monitored by electron paramagnetic resonance, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1998, 201 (2), 105–117.
- [Galarneau *et al.*, 1999] GALARNEAU A., DESPLANTIER D., DUTARTRE R. et DI RENZO F., Micelle-templated silicates as a test bed for methods of mesopore size evaluation, *Microporous and Mesoporous Materials*, 1999, 27 (2-3), 297–308.
- [Galarneau *et al.*, 2001a] GALARNEAU A., CAMBON H., DI RENZO F. et FAJULA F., True microporosity and surface area of mesoporous SBA-15 silicas as a function of synthesis temperature, *Langmuir*, 2001a, 17 (26), 8328–8335.
- [Galarneau *et al.*, 2001b] GALARNEAU A., DESPLANTIER-GISCARD D., DI RENZO F. et FAJULA F., Thermal and mechanical stability of micelle-templated silica supports for catalysis, *Catalysis Today*, 2001b, 68 (1-3), 191–200.
- [Galarneau *et al.*, 2003] GALARNEAU A., CAMBON N., DI RENZO F., RYOO R., CHOI M. et FAJULA F., Microporosity and connections between pores in SBA-15 mesostructured silicas as a function of the temperature of synthesis, *New Journal of Chemistry*, 2003, 27 (1), 73–79.
- [Galarneau *et al.*, 2007a] GALARNEAU A., NADER M., GUENNEAU F., DI RENZO F. et GÉDÉON A., Understanding the stability in water of mesoporous SBA-15 and MCM-41, *Journal of Physical Chemistry C*, 2007a, 111 (23), 8268–8277.
- [Galarneau *et al.*, 2007b] GALARNEAU A., RENARD G., MURESEANU M., TOURRETTE A., BIOLLEY C., CHOI M., RYOO R., DI RENZO F. et FAJULA F., Synthesis of sponge mesoporous silicas from lecithin/dodecylamine mixed-micelles in ethanol/water media : a route towards efficient biocatalysts, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007b, 104 (1-3), 103–114.
- [Getta et Dietrich, 1998] GETTA T. et DIETRICH S., Line tension between fluid phases and a substrate, *Physical Review E*, 1998, 57 (1), 655–671.
- [Gibbs, 1957] GIBBS J., The Collected Papers of J. Willard Gibbs, Yale University Press, 1957.
- [Guzzardi *et al.*, 2006] GUZZARDI L., ROSSO R. et VIRGA E., Residual stability of sessile droplets with negative line tension, *Physical Review E*, 2006, 73 (2), 1–14.
- [Haller, 1965] HALLER W., Chromatography on glass of controlled pore size, *Nature*, 1965, 206 (4985), 693–696.

- [Halsey, 1948] HALSEY G., Physical adsorption on non-uniform surfaces, *Langmuir*, 1948, 16 (10), 931–937.
- [Han et Qiao, 2007] HAN A. et QIAO Y., Effects of surface treatment of MCM-41 on motions of confined liquids, *Journal of Physics D : Applied Physics*, 2007, 40, 5743–5746.
- [Huo *et al.*, 1994] HUO Q., MARGOLESE D., FENG P., GIER T., SIEGER P., LEON R., RETROFF P., SCHUTH F. et STUCKY G., Generalized syntheses of periodic surfactant / inorganic composite materials, *Nature*, 1994, 368, 317–321.
- [Iwatsubo *et al.*, 2007] IWATSUBO T., SUCIU C., IKENAGAO M. et YAGUCHIO K., Dynamic characteristics of a new damping element based on surface extension principle in nanopore, *Journal of Sound and Vibration*, 2007, 308 (3-5), 579–590.
- [Jelinek et Kováts, 1994] JELINEK L. et KOVÁTS E., True surface-areas from nitrogen adsorption experiments, *Langmuir*, 1994, 10 (11), 4225–4231.
- [Karcher *et al.*, 2003] KARCHER C., KOCOUREK V. et SCHULZE D., Experimental investigations of electromagnetic instabilities of free surfaces in a liquid metal drop, *International Scientific Colloquium - Modelling for Electromagnetic Processing*, 2003, 105–110.
- [Kaye *et al.*, 1995] KAYE G., LABY T., NOYES J., PHILLIPS G., JONES O. et ASHER J., Kaye & Laby - Tables of Physical and Chemical Constants - 16th edition, Longman, 1995.
- [Kresge *et al.*, 1992] KRESGE C., LEONOWICZ M., ROTH W., VARTULI J. et BECK J., Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, *Nature*, 1992, 359, 710–712.
- [Lee *et al.*, 2003] LEE Y., WETZEL E. et WAGNER N., The ballistic impact characteristics of Kevlar woven fabrics impregnated with a colloidal shear thickening fluid, *Journal of materials science*, 2003, 38 (13), 2825–2833.
- [Lefèvre, 2002] LEFÈVRE B., Étude physico-chimique des mécanismes de dissipation d'énergie dans des systèmes solides poreux/liquides non mouillants, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2002.
- [Lefèvre *et al.*, 2004a] LEFÈVRE B., SAUGEY A., BARRAT J., BOCQUET L., CHARLAIX E., GOBIN P. et VIGIER G., Intrusion and extrusion of water in hydrophobic mesopores, *The Journal of chemical physics*, 2004a, 120 (10), 4927–38.
- [Lefèvre *et al.*, 2004b] LEFÈVRE B., SAUGEY A., BARRAT J., BOCQUET L., CHARLAIX E., GOBIN P. et VIGIER G., Intrusion and extrusion of water in highly hydrophobic mesoporous materials : effect of the pore texture, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 2004b, 241 (1-3), 265–272.

- [Lim et Stein, 1999] LIM M. et STEIN A., Comparative studies of grafting and direct syntheses of inorganic-organic hybrid mesoporous materials, *Chemistry of Materials*, 1999, 11 (11), 3285–3295.
- [Martin *et al.*, 2001] MARTIN T., GALARNEAU A., BRUNEL D., IZARD V., HULEA V., BLANC A., ABRAMSON S., DI RENZO F. et FAJULA F., Towards total hydrophobisation of MCM-41 type silica surface, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2001, 135 (29-O-02), 4621–4628.
- [Martin *et al.*, 2004] MARTIN T., GALARNEAU A., DI RENZO F., BRUNEL D. et FAJULA F., Great improvement of chromatographic performance using MCM-41 spheres as stationary phase in HPLC, *Chemistry of Materials*, 2004, 16 (9), 1725–1731.
- [Monnier *et al.*, 1993] MONNIER A., SCHUTH F., HUO Q. et KUMAR D., Cooperative formation of inorganic-organic interfaces in the synthesis of silicate mesostructures, *Science*, 1993, 261, 1299–1303.
- [Morley *et al.*, 2008] MORLEY N., BURRIS J., CADWALLADER L. et NORNBERG M., GaInSn usage in the research laboratory, *The Review of scientific instruments*, 2008, 79 (5), 056107.
- [Nossov *et al.*, 2003] NOSSOV A., HADDAD E., GUENNEAU F., GALARNEAU A., DI RENZO F., FAJULA F. et GÉDÉON A., Characterization of the porosity in SBA-15 silicas by hyperpolarized ^{129}Xe NMR, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107 (45), 12456–12460.
- [Pompe et Herminghaus, 2000] POMPE T. et HERMINGHAUS S., Three-phase contact line energetics from nanoscale liquid surface topographies, *Physical Review Letters*, 2000, 85 (9), 1930–1933.
- [Rouquerol *et al.*, 1994] ROUQUEROL J., AVNIR D., FAIRBRIDGE C., EVERETT D., HAYNES J., PERNICONE N., RAMSAY J., SING K. et UNGER K., Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, 1994, 66 (8), 1739.
- [Ryoo *et al.*, 2000] RYOO R., KO C., KRUK M. et ANTOCHSHUK V., Block-copolymer-templated ordered mesoporous silica : array of uniform mesopores or mesopore-micropore network ?, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104 (48), 11465–11471.
- [Saugey, 2004] SAUGEY A., Études des systèmes matériaux nanoporeux/liquides non mouillants, Thèse de doctorat, École Centrale de Lyon, 2004.
- [Schimmele et Dietrich, 2009] SCHIMMELE L. et DIETRICH S., Line tension and the shape of nanodroplets, *The European physical journal. E, Soft matter*, 2009, 30 (4), 427–30.

- [Schimmele *et al.*, 2007] SCHIMMELE L., NAPIÓRKOWSKI M. et DIETRICH S., Conceptual aspects of line tensions, *The Journal of chemical physics*, 2007, 127 (16), 164715.
- [Schnabel et Langer, 1991] SCHNABEL R. et LANGER P., Controlled-pore glass as a stationary phase in chromatography, *Journal of Chromatography*, 1991, 544, 137–146.
- [Shvets *et al.*, 2010] SHVETS O., KASIAN N., ZUKAL A., PINKAS J. et CEJKA J., The role of template structure and synergism between inorganic and organic structure directing agents in the synthesis of UTL zeolite, *Chemistry of Materials*, 2010, 22 (11), 3482–3495.
- [Siggia, 1979] SIGGIA E., Late stages of spinodal decomposition in binary mixtures, *Physical review A*, 1979, 20 (2), 595–605.
- [Sing *et al.*, 1985] SING K., HAUL R., PIEROTTI R. et SIEMIENIEWSKA T., Reporting physisorption data for gas / solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure and Applied Chemistry*, 1985, 57 (4), 603–619.
- [Speckbrock *et al.*, 2000] SPECKBROCK G., KAMITZ S., ALT M. et SCHMITT H., Low melting gallium, indium, and tin eutectic alloys, and thermometers employing same, US Patent 6,019,509, 2000.
- [Suciu et Yaguchi, 2009] SUCIU C. et YAGUCHI K., Endurance tests on a colloidal damper destined to vehicle suspension, *Experimental mechanics*, 2009, 49 (3), 383–393.
- [Suciu *et al.*, 2003] SUCIU C., IWATSUBO T. et DEKI S., Investigation of a colloidal damper, *Journal of colloid and interface science*, 2003, 259 (1), 62–80.
- [Suciu *et al.*, 2004] SUCIU C., IWATSUBO T. et DEKI S., Novel principle of mechanical energy dissipation, *JSME International Journal Series C*, 2004, 47 (1), 180–188.
- [Surani *et al.*, 2005] SURANI F., KONG X., PANCHAL D. et QIAO Y., Energy absorption of a nanoporous system subjected to dynamic loadings, *Applied Physics Letters*, 2005, 87 (16), 163111.
- [Tanev et Pinnaivaia, 1996] TANEV P. et PINNAVAIA T., Mesoporous silica molecular sieves prepared by ionic and neutral surfactant templating : a comparison of physical properties, *Chemistry of Materials*, 1996, 8 (8), 2068–2079.
- [Ten Wolde et Frenkel, 1998] TEN WOLDE P. et FRENKEL D., Computer simulation study of gas-liquid nucleation in a Lennard-Jones system, *The Journal of Chemical Physics*, 1998, 109 (22), 9901–9918.
- [Vansant *et al.*, 1996] VANSANT E., VAN DER VOORT P. et VRANCKEN K., Characterization and chemical modification of the silica surface, Elsevier, Amsterdam, 1996.
- [Widom, 1995] WIDOM B., Line tension and the shape of a sessile drop, *Journal of physical chemistry*, 1995, 99 (9), 2803–2806.

- [Zhang et Pauly, 1997] ZHANG W. et PAULY T., Tailoring the framework and textural mesopores of HMS molecular sieves through an electrically neutral ($S^{\circ}I^{\circ}$) assembly pathway, *Chemistry of Materials*, 1997, 9 (11), 2491–2498.
- [Zhang *et al.*, 2005a] ZHANG W., RATCLIFFE C., MOUDRAKOVSKI I., MOU C. et RIPMEESTER J., Distribution of gallium nanocrystals in Ga / MCM-41 mesocomposites by continuous-flow hyperpolarized ^{129}Xe NMR spectroscopy, *Analytical Chemistry*, 2005a, 77 (10), 3379–3382.
- [Zhang *et al.*, 2005b] ZHANG W., RATCLIFFE C., MOUDRAKOVSKI I., TSE J., MOU C. et RIPMEESTER J., Characterization of the location and interfacial states of gallium in gallium / MCM-41 composites, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005b, 79, 195–203.
- [Zhao *et al.*, 1998] ZHAO D., FENG J., HUO Q., MELOSH N. et FREDRICKSON G., Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores, *Science*, 1998, 279, 548–552.
- [Zhao *et al.*, 1996] ZHAO X., LU G. et MILLAR G., Advances in mesoporous molecular sieve MCM-41, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1996, 35 (7), 2075–2090.

Un système hétérogène lyophobic est constitué d'un matériau mésoporeux et d'un liquide non mouillant vis-à-vis de ce matériau. En exerçant une pression externe sur le système, on peut forcer le liquide à pénétrer dans les pores puis à en ressortir en diminuant cette pression. L'hystérésis de pression qui en résulte est significative d'une dissipation d'énergie qui peut être utilisée pour des applications d'amortissement bien spécifiques recherchées par l'industrie spatiale. Comprendre les phénomènes physiques qui régissent l'intrusion et l'extrusion de liquide dans des pores de taille nanométrique, ainsi que caractériser l'influence de la température et de la vitesse sur le système sont les principaux objectifs de cette étude. Un dispositif d'essais original a donc été conçu pour réaliser des cycles d'intrusion/extrusion, employant différents liquides et silices mésoporeuses, à des fréquences variant de 0.01 à 20 Hz et des températures comprises entre 20 et 80°C. Ces essais ont prouvé que le système eau/silice mésoporeuse hydrophobe fonctionne jusqu'à 20 Hz. Des théories de thermodynamique macroscopique (théorie de capillarité et modèle de nucléation) ont été utilisées pour expliquer les mesures expérimentales. L'accord expériences/théorie, très bon, a notamment montré la nécessité de prendre en compte la tension de ligne dans l'énergie de nucléation nécessaire à l'extrusion. Une valeur de la tension de ligne de l'eau a ainsi été déterminée expérimentalement.

MOTS-CLÉS : intrusion/extrusion, silices mésoporeuses, lyophobicité, nucléation.

A lyophobic heterogeneous system consists of a mesoporous material and a non-wetting liquid in relation to this material. By exerting an external pressure on the system, one can force the liquid to penetrate the pores and then to come out by decreasing the pressure. The resulting pressure hysteresis is significant of an energy dissipation which can be used for very specific damping applications sought by the space industry. To understand the physics governing the intrusion and extrusion of liquid in pores of nanometer size, and to characterize the influence of temperature and velocity on the system are the main objectives of this study. An original testing apparatus was designed to carry out intrusion/extrusion cycles, using different liquids and mesoporous silicas, at frequencies ranging from 0.01 to 20 Hz and temperatures between 20 and 80°C. These experiments proved that the water/hydrophobic mesoporous silica works up to 20 Hz. Theories of macroscopic thermodynamics (capillarity theory and nucleation model) were used to explain the experimental measurements. The very good agreement between experiments and theory showed the need to take into account the line tension in the nucleation energy required for the extrusion. Thus, a value of the water line tension was determined experimentally.

KEYWORDS : intrusion/extrusion, mesoporous silicas, lyophobicity, nucleation.