



**HAL**  
open science

# Application des systèmes hétérogènes lyophobes (SHL) au confort des charges utiles

Millan Michelin-Jamois

► **To cite this version:**

Millan Michelin-Jamois. Application des systèmes hétérogènes lyophobes (SHL) au confort des charges utiles. Matériaux. INSA de Lyon, 2014. Français. NNT : 2014ISAL0113 . tel-01368465

**HAL Id: tel-01368465**

**<https://theses.hal.science/tel-01368465>**

Submitted on 19 Sep 2016

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

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

Thèse

# Application des systèmes hétérogènes lyophobes (SHL) au confort des charges utiles

Présentée devant  
L'institut national des sciences appliquées de Lyon

Pour obtenir  
Le grade de docteur

École doctorale : École doctorale matériaux de Lyon  
Spécialité : Physique

Par

**Millán Michelin-Jamois**

(Ingénieur de l'École Centrale Lyon)

Soutenue le 03 décembre 2014 devant la Commission d'examen  
Obtenu avec la mention « très honorable avec félicitations »

## Jury MM.

---

Invité	T. Abensur	Ingénieur
Examineur	L. Bocquet	Professeur
Directrice de thèse	E. Charlaix	Professeur
Rapporteur	B. Coasne	Chargé de recherche (CNRS)
Rapporteur	V. Eroshenko	Professeur
Examinatrice	A. Galarneau	Professeur
Invité	C. Picard	Maître de conférence
Directeur de thèse	G. Vigier	Professeur

Laboratoires de recherche : MATEIS, LIPHY

**INSA Direction de la Recherche - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2011-2015**

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
<b>CHIMIE</b>	<p><b>CHIMIE DE LYON</b>  <a href="http://www.edchimie-lyon.fr">http://www.edchimie-lyon.fr</a></p> <p>Sec : Renée EL MELHEM            Bat Blaise Pascal 3<sup>e</sup> etage            04 72 43 80 46            Insa : R. GOURDON</p>	<p><b>M. Jean Marc LANCELIN</b>            Université de Lyon – Collège Doctoral            Bât ESCPE            43 bd du 11 novembre 1918            69622 VILLEURBANNE Cedex            Tél : 04.72.43 13 95  <a href="mailto:directeur@edchimie-lyon.fr">directeur@edchimie-lyon.fr</a></p>
<b>E.E.A.</b>	<p><b>ELECTRONIQUE,            ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE</b>  <a href="http://edeea.ec-lyon.fr">http://edeea.ec-lyon.fr</a></p> <p>Sec : M.C. HAVGOUDOUKIAN  <a href="mailto:eea@ec-lyon.fr">eea@ec-lyon.fr</a></p>	<p><b>M. Gérard SCORLETTI</b>            Ecole Centrale de Lyon            36 avenue Guy de Collongue            69134 ECULLY            Tél : 04.72.18 60.97 Fax : 04 78 43 37 17  <a href="mailto:Gerard.scorletti@ec-lyon.fr">Gerard.scorletti@ec-lyon.fr</a></p>
<b>E2M2</b>	<p><b>EVOLUTION, ECOSYSTEME,            MICROBIOLOGIE, MODELISATION</b>  <a href="http://e2m2.universite-lyon.fr">http://e2m2.universite-lyon.fr</a></p> <p>Sec : Safia AIT CHALAL            Bat Darwin - UCB Lyon 1            04.72.43.28.91            Insa : H. CHARLES  <a href="mailto:Safia.ait-chalal@univ-lyon1.fr">Safia.ait-chalal@univ-lyon1.fr</a></p>	<p><b>Mme Gudrun BORNETTE</b>            CNRS UMR 5023 LEHNA            Université Claude Bernard Lyon 1            Bât Forel            43 bd du 11 novembre 1918            69622 VILLEURBANNE Cédex            Tél : 06.07.53.89.13  <a href="mailto:e2m2@univ-lyon1.fr">e2m2@univ-lyon1.fr</a></p>
<b>EDISS</b>	<p><b>INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-            SANTE</b>  <a href="http://www.ediss-lyon.fr">http://www.ediss-lyon.fr</a></p> <p>Sec : Safia AIT CHALAL            Hôpital Louis Pradel - Bron            04 72 68 49 09            Insa : M. LAGARDE  <a href="mailto:Safia.ait-chalal@univ-lyon1.fr">Safia.ait-chalal@univ-lyon1.fr</a></p>	<p><b>Mme Emmanuelle CANET-SOULAS</b>            INSERM U1060, CarMeN lab, Univ. Lyon 1            Bâtiment IMBL            11 avenue Jean Capelle INSA de Lyon            696621 Villeurbanne            Tél : 04.72.68.49.09 Fax :04 72 68 49 16  <a href="mailto:Emmanuelle.canet@univ-lyon1.fr">Emmanuelle.canet@univ-lyon1.fr</a></p>
<b>INFOMATHS</b>	<p><b>INFORMATIQUE ET            MATHEMATIQUES</b>  <a href="http://infomaths.univ-lyon1.fr">http://infomaths.univ-lyon1.fr</a></p> <p>Sec : Renée EL MELHEM            Bat Blaise Pascal            3<sup>e</sup> etage  <a href="mailto:infomaths@univ-lyon1.fr">infomaths@univ-lyon1.fr</a></p>	<p><b>Mme Sylvie CALABRETTO</b>            LIRIS – INSA de Lyon            Bat Blaise Pascal            7 avenue Jean Capelle            69622 VILLEURBANNE Cedex            Tél : 04.72. 43. 80. 46 Fax 04 72 43 16 87  <a href="mailto:Sylvie.calabretto@insa-lyon.fr">Sylvie.calabretto@insa-lyon.fr</a></p>
<b>Matériaux</b>	<p><b>MATERIAUX DE LYON</b>  <a href="http://ed34.universite-lyon.fr">http://ed34.universite-lyon.fr</a></p> <p>Sec : M. LABOUNE            PM : 71.70 –Fax : 87.12            Bat. Saint Exupéry  <a href="mailto:Ed.materiaux@insa-lyon.fr">Ed.materiaux@insa-lyon.fr</a></p>	<p><b>M. Jean-Yves BUFFIERE</b>            INSA de Lyon            MATEIS            Bâtiment Saint Exupéry            7 avenue Jean Capelle            69621 VILLEURBANNE Cedex            Tél : 04.72.43 71.70 Fax 04 72 43 85 28  <a href="mailto:Ed.materiaux@insa-lyon.fr">Ed.materiaux@insa-lyon.fr</a></p>
<b>MEGA</b>	<p><b>MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE            CIVIL, ACOUSTIQUE</b>  <a href="http://mega.universite-lyon.fr">http://mega.universite-lyon.fr</a></p> <p>Sec : M. LABOUNE            PM : 71.70 –Fax : 87.12            Bat. Saint Exupéry  <a href="mailto:mega@insa-lyon.fr">mega@insa-lyon.fr</a></p>	<p><b>M. Philippe BOISSE</b>            INSA de Lyon            Laboratoire LAMCOS            Bâtiment Jacquard            25 bis avenue Jean Capelle            69621 VILLEURBANNE Cedex            Tél : 04.72 .43.71.70 Fax : 04 72 43 72 37  <a href="mailto:Philippe.boisse@insa-lyon.fr">Philippe.boisse@insa-lyon.fr</a></p>
<b>ScSo</b>	<p><b>ScSo*</b>  <a href="http://recherche.univ-lyon2.fr/scso/">http://recherche.univ-lyon2.fr/scso/</a></p> <p>Sec : Viviane POLSINELLI            Brigitte DUBOIS            Insa : J.Y. TOUSSAINT  <a href="mailto:viviane.polsinelli@univ-lyon2.fr">viviane.polsinelli@univ-lyon2.fr</a></p>	<p><b>Mme Isabelle VON BUELTZINGLOEWEN</b>            Université Lyon 2            86 rue Pasteur            69365 LYON Cedex 07            Tél : 04.78.77.23.86 Fax : 04.37.28.04.48</p>

\*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

# Résumé

L'industrie aérospatiale, s'inscrivant dans un environnement concurrentiel, nécessite une évolution continue des technologies en lien avec une diminution des coûts de lancement et une fiabilité accrue. Ceci passe entre autre par l'amélioration des moyens de protection des charges utiles. Le but de cette thèse est de vérifier l'applicabilité des systèmes hétérogènes lyophobes (association d'un matériau nanoporeux et d'un liquide non-mouillant) dans l'amortissement des vibrations pour le confort de celles-ci. L'intrusion de liquide dans des SHL demande une pression importante associée à une énergie mécanique conséquente. En fonction des propriétés du couple solide/liquide cette énergie peut être partiellement dissipée. Cette dissipation, de l'ordre de quelques dizaines de joules par gramme de matériau est bien supérieure à celle des systèmes conventionnels (élastomères, amortisseurs visqueux...) et montre une grande stabilité vis-à-vis de la fréquence d'excitation, d'où leur intérêt dans l'amortissement des vibrations.

Bien que l'eau soit un liquide courant et déjà largement étudié dans le cadre de la recherche sur les SHL, elle ne peut être utilisée que pour des températures comprises entre 0 et 100 ° C (à pression atmosphérique). Dans le but d'élargir cette gamme de températures jusqu'à -50 ° C, des mélanges ont été utilisés. L'ajout d'électrolytes dans l'eau permet de baisser la température de solidification du liquide. L'étude des solutions d'électrolytes a permis de mettre en évidence deux phénomènes différents menant à des augmentations de pressions d'intrusion et d'extrusion dans les SHL. Dans les matériaux microporeux (comme les ZIF-8 étudiés dans ce travail), un phénomène d'exclusion totale des ions de la matrice poreuse peut être observé. Cet effet est accompagné de l'apparition d'un terme de pression osmotique menant aux augmentations importantes de pressions d'intrusion et d'extrusion mises en évidence. Dans le cas où les ions peuvent pénétrer dans les pores, les variations de pressions d'intrusion et d'extrusion sont beaucoup plus faibles et ont été attribuées à des changements de propriétés de surface. Les matériaux mésoporeux (comme les MCM-41 étudiés au cours de ce travail) semblent se comporter de cette manière quels que soient les ions considérés.

L'extension de la gamme d'application des SHL vers les hautes températures a été faite grâce à l'utilisation du Galinstan, alliage de gallium, d'indium et d'étain, non-toxique et liquide entre -20 et 1300 ° C environ. Ce liquide, associé à des verres mésoporeux rendus chimiquement inertes, a permis l'obtention de cycles de dissipation d'énergie reproductibles.

Enfin, une étude numérique d'un amortisseur SHL simplifié dans un système mécanique a été menée. La variété des comportements a mis en évidence la complexité de ces systèmes qui nécessitent un dimensionnement très précis. Si cette condition est vérifiée, les amortisseurs SHL s'avèrent très efficaces et adaptables du fait de la grande variété de couples solide/liquide utilisables.

## Mots-clés

Systèmes hétérogènes lyophobes (SHL), pression osmotique, électrolytes, intrusion de liquide, hydrophobie, matériau nanoporeux.

# Abstract

Competition in aerospace industry forces to follow a constant evolution of technologies linked to launching costs decreasing and reliability increasing. An improvement of payload protection systems is a way to achieve these conditions. The main issue of this PhD thesis is to verify the applicability of lyophobic heterogeneous systems (association of a nanoporous material and a non-wetting liquid) in vibrations damping for payload comfort. Intrusion of liquid in LHS requires a high mechanical energy in the form of pressure. Depending on solid/liquid couple properties this energy can be partly dissipated. This dissipation, of the order of ten joules per gram of material, is far higher than classical systems (elastomeric ones, viscous dampers...) and shows a relative stability regarding to frequency variations. These properties explain their interest in vibrations damping applications.

Although water is a very common liquid which is very studied in the research field of LHS, it can only be used in the 0 to 100 ° C temperatures range (under atmospheric pressure). In order to broaden this temperatures range to -50 ° C, electrolytes have been used. Adding electrolytes to water permits to decrease the liquid melting temperature. The study of electrolyte solutions has highlighted two different phenomena leading to intrusion and extrusion pressures increasing in LHS. In microporous materials (such as ZIF-8 studied here), a total exclusion phenomenon of ions from porous matrix can be observed. This effect leads to the appearance of an osmotic pressure term which explains high increasing of both intrusion and extrusion pressures. If ions can penetrate pores, intrusion and extrusion pressures increasing are smaller and have been explained by liquid surface properties changes. Mesoporous materials (such as MCM-41 studied here) seem to show this last behaviour whatever ion is.

Increasing of LHS application range to high temperatures has been made using Gallium, indium and tin alloy, which is non-toxic and stays liquid between approximately -20 and 1300 ° C. This liquid, associated with chemically inert mesoporous glasses, permits to obtain reproducible energy dissipation cycles.

Finally, a numerical study of a simplified LHS damper in a mechanical system has been done. The behaviours variety has brought to light the complexity of such a system which needs a very accurate design. If this condition is verified, LHS dampers can be very effective and adaptable thanks to the numerous solid/liquid couples which can be used.

## Keywords

Lyophobic heterogeneous systems (LHS), osmotic pressure, electrolytes, liquid intrusion, hydrophobicity, nanoporous materials.

# Remerciements

Ouf, c'est fini! Enfin j'écris les dernières lignes de cette thèse qui s'est avérée assez proche d'une montagne russe alternant chutes vertigineuses, lentes remontées et loopings. Heureusement, je n'étais pas seul dans le wagon et je tiens ici à remercier tous ceux qui m'ont aidé à franchir chaque étape de ce parcours.

En premier lieu, je tiens à remercier mes directeurs de thèse. Gérard, merci pour votre disponibilité, votre regard pragmatique, votre soutien quand les échecs avaient tendance à s'accumuler et surtout les nombreuses discussions sur toute sorte de sujet vers lesquelles nous pouvions parfois dériver. Vous allez enfin pouvoir profiter de la retraite! Elisabeth, merci pour ton immense culture scientifique et les nombreuses idées que tu as bien voulu partager avec moi, et qui ont à chaque fois fait avancer d'un pas de géant mes travaux. Enfin Cyril, je sais que tu ne fais pas parti des mes directeurs de thèse officiels pourtant c'est bien le rôle que tu as eu auprès de moi; merci pour le soutien que tu m'as apporté dès ton arrivée. Je ne me fais pas de soucis quant à la suite de l'aventure des systèmes hétérogènes lyophobes en sachant que tu en deviens un des garant!

Je remercie également Airbus Defense & Space et la Direction Générale de l'Armement qui ont financé cette thèse et l'ont rendue possible, et plus particulièrement Thierry Abensur pour sa passion et son engagement sur le sujet.

Je remercie ensuite les membres de mon jury : Valentin Eroshenko et Benoît Coasne qui ont accepté de faire un grand déplacement et de rapporter mon manuscrit, Lydéric Bocquet grâce à qui j'ai rencontré Elisabeth et pu faire cette thèse. Enfin, merci à Anne Galarneau, qui m'a instruit dans les arcanes des matériaux mésoporeux et qui s'est toujours intéressée à mes travaux.

Cette thèse a été l'occasion de créer ou de renforcer plusieurs collaborations avec des entreprises ou des laboratoires. Je tiens donc à remercier l'équipe MACS de l'Institut Charles Gerhardt Montpellier, pour m'avoir accueilli pendant un mois afin que je peaufine mes techniques de synthèse de MTS et plus particulièrement Jullian et Jérémy pour leur bonne humeur. Merci également à Olivier Bareille et Sébastien Leone du Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes de l'Ecole Centrale Lyon pour m'avoir permis d'utiliser leur vérin hydraulique. Enfin merci à la société Jeantet pour son investissement dans la création du nouveau soufflet élastomère qui n'a malheureusement pas donné de résultat satisfaisant pour l'instant.

Merci également à l'ensemble du laboratoire MATEIS. La liste est longue et je tiens d'ores et déjà à m'excuser de ne pas citer tout le monde. Je souhaite en particulier remercier Rolland pour m'avoir ouvert de nombreux matins avant 7h alors que mon badge n'était pas encore actif, heureusement que vous étiez là! Merci également à Helen pour ton sourire et pour m'avoir formé sur la BET, à José, Christophe et Nicolas qui étaient toujours présents pour m'aider quand l'électronique déraillait, à Ilias pour ta grande compétence et ton inventivité, à Sandrine, Antonia et Concetta, dont la gentillesse n'a d'égal que l'efficacité. J'aurais souhaité que Pierre-François Gobin puisse lire ce manuscrit et

assister à ma soutenance, hélas ceci n'a pas pu être possible. Néanmoins, je vous remercie Pierre-François pour avoir lancé le sujet des SHL au laboratoire MATEIS et pour l'intérêt que vous avez toujours porté au sujet. Merci également à mes co-bureaux Tiana et Florent et à l'ensemble des doctorants et post-doctorants des groupes PVMH et CERA qui m'ont aidé à un moment ou à un autre : Cyril, Jichao, Nicolas x2, Raphaël... En particulier, merci à ma copine de galère, Coraline, dont le soutien a été très important quand ça n'allait pas fort, pour les pauses ensemble qui m'ont souvent permis de faire mûrir des idées ou des résultats et pour les ondes positives qui ont permis, j'en suis sûr, de finalement faire plier cette chimie !

Je remercie également l'ensemble des mes potes centraliens et/ou Limougeaud(e)s dont la présence m'a été d'un grand secours et qui m'ont permis de penser à autre chose au travers de sorties ou de divertissements ensembles avec une mention spéciale pour Raphy, Kékile, Max, Kévin, Canelle, mon gros Noob et Nic qui ont suivi de très près chaque étape de cette thèse. Merci également à ma famille et surtout à mes parents qui m'ont toujours soutenu. Papa, ça y est je suis moi aussi docteur, bien que d'un autre genre, à défaut de faire mieux je suis au moins arrivé à t'égaliser sur ce point, merci pour m'avoir transmis ta curiosité scientifique et pour ta grande intelligence. Maman, merci pour ta présence, ta patience et ta protection au cours de ces trois années mais également pour les 23 ans qui les ont précédés et qui m'ont permis d'arriver à ce résultat. Merci également de m'avoir transmis la valeur du travail qui m'a mené aux résultats présentés dans ce manuscrit.

Les derniers mots seront pour Alice. Comme je te l'ai déjà dit cette thèse est aussi un peu la tienne puisque tu l'as vécue au quotidien dans les bons et surtout les mauvais moments. Si je devais dire tout ce pour quoi je te suis reconnaissant, je devrais écrire 200 pages de plus ! Я люблю тебя.

Mince, c'est fini...

# Lexique

- ATG : Analyse thermogravimétrique. Analyse thermique de la masse d'un échantillon en fonction de la température.
- BdB : Broekhoff-De Boer. Méthode de mesure du rayon de pore de matériaux mésoporeux.
- BET : Brunauer-Emmett-Teller. Méthode de mesure de la surface spécifique de matériaux nanoporeux.
- BJH : Barrett-Joyner-Halenda. Méthode de mesure du rayon de pore de matériaux mésoporeux.
- COK-12 : Particules de silice à mésoporosités ordonnées suivant une figure hexagonale 2D.
- CPG : Controlled Pore Glass. Particules de silice à mésoporosités désordonnées.
- C<sub>i</sub>TAB : Tensioactif dérivé du cetyltriméthylammonium bromide C<sub>i</sub>H<sub>2i+1</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br. Produit utilisé dans la synthèse de MCM-41.
- DRX : Diffraction des Rayons X. Méthode d'analyse de l'organisation microscopique d'un matériau.
- FK : Particules de gels de silice de la marque Fluka.
- frf : Fonction de réponse fréquentielle.
- HMS : Hexagonal Mesoporous Silica. Particules de silice à mésoporosités ordonnées suivant une figure hexagonale 2D contenant des tortuosités.
- MCM-41 : Mobil Crystalline Material n° 41. Particules de silice à mésoporosités ordonnées suivant une figure hexagonale 2D parfaite.
- MCM-48 : Mobil Crystalline Material n° 48. Particules de silice à mésoporosités ordonnées suivant une figure cubique 3D parfaite.
- MCM-50 : Mobil Crystalline Material n° 50. Particules de silice à mésoporosités ordonnées suivant une organisation lamellaire.
- mIm : 2-méthylimidazole C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. Groupement chimique dérivé du groupement imidazole.
- MOF's : Metal Organic Frameworks. Particules nanoporeuses formées d'atomes métalliques reliés par des chaînes organiques.
- MTS : Micelle Templated Silica. Particules de silice à mésoporosités ordonnées formées par la condensation de silice autour de micelles de tensioactifs.
- M41S : Famille de silices mésoporeuses ordonnées formées à partir de tensioactifs cationiques dérivés du cethyl triméthylammonium bromide et de silicate en milieu basique.
- SBA-15 : Santa Barbara Amorphous n° 15. Particules de silice à mésoporosités ordonnées suivant une figure hexagonale 2D contenant des microporosités.
- SHL : Système hétérogène lyophobic.
- SHP : Particules de gels de silice de forme sphérique.
- TEOS : Tetraethyl orthosilicate Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>. Composé chimique utilisé comme source

de silice dans la synthèse de HMS.

- TMB : Trimethylbenzene  $C_9H_{12}$ . Hydrocarbure aromatique utilisé comme agent gonflant dans la synthèse de MCM-41.
- ZIF-8 : Zeolitic Imidazolate Frameworks n° 8. MOF's composé d'ion zinc (II) reliés par des chaînes imidazolates.

# Notations

Sont reportées ci-après les notations utilisées dans le reste de cette thèse.

$A$  ou  $A_{ij}$  : aire entre deux phases.  $i$  et  $j$  peuvent prendre les valeurs  $L$  pour liquide,  $V$  pour vapeur et  $S$  pour solide.

$a_{eau}$  : taille de la molécule d'eau.

$a_{exc}$  : force excitatrice sans dimension.

$a_i$  : constante d'adsorption de la  $i^{\text{ème}}$  couche adsorbée.

$a_{N_2}$  : encombrement d'une molécule d'azote.

$A_p$  : aire d'un pore.

$a_0$  : amplitude de force sans dimension.

$b$  : amplitude d'excitation en déplacement.

$b_i$  : constante d'adsorption de la  $i^{\text{ème}}$  couche adsorbée.

$C$  : constante d'amortissement d'un amortisseur visqueux.

$c$  : concentration.

$Ca$  : nombre capillaire.

$C_{BET}$  : constante BET.

$c_{lim}$  : concentration limite de validité de la loi de van 't Hoff.

$d$  : distance entre deux points.

$d_{hkl}$  : distance interréticulaire entre deux plans atomiques.

$e$  : charge élémentaire.  $e = 1,60.10^{-19}$  C.

$E^*$  : énergie d'activation.

$E_c$  : énergie cinétique sans dimension.

$E_d^v$  : énergie dissipée par gramme de matériau.

$E_d^w$  : énergie dissipée par gramme de matériau saturé en liquide.

$E_i$  : énergie d'adsorption de la  $i^{\text{ème}}$  couche adsorbée.

$E_L$  : énergie de liquéfaction d'un adsorbat.

$E_{mouillage}$  : énergie de mouillage.

$E_s^v$  : énergie stockée par gramme de matériau.

$E_s^w$  : énergie stockée par gramme de matériau saturé en liquide.

$F$  : énergie libre d'un système ou force.

$F_{max}$  : amplitude de la force.

$f$  : fréquence.

$F_{exc}$  : force excitatrice appliquée à un système mécanique.

$F_0$  : amplitude d'une force sinusoïdale.

$g$  : constante d'adsorption.

$H$ ,  $H_{int}$  et  $H_{ext}$  : pression, pression d'intrusion et pression d'extrusion sans dimension.

$i$  : nombre de constituant d'un sel dans la loi de van 't Hoff.

$K$  : perméabilité de Poiseuille.

$k$  : compressibilité d'un SHL en N.m.

$k_B$  : constante de Boltzmann.  $k_B = 1,38.10^{-23}$  J.K<sup>-1</sup>.  
 $K_1, K_2, K_3$  : paramètres géométriques de la théorie de nucléation thermiquement activée.  
 $L$  : longueur intrudée.  
 $l$  : longueur de la ligne triple délimitant les phases solide, liquide et vapeur ou facteur logarithmique dans la théorie d'ancrage/désancrage.  
 $L_p$  : longueur d'un pore.  
 $m$  : masse.  
 $M_i$  : masse molaire de i.  
 $m_0$  : masse initiale.  
 $\mathcal{N}_A$  : constante d'Avogadro.  $\mathcal{N}_A = 6,02.10^{23}$  mol<sup>-1</sup>.  
 $N$  : nombre de cycles avant la fin de la phase transitoire.  
 $\bar{n}$  : nombre de noyaux critiques créés par unité de temps et de volume dans la théorie de nucléation thermiquement activée.  
 $n$  : nombre d'ions par unité de volume.  
 $N_i$  : nombre de constituants i d'un système.  
 $n_0$  : préfacteur de la loi d'Arrhenius intervenant dans la théorie de nucléation thermiquement activée.  
 $P$  : pression d'un système.  
 $P_{\text{dégazé}}$  (resp.  $P_{\text{non dégazé}}$ ) : pression d'intrusion ou d'extrusion de SHL ensaché sous vide (resp. sans dégazage préalable).  
 $P_{\text{ext}}$  : pression d'extrusion.  
 $P_{\text{in}}$  : pression à l'intérieur d'une surface courbe.  
 $P_{\text{int}}$  : pression d'intrusion.  
 $P_{\text{int}}^0$  : pression d'intrusion en quasi-statique.  
 $P_L$  : pression de liquide.  
 $P_{\text{out}}$  : pression à l'extérieur d'une surface courbe.  
 $P_V$  : pression de vapeur.  
 $P_0$  : pression de vapeur saturante d'un gaz.  
 $Q$  : chaleur reçue par un système.  
 $q$  : amortissement visqueux sans dimension.  
 $q^+q^-$  : produit des charges positives et négatives dans un système.  
 $\mathfrak{R}$  : rayon de courbure moyen d'une surface courbe.  
 $R$  : constante des gaz parfaits.  $R = 8,314$  J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>.  
 $R_{\text{BdB}}$  : rayon de pore obtenu par la méthode BdB.  
 $R_{\text{BJH}}$  : rayon de pore obtenu par la méthode BJH.  
 $R_K$  : rayon de Kelvin.  
 $\mathfrak{R}_{\text{ligne}}$  : rayon de courbure de la ligne triple.  
 $R_p$  : rayon de pore.  
 $R_1$  et  $R_2$  : rayons de courbure d'une surface courbe.  
 $S$  : entropie d'un système.  
 $S_{\text{BET}}$  : surface spécifique d'un matériau obtenue par la méthode BET.  
 $s_i$  : surface d'adsorbat occupée par un empilement de i couches d'adsorbant.  
 $S_{\text{totale}}$  : surface spécifique d'un matériau.  
 $T$  : température.  
 $t$  : taille du film liquide d'adsorption ou temps sans dimension.  
 $t'$  : temps.  
 $t_e$  : taille d'équilibre du film d'adsorption.  
 $t_{\text{ext}}$  : durée de l'extrusion.

$T_{fus,i}$  : température de fusion de  $i$ .  
 $t_{int}$  : durée de l'intrusion.  
 $U$  : énergie interne d'un système.  
 $V$  : volume d'un système.  
 $v$  : volume total adsorbé sur une surface ou vitesse.  
 $V_{ads}$  : volume de gaz adsorbé sur une surface par gramme de matériau.  
 $V_c$  : volume de nucléation.  
 $V_m$  : volume molaire de liquide.  
 $v_m$  : volume d'adsorbant par unité de surface d'adsorbat quand une seule couche est adsorbée.  
 $v_{max}$  : vitesse maximale en valeur absolue.  
 $V_p$  : volume poreux total ou volume d'un pore.  
 $V_V$  : volume de vapeur.  
 $v_0$  : vitesse sans dimension initiale.  
 $W$  : travail reçu par un système.  
 $x, \dot{x}, \ddot{x}$  : déplacement, vitesse et accélération sans dimension.  
 $x', \dot{x}', \ddot{x}'$  : déplacement, vitesse et accélération.  
 $x_0$  : position sans dimension initiale.  
 $\alpha$  : paramètre de la théorie de nucléation thermiquement activée.  
 $\gamma$  ou  $\gamma_{i-j}$  : tension de surface.  $i$  et  $j$  peuvent prendre les valeurs  $L$  pour liquide,  $V$  pour vapeur et  $S$  pour solide.  
 $\delta$  : critère de métastabilité dans la théorie de nucléation thermiquement activée.  
 $\Delta H$  : hystérésis de pression sans dimension.  
 $\Delta H_{fus,macro}$  : enthalpie de fusion macroscopique d'un système.  
 $\Delta m(\%)$  : perte de masse en pourcentage.  
 $\Delta P_i$  : surpression d'intrusion ( $i = int$ ) ou d'extrusion ( $i = ext$ ) par rapport à une référence.  
 $\Delta T_{fus}$  : variation de température de fusion due au confinement.  
 $\Delta\theta$  : hystérésis d'angle de contact.  
 $\Delta\Omega$  : excès d'énergie associé à la formation d'une bulle de vapeur dans un pore rempli initialement de liquide.  
 $\Delta\Omega_c$  : barrière d'énergie à franchir pour mener à la formation d'une bulle de vapeur dans un pore rempli initialement de liquide.  
 $\epsilon$  : fraction volumique de vide.  
 $\epsilon(\%)$  : écart relatif.  
 $\epsilon_0$  : permittivité du vide.  $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ A}^2 \cdot \text{s}^4 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ .  
 $\epsilon_r$  : constante diélectrique de l'eau.  
 $\eta$  : viscosité dynamique.  
 $\theta$  : angle de contact ou angle d'incidence.  
 $\theta_a$  : angle d'avancée.  
 $\theta_{eq}$  : angle d'équilibre.  
 $\theta_m$  : angle de contact microscopique.  
 $\theta_r$  : angle de reculée.  
 $\Lambda$  : taille de saut d'un site d'adsorption préférentielle à un autre.  
 $\lambda$  : tension de ligne ou longueur d'onde d'un rayonnement X.  
 $\Lambda_a$  : taille de saut à l'avancée.  
 $\lambda_B$  : longueur de Bjerrum.  
 $\lambda_{max}$  : plus grand exposant de Lyapunov.

$\Lambda_r$  : taille de saut à la reculée.

$\mu$  ou  $\mu_i$  : potentiel chimique de  $i$ .

$\mu(x)$  ou  $\mu$  : fonction sans dimension représentant les non-linéarités d'un SHL.

$\mu'(x')$  ou  $\mu'$  : fonction représentant les non-linéarités d'un SHL.

$\nu_0$  : fréquence moléculaire de l'ordre de  $10^{12}$  s<sup>-1</sup>.

$\Pi$  : pression osmotique.

$\rho_L$  : densité du liquide.

$\rho_m$  : densité du mésoporeux.

$\rho_S$  : densité du solide.

$\tau$  : taux de silanisation ou rapport entre énergie dissipée par cycle et énergie moyenne stockée par le système sur un cycle.

$\omega$  : pulsation.

$\Omega$  : pulsation sans dimension.

$\Omega_i$  : grand potentiel d'un pore rempli de la phase  $i$ ,  $i = L$  pour liquide et  $i = L + V$  pour liquide et vapeur.

$\omega_0$  : pulsation de résonance.

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>17</b>
<b>1 De la physique des interfaces aux systèmes hétérogènes lyophobes</b>	<b>20</b>
1.1 Notions sur les surfaces et les interfaces	20
1.1.1 Energie de surface	20
1.1.2 Loi de Young et angle de contact	21
1.1.3 L'hystérésis de l'angle de contact	22
1.1.4 Théorie classique de la capillarité : loi de Laplace	23
1.1.5 Tension de ligne	24
1.2 Phénomènes d'intrusion et d'extrusion d'eau dans des nanopores cylindriques hydrophobes	25
1.2.1 Introduction	25
1.2.2 Intrusion	26
1.2.3 Extrusion	28
1.3 Etudes complémentaires sur les SHL	32
1.3.1 Introduction	32
1.3.2 Matériaux à porosités connectées	33
1.3.3 Fatigue des SHL	35
1.3.4 Thermodynamique des SHL	36
1.3.5 Autres liquides	38
1.4 Conclusion : Enjeux de la thèse	39
<b>2 Matériaux nanoporeux utilisés et méthode de caractérisation</b>	<b>41</b>
2.1 Matériaux nanoporeux	41
2.1.1 Description des matériaux poreux	41
2.1.2 Les zéolithes	42
2.1.3 Les Metal-Organic Frameworks (MOF's)	43
2.1.3.1 Généralités	43
2.1.3.2 Zeolitic Imidazolate Frameworks n° 8 (ZIF-8)	44
2.1.4 Les Micelle Templated Silica (MTS)	45
2.1.4.1 Les MCM-41	46
2.1.4.2 Les HMS	50
2.1.5 Les Controlled Pore Glasses (CPG)	51
2.2 La silanisation	52
2.2.1 Chimie de surface de la silice	52
2.2.2 Réaction de silanisation	53
2.2.3 Protocole de silanisation	54

2.2.4	Cas particulier des SHL à base de silices mésoporeuses : influence du greffage . . . . .	55
2.2.4.1	Influence de la densité de greffage . . . . .	55
2.2.4.2	Influence de la longueur de la chaîne alkyl . . . . .	55
2.2.4.3	Influence de la nature des chaînes greffées . . . . .	56
2.3	Caractérisation des nanoporeux . . . . .	57
2.3.1	Caractérisation par adsorption physique d'azote . . . . .	57
2.3.1.1	Principe . . . . .	57
2.3.1.2	Mesure de la surface spécifique : la méthode Brunauer-Emmett-Teller . . . . .	59
2.3.1.3	Une première mesure du rayon de pore : Méthode Barrett-Joyner-Halenda . . . . .	60
2.3.1.4	Une seconde mesure du rayon de pore : Méthode Broekhoff-De Boer . . . . .	62
2.3.1.5	Mesure du volume poreux et de la densité . . . . .	62
2.3.1.6	Cas particulier des silices silanisés . . . . .	63
2.3.1.7	Conclusion : méthode d'analyse des isothermes d'adsorption . . . . .	63
2.3.2	Diffraction des rayons X . . . . .	63
2.3.3	Analyse thermogravimétrique . . . . .	65
2.3.3.1	Principe . . . . .	65
2.3.3.2	Application aux mésoporeux et matériaux silanisés . . . . .	65
2.3.4	Résultats . . . . .	66
2.3.4.1	ZIF-8 . . . . .	66
2.3.4.2	MCM-41 et HMS . . . . .	66
2.3.4.3	CPG . . . . .	69
2.4	Résumé des SHL utilisés dans cette thèse . . . . .	70
<b>3</b>	<b>Protocole d'essais d'intrusion/extrusion de liquide dans les matériaux poreux lyophobes</b>	<b>72</b>
3.1	Ensachage . . . . .	72
3.1.1	Préparation de la préforme . . . . .	73
3.1.2	Dégazage . . . . .	73
3.1.3	Introduction du liquide . . . . .	74
3.2	Moyen d'essais basse pression . . . . .	74
3.2.1	Le soufflet métallique . . . . .	74
3.2.2	Fonctionnement du moyen d'essai . . . . .	75
3.2.3	Conditions d'essai . . . . .	77
3.2.4	Dépouillement des données expérimentales . . . . .	78
3.3	Moyen d'essais haute pression . . . . .	79
<b>4</b>	<b>Analyse des résultats du couple ZIF-8/eau</b>	<b>82</b>
4.1	Introduction . . . . .	82
4.2	Résultats . . . . .	82
4.2.1	Caractéristiques du cycle d'hystérésis . . . . .	82
4.2.2	Essais en température . . . . .	83
4.2.3	Essais en vitesse . . . . .	85
4.3	Discussion . . . . .	85

# TABLE DES MATIÈRES

4.4	Conclusion . . . . .	87
<b>5</b>	<b>Analyse des essais à base de solutions aqueuses</b>	<b>88</b>
5.1	Introduction . . . . .	88
5.2	Système ZIF-8/sels . . . . .	90
5.2.1	Présentation . . . . .	90
5.2.2	Résultats . . . . .	92
5.2.3	Analyse du cas NaCl . . . . .	92
5.2.4	Pression osmotique . . . . .	101
5.2.5	Vérification du modèle de pression osmotique . . . . .	102
5.2.6	Cas du CaCl <sub>2</sub> . . . . .	103
5.2.7	Cas de l'ion iodure . . . . .	104
5.2.8	Utilisation de SHL ZIF-8/solutions salines à basse température . . . . .	106
5.3	Système MCM-41/sels . . . . .	106
5.3.1	Systèmes étudiés et résultats . . . . .	106
5.3.2	Discussion . . . . .	107
5.4	Conclusion . . . . .	110
<b>6</b>	<b>Analyse des essais à base de Galinstan</b>	<b>111</b>
6.1	Introduction . . . . .	111
6.2	Obtention de cycles reproductibles . . . . .	112
6.3	Résultats . . . . .	112
6.4	Discussion . . . . .	114
6.5	Conclusion . . . . .	116
<b>7</b>	<b>Dynamique d'intrusion dans les SHL</b>	<b>117</b>
7.1	Introduction . . . . .	117
7.2	Systèmes modèles MTS/eau . . . . .	117
7.2.1	Résultats et discussion . . . . .	117
7.2.2	Conclusion . . . . .	120
7.3	Système ZIF-8/eau . . . . .	120
7.4	Systèmes MCM-41/eau salée . . . . .	122
7.5	Système CPG/Galinstan . . . . .	123
7.5.1	Loi de Poiseuille . . . . .	123
7.5.2	Modèle d'ancrage/désancrage . . . . .	125
7.6	Conclusion . . . . .	125
<b>8</b>	<b>Simulation du comportement d'un amortisseur SHL idéal dans un système mécanique</b>	<b>127</b>
8.1	Introduction . . . . .	127
8.2	Système étudié et adimensionnalisation . . . . .	127
8.3	Réponse à un choc . . . . .	129
8.3.1	Présentation . . . . .	129
8.3.2	Evolution temporelle du déplacement . . . . .	130
8.3.3	Limites du régime transitoire . . . . .	130
8.3.4	Considérations énergétiques . . . . .	131
8.4	Déplacement sinusoïdal imposé . . . . .	134
8.5	Excitation sinusoïdale . . . . .	136
8.5.1	Présentation . . . . .	136

8.5.2	Cas général à partir d'un système au repos . . . . .	136
8.5.2.1	Réponses temporelles et fréquentielles . . . . .	137
8.5.2.2	Diagramme d'existence des différents régimes . . . . .	138
8.5.3	Etude de l'hystérésis entre courbes théorique et numérique . . . . .	143
8.5.3.1	Protocole . . . . .	143
8.5.3.2	Résultats . . . . .	143
8.5.4	Amortisseur visqueux équivalent . . . . .	146
8.6	Conclusion . . . . .	149
<b>Conclusion</b>		<b>151</b>
<b>A Influence de la présence d'air sur les caractéristiques d'un SHL gel de silice silanisé/eau</b>		<b>166</b>
<b>B Nucléation d'une bulle asymétrique dans un pore sphérique</b>		<b>168</b>
<b>C Résolution des équations du chapitre 8</b>		<b>170</b>
C.1	Résolution des équations différentielles du modèle mécanique du chapitre 8	170
C.1.1	Cas du choc . . . . .	170
C.1.2	Excitation sinusoïdale en force . . . . .	170
C.1.3	Conditions de transition . . . . .	171
C.2	Résolution analytique du système mécanique sous asservissement sinusoïdal en déplacement de la partie 8.4 . . . . .	172
C.2.1	Phase (1) : $\mu = 0$ . . . . .	172
C.2.2	Phase (2) : $H = H_{int}$ . . . . .	172
C.2.3	Phase (3) et (4) : $\mu$ constant . . . . .	173
C.2.3.1	Phase (4) : $0 < \mu < 1$ si $1 + H_{int} > b$ . . . . .	173
C.2.3.2	Phase (3) : $\mu = 1$ si $1 + H_{int} < b$ . . . . .	173
C.2.3.3	Conclusion . . . . .	173
C.2.4	Phase (5) : $H = H_{ext}$ . . . . .	174
<b>D Vieillessement des SHL</b>		<b>175</b>
D.1	Introduction . . . . .	175
D.2	Système CPG/Galinstan . . . . .	175
D.3	Système ZIF-8/eau . . . . .	175
D.4	Systèmes MTS/eau . . . . .	176
D.4.1	Effet de la température . . . . .	176
D.4.2	Effet du temps de stockage . . . . .	176
D.5	Conclusion . . . . .	177
<b>E Extension du domaine de vitesse</b>		<b>178</b>
E.1	Introduction . . . . .	178
E.2	Résultats . . . . .	178
E.3	Conclusion . . . . .	178

# Introduction générale

Lors de son décollage et de ses différentes phases de vol, un lanceur spatial est soumis à de nombreux chocs et vibrations. Ces derniers peuvent se propager jusqu'aux charges utiles (l'objet pour lequel on utilise ce lanceur, typiquement un satellite) et les endommager. C'est pourquoi il est nécessaire d'amortir ces vibrations afin de protéger la cargaison. C'est dans ce but que vont être utilisés les systèmes hétérogènes lyophobes (SHL).

Les systèmes hétérogènes lyophobes sont des systèmes comportant deux constituants. Le premier est un solide nanoporeux, souvent formé de particules de tailles micrométriques présentant des pores nanométriques lyophobes, c'est-à-dire "n'aimant pas les liquides" ou plus rigoureusement, qui ne sont pas mouillés par un liquide ; celui-ci étant le second composant du SHL. Dans la mesure où le liquide est non-mouillant, il ne pénètre pas spontanément dans les pores. En effet, une pression doit être appliquée pour obtenir cette intrusion. Le SHL stocke l'énergie mécanique qui lui est alors transmise. Dès lors, lorsque la pression diminue trois types de comportements peuvent être observés (voir figure 1) (LEFÈVRE, 2002) :

- Comportement de type A : système peu ou pas dissipatif. Ce type de systèmes ne présente pas d'hystérésis sur la courbe pression-volume. L'intrusion et l'extrusion se font suivant le même parcours. De tels systèmes peuvent être utilisés comme actionneurs puisque le système restitue intégralement l'énergie qui a été stockée.
- Comportement de type B : système partiellement dissipatif. Ce type de systèmes présente une hystérésis, l'extrusion se faisant à une pression moins importante que la pression d'intrusion. Les SHL de type B peuvent être utilisés comme amortisseurs, ceux-ci dissipant une partie de l'énergie mécanique fournie. De plus, revenant à l'état initial à l'issue de la détente (comme dans le cas du comportement de type A) il est possible de réutiliser ces systèmes.
- Comportement de type C : système totalement dissipatif. Ce type de systèmes ne présente pas d'extrusion, le liquide reste piégé dans les pores. Toute l'énergie (à l'exception de l'énergie élastique) est dissipée. On peut utiliser ces systèmes comme butée ou comme dispositif anti-crash.

La possibilité de recourir à l'intrusion de liquides non-mouillants dans des matrices poreuses afin de connaître les caractéristiques des pores de ce matériau a été évoquée pour la première fois par Smetana en 1842. Mais ce n'est qu'en 1921 que Washburn a théorisé cet effet (VAN BRAKEL et al., 1981) ce dernier reliant pression d'intrusion et rayon de pore. En 1945, Ritter et Drake (RITTER and DRAKE, 1945, DRAKE and RITTER, 1945) appliquèrent cette méthode à la mesure des caractéristiques poreuses de matériaux

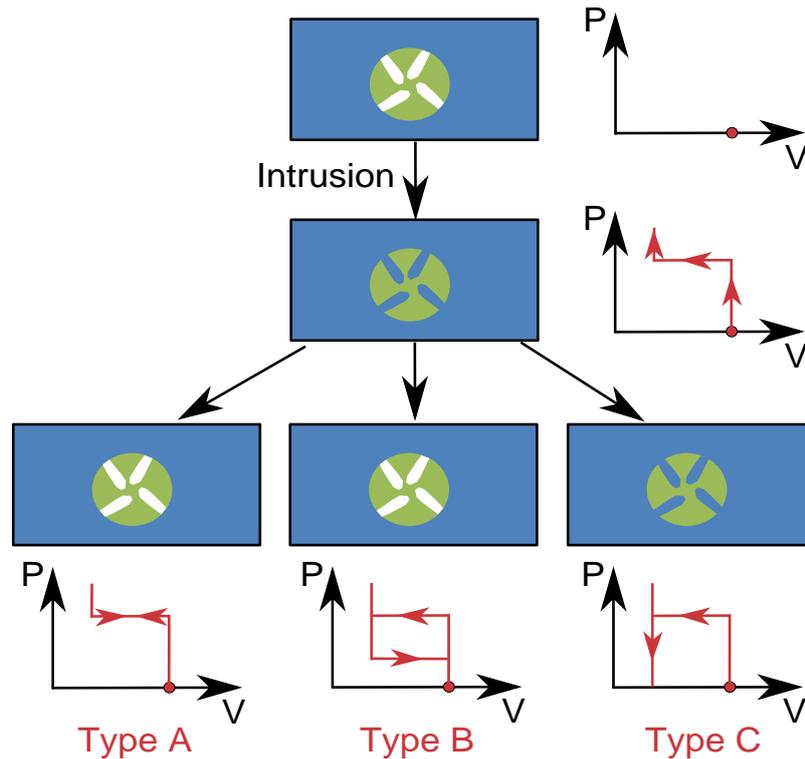


FIGURE 1 – Schéma des différents types de comportements en intrusion/extrusion des SHL et courbes pression-volume correspondantes.

macroporeux en utilisant du mercure. L'avantage de ce liquide est sa faible mouillabilité avec la plupart des surfaces, ce qui en fait un candidat idéal pour l'utilisation de cette méthode. Finalement dans les années 1980, une équipe de chercheurs d'URSS eut l'idée d'utiliser ces couples matrices poreuses/liquide non-mouillant dans diverses applications (EROSHENKO, 1982, EROSHENKO, 1987, EROSHENKO, 1988) liées au stockage ou à la dissipation d'énergie. Etant donné que le système convertit l'énergie mécanique qui lui est fournie en énergie interfaciale, il est possible d'estimer l'ordre de grandeur de celle-ci. En effet, elle correspond à l'énergie nécessaire à la formation d'une interface liquide/solide, soit :

$$E_{mouillage} = S_{totale}(\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) = -S_{totale}\gamma_{LV} \cos(\theta) \quad (1)$$

où  $S_{totale}$  représente la surface spécifique d'un matériau.

Prenons l'exemple de particules de silice nanoporeuses de surface spécifique  $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , fonctionnalisées avec des chaînes carbonnées, pour les rendre hydrophobes, donnant un angle de contact avec l'eau d'environ  $120^\circ$ . L'ordre de grandeur de la tension superficielle de l'eau étant  $70 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ , nous obtenons une énergie dissipée de l'ordre de  $10 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ . Cette valeur rend les SHL très intéressants pour l'amortissement et le stockage de l'énergie, dans la mesure où une masse plus faible de composant permet d'obtenir les mêmes capacités d'absorption que des systèmes conventionnels.

Cette thèse s'intéresse plus particulièrement au comportement de type B, partiellement dissipatif, afin de l'appliquer au confort des charges utiles. Ceci implique la mise au point et la caractérisation de SHL fonctionnant dans une gamme de températures com-

## TABLE DES MATIÈRES

prises entre  $-20$  et  $100$  °C et une gamme de fréquences allant du quasi-statique jusqu'à plusieurs dizaines de hertz. L'eau ne permettant pas de fonctionner en-dessous de  $0$  °C, des liquides à plus bas point de fusion doivent être trouvés et testés. D'autre part, les SHL ont beaucoup été étudiés d'un point de vue physico-chimique mais très peu de recherches ont été réalisées sur des systèmes mécaniques comportant un amortisseur SHL. Dans le cadre d'une application dans l'amortissement des chocs et vibrations, ce point doit être éclairci.

# Chapitre 1

## De la physique des interfaces aux systèmes hétérogènes lyophobes

Ce premier chapitre a pour but de rappeler les bases de la physique des interfaces nécessaires à la compréhension des phénomènes d'intrusion et d'extrusion de liquide dans les systèmes hétérogènes lyophobes ainsi que de dresser un état de l'art sur l'étude de ces systèmes.

### 1.1 Notions sur les surfaces et les interfaces

On désigne par interface une zone séparant deux phases pouvant être constituées d'un même corps ou non. C'est principalement à l'interface entre deux systèmes que les réactions entre ceux-ci vont s'opérer du fait de la très faible portée des interactions à l'échelle moléculaire. Il est donc important de connaître ces interfaces où les comportements vont se trouver modifiés vis-à-vis du matériau de volume. Dans notre cas nous nous intéresserons plus particulièrement à l'étude des interfaces présentes dans un système liquide/solide/-vapeur.

#### 1.1.1 Energie de surface

De manière générale, la présence d'une interface augmente l'énergie d'un système, les atomes ou les molécules de l'interface ne pouvant plus établir de liaison avec d'autres atomes ou molécules du système. Cette absence de liaison se traduit par l'existence d'une énergie excédentaire que l'on affecte à la surface. L'énergie de surface se définit plus précisément comme la variation d'énergie libre  $F$  en fonction de la surface  $A$  entre deux phases I et II toute chose égale par ailleurs, soit :

$$\gamma_{I-II} = \left( \frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T,V,N_i} \quad (1.1)$$

$T$  est ici la température,  $V$  le volume et  $N_i$  le nombre d'entités du constituant  $i$ .

Dès lors,  $\gamma_{I-II}$  représente le travail à fournir pour créer une unité d'aire et s'exprime en  $\text{J.m}^{-2}$  ou en  $\text{N.m}^{-1}$ , d'où son autre nom de tension de surface. Quelques ordres de grandeur de cette tension de surface sont donnés dans le tableau ci-après :

## 1.1. NOTIONS SUR LES SURFACES ET LES INTERFACES

Substance	Ga	Hg	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> à -253 ° C	N <sub>2</sub> à -196 ° C
$\gamma_{LV}(mJ.m^{-2})$	730	485	73	2,3	8,5

TABLE 1.1 – Ordres de grandeur de quelques énergies de surface de liquides.

Différentes forces intermoléculaires peuvent influencer sur cette valeur. Les interactions de l'eau seront principalement de type liaisons hydrogènes. Celles des métaux seront des liaisons métalliques et celles des gaz de type Van der Waals. Les différences importantes entre les énergies mises en jeu dans ces différents types de liaison expliquent les inégalités observées sur les tensions de surface.

### 1.1.2 Loi de Young et angle de contact

Lorsque trois phases sont en contact, l'équilibre de la ligne de contact est assuré quand toutes les tensions de surface se compensent (voir figure 1.1).

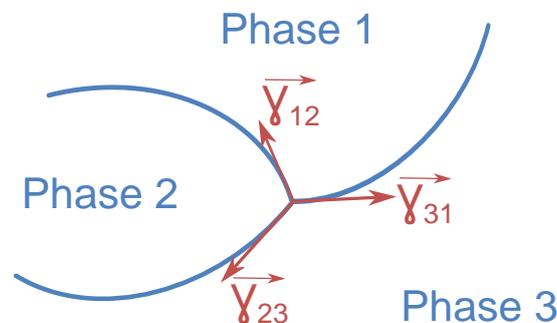


FIGURE 1.1 – Ligne de contact entre trois phases.

Ceci est donné par la loi du triangle de Neumann où les vecteurs indiquent le sens de la tension appliquée par l'interface entre deux composés :

$$\vec{\gamma}_{12} + \vec{\gamma}_{23} + \vec{\gamma}_{31} = \vec{0} \quad (1.2)$$

Dans le cas qui nous intéresse les trois phases sont :

- Une phase solide : le matériau poreux.
- Une phase liquide : le liquide qui va rentrer dans les pores du matériau.
- Une phase gazeuse : la vapeur associée au liquide rentrant dans les pores.

Dans un tel cas, la projection du triangle de Neumann sur la surface solide amène à la loi dite loi de Young :

$$\gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos(\theta) = \gamma_{SV} \quad (1.3)$$

$S$ ,  $L$  et  $V$  représentent respectivement les phases solide, liquide et vapeur.  $\theta$  est appelé angle de contact de la goutte (voir figure 1.2). Celui-ci correspond à l'angle formé entre les trois phases : liquide, vapeur et solide.

Comme on peut le voir sur le schéma de la figure 1.2, la force perpendiculaire au solide n'est pas nulle (du fait de la présence de  $\gamma_{LV}$ ) néanmoins celle-ci est suffisamment faible

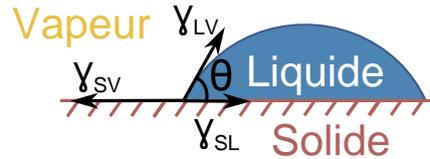


FIGURE 1.2 – Géométrie considérée dans la loi de Young.

pour être négligée en général.

L'angle de mouillage permet de définir la mouillabilité d'une surface. En effet, dans le cas de deux phases fluides en contact avec une phase solide (cas de la figure 1.2), on a :

$$-1 \leq \cos(\theta) \leq 1 \implies \gamma_{SL} - \gamma_{LV} \leq \gamma_{SV} \leq \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \quad (1.4)$$

On peut alors distinguer trois cas (voir figure 1.3) :

- si  $\theta < 90^\circ$ , le mouillage est partiel.
- si  $\theta > 90^\circ$ , le liquide est dit non-mouillant.
- si  $\gamma_{SV} > \gamma_{SL} + \gamma_{LV}$ , le liquide forme un film sur le solide, on parle alors de mouillage total.

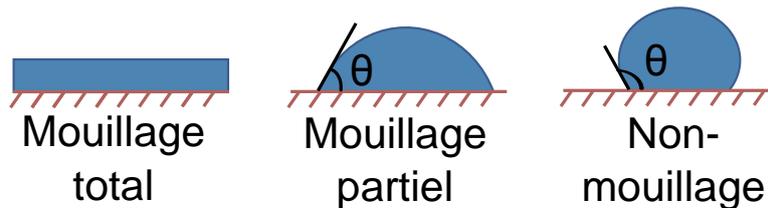


FIGURE 1.3 – Différents types de mouillage.

Le type de mouillage dépend du liquide utilisé mais il est principalement dépendant du solide mis en jeu. Les surfaces de haute énergie (métaux, céramiques, verres...) ayant des énergies de cohésion importantes vont généralement être mouillées par les liquides. Au contraire les surfaces de faible énergie ayant des énergies de cohésion plus faibles (principalement de type Van der Waals), comme les solides organiques, seront moins facilement mouillées. Il est également possible de modifier les propriétés de mouillage d'une surface par sa fonctionnalisation. Par exemple, l'eau forme un angle de contact d'environ  $30^\circ$  sur des lames minces de silice, ils sont donc hydrophiles (ou lyophile dans le cas d'un liquide quelconque) alors que l'angle de contact peut atteindre  $120^\circ$  si la silice a été silanisée (GUILLEMOT, 2010). Elle devient alors hydrophobe (ou lyophobe dans le cas d'un liquide quelconque).

### 1.1.3 L'hystérésis de l'angle de contact

Dans la partie précédente, nous avons considéré qu'une goutte se pose sur une surface de manière spontanée avec un angle de contact bien défini que nous noterons  $\theta_{eq}$ , l'angle de contact d'équilibre. Dans une configuration statique ceci est juste. Au contraire, la valeur de  $\theta$  n'est pas constante lors de mesures dynamiques. En effet, si on considère une goutte que l'on fait grossir (en injectant du liquide via une seringue par exemple), l'angle de contact

## 1.1. NOTIONS SUR LES SURFACES ET LES INTERFACES

prendra une valeur  $\theta_a > \theta_{eq}$  (voir figure 1.4). De même si la taille de la goutte est diminuée (en l'aspirant à l'aide d'une seringue par exemple), l'angle de contact va diminuer jusqu'à une valeur  $\theta_r < \theta_{eq}$  (voir figure 1.4). Les hétérogénéités de surface comme des défauts chimiques ou topologiques ont tendance à créer des points d'ancrage qui vont piéger la ligne triple et l'empêcher de se déplacer de manière continue. Cet effet crée une dissipation d'énergie et l'hystérésis d'angle de contact observée entre angle d'avancée et de reculée.



FIGURE 1.4 – Angles d'avancée et de reculée.

### 1.1.4 Théorie classique de la capillarité : loi de Laplace

Lorsqu'un liquide se trouve confiné dans un milieu, les phases en présence peuvent prendre la forme de surfaces courbes. En effet, la forme de ces surfaces est définie afin qu'un équilibre mécanique soit satisfait entre les pressions exercées par les différents milieux sur l'interface. La discontinuité des pressions de part et d'autre de l'interface est exprimée par la loi de Laplace :

$$P_{in} - P_{out} = \gamma_{LV} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1.5)$$

où  $P_{in}$  (respectivement  $P_{out}$ ) représente la pression à l'intérieur (respectivement l'extérieur) de la courbure et,  $R_1$  et  $R_2$  les rayons de courbures principaux de l'interface (voir figure 1.5). En introduisant le rayon de courbure moyen  $\mathfrak{R}$ , on a  $\frac{1}{\mathfrak{R}} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$ . La loi de Laplace devient alors :

$$P_{in} - P_{out} = \frac{2\gamma_{LV}}{\mathfrak{R}} \quad (1.6)$$

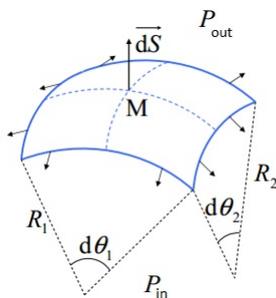


FIGURE 1.5 – Géométrie considérée dans la loi de Laplace.

Dans le cas d'un pore cylindrique de rayon  $R_p$ , le rayon de courbure du ménisque hémisphérique est  $\mathfrak{R} = \frac{R_p}{\cos(\theta)}$  (voir figure 1.6).

Dans ce cas particulier, la loi de Laplace s'écrit alors :

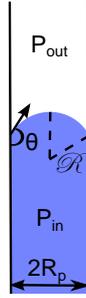


FIGURE 1.6 – Capillaire cylindrique lyophile.

$$P_{out} - P_{in} = \frac{-2\gamma_{LV} \cos(\theta)}{R_p} \quad (1.7)$$

On remarque que dans le cas de surfaces hydrophobes ( $\theta > 90^\circ$ ), cette différence de pressions est positive. Cela signifie qu'il faudra exercer une pression sur le liquide pour réussir à le faire rentrer dans un capillaire. Pour des capillaires de rayon supérieur au micromètre, la pression atmosphérique suffit à faire pénétrer le liquide dans les pores. Néanmoins dans le cas de nanopores, une pression externe supplémentaire devra être appliquée pour obtenir l'intrusion du liquide dans les pores.

### 1.1.5 Tension de ligne

La tension de ligne  $\lambda$  a été introduite pour la première fois par Gibbs par analogie avec la tension de surface (GIBBS, 1906).  $\lambda$  mesure l'excès d'énergie libre le long de la ligne de contact où trois phases différentes coexistent. En effet, au voisinage d'une surface, la tension de surface est modifiée du fait des insaturations des interactions moléculaires causées par la présence du solide, comme représenté sur la figure 1.7. Ceci va entraîner la déformation locale de l'interface liquide/vapeur par rapport à la forme macroscopique. L'angle de contact microscopique  $\theta_m$  sera donc différent de l'angle macroscopique  $\theta$ . La relation entre ces deux angles est donnée par une loi de Young modifiée en fonction du rayon de courbure de la ligne de tension  $\mathcal{R}_{ligne}$  :

$$\cos \theta_m = \cos \theta - \frac{\lambda}{\gamma_{LV} \mathcal{R}_{ligne}} \quad (1.8)$$

Il est important de remarquer que cette équation est valable par exemple dans le cas d'un goutte posée sur une surface plane. C'est d'ailleurs la dépendance de  $\theta$  avec  $\mathcal{R}_{ligne}$  qui est généralement utilisée pour obtenir expérimentalement des valeurs de  $\lambda$ . Néanmoins, Schimmele et al. (SCHIMMELE et al., 2007, SCHIMMELE and DIETRICH, 2009) ont montré que l'utilisation de cette technique est peu précise car ne prend pas en compte des effets parasites (la dépendance de  $\gamma_{LV}$  avec la courbure de l'interface (AHN et al., 1972) par exemple) pouvant modifier la valeur de tension de ligne trouvée. Ceci explique les valeurs de tension de ligne très dispersées que l'on peut rencontrer dans la littérature. Il faut cependant noter qu'un ordre de grandeur de la tension de ligne peut être obtenu en calculant le produit de la tension de surface ( $\gamma_{LV} \sim 70 \text{ mJ.m}^{-2}$  dans le cas de l'eau) par la taille d'une molécule ( $a_{eau} \sim 0,3 \text{ nm}$ ) :

## 1.2. PHÉNOMÈNES D'INTRUSION ET D'EXTRUSION D'EAU DANS DES NANOPORES CYLINDRIQUES HYDROPHOBES

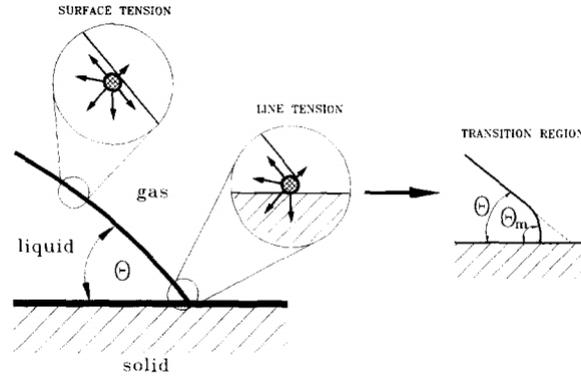


FIGURE 1.7 – Illustration schématique de la région de la ligne de contact entre les trois phases liquide-solide-vapeur. (DRELICH, 1996)

$$\lambda \sim \gamma_{LV} \cdot a_{eau} \sim 2.10^{-11} \text{ J.m}^{-1} \quad (1.9)$$

Cet ordre de grandeur a été confirmé par plusieurs études (HARKINS, 1937, DRELICH, 1996, GETTA and DIETRICH, 1998, POMPE and HERMINGHAUS, 2000). D'autre part, des études théoriques et expérimentales ont abouti à des valeurs aussi bien positives que négatives de cette tension de ligne (WIDOM, 1995, POMPE and HERMINGHAUS, 2000). En effet, contrairement à la tension superficielle, aucun argument thermodynamique ne permet de définir le signe de  $\lambda$ . L'ordre de grandeur de  $\lambda$  conduit au fait que celle-ci n'a que très peu d'influence sur les systèmes macroscopiques. Par contre, lorsque l'on s'approche d'une longueur critique de l'ordre de  $\frac{\lambda}{\gamma_{LV}}$  (d'environ  $\frac{10^{-11}}{10^{-2}} = 10^{-9} \text{ m} = 1 \text{ nm}$  dans le cas de l'eau) l'effet de la tension de ligne n'est plus négligeable. C'est pourquoi on retrouve son influence dans la forme des gouttes nanoscopiques, dans les phénomènes de nucléation hétérogène, dans la dynamique d'étalement d'une goutte, dans le collage et la déformation de la ligne de contact sur les hétérogénéités, etc... (NAVASCUÉS and TARAZONA, 1981, GETTA and DIETRICH, 1998, SCHIMMELE and DIETRICH, 2009)

## 1.2 Phénomènes d'intrusion et d'extrusion d'eau dans des nanopores cylindriques hydrophobes

### 1.2.1 Introduction

Tous les phénomènes et les grandeurs présentés précédemment ont été largement étudiés à l'échelle macroscopique mais l'extension de ceux-ci aux échelles nanométriques n'est pas évidente. L'étude des systèmes hétérogènes lyophobes (SHL), c'est-à-dire la combinaison d'un matériau nanoporeux non-mouillant avec un liquide associé, permet de répondre à ces questions.

Les travaux innovateurs de V.A. Eroshenko dans les années 80 (EROSHENKO, 1987, EROSHENKO, 1988) ont permis de mettre en évidence le comportement type de tels systèmes comme présenté en figure 1.8. Lorsqu'une pression est appliquée sur le système ce dernier va d'abord se comprimer (1) jusqu'à une pression bien définie : la pression d'in-

trusion  $P_{int}$ . Les pores se remplissent alors de liquide, à pression constante, diminuant le volume global du système (2) jusqu'à ce qu'ils soient complètement remplis au bout d'une durée  $t_{int}$ . Une phase de compression (3) reprend alors. Lorsque la pression est relâchée, un comportement symétrique est observé, avec une phase de détente (4) jusqu'à une pression d'extrusion  $P_{ext}$  inférieure à  $P_{int}$ . Les pores se vident alors (5) pendant une durée  $t_{ext}$ . Une phase de détente (6) permet de ramener le système à la pression initiale, une fois les pores vidés.

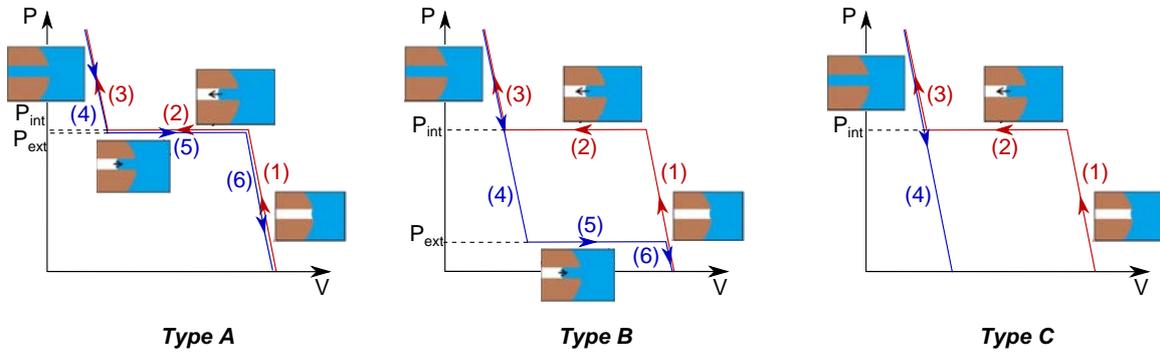


FIGURE 1.8 – Cycles d'intrusion (en rouge)/extrusion (en bleu) pour les différents types de SHL.

L'énergie stockée (respectivement dissipée) par le SHL correspond à l'aire sous la courbe d'intrusion (respectivement l'aire du cycle d'hystérésis) dans le diagramme (P-V). En fonction de la position du plateau d'extrusion (5), trois comportements peuvent être mis en évidence, correspondants à trois types d'application différentes (voir 1.8). Le comportement de type A présente une très faible hystérésis ( $P_{int} \sim P_{ext}$ ) lié à des applications dans le stockage de l'énergie. Le comportement de type B a une hystérésis réversible utilisée pour des applications de dissipation d'énergie et d'amortissement. Enfin, le comportement de type C ne présente pas d'extrusion et n'est donc pas réversible. Ce dernier est mis en œuvre dans des applications de dissipation monocoup d'énergie.

Les phénomènes mis en jeu dans ces SHL ont été particulièrement bien compris dans le cas de systèmes modèles combinant l'eau à des silices hydrophobes à pores cylindriques et indépendants : les MCM-41, les SBA-15 et les HMS. Ce sont ces études qui seront présentées dans la section ci-après.

## 1.2.2 Intrusion

**Rayon de pore** Lefèvre et al. (LEFÈVRE et al., 2004b, LEFÈVRE et al., 2004a) ainsi que Helmy et al. (HELMY et al., 2009) ont montré, en utilisant des MCM-41 et des SBA-15, que la pression d'intrusion suit parfaitement la loi de Laplace, rappelée équation 1.10, comme présenté sur la figure 1.9.

$$P_{int} = P_{out} - P_{in} = \frac{-2\gamma_{LV} \cos(\theta)}{R_p} \quad (1.10)$$

En effet, lorsqu'est tracée le logarithme de  $P_{int}$  en fonction du logarithme du rayon de pore pour un même type de matériau, on obtient une droite de pente -1.

## 1.2. PHÉNOMÈNES D'INTRUSION ET D'EXTRUSION D'EAU DANS DES NANOPORES CYLINDRIQUES HYDROPHOBES

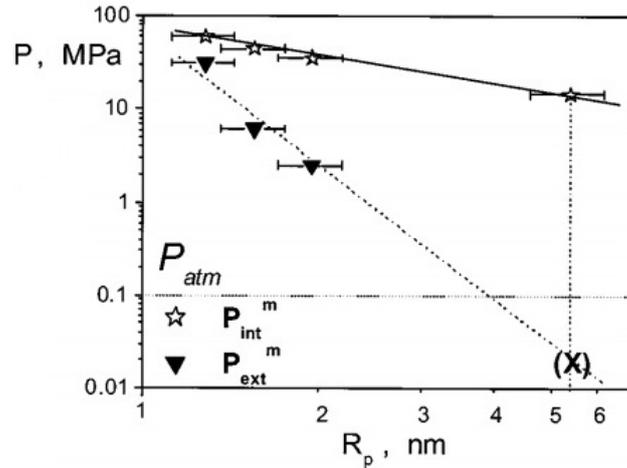


FIGURE 1.9 – Dépendance des pressions d'intrusion et d'extrusion en fonction du rayon de pore (déterminé par la méthode BdB, voir paragraphe 2.3.1.4) pour des MCM-41 à température ambiante. Le graphique est présenté en échelle ln-ln. (LEFÈVRE et al., 2004b)

**Température** Ces résultats ont été confirmés par des études en température menées par L. Guillemot. La figure 1.10 présente la variation de  $P_{int}$  avec la température (courbes (1) à (3)) pour trois matériaux modèles. Cette variation est très faible : typiquement inférieure à 3 % pour des écarts en température de 40 °C. Connaissant la variation de tension de surface avec la température à l'échelle macroscopique, L. Guillemot a pu établir une relation entre l'angle de contact et la température. Celle-ci s'avère tout à fait concordante avec des observations faites sur des lames minces de pyrex hydrophobe.

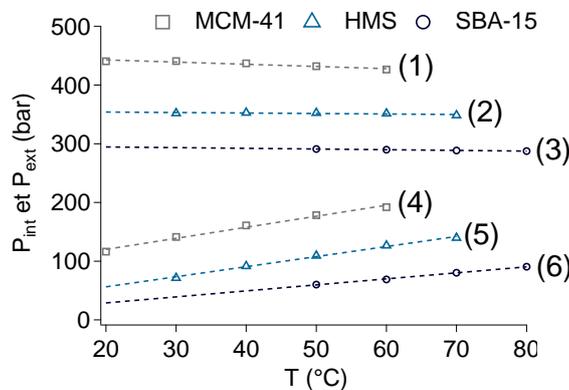


FIGURE 1.10 – Influence de la température sur les pressions d'intrusion (1, 2, 3) et d'extrusion (4, 5, 6) de matériaux modèles associés à l'eau. (GUILLEMOT, 2010)

**Dynamique** Observant un comportement classique pour les variations de pression d'intrusion avec le rayon de pore et la température, une correspondance avec la loi de Poiseuille<sup>1</sup> macroscopique était attendue pour expliquer les effets dynamiques observés sur les SHL à l'intrusion. Cette loi se base sur un modèle de perte de charges et fait apparaître une dépendance linéaire de  $P$  avec l'inverse de la durée d'intrusion  $t_{int}$ . Néanmoins, L.

1. La loi de Poiseuille décrit l'écoulement laminaire d'un fluide visqueux dans une conduite cylindrique.

Guillemot a montré qu’une telle loi ne se superpose absolument pas avec les données expérimentales (voir figure 1.11) mettant en évidence une faible variation de cette pression d’intrusion avec la vitesse : typiquement moins de 5 % pour des vitesses variant de 0,5 cm.min<sup>-1</sup> à 500 cm.min<sup>-1</sup>.

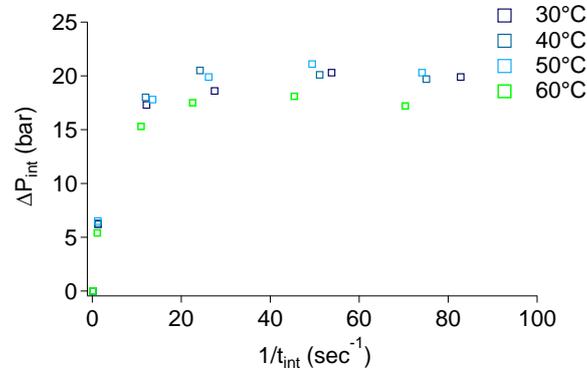


FIGURE 1.11 – Décalage de la pression d’intrusion par rapport à celle obtenue à une vitesse de référence de 0,5 cm.min<sup>-1</sup> (correspondant ici à  $t_{int} = 11$  s) en fonction de l’inverse du temps d’intrusion pour un système MCM-41/eau à différentes température. (GUILLEMOT, 2010)

### 1.2.3 Extrusion

**Rayon de pore** Pour les faibles rayons de pore (de l’ordre de 1 nm dans le cas des MCM-41), les courbes d’intrusion et d’extrusion se rejoignent pour donner naissance à des SHL ayant un comportement de type A, à faible hystérésis. La figure 1.9 indique que pour des rayons plus importants, la loi de Laplace n’est pas valable pour l’extrusion puisque la pente de la courbe n’est pas égale à -1. Finalement, pour des grands rayons de pore (supérieurs à 4 nm dans le cas des MCM-41),  $P_{ext}$  passe en-dessous de la pression atmosphérique impliquant un comportement de type C, non-réversible.

**Température** La figure 1.10 montre que la température d’essai a une influence beaucoup plus grande sur la pression d’extrusion (courbes (4) à (6)) que sur la pression d’intrusion, ce qui est en accord avec l’existence d’un phénomène différent pour l’intrusion et l’extrusion. D’autre part, il apparaît que la pression d’extrusion varie linéairement avec la température.

**Dynamique** De la même manière que pour l’intrusion L. Guillemot a étudié l’évolution de  $P_{ext}$  avec le temps d’extrusion. Celle-ci est représentée sur la figure 1.12 b). Une dépendance logarithmique a ici été mise en évidence.

**Nucléation thermiquement activée d’une bulle** Afin d’expliquer les résultats expérimentaux observés, une théorie de nucléation hétérogène thermiquement activée a été développée (SAUGEY et al., 2005). En effet, avant que le liquide ne se retire, une étape de

## 1.2. PHÉNOMÈNES D'INTRUSION ET D'EXTRUSION D'EAU DANS DES NANOPORES CYLINDRIQUES HYDROPHOBES

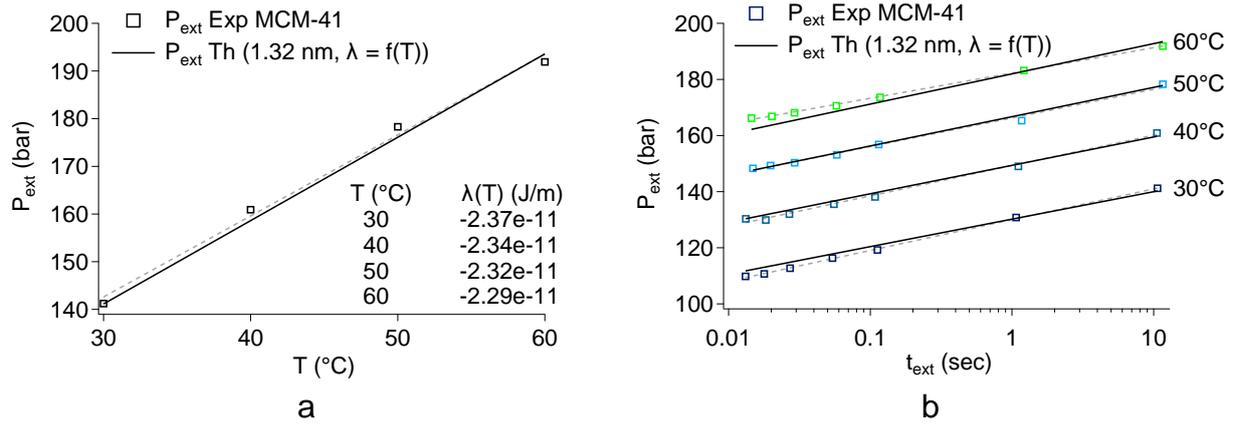


FIGURE 1.12 – Pression d'extrusion en fonction a) de la température pour une vitesse de  $0,5 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$  et b) du temps d'extrusion d'un système MCM-41/eau à différentes températures. (GUILLEMOT et al., 2012a)

nucléation d'une phase vapeur est nécessaire (COASNE et al., 2009). Considérons un pore de rayon  $R_p$  en contact avec un thermostat  $T$  et un réservoir de potentiel chimique  $\mu$ . A l'état initial, le pore est rempli de liquide à la pression  $P_L$  et le grand potentiel d'un tel pore, possédant une surface  $A_p$  et un volume  $V_p$  est :

$$\Omega_L = -P_L V_p + \gamma_{SL} A_p \quad (1.11)$$

La création d'une bulle va s'accompagner de la création de deux nouvelles interfaces, une interface solide-vapeur et une interface liquide-vapeur, ainsi que d'une ligne triple solide-liquide-vapeur de longueur  $l$  modifiant l'expression du grand potentiel qui devient :

$$\Omega_{L+V} = -P_L (V_p - V_V) - P_V V_V + \gamma_{SL} (A_p - A_{SV}) + \gamma_{SV} A_{SV} + \gamma_{LV} A_{LV} + \lambda l \quad (1.12)$$

où  $\lambda$  est la tension de ligne du système,  $V_V$  est le volume de vapeur,  $P_V$  est la pression de vapeur,  $A_{SV}$  est l'aire de contact entre solide et vapeur, et  $A_{LV}$  est l'aire de l'interface liquide/vapeur.

En utilisant la loi de Young, l'excès d'énergie associé à la formation d'une bulle de vapeur est dès lors :

$$\Delta\Omega = \Omega_{L+V} - \Omega_L = (P_L - P_V) V_V + \gamma_{LV} A_{SV} \cos \theta + \gamma_{LV} A_{LV} + \lambda l \quad (1.13)$$

Les termes de volume et de surface liquide/vapeur augmentent  $\Delta\Omega$ . Au contraire, dans le cas des systèmes lyophobes ( $\theta > 90^\circ$ ), le terme solide/vapeur est négatif et va piloter la nucléation. Enfin, en fonction du signe de  $\lambda$ , le terme de ligne est dans l'une ou l'autre de ces catégories. Afin de nucléer une phase vapeur dans un pore, il est donc nécessaire de passer une barrière d'énergie  $\Delta\Omega_c$ . Ceci est schématisé sur la figure 1.13.

Pout déterminer l'énergie du noyau critique, l'équation 1.13 peut être réécrite sous la forme :

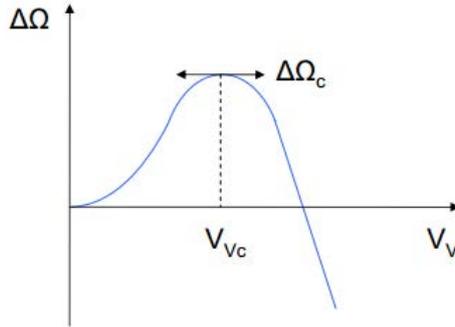


FIGURE 1.13 – Schéma de la barrière d'énergie à franchir pour mener à la nucléation.

$$\frac{\Delta\Omega}{\gamma_{LV}R_p^2} = 2\delta\frac{V_V}{R_p^3} + \frac{A_{LV}}{R_p^2} + \cos\theta\frac{A_{SV}}{R_p^2} + \alpha\frac{l}{R_p} \quad (1.14)$$

avec  $\delta = \frac{R_p(P_L - P_V)}{2\gamma_{LV}}$  et  $\alpha = \frac{\lambda}{\gamma_{LV}R_p}$ . Cette équation fait apparaître  $\delta$ , paramètre qui décrit la métastabilité du système. En effet, à l'équilibre, on a  $\delta = -\cos\theta$  et le liquide devient métastable si  $\delta$  diminue, et donc si  $P_L$  diminue. L'équation précédente met également en évidence la dépendance de la barrière énergétique avec le rayon de pore qui peut se mettre sous la forme (en supposant que  $P_L - P_V \sim P_L = P_{ext}$ ) :

$$\Delta\Omega_c = P_{ext}K_1R_p^3 + \gamma_{LV}K_2R_p^2 + \lambda K_3R_p \quad (1.15)$$

Dans cette équation les paramètres  $K_1$ ,  $K_2$  et  $K_3$  sont des paramètres géométriques positifs qui ne dépendent que de la forme de la bulle et de l'angle de contact  $\theta$ . Aux vues des ordres de grandeurs de tension de ligne comparés aux autres termes de cette équation, il apparaît que même si  $\lambda < 0$ , une augmentation du rayon de pore augmente la barrière d'énergie à franchir et rend donc l'extrusion plus difficile. Ceci explique le comportement observé sur les SHL de type C qui, même à pression atmosphérique, ne sont pas extrudés. Au contraire, une diminution de rayon de pore facilite la nucléation. Ainsi dans les SHL de type A, la création d'une phase vapeur est très facile. Le phénomène dominant l'extrusion est alors un déplacement de ménisque, comme dans le cas de l'intrusion. La faible hystérésis observée sur les courbes (P-V) est alors due à une hystérésis d'angle de contact entre l'avancée et la reculée du fluide.

B. Lefèvre et al. (LEFÈVRE et al., 2004b) ont envisagé deux chemins de nucléation : la croissance d'une bulle annulaire (voir figure 1.14) et la croissance d'une bulle asymétrique en contact avec la paroi du pore (voir figure 1.15). Dans les deux cas l'angle de raccordement respecte l'angle de contact  $\theta$  et la courbure à l'interface est constante.

La comparaison des barrières d'énergie obtenues à partir de l'équation 1.14 selon ces deux modèles pour  $\theta = 120^\circ$  est présentée figure 1.16. On note que la bulle asymétrique est plus favorable énergétiquement aux faibles métastabilités  $\delta$  alors que la bulle annulaire est plus probable aux fortes métastabilités. A partir de ces courbes, les valeurs de  $K_1$ ,  $K_2$  et  $K_3$  peuvent être obtenues pour les deux configurations et sont répertoriées dans le tableau 1.2.

## 1.2. PHÉNOMÈNES D'INTRUSION ET D'EXTRUSION D'EAU DANS DES NANOPORES CYLINDRIQUES HYDROPHOBES

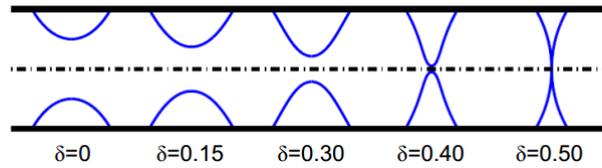


FIGURE 1.14 – Profils des noyaux de nucléation critiques annulaires pour  $\theta = 120^\circ$ ,  $\alpha = 0$  et différentes valeurs de  $\delta$ . (GUILLEMOT, 2010)

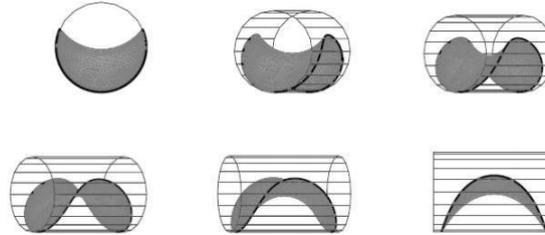


FIGURE 1.15 – Forme d'une bulle asymétrique en contact avec la paroi du pore pour un angle  $\theta = 120^\circ$  et  $\alpha = 0$ . Chaque image est obtenue par une rotation de  $18^\circ$  par rapport à la précédente. (LEFÈVRE et al., 2004b)

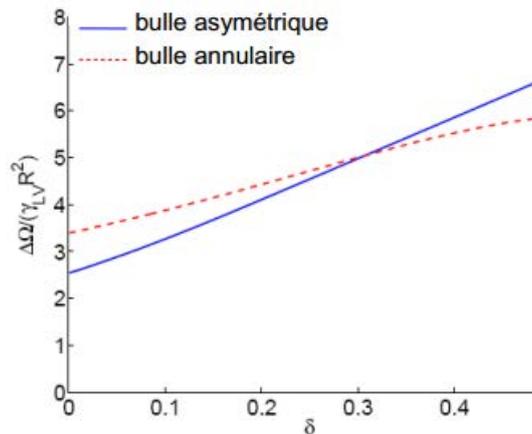


FIGURE 1.16 – Comparaison des barrières d'énergie réduites  $\frac{\Delta\Omega_c}{\gamma_{LV}R_p^2}$  pour les deux chemins de nucléations pour un angle de contact  $\theta = 120^\circ$  et  $\alpha = 0$ . (LEFÈVRE et al., 2004b)

$\theta$	Bulle annulaire			Bulle asymétrique		
	$K_1$	$K_2$	$K_3$	$K_1$	$K_2$	$K_3$
$110^\circ$	2,24	4,68	12,56	4,22	3,97	12,28
$115^\circ$	2,49	4,04	12,56	4,27	3,19	12,38
$120^\circ$	2,67	3,35	12,56	4,28	2,42	12,43
$125^\circ$	2,79	2,67	12,56	4,25	1,70	12,46
$130^\circ$	2,87	1,99	12,56	4,18	1,02	12,48

TABLE 1.2 – Constantes géométriques d'interpolation linéaire de la barrière d'énergie pour les deux chemins de nucléation envisagés. (LEFÈVRE, 2002)

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

$$\bar{n} = n_0 e^{-\frac{\Delta\Omega_c}{k_B T}} \quad (1.16)$$

où  $n_0$  est de l'ordre de  $10^{22}$ . D'autre part, expérimentalement, la transition de phase a lieu lorsque la probabilité de créer un noyau critique de vapeur dans un pore de longueur  $L_p$  pendant un temps expérimental (qui est ici la durée d'extrusion  $t_{ext}$ ) est proche de 1 :

$$\bar{n} L_p t_{ext} \approx 1 \quad (1.17)$$

En combinant les équations 1.15, 1.16 et 1.17, on obtient l'expression de la pression d'extrusion en fonction de  $t_{ext}$  et  $T$  :

$$P_{ext} = \frac{k_B T}{K_1 R_p^3} \ln(t_{ext}) + \frac{1}{K_1 R_p^3} \left[ k_B T \ln\left(\frac{L}{n_0}\right) - \gamma_{LV} K_2 R_p^2 - \lambda K_3 R_p \right] \quad (1.18)$$

Cette équation fait apparaître la dépendance en  $\ln(t_{ext})$  de la pression d'extrusion. La valeur  $K_1 R_p^3$  qui peut être issue des courbes  $P_{ext} = f(\ln(t_{ext}))$  correspond au volume de nucléation. D'autre part Guillemot et al. ont montré que cette équation expliquait quantitativement les résultats expérimentaux (voir lignes pleines figure 1.12) pour des valeurs de tension de ligne de l'ordre de  $-3.10^{-11}$  J.m<sup>-1</sup> ce qui est tout à fait en accord avec les valeurs attendues pour l'eau. L'introduction de ce terme linéique est nécessaire. En effet, si on ne le considère pas, cas  $\alpha = 0$ , les résultats analytiques représentent bien les expériences qualitativement mais pas quantitativement, les barrières d'énergie envisagées étant alors trois fois plus grandes que celles qui permettent de raccorder expériences et théorie (SAUGEY et al., 2005).

Enfin, l'équation 1.18 permet d'expliquer le fait que la pression d'extrusion varie linéairement avec la température à condition de considérer des variations linéaires de  $\gamma_{LV}$  (ce qui est couramment observé) et de  $\lambda$  avec ce paramètre. La pente obtenue par L. Guillemot pour les variations de tension de ligne est comprise entre  $2, 3.10^{-14}$  et  $3, 0.10^{-14}$  J.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> en fonction du matériau.

Il est à noter que la tension de ligne n'a pas d'influence sur la pression d'intrusion. En effet, dans le cas d'un ménisque sphérique à l'intérieur d'un capillaire cylindrique, l'existence d'une tension de ligne ne modifie pas l'angle de contact et n'affecte donc pas la loi de Laplace à l'intrusion (WEIJS et al., 2010). Ainsi la tension de ligne a un effet primordial sur le phénomène d'extrusion mais pas sur celui d'intrusion.

## 1.3 Etudes complémentaires sur les SHL

### 1.3.1 Introduction

Le nombre d'études concernant les SHL a considérablement augmenté depuis le début des années 2000. A l'heure actuelle, six groupes publient régulièrement sur le sujet (voir figure 1.17). Des instrumentations spécifiques ont été construites dans chacune de ces

### 1.3. ETUDES COMPLÉMENTAIRES SUR LES SHL

équipes permettant l'étude des SHL (GUILLEMOT et al., 2012b, SUCIU et al., 2003, CAVAZZINI et al., 2013). Ces différents appareillages ont permis de compléter les études menées sur les systèmes modèles par des recherches sur des systèmes plus complexes présentées dans la suite de cette partie.

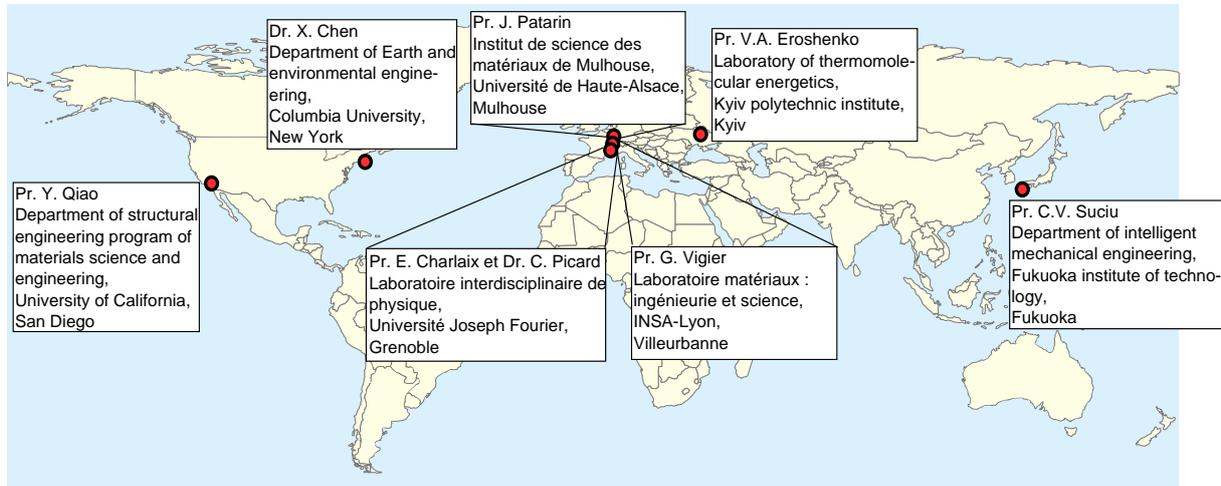


FIGURE 1.17 – Carte des équipes de recherche étudiant les SHL.

#### 1.3.2 Matériaux à porosités connectées

De nombreux matériaux à porosités connectées ont été étudiés. Ce sont en particulier des zéolithes (EROSHENKO et al., 2002, DESBIENS et al., 2005, TRZPIT et al., 2007a, TRZPIT et al., 2007b, TRZPIT et al., 2008, SAADA et al., 2010, SAADA et al., 2011), des gels de silice (SURANI et al., 2005a), des Metal Organic Frameworks (ORTIZ et al., 2013) et des alumines nanoporeuses (SMIRNOV et al., 2010) qui ont été utilisés.

**Rayon de pore** En utilisant différents gels de silice ainsi que des verres nanoporeux présentant des pores connectées et des tortuosités, Lefèvre et al. (LEFÈVRE et al., 2004a, MARTIN et al., 2002b) ont obtenu une dépendance en  $\frac{1}{R_p}$  de la pression d'extrusion, contrairement à ce qui avait été mis en évidence pour des matériaux idéaux. Ceci semble indiquer que dans le cas des matériaux à porosité connectée, l'extrusion n'est plus contrôlée par une nucléation mais par la loi de Laplace, comme l'intrusion. L'hystérésis est alors due à une hystérésis d'angle de contact, entre l'avancée et la reculée du ménisque (FADEEV and EROSHENKO, 1997). En effet, dans des porosités isolées, il est nécessaire de nucléer une phase vapeur dans chaque pore, la nucléation a donc un rôle primordial. Au contraire, si les pores sont connectés, il suffit d'une nucléation. Celle-ci a beaucoup plus de chance d'intervenir sur un défaut. La vidange de l'ensemble du réseau poreux peut alors avoir lieu à partir de ce germe à la pression de Laplace.

**Température** Des essais en température sur des systèmes zéolithes/eau, présentant une faible hystérésis, ont mis en évidence un effet symétrique de ce paramètre sur les pressions d'intrusion et d'extrusion (IEVTUSHENKO et al., 2013) indiquant que l'hystérésis

d'angle de contact est très probablement à l'origine de celle obtenue sur les courbes (P-V) pour ces systèmes. Au contraire, l'utilisation de systèmes gel de silice/eau (COIFFARD and EROSHENKO, 2006, DENOYEL et al., 2004, SUCIU et al., ) a montré que la pression d'intrusion dans ces systèmes diminue faiblement avec la température alors que la pression d'extrusion augmente plus rapidement avec la température. Un effet similaire à celui observé par Guillemot et al. (GUILLEMOT et al., 2012b) dans le cas de la nucléation est donc apparu. A première vue, ceci est contradictoire avec la dépendance en  $\frac{1}{R_p}$  présentée pour la pression d'extrusion au paragraphe précédent. Ces différents résultats ont été expliqués par Grosu et al. (GROSU et al., 2014). En effet, en étudiant l'influence de la température sur  $P_{int}$  et  $P_{ext}$  pour des systèmes gel de silice/eau entre 10 et 150 ° C, il a été montré qu'à "basse" température la nucléation semble le phénomène prédominant menant à l'extrusion. Au contraire, à "haute" température, la nucléation devient extrêmement facile. C'est alors la loi de Laplace qui donne la valeur de  $P_{ext}$ . Autrement dit, il existe une température de transition, dépendant du SHL considéré, différenciant les phénomènes à l'origine de la pression d'extrusion dans le cas des matériaux à porosité connectée.

**Dynamique** En faisant varier la vitesse de déplacement d'un piston dans un cylindre contenant des SHL gel de silice/eau de 0,18 cm.min<sup>-1</sup> à 4,8 cm.min<sup>-1</sup>, Eroshenko (EROSHENKO, 2000a) a observé une coïncidence de tous les cycles d'intrusion/extrusion avec celui obtenu en quasi-statique et présenté sur la figure 1.18 a). D'autre part, à partir de 2 mm, ce qui correspond au début de l'intrusion, l'énergie absorbée par le système varie linéairement avec la course (voir figure 1.18 b)). Enfin, des essais sinusoïdaux ont montré que l'énergie dissipée est quasi-indépendante de la fréquence (voir figure 1.18 c)) sur ces systèmes dans la gamme [0,5 ; 20] Hz.

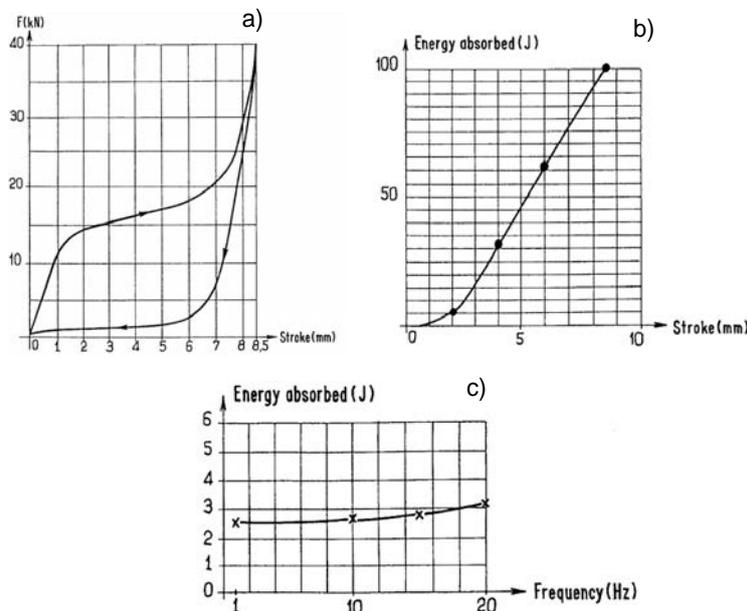


FIGURE 1.18 – Caractéristiques d'un SHL gel de silice/eau sollicité à différentes vitesses et fréquences. (EROSHENKO, 2000b)

Iwatsubo et al. (IWATSUBO et al., 2007) ont mené des essais en utilisant un système cylindre-piston relié à un pot vibrant pouvant atteindre 6000 cm.min<sup>-1</sup>. La figure 1.19 a)

### 1.3. ETUDES COMPLÉMENTAIRES SUR LES SHL

montre les cycles obtenus avec ce système en utilisant un SHL gel de silice/eau. Quelle que soit la course, on voit que la pression d'intrusion augmente lorsque la fréquence augmente. Néanmoins les ordres de grandeurs sont conservés. Ainsi, la figure 1.19 b) représentant l'énergie dissipée en fonction de la pression montre que cette énergie varie assez peu avec la fréquence.

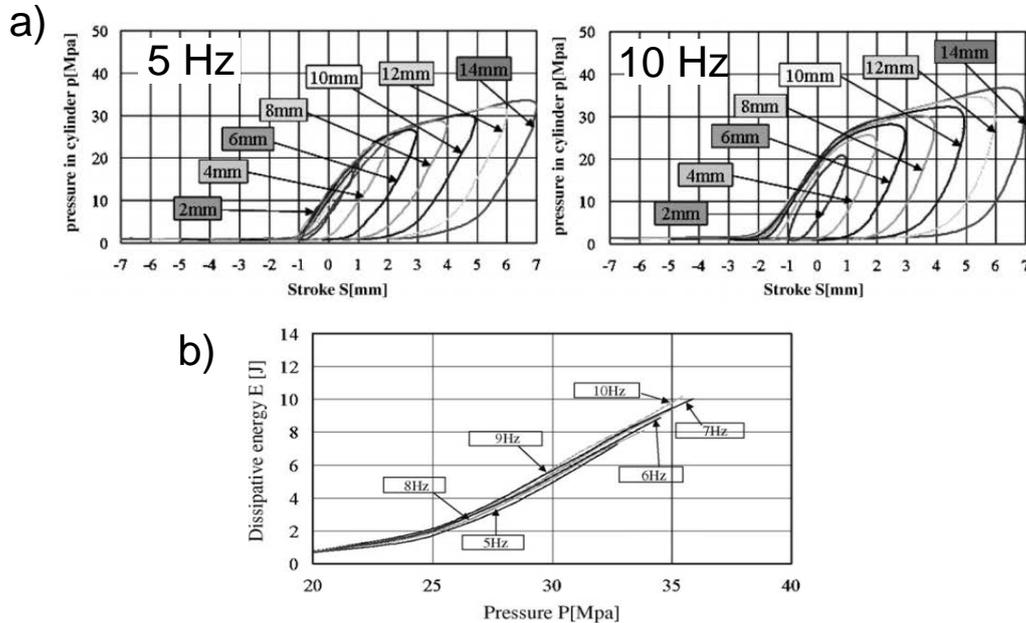


FIGURE 1.19 – a) Cycles d’hystérésis d’un SHL gel de silice/eau pour différentes courses et des fréquences de 5 Hz (à gauche) et 10 Hz (à droite). b) Relation entre l’énergie dissipée et la pression maximale avant extrusion dans le cylindre pour différentes fréquences. (IWATSUBO et al., 2007)

La stabilité des caractéristiques dissipatives des SHL permet de les utiliser sur une grande gamme de fréquences. En effet, les amortisseurs SHL conservent des capacités de dissipation d’énergie pour des fréquences jusqu’à cinq fois plus importantes que celles obtenues avec des amortisseurs visqueux classiques (SUCIU et al., 2003).

#### 1.3.3 Fatigue des SHL

Des essais de fatigue ont été menés par Suciú et al. (SUCIU and YAGUCHI, 2009, SUCIU et al., 2010). En utilisant un appareillage où le SHL (en l’occurrence un couple gel de silice/eau) est séparé du système de mise en pression piston/cylindre par un filtre ne laissant a priori passer que l’eau. Environ mille cycles ont pu être atteints sans détérioration trop importante des capacités dissipatives du système (voir figure 1.20). Avant ce nombre critique de cycles, les pertes d’énergie dissipée sont dues à la fracture par fatigue des particules de silice. Lors de la rupture, de nouvelles surfaces hydrophiles apparaissent diminuant la surface de contact entre matériau hydrophobe et liquide non-mouillant. A partir de ce nombre critique, les particules sont assez fines pour passer à travers le filtre et rejoindre le système de mise en pression, diminuant alors largement le volume poreux dans la capsule de test. Il a ainsi été possible d’augmenter la durée de vie du système en ajoutant des filtres de porosités plus petites (courbes de couleur sur la figure 1.20) afin

d'atteindre des durées de vie de l'ordre de  $10^6 - 10^7$  cycles. Cela signifie que la fracture des particules par fatigue ne conduit pas à une modification importante des caractéristiques de SHL, la surface hydrophile créée étant très faible par rapport à la surface spécifique du matériau.

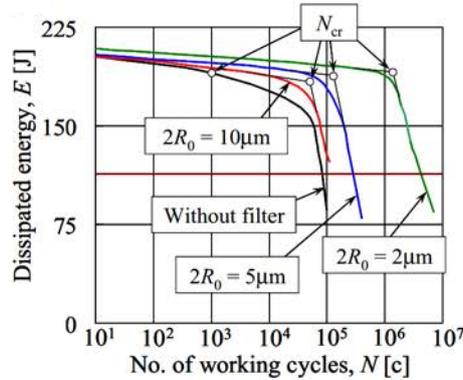


FIGURE 1.20 – Energie dissipée en fonction du nombre de cycles pour le système de la référence (SUCIU and YAGUCHI, 2009). L'introduction d'un filtre de plus petit diamètre de pore permet d'augmenter la durée de vie du système.

### 1.3.4 Thermodynamique des SHL

L'utilisation de calorimètres haute pression a permis d'étudier les échanges de chaleur et le caractère endo ou exothermique des phénomènes d'intrusion et d'extrusion en condition isotherme. Sur ce dernier point les résultats sont divers. En effet, des comportements aussi bien endothermiques qu'exothermiques ont été mis en évidence dans le cas de zéolithes et de gels de silice associés à l'eau. Ceux-ci sont résumés par le tableau 1.26.

Matériaux	Intrusion	Extrusion	Références
gel de silice	Exothermique	Exothermique	(GUSEV, 1994, GOMEZ et al., 2000, COIFFARD et al., 2005)
silicalite-1 (zéolithe)	Endothermique	Exothermique	(COIFFARD et al., 2005, CAILLIEZ et al., 2008, KARBOWIAK et al., 2009, KARBOWIAK et al., 2010, EROSHENKO and GROSU, 2013, IEVTUSHENKO et al., 2013, KARBOWIAK et al., 2014)
chabazite (zéolithe)	Exothermique	Endothermique	(KARBOWIAK et al., 2014)

TABLE 1.3 – Caractère endo ou exothermique de différents matériaux associés à l'eau.

### 1.3. ETUDES COMPLÉMENTAIRES SUR LES SHL

Ces différences peuvent être en partie expliquées par une analyse thermodynamique assez simple. L'énergie interne d'un système est donnée par :

$$dU = \delta W + \delta Q = \Sigma \left( \frac{\partial U}{\partial A} \right)_{T,V} dA \quad (1.19)$$

$\Sigma$  représente ici la somme sur toutes les interfaces.

Or la tension de surface est définie par  $\gamma = \left( \frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T,V} = \left( \frac{\partial U}{\partial A} \right)_{T,V} - T \left( \frac{\partial S}{\partial A} \right)_{T,V}$ , d'où :

$$\left( \frac{\partial U}{\partial A} \right)_{T,V} = \gamma + T \left( \frac{\partial S}{\partial A} \right)_{T,V} \quad (1.20)$$

D'autre part  $S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$ . On a donc :

$$\left( \frac{\partial U}{\partial A} \right)_{T,V} = \gamma - T \left( \frac{\partial^2 F}{\partial A \partial T} \right)_V = \gamma - T \left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{A,V} \quad (1.21)$$

Si on se place dans le cas d'un ménisque qui avance dans un pore cylindrique, on a  $dA_{LV} = 0$ . En effet, la variation d'aire est alors due à l'interface solide/vapeur qui est convertie en interface solide/liquide, d'où  $dA = dA_{SL} = -dA_{SV}$ . On obtient alors pour le système, en reprenant les équation 1.19 et 1.21 :

$$dU = \left( \gamma_{SL} - T \frac{\partial \gamma_{SL}}{\partial T} - \gamma_{SV} + T \frac{\partial \gamma_{SV}}{\partial T} \right) dA \quad (1.22)$$

En utilisant la loi de Young, l'équation ci-dessus peut être réécrite :

$$dU = \left( -\gamma_{LV} \cos \theta + T \frac{\partial (\gamma_{LV} \cos \theta)}{\partial T} \right) dA \quad (1.23)$$

Dans cette équation, se retrouve les expressions de  $\delta W$  et  $\delta Q$  :

$$\begin{cases} \delta W = -\gamma_{LV} \cos \theta dA \\ \delta Q = T \frac{\partial (\gamma_{LV} \cos \theta)}{\partial T} dA \end{cases} \quad (1.24)$$

$$\delta Q = T \frac{\partial (\gamma_{LV} \cos \theta)}{\partial T} dA \quad (1.25)$$

On a donc :

$$\delta Q = T \left( \frac{\partial \gamma_{LV}}{\partial T} \cos \theta - \gamma_{LV} \frac{\partial \theta}{\partial T} \sin \theta \right) dA \quad (1.26)$$

La figure 1.21 représente les différents régimes obtenus à partir de cette équation dans le plan  $(\cos \theta, \frac{d\theta}{dT})$  pour l'eau à 30 ° C. Le cas hydrophobe correspond aux régimes 3, 4 et 5. Lors de l'intrusion, l'aire de contact entre le solide et le liquide augmente, on a donc  $dA > 0$ . Les régimes 4 et 5 correspondent alors à des régimes endothermiques et le régime 3 à un régime exothermique. Pour l'extrusion  $dA < 0$ , on a donc le contraire. Ceci explique qu'en fonction du SHL considéré les propriétés thermiques pour l'intrusion et l'extrusion peuvent être différentes. On remarque que dans tous les cas,  $\delta W > 0$  pour l'intrusion et

$\delta W < 0$  pour l'extrusion ce qui est normal puisque l'on fournit toujours du travail au SHL pendant la phase d'intrusion qui est partiellement restitué par le SHL pendant la phase d'extrusion.

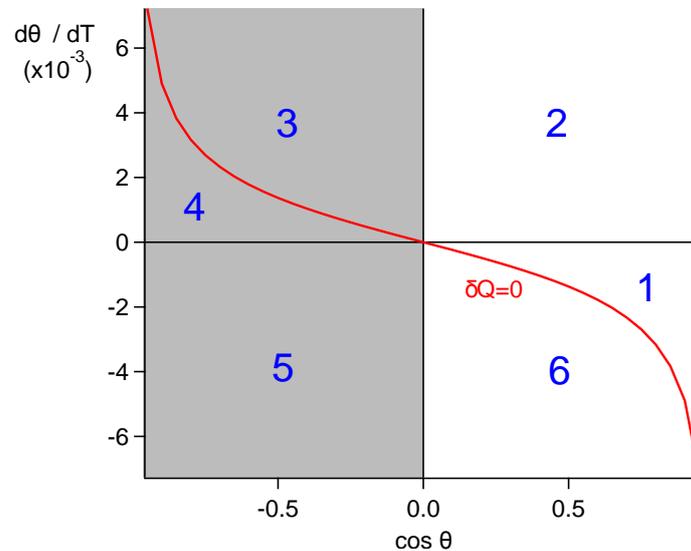


FIGURE 1.21 – Propriétés thermiques du phénomène de mouillage. La partie grisée correspond au domaine hydrophobe.

Le changement de signe de  $dA$  dans l'équation 1.26 entre intrusion et extrusion semble indiquer que le comportement de ces deux phases est antagonistes. Or, dans le cas des gels de silice, les deux phénomènes sont exothermiques. Néanmoins, les courbes d'intrusion/extrusion associées à ces systèmes indiquent que les angles de contact sont très différents entre l'avancée (à l'intrusion) et la reculée (à l'extrusion). Ainsi, il est possible que l'intrusion et l'extrusion se fassent dans deux régimes différents. Le changement de signe de  $dA$  mène alors à un comportement similaire pour ces deux phénomènes.

### 1.3.5 Autres liquides

**Solutions salines** De nombreuses études ont été menées en utilisant des solutions salines, en particulier par le groupe du professeur Qiao. La description des SHL à base de solutions salines fera l'objet d'un chapitre dans la suite de ce document et ne sera pas menée ici. Néanmoins il est à noter que l'effet généralement admis quant à l'utilisation de solutions aqueuses de sels est une augmentation des pressions d'intrusion et d'extrusion par rapport à l'eau pure (KONG and QIAO, 2005).

**Molécules promotrices** Un effet opposé a été mis en évidence par l'ajout de certaines molécules à l'eau. Lefèvre (LEFÈVRE, 2002) a par exemple montré que l'ajout d'éthanol dans l'eau combinée à des gels de silice avait pour conséquence de diminuer les pressions d'intrusion et d'extrusion. Ces résultats ont été confirmés par Kong et al. (KONG et al., 2005). Un effet similaire a été mis en évidence en utilisant des solutions d'éthylène glycol plutôt que d'éthanol (LU et al., 2011). Ces résultats paraissent tout à fait logique dans la mesure où à l'échelle macroscopique, l'ajout de telles molécules dans l'eau va avoir pour

## 1.4. CONCLUSION : ENJEUX DE LA THÈSE

effet de diminuer la tension de surface du liquide. Ceci va ensuite se répercuter sur les pressions d'intrusion et d'extrusion.

### 1.4 Conclusion : Enjeux de la thèse

Rappelons que l'énergie stockée (respectivement dissipée) par le SHL correspond à l'aire sous la courbe d'intrusion (respectivement l'aire du cycle d'hystérésis) dans le diagramme (P-V). Celle-ci est communément ramenée à la masse de matériau poreux et est notée  $E_s^v$  (respectivement  $E_d^v$ ). Nous proposons ici une définition complémentaire où cette énergie est rapportée à la masse de matériau saturé en liquide, ce qui inclut donc la masse du liquide dans les pores, et est notée  $E_s^w$  (respectivement  $E_d^w$ ). Ces valeurs ne caractérisent pas complètement les énergies liées au fonctionnement des SHL puisqu'elles ne prennent pas en compte la masse de fluide restant à l'extérieur des pores à l'issue de l'intrusion qui n'est généralement pas optimisée dans les études sur les SHL. L'ordre de grandeur de  $E_d^v$  varie de l'unité à quelques dizaines de joules par gramme. Soit pour 1kg de poudre,  $E_d^v = 10 \text{ J.g}^{-1}$  et des cycles de 10 Hz, une puissance de 0,1 MW. Ces systèmes sont donc des amortisseurs bien plus dissipatifs que les systèmes conventionnels ou des systèmes de stockage de l'énergie relativement intéressants dans le cas de faibles hystérésis. En effet, des amortisseurs utilisant des SHL de type B (SHL à forte hystérésis) sont deux fois plus efficaces que des amortisseurs hydrauliques et peuvent fonctionner au moins jusqu'à 30 Hz (soit bien plus haut que ceux-ci) (SUCIU et al., 2003). Ainsi, plusieurs applications dans l'amortissement ont été envisagées : amortisseurs sismiques (SUCIU et al., 2003), suspensions d'automobiles (SUCIU and YAGUCHI, 2009), amortisseurs pour moteur d'avion ou encore pour le transport ferroviaire (SAUGEY, 2004). Néanmoins, malgré ces utilisations très prometteuses, seulement deux ont vu le jour. De fait, de tels systèmes ont été utilisés en URSS comme amortisseurs de vibrations anti-shimmy<sup>2</sup> d'un avion gros porteur, l'Antonov 225 Mriya (EROSHENKO, 2000a) (voir figure 1.22).



FIGURE 1.22 – Antonov 225 Mriya.

Plus récemment, les SHL ont été utilisés pour développer les amortisseurs de la voiture Safrane du constructeur automobile Renault (EROSHENKO, 2007b, EROSHENKO, 2007a, EROSHENKO and LAZAREV, 2012).

Les systèmes de type A (SHL à faible hystérésis), quant à eux, peuvent être utilisés pour le stockage de l'énergie ou comme actionneurs (pour le déploiement de panneaux solaires sur des satellites par exemple (EROSHENKO et al., 2001)). En effet, il est possible

---

2. Oscillation entretenue de la roulette de nez d'un avion qui apparaît en général lors du roulage au sol.

de stocker l'énergie appliquée au moment de l'intrusion en refroidissant le liquide en-dessous de sa température de fusion. On parle de verrou thermique. En chauffant le système, l'énergie stockée est alors restituée par l'extrusion du fluide, redevenu liquide.

Enfin les systèmes de type C (SHL non-réversible, sans extrusion) présentent une dissipation d'énergie très importante mais ne sont pas réutilisables, on peut donc envisager de les utiliser dans des gilets pare-balles par exemple (SURANI et al., 2005b).

Les études physiques présentées dans les paragraphes précédents sont généralement purement théoriques et déconnectées d'une éventuelle application. Le but de cette étude est de démontrer qu'il est possible d'utiliser les capacités dissipatives des SHL pour l'amortissement des vibrations pouvant nuire à l'intégrité des charges utiles des lanceurs spatiaux (typiquement les satellites à mettre en orbite). Evidemment cette application particulière implique des spécifications précises en terme de températures d'utilisation et de stabilité de réponse face à une gamme de fréquences données. Ceci restreint le choix dans les SHL utilisés. En particulier des environnements à basses températures, comme dans le cas des lanceurs spatiaux, interdisent l'utilisation de l'eau pouvant geler.

Ainsi nous chercherons à dégager des familles de couples solide nanoporeux/liquide non-mouillant permettant l'application de ces systèmes hétérogènes lyophobes au confort des charges utiles. A chaque fois, nous essaierons d'expliquer les résultats obtenus par des modèles physiques. Finalement, nous simulerons l'influence de la présence d'un amortisseur de ce type dans un système mécanique très simple afin de faire un lien entre la physique régissant les phénomènes d'intrusion et d'extrusion et l'application finale.

# Chapitre 2

## Matériaux nanoporeux utilisés et méthode de caractérisation

### 2.1 Matériaux nanoporeux

Les matériaux à porosité nanométrique ont connu un essor incroyable depuis quelques décennies du fait de leurs nombreuses applications pour la catalyse (SAYARI, 1996), l'adsorption et le stockage de gaz (SIRIWARDANE et al., 2003, BELMABKHOUT et al., 2009, PADIAL et al., 2013), la biologie (HARTMANN, 2005), le transport de médicament dans le corps (VALLET-REGI et al., 2007, SLOWING et al., 2008), la séparation chimique, la chromatographie (MARTIN et al., 2004)... Tous ces efforts de recherches ont mené à la création de nombreux matériaux tels que les gels de silice (ILLER, 1955), les polymères poreux (MENG et al., 2006), les zéolithes (MANKO et al., 2013), les MOF's (JAMES, 2003)... Après une description générale des matériaux poreux, nous nous concentrerons uniquement sur les matériaux utilisés dans cette étude et leurs parents. Le lecteur doit néanmoins se rappeler que de nombreux autres matériaux existent.

#### 2.1.1 Description des matériaux poreux

Les matériaux poreux sont des matériaux possédant des cavités ou des canaux plus profonds que larges, appelés pores, dont les parois mènent à une augmentation de la surface spécifique. La figure 2.1 schématise les différents pores pouvant exister au sein d'un matériau.

On peut distinguer sur ce schéma :

- les irrégularités dues à la rugosité du matériaux (a) ;
- les pores ouverts débouchant à la surface du grain (b, c, d, e) ou au contraire fermés (f) ;
- les pores aveugles, c'est-à-dire ne débouchant qu'à une extrémité (b, e) ;
- les pores en interconnexion (c et d).

Dans le cas de l'intrusion de fluide dans un matériaux poreux, seuls les pores ouverts seront accessibles au fluide. Ainsi, seuls ces derniers sont caractérisables par adsorption physique de gaz (voir partie 2.3.1). Les pores fermés quant à eux pourront être décelés, si nécessaire, par d'autres techniques (diffraction des rayons X aux petits angles, tomogra-

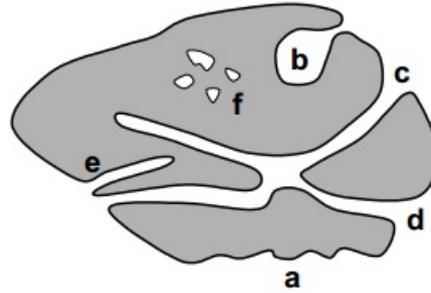


FIGURE 2.1 – Schéma d'un grain poreux. (ROUQUEROL et al., 2001)

phie, spectroscopie d'annihilation de positrons...).

Les propriétés d'un solide poreux dépendent principalement de la géométrie et de la taille des pores. Cette dernière permet de distinguer trois types de pores (SING, 1982) correspondant à trois techniques de caractérisation différentes :

- les macropores dont la largeur est supérieure à 50 nm ;
- les mésopores dont la largeur est comprise entre 2 nm et 50 nm ;
- les micropores dont la largeur est inférieure à 2 nm.

Ces derniers se divisant à leur tour en deux catégories (ROUQUEROL et al., 2001) :

- les ultramicropores dont la largeur est inférieure à 0,7 nm ;
- les supermicropores dont la largeur est comprise entre 0,7 nm et 2 nm.

Dans le cadre de l'étude des SHL, les solides mésoporeux sont ceux qui présentent la gamme de pore optimale, bien que certains matériaux microporeux mènent également à des comportements de type SHL mais à des pressions généralement plus élevées. C'est pourquoi, dans la suite de notre étude nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux matériaux mésoporeux et microporeux.

### 2.1.2 Les zéolithes

Les aluminosilicates sont des matériaux constitués de silice ( $SiO_2$ ) où certains atomes de silicium ( $Si^{4+}$ ) sont remplacés par des atomes d'aluminium ( $Al^{3+}$ ). Afin d'assurer la neutralité du système, la présence de cations échangeables est nécessaire. Il s'agit typiquement de métaux des deux premières colonnes (IA et IIA) du tableau périodique des éléments comme le calcium ( $Ca^{2+}$ ), le magnésium ( $Mg^{2+}$ ) ou le sodium ( $Na^+$ ). Les zéolithes sont des aluminosilicates ou des silicates naturels ou synthétiques dont la structure cristalline comprend des pores de dimension moléculaire (voir figure 2.2).

La porosité des zéolithes étant issue de l'organisation atomique du matériau, les pores présentent un agencement parfait, généralement en cages ou en canaux. Ces matériaux comme la faujasite FAU ou les structures MFI sont souvent utilisés en catalyse (CHOI et al., 2009).

## 2.1. MATÉRIAUX NANOPOREUX

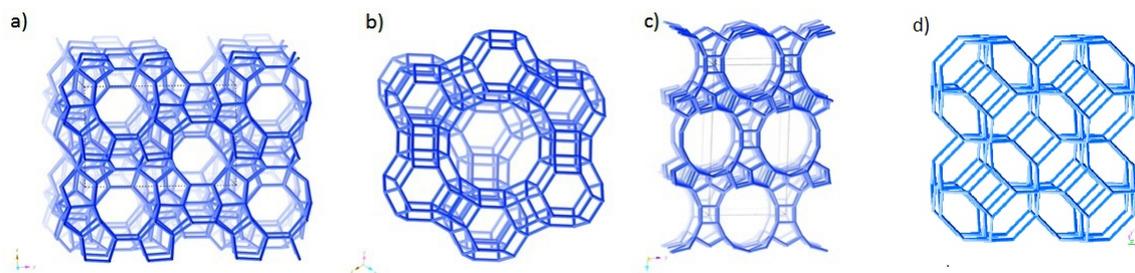


FIGURE 2.2 – Exemples de structures cristallines de zéolithes : a) MFI en vue  $\langle 100 \rangle$ , b) FAU en vue  $\langle 111 \rangle$ , c) UTL en vue  $\langle 001 \rangle$  et d) SOD en vue  $\langle 001 \rangle$ .

### 2.1.3 Les Metal-Organic Frameworks (MOF's)

#### 2.1.3.1 Généralités

Les Metal Organic Frameworks (MOF's) sont des matériaux formés par un réseau d'ions métalliques (principalement  $Cu^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  et  $Ni^{2+}$  (JAMES, 2003)) reliés par des ligands organiques (voir figure 2.3). Tout comme les zéolithes, la structure poreuse des MOF's est formée par l'organisation atomique du matériau ce qui mène à des pores ordonnés. Du fait de la présence de molécules organiques dans la structure du matériau, les pores des MOF's sont généralement plus grands que ceux des zéolithes, leur taille pouvant aller jusqu'à quelques nanomètres. Les premiers travaux sur des matériaux utilisant des ligands organiques reliant des ions métalliques remontent aux années 1990, mais les MOF's mésoporeux ne connaissent un réel intérêt que depuis le début des années 2000 (JAMES, 2003).

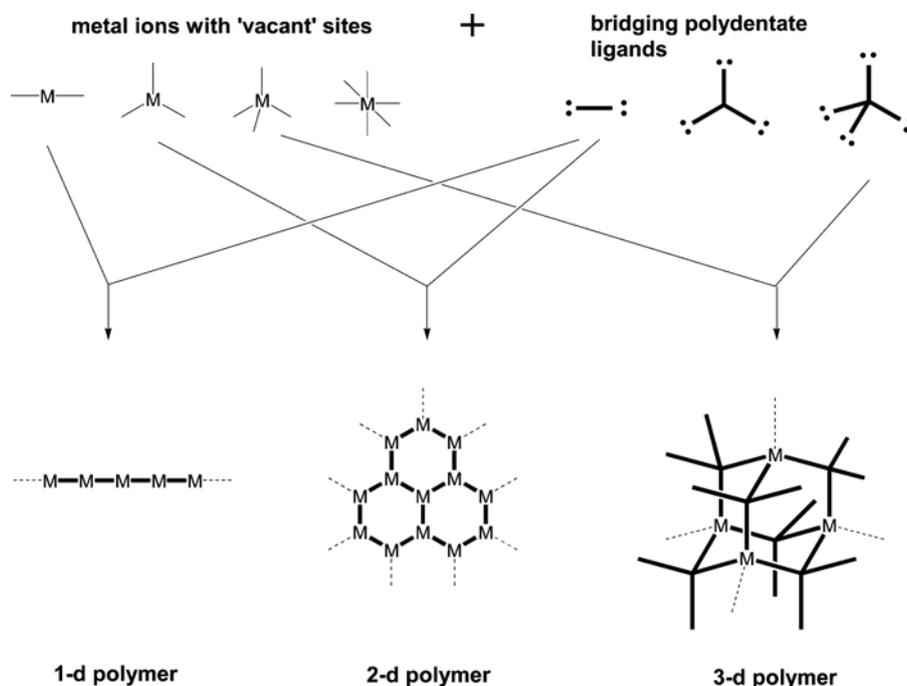


FIGURE 2.3 – Principe de formation d'un MOF's par liaison d'ions métalliques via des ligands organiques.

### 2.1.3.2 Zeolitic Imidazolate Frameworks n ° 8 (ZIF-8)

Les ZIF sont des MOF's où des ions divalents tétrahédriques sont reliés les uns aux autres par des groupements de type imidazole qui attirent un intérêt grandissant dans le stockage de gaz (ROSI et al., 2003). Dans le cas particulier des ZIF-8 ce sont des ions zinc(II)  $Zn^{2+}$  liés par des groupements 2-méthylimidazole ( $mIm$ ). Les liaisons entre les ions  $Zn^{2+}$  et les imidazoles étant fortes, cela confère une très bonne stabilité thermique (typiquement jusqu'à 400 °C), hydrique et mécanique aux ZIF-8 (PÉREZ-PELLITERO et al., 2010) (TAN et al., 2010). Des essais de nanoindentation sur des cristaux de ZIF-8 ont mis en évidence un module élastique d'environ 5 GPa et une dureté de 0,55 GPa (TAN et al., 2010). Des essais de compression ont en outre montré que le réseau des ZIF-8 ne se comprime que de 5% pour des pressions de 3000 bar et de moins de 1% pour des pressions de 500 bar. De plus, il faut atteindre des pressions supérieures à 3400 bar pour commencer l'amorphisation du matériau (CHAPMAN et al., 2009). L'angle formé par les liaisons  $Zn - mIm - Zn$  étant identique à celui obtenu par les liaisons  $Si - O - Si$  des zéolithes (WANG et al., 2008) (voir figure 2.4), des structures similaires aux zéolithes sont obtenues dans les ZIF. Du fait de l'augmentation de la longueur des liaisons, les tailles de pores de ces derniers sont plus importantes menant à des volumes poreux supérieurs à leurs homologues zéolithiques.

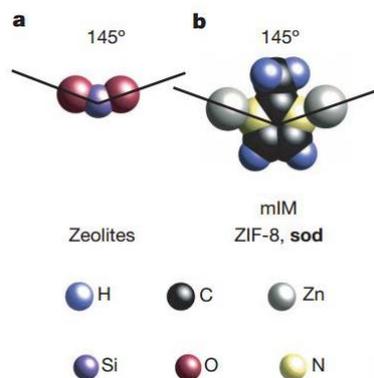


FIGURE 2.4 – Angles formés par les liaisons  $Si - O - Si$  des zéolithes (a) et  $Zn - Im - Zn$  des ZIF-8 (b). (WANG et al., 2008)

Les ZIF-8 en particulier ont la même structure que les sodalites SOD présentées dans la partie 2.1.2. Cette structure, représentée sur la figure 2.5 se caractérise par des cages (de 11,6 Å de diamètre dans le cas des ZIF-8) reliées par des anneaux (de 3,4 Å de diamètre pour les ZIF-8) (PARK et al., 2006).

Les ZIF-8 ont été obtenues pour la première fois par Huang et al. (HUANG et al., 2006) en mélangeant une solution de 2-méthylimidazole en solution dans du méthanol à une solution d'hydroxyde de zinc dans une solution aqueuse d'ammoniaque. Après quelques jours un cristal de ZIF-8 apparaît. Celui-ci est lavé et séché. Depuis de nouvelles voies de synthèse ont été mises au point afin d'accélérer le processus (KIDA et al., 2013) ou d'augmenter les quantités produites en simplifiant le protocole (PÉREZ-PELLITERO et al., 2010).

Récemment, Venna et al. (VENNA et al., 2010), en se basant sur des clichés de microscopie électronique en transmission et des expériences de diffraction des rayons X à

## 2.1. MATÉRIAUX NANOPOREUX

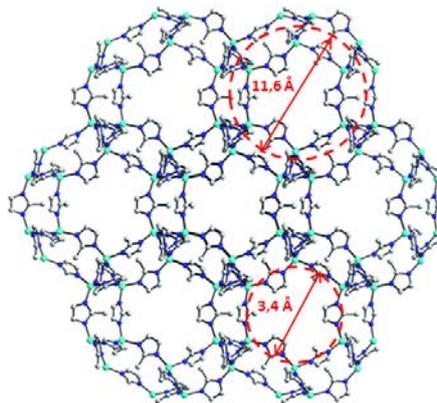


FIGURE 2.5 – Structure des ZIF-8 (DEMESSENCE et al., 2010).

différents instants de la synthèse des ZIF-8, ont proposé un mécanisme en trois temps pour la formation des cristaux finaux. Un premier temps d'incubation est nécessaire pour nucléer la phase ZIF-8. Par la suite, les cristaux vont grandir aux dépens d'une phase métastable présente dans le système menant à l'augmentation de la cristallinité de celui-ci. Finalement, une fois la phase métastable complètement consommée, la synthèse se termine par une phase stationnaire pendant laquelle la cristallinité n'évolue plus. Seuls les cristaux vont continuer à grandir sous l'effet de la coalescence.

Les ZIF-8 utilisés dans cette thèse sont des matériaux commerciaux produits par BASF et commercialisés par Sigma-Aldrich.

### 2.1.4 Les Micelle Templated Silica (MTS)

En 1992, les matériaux nanoporeux ont connu un regain d'intérêt suite à la découverte par Beck et Kresge (BECK, 1991, BECK et al., 1992) (Mobil Corporation) d'une nouvelle famille de matériaux appelée M41S. Il s'agit de particules de silice présentant des mésopores ordonnés allant jusqu'à une dizaine de nanomètres avec une surface spécifique très importante, de l'ordre de  $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Ces particules sont formées par la condensation de silicates anioniques autour de tensioactifs cationiques auto-organisés de la famille du Cetyl TrimethylAmmonium Bromide (CTAB). En fonction des quantités relatives de tensioactifs par rapport aux silicates, il a ainsi été possible d'obtenir trois matériaux : le MCM-41 présentant des pores avec une organisation hexagonale, le MCM-48 présentant des pores avec une organisation cubique et le MCM-50 présentant une organisation lamellaire.

Par la suite, de nombreux matériaux ont été créés sur le modèle des M41S en associant des tensioactifs auto-organisés avec des silicates grâce à l'appariement de charges électrostatiques entre tensioactifs ioniques et précurseurs inorganiques ou par des liaisons hydrogènes entre les précurseurs inorganiques et des tensioactifs amines comme dans le cas des HMS (DI RENZO et al., 1999), ou des tensioactifs polyoxyéthylène comme pour les SBA-15 (ZHAO et al., 1998, GALARNEAU et al., 2001b) ou les COK-12 (JAMMAER et al., 2009). L'ensemble des matériaux créés en utilisant ce principe est appelé Micelle Templated Silica (MTS).

En fonction de leur concentration, les tensioactifs vont avoir la propriété de s'auto-

organiser pour donner naissance à des mésophases structurées comme présenté sur la figure 2.6. A faible concentration, les tensioactifs sont sous forme de monomères désorganisés. A partir d'une concentration appelée concentration micellaire critique (cmc), les molécules de tensioactif vont s'organiser en micelles sphériques ou cylindriques. Puis, pour des concentrations plus importantes, les micelles vont à leur tour s'agencer en empilements cylindriques puis lamellaires aux plus fortes concentrations. Dans certains cas une phase métastable cubique peut exister entre ces deux arrangements. Lors de la formation d'un MTS, les tensioactifs vont d'abord former des micelles. Lors de la condensation des silicates, les micelles vont s'allonger et former des mésophases organiques-inorganiques avec la silice (GALARNEAU et al., 1998). Le matériau est alors constitué d'un squelette de silice rempli de tensioactifs. Il suffit d'extraire ce dernier (par calcination par exemple) pour obtenir le matériaux poreux où le vide a remplacé le tensioactif. On comprend alors que la forme des micelles, et donc la concentration initiale de tensioactif, va pouvoir donner naissance à différents types de matériaux poreux comme dans le cas de la famille des M41S.

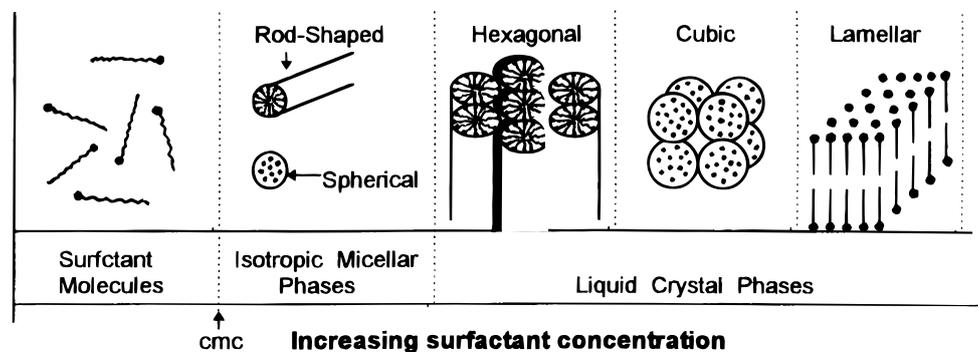


FIGURE 2.6 – Diagramme de phase d'un tensioactif dans l'eau (ZHAO et al., 1996).

#### 2.1.4.1 Les MCM-41

**Caractéristiques** Les pores des MCM-41 sont des cylindres sans tortuosité, parallèles, non connectés et formant un réseau hexagonal en nid d'abeilles (voir figure 2.7). Comme dit précédemment, ils sont formés en utilisant des tensioactifs de la famille du *CTAB* (ci-après nommé  $C_{16}TAB$ ) de formule  $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3NBr$  avec  $8 \leq n \leq 18$ . Il est possible de faire varier la taille de pore en modifiant la longueur de chaîne carbonnée du tensioactif utilisé. Cette taille de pore est comprise entre 2nm et 10nm comme présenté sur la figure 2.8.

Il est également possible d'utiliser des agents gonflants afin d'augmenter encore la taille des pores. En comparant l'effet du triméthyl benzène (*TMB*), du p-xylène et du décane sur la taille des pores d'un MCM-41, Desplantier et al. (DESPLANTIER-GISCARD et al., 2001) ont montré que seul le TMB conservait parfaitement la structure poreuse des MCM-41 et permettait de doubler la taille de pore d'un MCM-41 (voir figure 2.9). Le *TMB* va s'introduire dans les micelles de *CTAB*, les faisant gonfler. Lors de l'évaporation de celui-ci, les molécules de tensioactif vont se recroqueviller, conservant la taille de la micelle.

La taille et la forme des particules peuvent également être contrôlées. Di Renzo et al.

## 2.1. MATÉRIAUX NANOPOREUX

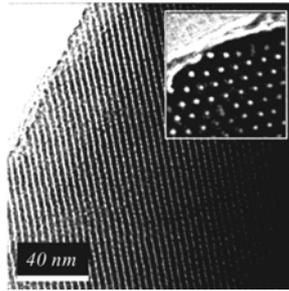


FIGURE 2.7 – Image de microscopie électronique en transmission d'un MCM-41 (LEFÈVRE et al., 2004b). L'encadré en haut à droite est une image perpendiculaire aux capillaires.

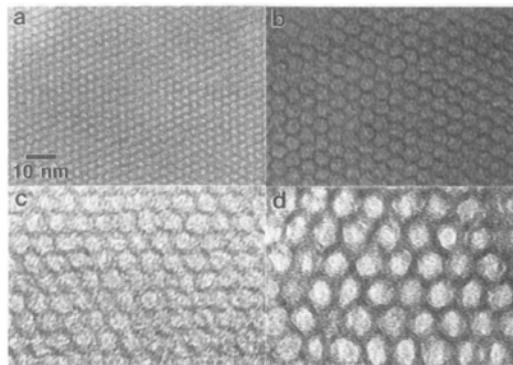


FIGURE 2.8 – Image de microscopie électronique en transmission de MCM-41 de taille de pore a) 2nm, b) 4nm, c) 6,5nm et d) 10nm. (BECK et al., 1992)

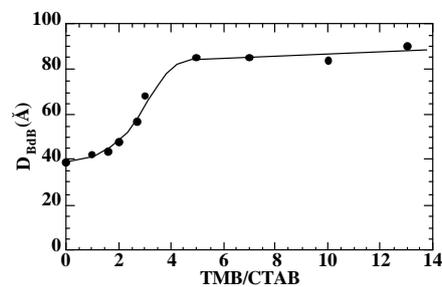


FIGURE 2.9 – Evolution de la taille de pore d'un MCM-41 en fonction de la fraction de TMB par rapport au CTAB introduite initialement. (DESPLANTIER-GISCARD et al., 2001)

(DI RENZO et al., 1999) ont obtenu des particules de taille variant entre  $1\ \mu\text{m}$  et  $12,6\ \mu\text{m}$  avec des formes très diverses (voir figure 2.10) en faisant varier le pH du milieu réactionnel. En utilisant une proportion très faible de  $C_{18}TAB$  par rapport à la silice, Carrillo et al. (CARRILLO et al., 2011) ont synthétisé des particules sphériques de  $3\ \mu\text{m}$  présentant une géométrie core-shell avec une couche, d'une vingtaine de nanomètres d'épaisseur, de pores désorganisés menant à un coeur de structure MCM-41. Enfin un autre moyen d'obtenir des particules de géométrie contrôlée est de procéder à une synthèse de MCM-41 dite pseudomorphique (MARTIN et al., 2002a, IAPICHELLA, 2006, ADEM et al., 2012). Le pseudomorphisme correspond à la substitution d'un matériau par un autre en conservant la forme originelle. Lors d'une telle synthèse, lorsque tous les réactifs sont mélangés, une diffusion très rapide de NaOH et de tensioactif va avoir lieu dans les particules de silice initiale. Le NaOH va dissoudre la silice qui va reprécipiter rapidement autour des tensioactifs formant un matériau intermédiaire métastable. Par la suite, ce matériau va se structurer et se renforcer. La synthèse pseudomorphique nécessite des conditions très particulières, notamment en ce qui concerne l'agitation. L'utilisation d'une hélice cisaille trop le mélange et déstabilise la nanoémulsion. D'autre part, un barreau aimanté mène à la dégradation des particules qui perdent leur forme initiale. C'est pourquoi Galarneau et al. (IAPICHELLA, 2006) ont mis au point une vis d'Archimède permettant une agitation douce du milieu réactionnel.

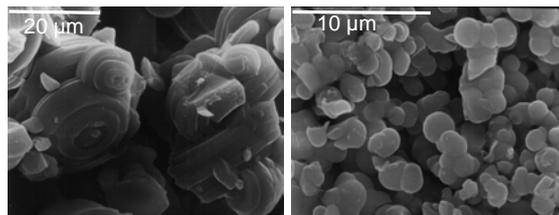


FIGURE 2.10 – Image de microscopie électronique à balayage de MCM-41 synthétisés en milieu acide (à gauche) et basique (à droite). (DI RENZO et al., 1999)

Enfin, il est à noter que le moyen d'extraction du template est un facteur important sur les caractéristiques du matériau final. Chen et al. (CHEN et al., 1993b) ont montré que seules la calcination et l'extraction acide par un mélange d'acide chlorhydrique dans l'éthanol au-dessus de la température ambiante permettent une suppression totale du tensioactif. Dans le cas de l'extraction acide, le départ du tensioactif se fera en même temps qu'une condensation des groupements silanols de surface rendant la silice naturellement plus hydrophobe mais moins propice à la fonctionnalisation par des molécules organiques.

**Mécanisme de formation** En ce qui concerne la création de MCM-41, deux mécanismes de formation sont envisagés. Le premier mécanisme suggéré est la création d'une phase lamellaire qui va petit à petit se transformer en phase hexagonale, comme représenté sur la figure 2.11 (MONNIER et al., 1993). L'observation de pores hexagonaux, comme sur la figure 2.8 semble a priori appuyer les arguments en faveur de ce mécanisme (ALFREDSSON et al., 1994).

La figure 2.12 représente le second mécanisme envisagé. Dans un premier temps, les tensioactifs vont former des micelles cylindriques souples et isolées. Par des interactions coulombiennes, les micelles formées vont interagir avec les silicates en solution conduisant à la création d'une couche de silicate autour de ces micelles. Par la suite, ces bâtonnets

## 2.1. MATÉRIAUX NANOPOREUX

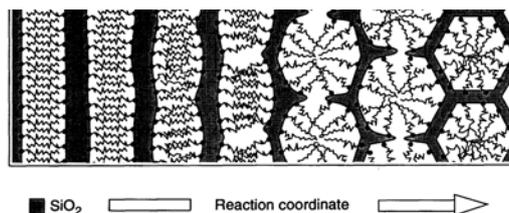


FIGURE 2.11 – Mécanisme de formation de MCM-41 par la transformation d'une phase lamellaire en phase hexagonale (MONNIER et al., 1993).

vont petit à petit s'organiser en paquets hexagonaux afin d'obtenir la configuration de plus faible énergie. La poursuite de la réaction va renforcer et agrandir les parois de silice jusqu'au matériau final (CHEN et al., 1993a). En utilisant les spectres de résonance paramagnétique électronique d'espèces insérées dans les micelles de tensioactifs, Galarneau et al. ont montré que ce mécanisme était le plus probable (GALARNEAU et al., 1998).

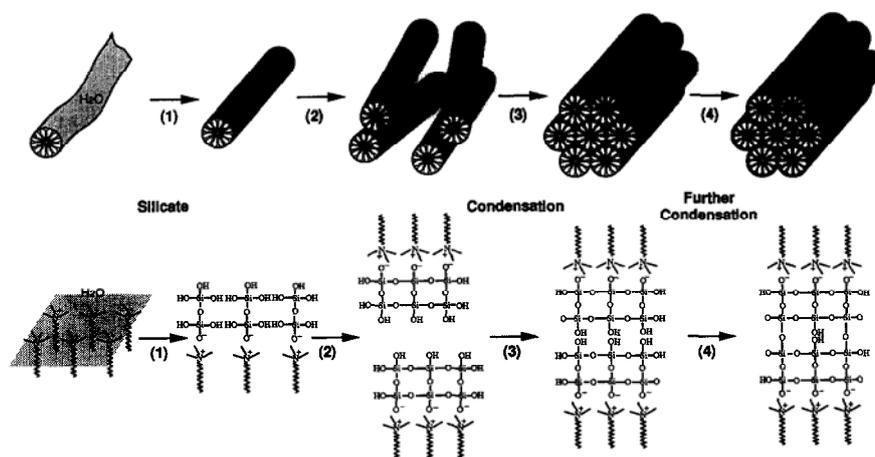


FIGURE 2.12 – Mécanisme de formation de MCM-41 d'après (CHEN et al., 1993a).

Il semble finalement que les deux mécanismes soient possibles et que c'est le pH de la solution et le degré de polymérisation de la silice qui favorisera l'un ou l'autre (MONNIER et al., 1993).

**Stabilité hydrothermale et mécanique des MCM-41** Après 3 mois de conservation à température ambiante, une destruction de la structure des MCM-41 stockés à l'air libre a été mise en évidence (CHEN and WAN, 2002). Celle-ci peut même se produire au bout de 12h si le matériau est conservé à 900 °C (WAN et al., 2003). Cette instabilité de la structure est attribuée aux groupements silanol Si-OH naturellement présents à la surface de la silice et dus à l'hydrolyse des ponts siloxane Si-O-Si. Il est néanmoins possible d'améliorer la stabilité des MCM-41 en augmentant la condensation des groupements silanol lors de la synthèse (CHEN and WAN, 2002) ou en ajoutant de l'alumine au cours de celle-ci (GALARNEAU et al., 2007). D'autre part, la conservation des MCM-41 est d'autant meilleure que la taille des parois entre pores est importante (GALARNEAU et al., 2001a). En ajustant les différentes quantités de réactifs, il est alors possible d'avoir des matériaux plus stables.

Il est à noter que les matériaux non-calcinés (donc possédant encore des tensioactifs à l'intérieur des pores) et les matériaux avec un greffage hydrophobe (KOYANO et al., 1997) sont extrêmement stables vis-à-vis de l'humidité. Il sera donc préférable de conserver les MCM-41 dans l'un de ces deux états jusqu'à utilisation.

Des essais de compression sur des MCM-41 ont montré qu'ils restaient dans un domaine élastique jusqu'à 670 MPa environ pour des MCM-41 non gonflés et 270 MPa pour des MCM-41 gonflés par le *TMB* (DESPLANTIER-GISCARD et al., 2003). Ces pressions sont très largement supérieures à celles qui seront utilisées dans les SHL de ce travail.

**Protocole de synthèse de MCM-41** Depuis 1992, de nombreux protocoles de synthèse de MCM-41 ont été mis au point dans le but d'accélérer celle-ci (TEYMOURI et al., 2011). Le protocole utilisé dans cette étude est celui de la référence (MARTIN et al., 2004). Dans un bécher, de l'eau distillée est agitée dans un bain d'huile à 50 °C. On ajoute ensuite successivement du *NaOH* (Roth) et petit à petit le tensioactif (du  $C_{18}TAB$  (ABCR) afin d'obtenir les pores de la dimension souhaitée) jusqu'à dissolution complète. On ajoute finalement la silice petit à petit. La source de silice ici utilisée est l'Aerosil 200V (Evonik Industries). La composition du mélange final est 50  $H_2O$  : 0,27 *NaOH* : 0,1  $C_{18}TAB$  : 1  $SiO_2$ . La réaction est laissée sous agitation à 50 °C pour homogénéisation pendant 1h. Le pré-mélange est alors mis dans un autoclave fermé au sein d'une étuve à 115 °C pendant 24h. Finalement le matériau est filtré sur un fritté porosité 4 et lavé jusqu'à pH 7 puis séché à l'étuve sous air à 80 °C, pendant une nuit. Avant utilisation du matériau, celui-ci est calciné à 550 °C pendant 8h. La montée en température est de 2 °C/min.

### 2.1.4.2 Les HMS

**Structure poreuse** En 1996, Tanev et Pinnavia (TANEV and PINNAVAIA, 1996) mirent au point un nouveau MTS appelé Hexagonal Mesoporous Silica (HMS) utilisant un tensioactif amine non-chargé comme template. Les HMS présentent une structure hexagonale, comme les MCM-41 mais sur une plus courte distance. Ceci se traduit par la présence de tortuosités et de connexions éventuelles entre certains pores (PAULY and PINNAVAIA, 2001). Néanmoins, les murs de silice entre les pores sont environ deux fois plus importants que ceux des MCM-41, ce qui leur apporte une meilleure stabilité hydrothermale (TANEV and PINNAVAIA, 1996).

Il est possible de faire varier le rayon des pores d'un HMS en jouant sur le rapport ethanol/eau lors de la synthèse. Ainsi Di Renzo et al. (DI RENZO et al., 1999) ont montré qu'en faisant varier ce rapport de 0,95 à 0,19, la taille de pore pouvait être augmentée de 3,3 à 4,6 nm. Ceci s'accompagne d'une diminution de la taille des parois entre les pores. En effet, les molécules d'ethanol possédant une tête polaire et une courte chaîne carbonnée vont agir comme des tensioactifs secondaires et vont s'intégrer aux micelles formées par le tensioactif amine. Ceci va entraîner la réduction de la taille des micelles et donc du rayon de pore.

**Protocole de synthèse de HMS** Les HMS ont été préparés suivant le protocole de la référence (DI RENZO et al., 1999). Une première solution est composée de dodecylamine ( $CH_3(CH_2)_{11}NH_2$ , Aldrich), d'ethanol ( $C_2H_5OH$ , Carlo Erba) et d'eau dans les proportions suivantes : 1  $CH_3(CH_2)_{11}NH_2$  : 24  $C_2H_5OH$  : 88  $H_2O$ . Une seconde solu-

## 2.1. MATÉRIAUX NANOPOREUX

tion est obtenue par dissolution de la source de silice, le tetraethylorthosilicate (TEOS  $Si(C_2H_5O)_4$ , Aldrich) dans l'éthanol à 25 ° C. Cette solution est alors ajoutée à la première afin d'obtenir une solution finale de composition 0,25  $CH_3(CH_2)_{11}NH_2$  : 6,84  $C_2H_5OH$  : 1  $TEOS$  : 36  $H_2O$ . Le système est ensuite agité une heure à 25 ° C puis laissé pendant vingt heures à la même température. La suspension blanche formée est alors filtrée et rincée jusqu'à pH 7 puis séchée une nuit à 80 ° C. Avant utilisation du matériau, celui-ci est calciné à 550 ° C pendant 8h. La montée en température est de 2 ° C/min.

### 2.1.5 Les Controlled Pore Glasses (CPG)

Les verres poreux ou Controlled Pore Glasses (CPG) ont été mis au point par Haller en 1965 (HALLER, 1965). Ils sont préparés à partir de borosilicates contenant de la silice  $SiO_2$ , du  $B_2O_3$  et moins de 10% de  $Na_2O$ . Ce verre est fondu puis subit une séparation de phases par refroidissement entre 500 et 750 ° C. En fonction de la durée de ce traitement, la séparation de phases sera plus ou moins importante, ce qui déterminera la taille des pores pouvant varier de 7,5 à 300 nm. La phase de borate est ensuite éliminée par des solutions acides à haute température. Le verre restant est finalement traité par la soude pour enlever les particules de silice colloïdale restantes puis amené à pH 7 par lavages à l'eau.

Le produit issu de ce processus est un verre poreux ayant une faible distribution en taille de pores avec des pores "en trous de vers" interconnectés et présentant des tortuosités visibles sur la figure 2.13. Les surfaces spécifiques peuvent varier de 9 à 340  $m^2.g^{-1}$  en fonction de la taille des pores.

Les CPG sont couramment utilisés en chromatographie liquide (HALLER, 1965) et pour la séparation et l'immobilisation de nombreuses molécules biologiques (enzymes, protéines, acides nucléiques...) (WEETALL, 1993).

Les matériaux utilisés dans cette thèse sont des matériaux commerciaux produits par Fluka et commercialisés par Sigma-Aldrich.

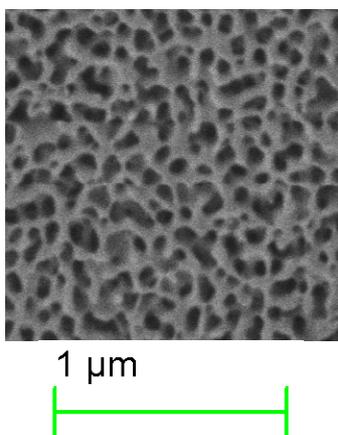


FIGURE 2.13 – Image de microscopie électronique à balayage d'un CPG.

## 2.2 La silanisation

### 2.2.1 Chimie de surface de la silice

La silice est composée de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  liés les uns aux autres par les atomes d'oxygène. Cette organisation se termine en surface par des ponts siloxanes (voir figure 2.14 a))  $\text{Si-O-Si}$ . Néanmoins en présence d'eau ces siloxanes peuvent s'hydrolyser suivant la réaction inverse de la figure 2.15 formant des fonctions silanols  $\text{Si-OH}$  qui donne son caractère hydrophile à la silice (GROSSMANN et al., 2001). En effet, l'eau va pouvoir se lier aux silanols par des liaisons hydrogènes. Sous pression atmosphérique et à température ambiante, il existe donc toujours de l'eau physisorbée à la surface de la silice. Les figures 2.14 b), c) et d) représentent les trois formes sous lesquelles les silanols existent.

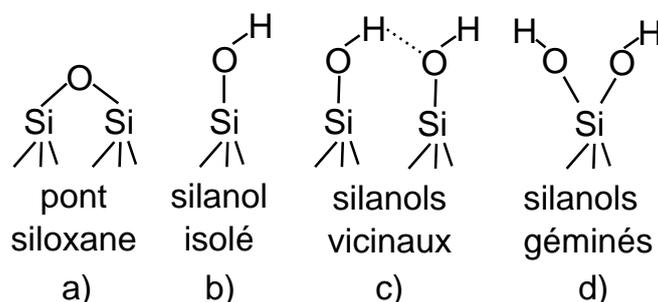


FIGURE 2.14 – Groupements de surface de la silice. Les silanols vicinaux sont liés les uns aux autres par liaisons hydrogènes.

Il est possible de supprimer l'eau physisorbée et les silanols par traitement thermique en deux étapes représentées sur la figure 2.15 : la déshydratation et la déshydroxylation. En effet, il est communément admis que pour une température de  $200^\circ\text{C}$ , toute l'eau physisorbée a été retirée. Puis, entre  $200$  et  $400^\circ\text{C}$ , ce sont principalement les silanols vicinaux qui se condensent. Pour des températures supérieures à  $400^\circ\text{C}$ , ce sont majoritairement les hydroxyles isolés qui vont former des ponts siloxane. Il faut atteindre des températures supérieures à  $1200^\circ\text{C}$  pour réussir à supprimer tous les silanols, ce qui est largement supérieur aux températures à partir desquelles les MCM-41 s'effondrent (environ  $850^\circ\text{C}$  (CHEN et al., 1993b)). D'autre part, ce sont ces silanols qui sont responsables de la réactivité de surface de la silice. Ainsi, dans le cas où l'on souhaite modifier cette surface, la réaction chimique devra se faire par réaction entre les silanols et la molécule greffée.

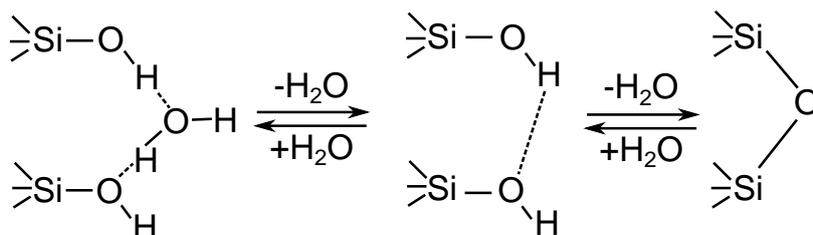


FIGURE 2.15 – Schéma des réactions de déshydratation puis de déshydroxylation de la silice.

## 2.2. LA SILANISATION

Le processus inverse, la réhydroxylation, est un processus lent à température ambiante mais spontanée. Ainsi, un simple traitement thermique ne suffit pas à définitivement enlever les silanols hydrophiles d'une surface de silice. C'est pourquoi il est généralement nécessaire d'avoir recours à un greffage de molécules hydrophobes sur la surface de silice pour changer ses propriétés de mouillage.

Dans des conditions normales de température, de pression et d'hygrométrie, la silice possède environ 8 OH.nm<sup>-2</sup>. Dans le cas des silices de précipitation (comme les gels de silice) ce chiffre diminue à 5-6 OH.nm<sup>-2</sup>. Enfin dans les MCM-41, du fait de la courbure importante des pores, il a été montré que le nombre de groupements hydroxyles par nanomètres carrés est de 2,4 (ZHAO et al., 1997).

### 2.2.2 Réaction de silanisation

La silanisation est une réaction de fonctionnalisation dans laquelle une molécule d'organosilane va être liée chimiquement à une surface (dans notre cas, la silice) afin d'en modifier ses propriétés physiques ou chimiques de manière contrôlée. Un organosilane est une molécule de formule  $R_nSiX_{n-4}$ , où n est compris entre 1 et 3. R est un groupement organique et X une fonction hydrolysable, souvent un chlore, un groupement ethoxy ou un groupement methoxy. Dans le cas qui nous intéresse, le but de la silanisation est de rendre la silice hydrophobe. Classiquement, ce sont des alkylsilanes qui sont utilisés dans ce but. R est alors une chaîne carbonée de longueur prédéfinie. Cette réaction est fréquemment rencontrée dans la création de silices hydrophobes pour la chromatographie liquide haute performance (BEREZNITSKI et al., 1998).

Ce sont principalement les silanols isolés, et dans une moindre mesure les silanols géminés qui sont les plus accessibles aux silanes. Ce sont donc eux qui sont concernés dans la réaction de silanisation. Il est à noter que pour des températures importantes, lors de la calcination par exemple, deux silanols vicinaux vont avoir tendance à se condenser pour former un pont siloxane et deux silanols isolés, ce qui est favorable à la réaction de silanisation. (ZHAO and LU, 1998)

Les silanes pouvant présenter de longues chaînes carbonées, comme dans le cas des octadecylsilanes qui possèdent une chaîne carbonée de 18 carbones, il est parfois intéressant d'avoir recours à une seconde silanisation, appelée "end-capping" afin de faire réagir les groupements hydroxyles non-accessibles aux octadecylsilanes avec des silanes plus petits, comme le triméthylchlorosilane ne présentant des chaînes que d'un seul carbone.

La réaction de silanisation par un chlorosilane s'effectue par substitution nucléophile du chlore par l'oxygène du silanol de surface au niveau de l'atome de silicium du chlorosilane. La réaction est généralement conduite en mélangeant le chlorosilane et la silice déshydratée dans un solvant organique en présence d'une quantité donnée d'eau. Cette substitution se fait en deux étapes (BEREZNITSKI and JARONIEC, 1998) :

- l'hydrolyse de la fonction chlore du silane :  
 $Si-Cl|_{silane} + H_2O \rightarrow Si-OH|_{silane} + HCl$
- la condensation du silanol formé sur la surface de silice :  
 $Si-OH|_{silane} + Si-OH|_{surface} \rightarrow Si-O-Si + H_2O$

La réaction de silanisation se fait en général en présence d'une base, comme la pyridine, qui permet de capter l'acide chlorhydrique formé lors de la réaction et de catalyser la formation de liaisons Si-O par assistance nucléophile. En théorie le taux de greffage

maximal est de 2,5 greffons/nm<sup>2</sup> pour des MCM-41. Néanmoins, ce taux de greffage est rarement atteint en pratique à cause de l'encombrement stérique et de la mobilité des chaînes alkyles à l'intérieur des pores.

Enfin, il est à noter que les protocoles de silanisation sont très nombreux et peuvent se faire en phase liquide, en phase gazeuse ou même par co-condensation lors de la synthèse des particules de silice (BRÜHWILER, 2010, LU et al., 2011). Or, le choix de ce protocole, ainsi que celui du silane est primordial quant au comportement du SHL final comme nous le verrons dans la suite.

### 2.2.3 Protocole de silanisation

Le protocole suivi lors de ce travail est celui de la référence (MARTIN et al., 2001). La figure 2.16 représente le montage de silanisation.

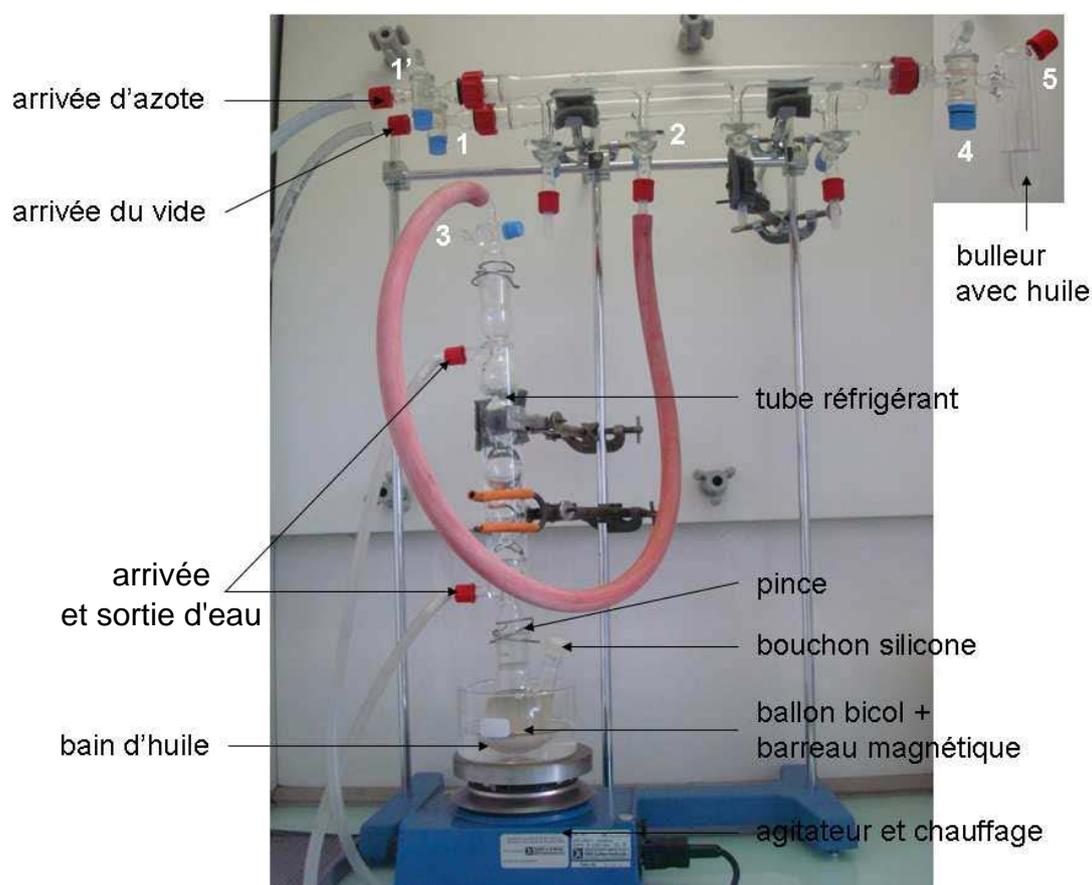


FIGURE 2.16 – Photographie du poste de silanisation.

Dans un ballon bicol, monté d'un tube réfrigérant par le col principal, le col secondaire étant fermé par un septum en silicone, le matériau poreux est introduit avec un barreau magnétique. La silice est dans un premier temps dégazée sous vide pendant 7h à 150 ° C. Le ballon est alors refroidi, toujours sous vide, avant l'introduction des réactifs. Une fois le système à température ambiante, la circulation d'eau dans le tube réfrigérant est mise en route et le vide est remplacé par une atmosphère d'argon. Puis, par le septum, le toluène anhydre (Sigma-Aldrich), la pyridine anhydre (Sigma-Aldrich), et le

## 2.2. LA SILANISATION

n-octyldimethylchlorosilane (ABCR) sont introduits dans cet ordre. Le mélange réactionnel contient 25mL de toluène par gramme de silice, 5 silanes/nm<sup>2</sup> de matériau poreux et 1 pyridine/chlore de silane. Il est donc nécessaire de connaître à l'avance la surface spécifique du matériau à silaniser. Le mélange est alors laissé sous reflux 15h à 120 ° C et agitation lente.

A la fin de la réaction, le matériau poreux est filtré sur un fritté porosité 4 et lavé par lavages successifs de toluène, d'acétone, d'un mélange acétone/eau (1/1), d'acétone, de chloroforme et de diethyl ether. Cette succession de solvants est nécessaire à l'élimination du chlorhydrate de pyridinium produit lors de la réaction. Celui-ci est sous forme de sel et n'est soluble que dans les solvants polaires. La poudre est finalement séchée dans une étuve sous air à 80 ° C.

### 2.2.4 Cas particulier des SHL à base de silices mésoporeuses : influence du greffage

Dans le cas où l'on utilise des silices mésoporeuses comme matériau poreux avec l'eau, il est nécessaire de traiter ces silices pour les rendre hydrophobes. Dès lors, le type de greffage va jouer un rôle majeur dans les caractéristiques du SHL.

#### 2.2.4.1 Influence de la densité de greffage

La densité de greffage est un paramètre extrêmement important sur les caractéristiques d'un SHL. Ainsi il a été mis en évidence qu'une densité de greffage minimum était nécessaire pour obtenir un système hydrophobe (KIMURA et al., 1999). Ensuite, les plateaux d'intrusion et d'extrusion vont se déplacer vers les hautes pressions pour des densités de greffage plus importantes. Ceci peut être obtenu par un temps de réaction plus long (HAN and QIAO, 2007b) ou une quantité de greffons plus importante au départ (FADEEV and EROSHENKO, 1997). Les études menées par Fadeev et Eroshenko d'une part et par Han et Qiao d'autre part ont montré que la densité de greffage avait un impact plus important sur la pression d'intrusion que sur la pression d'extrusion, une fois le système devenu hydrophobe (FADEEV and EROSHENKO, 1997, HAN and QIAO, 2007b).

#### 2.2.4.2 Influence de la longueur de la chaîne alkyl

Lefèvre (LEFÈVRE, 2002) a comparé le comportement de gels de silice greffés avec des chaînes carbonées de différentes longueurs (1,4, 8 ou 18 carbones). Comme on peut le voir sur la figure 2.17, une dissipation d'énergie maximale avec un comportement de type B sera obtenue pour une longueur de chaîne entre 4 et 8 carbones. En effet, pour des chaînes plus petites le nombre de carbones est trop faible pour rendre le matériau suffisamment hydrophobe pour obtenir un comportement de type B. Au contraire, des chaînes plus longues vont limiter le volume poreux disponible à l'intrusion. D'autre part dans ce dernier cas, il est difficile d'obtenir un greffage homogène à cause de l'encombrement stérique du silane qui a du mal à diffuser dans le pore lors de la réaction de silanisation. Des résultats identiques ont été trouvés par la suite sur d'autres gels de silice (DENOYEL et al., 2004, SUCIU et al., 2005)

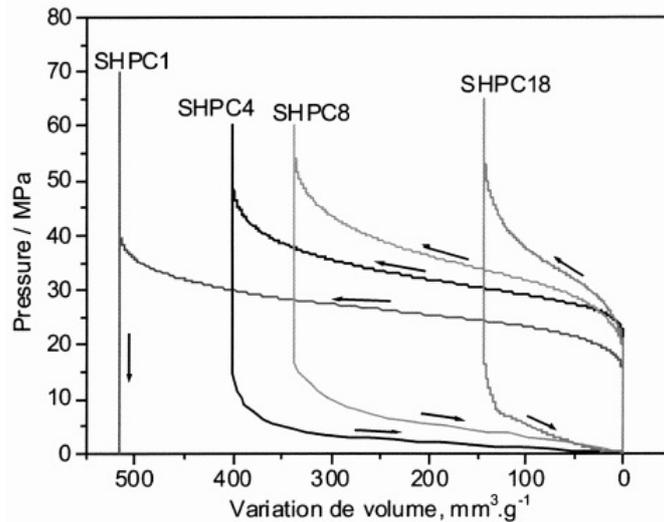


FIGURE 2.17 – Cycles d'intrusion/extrusion de gels de silice SHP avec différentes longueurs de chaînes alkyl greffées. (LEFÈVRE, 2002)

### 2.2.4.3 Influence de la nature des chaînes greffées

Afin de modifier l'hydrophobicité de la surface, il est également possible de greffer des chaînes perfluorées. En effet, les molécules terminées par un atome de fluore sont généralement plus hydrophobes que celles terminées par un atome de carbone. Cet effet a été mis en évidence par Lefèvre (LEFÈVRE, 2002) qui a comparé, pour un même support (un gel de silice FK) l'influence du groupement terminal de la molécule hydrophobe greffée à la surface de la silice (voir figure 2.18). L'effet observé est bien celui attendu : une augmentation des pressions d'intrusion et d'extrusion en lien avec une augmentation de l'hydrophobie du matériau dans le cas des chaînes perfluorées.

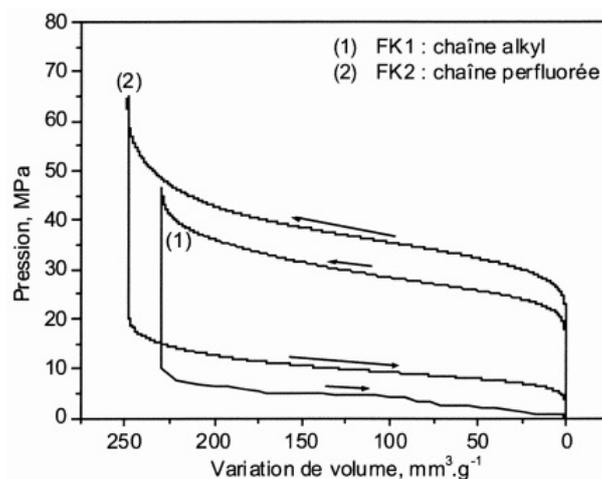


FIGURE 2.18 – Cycles d'intrusion/extrusion de gels de silice FK avec différentes natures de chaînes greffées. (LEFÈVRE, 2002)

De même, le mode d'ancrage a été étudié. En effet, il est possible de greffer des molé-

## 2.3. CARACTÉRISATION DES NANOPOREUX

cules de monochlorosilane, dichlorosilane ou trichlorosilane. La différence entre ces trois types de silanes est le nombre de chlores présents à la base de la molécule et permettant la liaison entre le greffon et la surface de la silice. Han et Qiao (HAN and QIAO, 2007c) ont obtenu une diminution de l'hydrophobicité dans le cas de l'utilisation de dichlorosilane par rapport à l'utilisation de monochlorosilane sur des particules de MCM-41. Cet effet a été attribué à la présence d'atomes de chlore subsistant à la fin de la réaction à l'intérieur des pores qui ont tendance à augmenter l'hydrophilicité de la surface. Lefèvre (LEFÈVRE, 2002) a obtenu un effet inverse dans le cas des trichlorosilanes. En effet, il a alors constaté que l'utilisation de trichlorosilane augmentait l'hydrophobicité des particules de gel de silice par rapport aux monochlorosilane. Néanmoins, la polymérisation entre différentes chaînes de trichlorosilane a également tendance à diminuer fortement le volume poreux et donc les capacités de dissipation du SHL. Les différences entre ces deux résultats sont probablement dues au rendement de chacune des réactions. En effet, dans les cas des particules de gel de silice de Lefèvre, tous les atomes de chlore semblent avoir réagi, ce qui n'est pas le cas des particules de MCM-41 utilisées par Han et Qiao.

Plus récemment Kim et al. (KIM et al., 2011) ont eu l'idée de réaliser un greffage en deux étapes sur des carbones nanoporeux. La première est la silanisation classique d'un chlorotriméthylsilane. Par la suite un second greffage par de l'acide 16-mercaptophexadécanoïque ( $HS(CH_2)_{15}CO_2H$ ) permet d'obtenir un greffon souple avec une tête carboxylate chargée négativement et polaire. L'application d'un champ électrique sur le système va alors permettre de modifier l'hydrophobicité du système. En effet, une tension positive va charger positivement la surface de carbone qui va attirer la tête polaire du greffon. Ce dernier va alors se plier et présenter sa chaîne carbonée vers l'intérieur du pore, augmentant l'hydrophobicité du matériau. Au contraire une tension négative va charger négativement la surface de carbone qui va repousser la tête polaire du greffon vers le centre du pore, diminuant l'hydrophobicité du matériau.

## 2.3 Caractérisation des nanoporeux

Dans cette partie, les techniques de caractérisation de la texture poreuse des matériaux nanoporeux seront présentées. Ces caractérisations ont deux buts. Le premier est d'établir l'efficacité des méthodes de synthèse et de fonctionnalisation des matériaux fabriqués lors de ce travail de thèse. Cette caractérisation vise à mettre en évidence que la structure mésoporeuse obtenue coïncide bien avec la structure attendue. Les cycles d'intrusion/extrusion de liquide dans un nanoporeux étant directement liés à la structure poreuse de celui-ci (et en particulier à la dimension de ses pores), le second objectif est de caractériser le plus finement possible les matériaux pour vérifier ou comprendre les phénomènes observer lors de ces cycles.

### 2.3.1 Caractérisation par adsorption physique d'azote

#### 2.3.1.1 Principe

L'adsorption correspond à la fixation d'une ou plusieurs molécules d'un composant sur une surface. L'adsorption physique (ou physisorption) est l'adsorption d'une molécule de gaz (l'adsorbat) sur une surface solide (l'adsorbant) via des liaisons physiques dites

faibles, comme par exemple des liaisons de Van der Waals. A volume constant, la disparition de l'adsorbat du gaz originel va entraîner une diminution de pression de celui-ci. La technique de caractérisation par adsorption physique d'azote est basée sur la mesure de ce phénomène (par volumétrie ou gravimétrie) dans le cas particulier où le gaz est l'azote. La quantité de gaz pouvant être adsorbée sur une surface dépend de trois paramètres principaux : la température, la pression et l'affinité entre les molécules du liquide correspondant au gaz et celles de la surface solide. Les énergies mises en jeu lors de l'adsorption étant faibles, il est aisé (par augmentation de la température ou diminution de la pression) d'entraîner le retrait des molécules adsorbées de la surface. Ce phénomène est appelé désorption. Le remplissage de nanopores peut se faire selon plusieurs étapes : l'adsorption mono ou multicouche et la condensation capillaire.

Lors de l'adsorption monocouche, toutes les molécules d'adsorbat se retrouvent en contact avec la surface de l'adsorbant. Dans l'adsorption multicouche, l'espace d'adsorption accueille plusieurs couches de molécules et toutes les molécules d'adsorbat ne se retrouvent pas en contact avec l'adsorbant. L'espace résiduel entre deux adsorptions multicouches peut alors se remplir de liquide, séparé de la phase gazeuse par un ménisque. Ce phénomène est appelé condensation capillaire et s'accompagne souvent d'une hystérésis sur la courbe pression-volume tracée lors d'une expérience d'adsorption physique de gaz. La figure 2.19 représente ces différentes étapes.

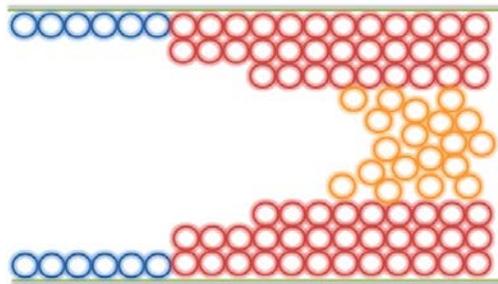


FIGURE 2.19 – Principe de l'adsorption monocouche (en bleu), multicouche (en rouge) et de la condensation capillaire (en orange) dans un pore (en vert).

Lors d'une expérience d'adsorption physique de gaz, les mesures sont effectuées à température (celle du point d'ébullition de l'azote) et volume constants. Le volume de gaz adsorbé par gramme de matériau  $V_{ads}$  est alors mesuré en fonction de  $P/P_0$  où  $P_0$  représente la pression de vapeur saturante du gaz. Les courbes représentant  $V_{ads}$  en fonction de  $P/P_0$  sont appelées isothermes de sorption, comprennent généralement les étapes d'adsorption et de désorption, et peuvent être classées en six catégories en fonction de leur forme (voir figure 2.20).

L'isotherme de type I est obtenue avec un solide microporeux ayant une faible surface externe (comme les charbons actifs, les zéolithes ou certains oxydes poreux par exemple). L'isotherme de type II a la forme normale d'une isotherme obtenue avec un matériau non-poreux ou macroporeux et représente une adsorption monocouche-multicouche sans restriction. Le point B, début de la partie linéaire du milieu de l'isotherme est souvent désigné comme le point à partir duquel l'adsorption monocouche laisse place à l'adsorption multicouche. L'isotherme de type VI représente l'adsorption multicouche par étape d'un système non-poreux uniforme. La taille de chaque saut représente alors la capacité monocouche de chaque couche adsorbée. On peut trouver ce genre d'isothermes en étu-

## 2.3. CARACTÉRISATION DES NANOPOREUX

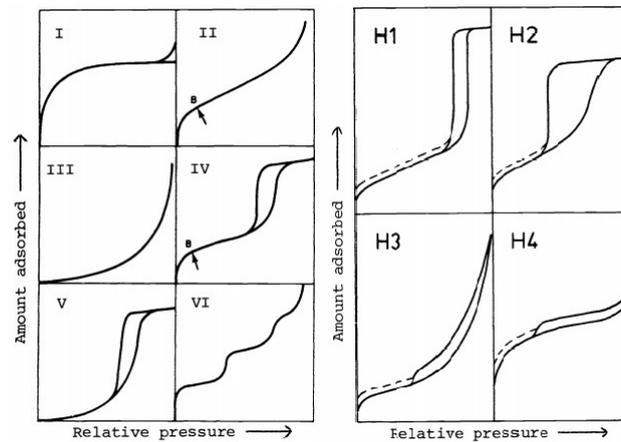


FIGURE 2.20 – Les différents types d'isothermes de sorption (I à VI) et les différentes sous-catégories de l'isotherme IV (H1 à H4). (SING, 1982)

diant par exemple l'adsorption d'argon ou de krypton sur une surface de noir de carbone recouverte de graphite à la température de l'azote liquide. Les isothermes de type III et V sont des isothermes peu communes souvent obtenues lorsque les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbant sont extrêmement faibles. Enfin la caractéristique de l'isotherme IV est sa boucle d'hystérésis correspondant à la condensation capillaire présente dans les matériaux mésoporeux.

Cette hystérésis peut se trouver de quatre formes différentes. L'hystérésis de type H1 est souvent associée à des matériaux poreux à porosité régulière (pores cylindriques ou obtenus par compaction ou aggrégation de sphères quasi parfaites) et avec une faible distribution en taille de pore. L'hystérésis H4 s'obtient plutôt dans le cas de porosités en forme de fentes étroites. Les hystérésis H2 et H3 sont des intermédiaires. L'hystérésis de type H2 peut par exemple être considérée comme celle de pores moins réguliers ou plus dispersés en taille que ceux qui mènent à un hystérésis H1.

Bien que dans la pratique, les expériences d'adsorption physique d'azote soient menées dans le cas d'un mouillage total de la surface par l'azote liquide, on peut voir des similarités entre ce phénomène et les expériences d'intrusion/extrusion de liquide dans les SHL. En effet, il s'agit dans les deux cas du remplissage et de la vidange d'un pore par un liquide.

Les différents matériaux utilisés dans cette thèse ont été caractérisés en utilisant un ASAP 2010 Physisorption Analyzer de Micromeritics®.

### 2.3.1.2 Mesure de la surface spécifique : la méthode Brunauer-Emmett-Teller

La théorie de Langmuir stipule qu'il existe un équilibre dynamique entre les molécules adsorbées et les molécules de gaz libre. La méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET) (BRUNAUER et al., 1938) est la méthode la plus courante pour mesurer la surface spécifique d'un matériau. Celle-ci étend le cas de la théorie de Langmuir à l'adsorption multicouche. Dans le cas d'une telle adsorption, l'équilibre des taux de condensation et d'évaporation mène à la relation :

$$a_i \cdot s_{i-1} \cdot P = b_i \cdot s_i \cdot e^{-\frac{E_i}{RT}} \quad (2.1)$$

où  $a_i$  et  $b_i$  sont des constantes d'adsorption,  $s_i$  la surface recouverte par  $i$  couches de molécules et  $E_i$  l'énergie d'adsorption de la  $i^{\text{ème}}$  couche. Si on suppose que pour les couches  $i \geq 2$  les propriétés d'évaporation-condensation sont les mêmes, on a  $\frac{b_i}{a_i} = g$  et  $E_i = E_L$  où  $E_L$  est l'énergie de liquéfaction de l'adsorbat. L'équation précédente devient alors :

$$\begin{cases} s_1 = y \cdot s_0 \\ s_i = x \cdot s_{i-1} = \frac{y}{x} x^i \cdot s_0 \text{ pour } i \geq 2 \end{cases} \quad (2.2)$$

avec :

$$\begin{cases} x = \frac{P}{P_0} e^{\frac{E_L}{RT}} \\ y = \frac{g}{b_1} P \cdot e^{\frac{E_1}{RT}} \end{cases} \quad (2.3)$$

Si on pose  $v$  volume total adsorbé,  $v_m$  volume d'adsorbant par unité de surface quand une seule couche est adsorbée et  $C_{BET} = \frac{y}{x}$ , on obtient :

$$\frac{v}{v_m} = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} i \cdot s_i}{\sum_{i=0}^{\infty} s_i} = \frac{C_{BET} \cdot s_0 \cdot \sum_{i=1}^{\infty} i \cdot x^i}{s_0 (1 + C_{BET} \sum_{i=1}^{\infty} x^i)} \quad (2.4)$$

Le développement de cette équation amène à l'équation BET :

$$\frac{P}{v \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{v_m \cdot C_{BET}} + \frac{C_{BET} - 1}{v_m \cdot C_{BET}} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (2.5)$$

Ainsi, le tracé de  $\frac{P}{v \cdot (P_0 - P)}$  en fonction de  $\frac{P}{P_0}$  à partir des points expérimentaux doit être une droite. La pente et l'ordonnée à l'origine permettent la détermination de la constante BET  $C_{BET}$  et du volume adsorbé à la monocouche  $v_m$ . Rappelons que  $C_{BET}$  est une constante proportionnelle à  $e^{\frac{E_1 - E_L}{RT}}$  et va donc être sensible à l'interaction adsorbant/adsorbat. Connaissant l'encombrement d'une molécule de gaz ( $a_{N_2} = 16,2 \text{ \AA}$  dans le cas de l'azote), il est possible de déterminer la surface spécifique totale :

$$S_{BET} = v_m \cdot \mathcal{N}_A \cdot a_{N_2} \quad (2.6)$$

Expérimentalement, l'ajustement des données est généralement satisfaisant pour des pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,35. C'est pourquoi, la méthode BET n'est pas très précise pour des pores de rayons inférieurs à 2 nm. En effet, pour de telles tailles de pore, la condensation capillaire se produit très près de l'adsorption mono-multicouche pouvant ainsi fausser les résultats de la méthode BET (THOMMES et al., 2002).

### 2.3.1.3 Une première mesure du rayon de pore : Méthode Barrett-Joyner-Halenda

Afin de connaître le rayon de pore et la distribution en taille de pore, c'est cette fois le phénomène de condensation capillaire qui est étudié. L'équation de Kelvin permet de

### 2.3. CARACTÉRISATION DES NANOPOREUX

calculer la pression de vapeur nécessaire à l'obtention de l'équilibre thermodynamique d'un ménisque dans un pore de rayon  $R_K$  :

$$\rho_L \cdot k_B \cdot T \cdot \ln \left( \frac{P_V}{P_0} \right) = -\frac{2 \cdot \gamma_{LV}}{R_K} \quad (2.7)$$

Néanmoins cette dernière équation ne prend pas en compte le phénomène d'adsorption multicouche menant à la formation de films liquides à la surface du solide étudié. C'est pourquoi Barrett, Joyner et Halenda (BARRETT et al., 1951) ont mis au point un modèle intégrant ce phénomène. Ce modèle s'applique aux pores cylindriques, de section constante, indépendants et ouverts sur l'extérieur. On prend ici en compte la branche de désorption plus proche de l'équilibre. Ainsi quand la pression diminue deux phénomènes sont considérés :

- la vidange des pores de rayon  $R_p$  tel que  $R_p - t > R_K$
- la diminution de l'épaisseur du film liquide  $t$  dans les pores déjà vidangés

Des équations de référence pour  $t$  existent comme celle de Hasley (HALSEY, 1952) définie ci-après :

$$t(\text{Å}) = 3.54 \left( \frac{-5}{2.303 \log \left( \frac{P}{P_0} \right)} \right)^{1/3} \quad (2.8)$$

Ainsi, il est possible d'obtenir une courbe représentant le rayon de pore en fonction de la pression relative de condensation capillaire (voir figure 2.21). La distribution en taille de pore est alors liée à la dérivée de l'isotherme d'adsorption.

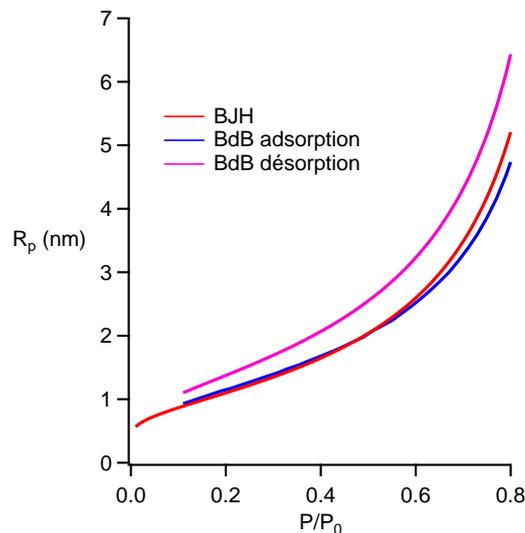


FIGURE 2.21 –  $R_{BJJH}$  en utilisant l'équation de Hasley (en rouge) et  $R_{BdB}$  en fonction de la pression relative de condensation capillaire.

La représentation de la texture poreuse est néanmoins très simpliste, ce qui peut mener à une sous-estimation du rayon de pore. De plus, le modèle ne prend pas en compte

l'épaississement se formant au niveau de la jonction entre film liquide et ménisque ou celui dû aux interactions entre plusieurs films adsorbés. Le modèle BJH reste néanmoins une bonne méthode d'évaluation de taille de pore dans le cas de matériaux mésoporeux.

### 2.3.1.4 Une seconde mesure du rayon de pore : Méthode Broekhoff-De Boer

Broekhoff et de Boer (BROEKHOFF and DE BOER, 1967, BROEKHOFF and DE BOER, 1968) ont mis au point une approche plus sophistiquée modélisant l'évaporation de liquides condensés dans des pores cylindriques. Comme la méthode BJH, cette méthode revient à corriger l'équation de Kelvin suivant la relation :

$$R_p - t_e = R_K + \frac{\int_{t_e}^{R_p} 2F(t)(R_p - t) dt}{(R_p - t_e)RT \ln(P_0/P)} \quad (2.9)$$

Dans cette équation,  $F(t)$  est une fonction représentant les différences intrinsèques entre les potentiels thermodynamiques du liquide en volume et de la phase adsorbée d'épaisseur  $t$ .  $t_e$ , l'épaisseur d'équilibre, diffère de  $t$  car elle prend en compte l'influence de la courbure de l'interface liquide-vapeur. La valeur de ce paramètre peut être obtenue, connaissant le volume molaire du liquide  $V_m$  par la relation suivante :

$$RT \ln \left( \frac{P_0}{P} \right) - F(t_e) = \frac{\gamma V_m}{(R_p - t_e)} \quad (2.10)$$

Galarneau et al. (GALARNEAU et al., 1999) ont montré que dans le cas des silices mésoporeuses non-greffées, les résultats obtenus par la méthode BdB étaient similaires à ceux obtenus par des méthodes géométriques contrairement à la méthode BJH qui, comme dit précédemment sous-estime le rayon des pores. Ainsi c'est la méthode BdB qui a été utilisée préférentiellement pour l'étude des silices mésoporeuses non-greffées. Comme dans le cas de la méthode BJH, il est possible d'obtenir une courbe de référence représentant la taille de pore en fonction de la pression relative de condensation capillaire (voir figure 2.21). Bien que cette méthode soit applicable à l'adsorption (BROEKHOFF and DE BOER, 1967), c'est la branche de désorption qui a été choisie pour les analyses (BROEKHOFF and DE BOER, 1968) celle-ci correspondant à un état plus proche de l'équilibre. En effet, l'étape de condensation capillaire lors de l'adsorption est une étape métastable tout comme la nucléation lors de l'extrusion d'eau dans les SHL MCM-41/eau.

### 2.3.1.5 Mesure du volume poreux et de la densité

Le volume poreux se mesure généralement à partir de la saturation visible pour des pressions relatives obtenues après la condensation capillaire ou, à défaut, pour des pressions relatives proches de 1. Celles-ci correspondent à la fin de l'adsorption dans les mésopores. En supposant que les mésopores sont remplis de liquide et connaissant le rapport volume de gaz/volume de liquide à la température et à la pression étudiée, il est possible de déterminer le volume occupé par le liquide et donc le volume poreux par unité de masse de poudre  $V_p$ . Connaissant maintenant le volume poreux et la densité du matériau massif  $\rho_s$ , le calcul de la fraction de vide, défini comme le rapport entre le volume poreux et le volume total (GALARNEAU et al., 1999) est effectué :

## 2.3. CARACTÉRISATION DES NANOPOREUX

$$\epsilon = \frac{V_p}{V_p + \frac{1}{\rho_s}} \quad (2.11)$$

ainsi que le calcul de la densité du mésoporeux  $\rho_m$  :

$$\rho_m = \frac{\epsilon}{V_p} \quad (2.12)$$

### 2.3.1.6 Cas particulier des silices silanisés

Dans le cas particulier des silices silanisés, Guillemot (GUILLEMOT, 2010) a montré que le rayon de pore semble être intermédiaire entre celui obtenu par la méthode BdB et celui obtenu par la méthode BJH. C'est pourquoi dans la suite, nous caractériserons à chaque fois ces deux rayons afin d'avoir un encadrement du rayon de pore pour les silices mésoporeuses silanisées.

### 2.3.1.7 Conclusion : méthode d'analyse des isothermes d'adsorption

La figure 2.22 représente une isotherme de sorption d'un MCM-41. Les points correspondant à l'adsorption multicouche sont utilisés pour la détermination de la surface spécifique en ajustant la courbe  $\frac{P}{v \cdot (P_0 - P)} = f\left(\frac{P}{P_0}\right)$  par une droite (voir partie 2.3.1.2) sur la gamme de  $\frac{P}{P_0}$  allant de 0,05 à 0,35. Cet ajustement est éventuellement fait sur une gamme plus restreinte afin d'obtenir une droite. Dans le cas des MTS silanisés, par exemple, ceci est nécessaire car ils présentent une condensation capillaire autour de  $\frac{P}{P_0} = 0,3$ . En utilisant les équations des modèles BdB et BJH (voir parties 2.3.1.3 et 2.3.1.4), il est possible à partir de la valeur de  $\frac{P}{P_0}$  à la condensation capillaire d'obtenir le rayon de pore correspondant. Enfin, connaissant le rapport des masses volumiques entre azote gazeux ( $\rho_{N_2(g)} = 1,25 \text{ kg.m}^{-3}$ ) et azote liquide ( $\rho_{N_2(l)} = 810 \text{ kg.m}^{-3}$ ), la valeur de volume de gaz adsorbé à la saturation  $V_{sat}$  permet d'obtenir le volume poreux  $V_p$ .

## 2.3.2 Diffraction des rayons X

Un matériau cristallin est caractérisé par la répétition tridimensionnelle d'un motif atomique constituant des plans parallèles et équidistants appelés plans réticulaires. Les distances interréticulaires  $d_{hkl}$  étant de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde des rayons X, ces derniers, lorsqu'ils frappent un matériau cristallin, vont être diffractés par chacune des familles de plan. Des interférences constructives seront alors obtenues à chaque fois que la loi de Bragg est vérifiée :

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda \quad (2.13)$$

où  $\theta$  est l'angle d'incidence des rayons X (voir figure 2.23),  $n$  un entier (égal à 1 dans la pratique) et  $\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique.

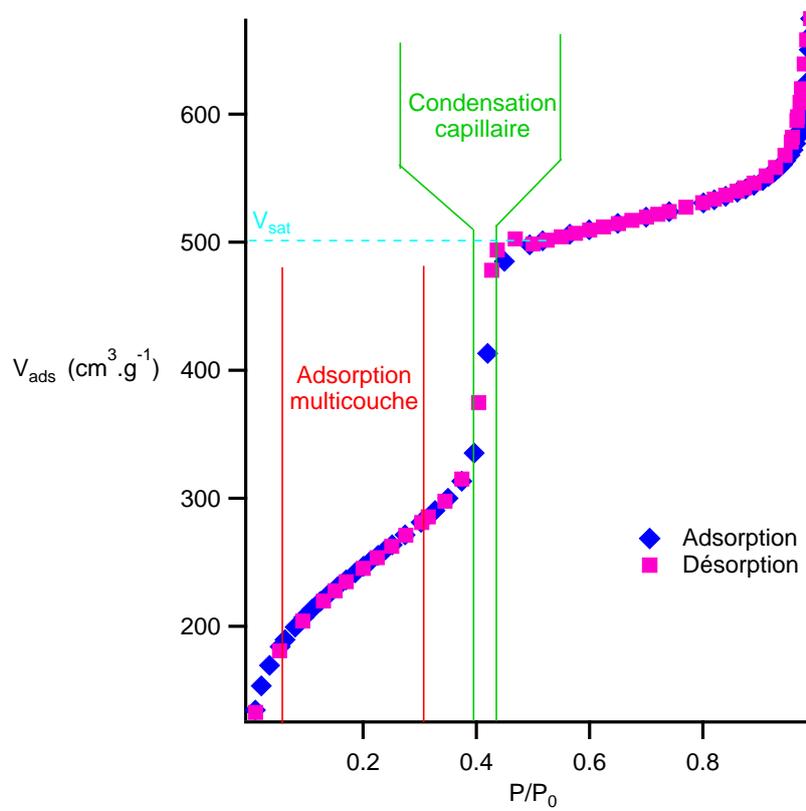


FIGURE 2.22 – Isotherme d'adsorption d'un MCM-41.

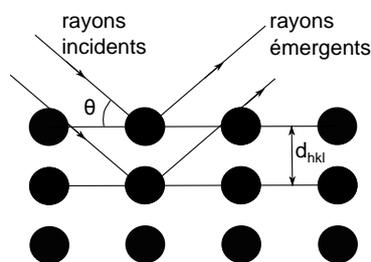


FIGURE 2.23 – Principe de la diffraction des rayons X.

## 2.3. CARACTÉRISATION DES NANOPOREUX

En faisant varier  $\theta$ , il est alors possible de construire le diagramme de diffraction présentant des pics pour chaque plan atomique. Chaque organisation atomique présente sa propre figure de diffraction, la position des pics renseignant sur la distance interréticulaire, celle-ci étant liée à la distance entre atomes. Dans le cas des MTS, la silice est amorphe et ne présente donc pas de pic de diffraction mais un halo amorphe. Néanmoins, les pores sont organisés sur des distances du même ordre de grandeur, il est donc possible d'observer l'organisation de ces pores par diffraction des rayons X.

Les différents matériaux utilisés dans cette thèse ont été caractérisés en utilisant un diffractomètre Bruker D8 advance fonctionnant avec la radiation  $CuK\alpha$  à 1,54 Å.

### 2.3.3 Analyse thermogravimétrique

#### 2.3.3.1 Principe

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps, pour une température ou un profil de température donné. L'ATG permet de repérer la présence de molécules qui vont se dégrader à une température bien définie. Par exemple pour des températures entre 80 et 100 °C, une perte de masse peut être reliée à la présence d'eau dans le système. De plus, la mesure de la masse perdue étant extrêmement précise, la quantification du nombre de molécules dégradées présentes dans le matériau est envisageable.

L'appareil utilisé dans cette thèse est de type TG209F3 Tarsus de la marque NETZSCH®.

#### 2.3.3.2 Application aux mésoporeux et matériaux silanisés

L'ATG peut être utilisée pour mettre en évidence la masse de tensioactif présent dans un matériau MTS après synthèse. Néanmoins cette étude n'a pas été menée dans ce travail. C'est la recherche du taux de silanisation qui a particulièrement été mise en lumière par cette technique. En effet, le silane utilisé dans cette étude, le n-octyldiméthylchlorosilane, présente une dégradation aux alentours de 240 °C. D'autre part, la masse perdue  $\Delta m$  à cette température est reliée au nombre de silanes, connaissant la masse molaire du silane  $M_{silane}$ , par la relation :

$$N_{silane} = \frac{\Delta m}{M_{silane}} \cdot \mathcal{N}_A \quad (2.14)$$

puis au taux de silanisation :

$$\tau = \frac{N_{silane}}{S_{BET} \cdot m_0} \quad (2.15)$$

## 2.3.4 Résultats

### 2.3.4.1 ZIF-8

La figure 2.24 représente la figure de DRX des ZIF-8. La figure obtenue est caractéristique d'un groupe d'espace cubique  $I\bar{4}3m$  comme attendu dans le cas d'un ZIF-8 avec un paramètre de maille de 1,7 nm.

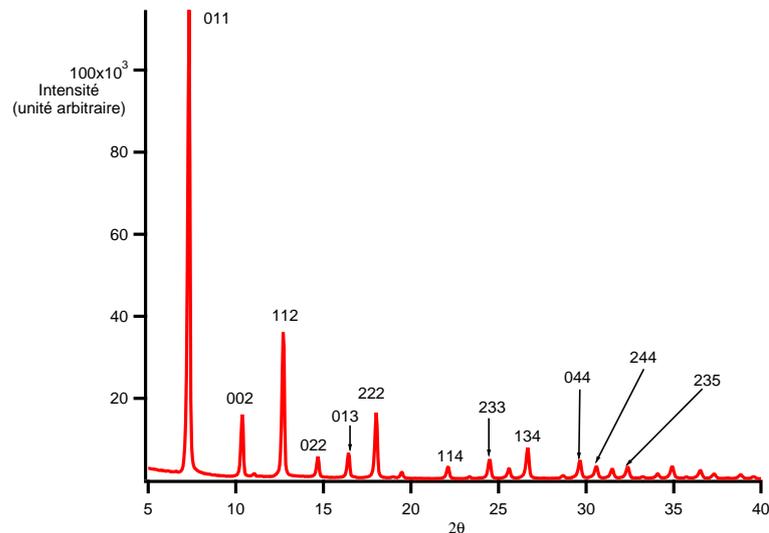


FIGURE 2.24 – Figure de DRX de l'échantillon de ZIF-8. Les indexations de plan réticulaire sont notées à côté des pics correspondants.

La figure 2.25 représente la courbe obtenue par adsorption physique d'azote par les ZIF-8. On obtient un isotherme de type I avec une condensation capillaire aux très basses pressions relatives, caractéristique des matériaux microporeux. Rappelons que les ZIF-8 présentent des rayons de pores de moins de 1 nm. Ils rentrent donc bien dans la catégorie des matériaux microporeux ( $R_p < 1$  nm). L'application de la méthode BET pour des pressions relatives comprises entre 0,04 et 0,17 donne une surface spécifique de 1860 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Un volume poreux de 790 mm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> a été trouvé pour une pression relative de 0,3, soit après la condensation capillaire.

La figure 2.26 représente l'ATG des ZIF-8. La perte de masse de 82% entre 360 et 540 °C correspond à l'effondrement de la structure des ZIF-8 menant à la formation de ZnO caractéristique des ZIF-8 (BUX et al., 2009). Aucune perte de masse n'est visible avant 360 °C, ce qui est bien en accord avec l'absence d'eau dans le matériau due à son hydrophobie naturelle.

### 2.3.4.2 MCM-41 et HMS

La figure 2.27 représente la figure d'adsorption physique d'azote pour les MCM-41 et pour les HMS. Les caractéristiques poreuses correspondantes sont données dans le tableau de la partie 2.4.

La figure 2.28 représente la figure de diffraction des rayons X d'un MCM-41 calciné. Le motif correspond à celui d'un réseau hexagonal 2D comme attendu pour un réseau de

### 2.3. CARACTÉRISATION DES NANOPOREUX

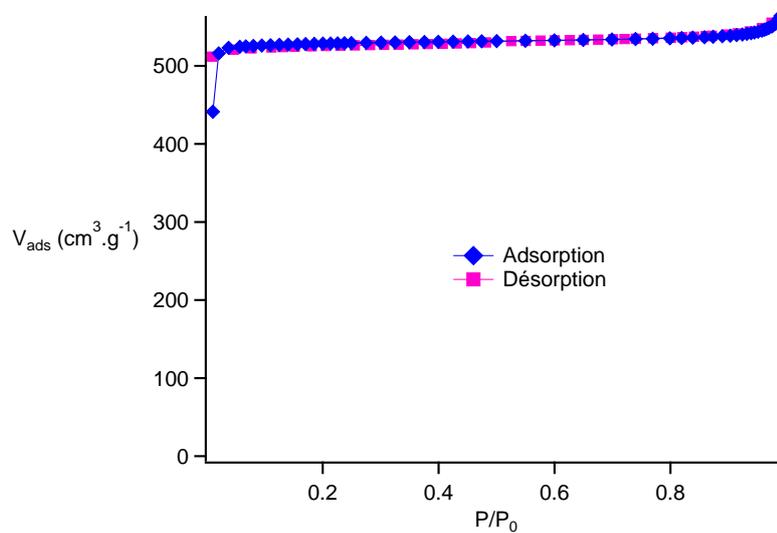


FIGURE 2.25 – Figure de caractérisation par adsorption d’azote de l’échantillon de ZIF-8.

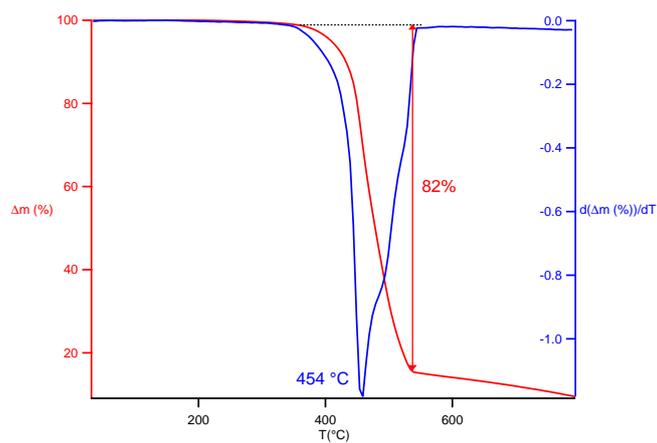


FIGURE 2.26 – ATG de l’échantillon de ZIF-8.

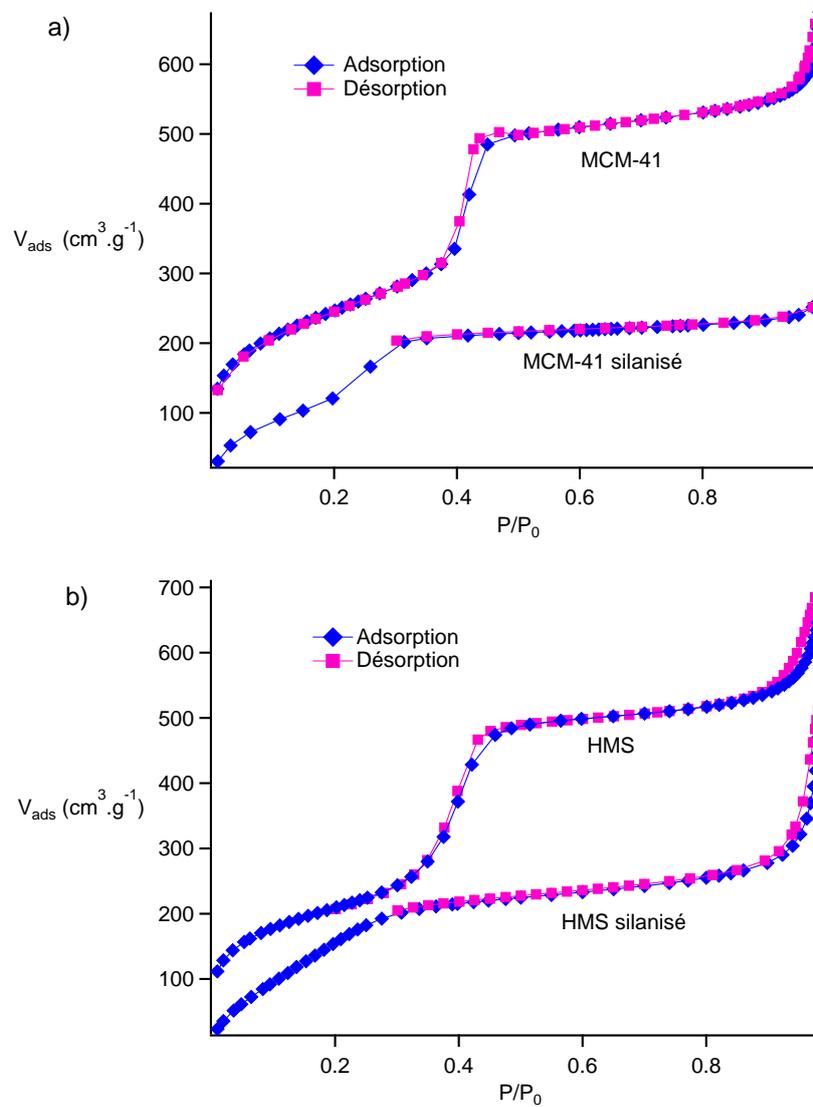


FIGURE 2.27 – Figure de caractérisation par adsorption d’azote des échantillons de a) MCM-41 et b) HMS.

## 2.3. CARACTÉRISATION DES NANOPOREUX

pores en nid d'abeilles. Le paramètre de maille (correspondant à la distance entre deux centres de pores) est de 4,90 nm pour le MCM-41. Rappelons que le rayons des pores calculés par la méthode BdB est de 2,13 nm. On peut en déduire que les parois entre chaque pore font environ 0,64 nm. La figure de DRX du HMS est moins bien résolue que celle du MCM-41. En effet, le premier pic est plus large et le troisième pic est absent. Ceci confirme un ordre moins grand dans ces matériaux.

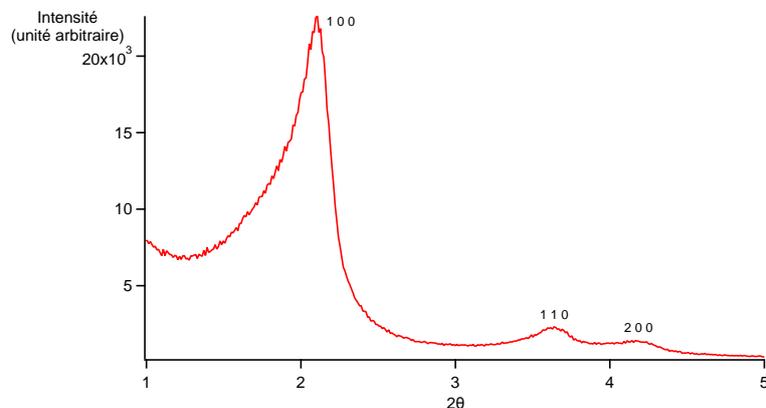


FIGURE 2.28 – Figure de DRX de l'échantillon de MCM-41. Les indexations de plan réticulaire sont notées à côté des pics correspondants.

La figure 2.29 représente l'ATG des MCM-41 silanisés. La perte de masse de 6% entre 200 et 700 ° C correspond à la dégradation des chaînes carbonées des silanes de surface. Ceci permet d'évaluer le taux de greffage à 0,3 silane par nanomètre carré. Aucune perte de masse n'est visible avant 200 ° C, ce qui est bien en accord avec l'absence d'eau dans le matériau due à son hydrophobie. Des résultats similaires ont été obtenus pour l'échantillon de HMS

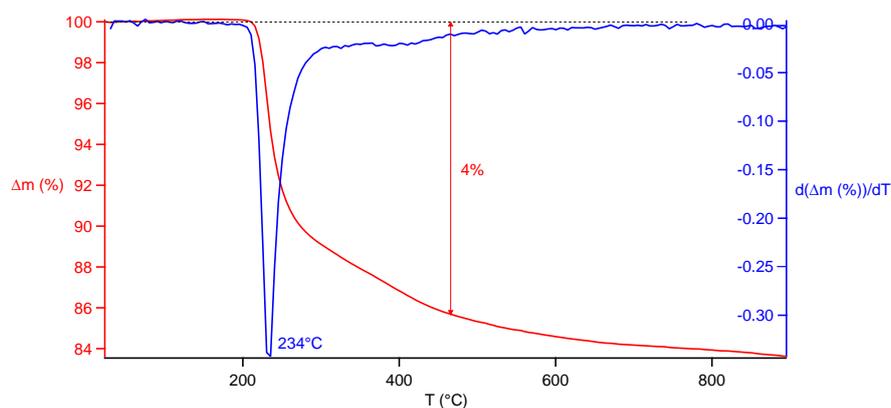


FIGURE 2.29 – ATG de l'échantillon de MCM-41 silanisé.

### 2.3.4.3 CPG

Le CPG ne présente pas de pic de diffraction des rayons X entre 2 ° et 20 ° , ce qui est cohérent avec l'absence d'ordre à longue distance des pores. La figure 2.30 représente la figure d'adsorption physique d'azote des CPG silanisés. On observe un isotherme de

type II, en accord avec la présence de gros mésopores de rayon non mesurable par cette méthode. Seules la surface spécifique ( $S_{BET} = 42,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) et la constante BET ( $C_{BET} = 24$ ) sont mesurables. Les autres résultats du tableau de la partie 2.4 sont donnés par le fabricant.

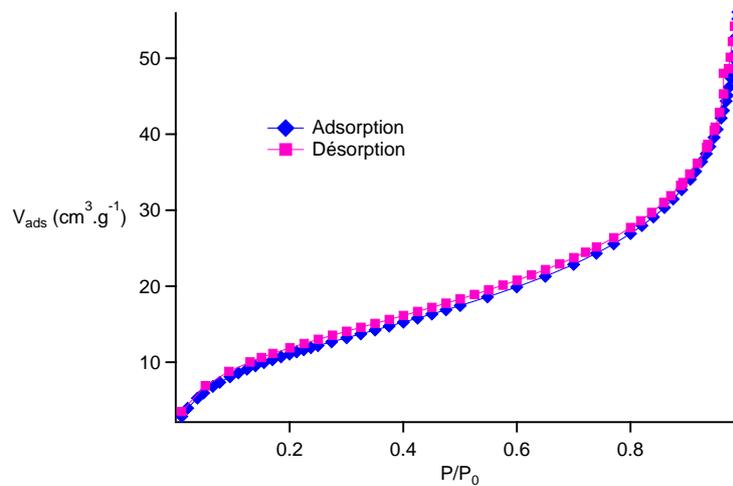


FIGURE 2.30 – Adsorption physique d'azote de l'échantillon de CPG silanisé.

La figure 2.31 représente l'ATG du CPG silanisé. La perte de masse de 1,0 % entre 230 et 560 ° C est due à la dégradation des chaînes carbonées des silanes de surface. Ceci permet d'évaluer le taux de greffage à 1 silane par nanomètre carré.

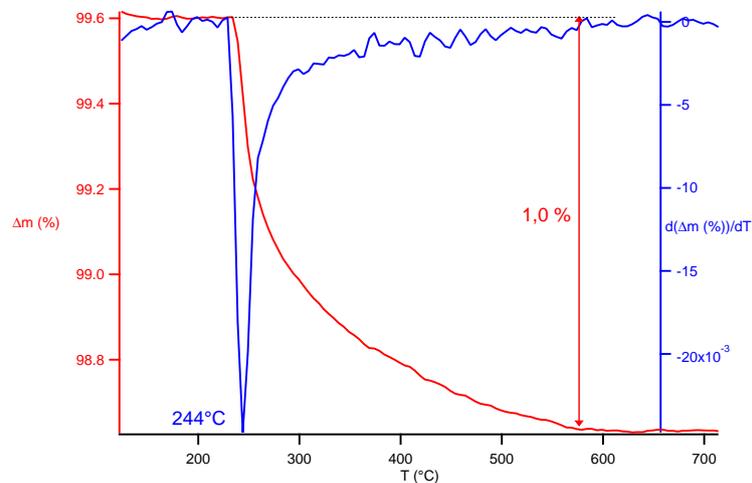


FIGURE 2.31 – ATG de l'échantillon de CPG silanisé.

## 2.4 Résumé des SHL utilisés dans cette thèse

Les tableaux 2.1, 2.2 et 2.3 résument les caractéristiques poreuses des matériaux utilisés dans cette étude.

## 2.4. RÉSUMÉ DES SHL UTILISÉS DANS CETTE THÈSE

COMPOSITE MÉTAL-ORGANIQUE MICROPOREUX						
Matériau	$S_{BET}$ ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )	$C_{BET}$	$V_p$ ( $\text{mL}.\text{g}^{-1}$ )	$R_{cage}$ (nm)	$R_{anneau}$ (nm)	$\rho_m$
ZIF-8	1860	-	0,79	0,58	0,17	0,35

TABLE 2.1 – Caractéristiques des ZIF-8 utilisés au cours de cette étude.

SILICES MÉSOPOREUSES ORDONNÉES							
Matériau	$S_{BET}$ ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )	$C_{BET}$	$V_p$ ( $\text{mL}.\text{g}^{-1}$ )	$R_{BdB}$ (nm)	$R_{BJH}$ (nm)	$\rho_m$	$\tau$ ( $\text{nm}^{-2}$ )
HMS	753	118	0,77	$2,08 \pm 0,20$	$1,66 \pm 0,19$	0,82	-
HMS silanisé	604	14	0,36	$1,29 \pm 0,37$	$1,03 \pm 0,28$	-	0,9
MCM-41	886	117	0,77	$2,13 \pm 0,08$	$1,72 \pm 0,06$	0,82	-
MCM-41 silanisé	471	24	0,34	$1,43 \pm 0,20$	$1,14 \pm 0,27$	-	0,9

TABLE 2.2 – Caractéristiques des MTS utilisés au cours de cette étude.

VERRES MÉSOPOREUX						
Matériau	$S_{BET}$ ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )	$C_{BET}$	$V_p$ ( $\text{mL}.\text{g}^{-1}$ )	$R_p$ (nm)	$\rho_m$	$\tau$ ( $\text{nm}^{-2}$ )
CPG (données fabricant)	42,7	-	1,02	$25,3 \pm 0,9$	0,68	-
CPG silanisé	42,5	24	-	-	-	1,0

TABLE 2.3 – Caractéristiques des CPG utilisés au cours de cette étude.

# Chapitre 3

## Protocole d'essais d'intrusion/extrusion de liquide dans les matériaux poreux lyophobes

Afin de mener à bien les essais d'intrusion/extrusion de liquide dans des matrices nanoporeuses lyophobes, un appareillage dédié et un protocole particulier ont été mis au point. Cette appareillage permet d'étudier le comportement en température et en vitesse des SHL. D'autre part, afin de pouvoir mener des essais avec différents types de SHL sans polluer l'enceinte de test, les SHL sont préalablement introduits dans un sachet en polyéthylène. La description de ces différents éléments est détaillée ci-après.

### 3.1 Ensachage

La première étape permettant de mener à bien les essais d'intrusion/extrusion dans les SHL est une étape d'ensachage. Celle-ci est nécessaire afin d'éviter la contamination de l'enceinte de test (en particulier lorsque sont utilisés des liquides corrosifs comme les solutions de chlorure de sodium ou pouvant recouvrir la paroi de l'enceinte comme les métaux liquides) mais également de dégazer à la fois le matériau poreux et le liquide. Enfin, cela permet d'utiliser un liquide transmetteur de pression dans l'enceinte de test différent de celui utilisé dans le SHL et qui, en particulier, permettra une meilleure transmission de pression. Le dispositif mis au point par B. Lefèvre (LEFÈVRE, 2002), modifié depuis, est celui de la figure 3.1. Lors du dégazage de la poudre, le vide est fait dans la préforme. Afin de dégazer la poudre il faut également faire le vide à l'extérieur du sachet, sinon celui-ci viendrait se pincer empêchant tout dégazage sous l'effet de la différence de pressions. L'enceinte permet d'obtenir ce vide.

Lors des différentes étapes de l'ensachage sont pesés successivement : la préforme en polyéthylène, la préforme remplie de poudre, le sachet et les chutes de préforme restant à la fin de l'ensachage. Ces différentes pesées permettent de déterminer par différence les masses de poudre et de liquide dans le sachet. Un sachet contient généralement entre 0,3 et 0,5 g de matériau.

### 3.1. ENSACHAGE

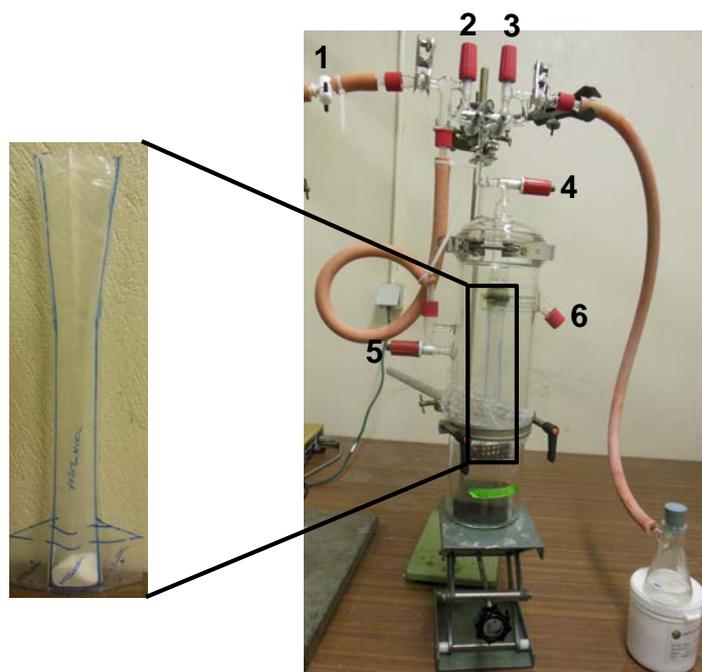


FIGURE 3.1 – Photographies de la préforme (à gauche) et du système d'ensachage (à droite).

#### 3.1.1 Préparation de la préforme

Le film polymère utilisé pour fabriquer les sachets est un film polyéthylène. Le dessin de la préforme (voir figure 3.1) est réalisé afin de s'adapter au couvercle du dispositif d'ensachage. D'autre part quatre trous sont réalisés autour du futur sachet afin d'ajuster deux grilles métalliques autour du sachet permettant d'imposer une épaisseur constante à celui-ci. Ces grilles ont pour but de limiter le volume de liquide dans le sachet. Ceci est nécessaire pour obtenir un scellage correct du sachet. La poudre est ensuite insérée dans la préforme comme présenté sur la figure 3.1. Cette préforme est finalement adaptée sur l'embout conique du couvercle de l'enceinte à vide puis est scerrée par un anneau en caoutchouc servant de pièce d'étanchéité.

#### 3.1.2 Dégazage

Le vide est réalisé à l'aide d'une pompe RE 2.5 de la marque Vacuubrand®. Au départ, toutes les vannes sont fermées. Le vide est d'abord fait dans le liquide en ouvrant successivement les vannes 1, 2 et 3. Dès l'ouverture de la vanne 3, des bulles se forment dans le liquide qui semble "bouillir" mettant en évidence le dégazage de celui-ci. Dès qu'il n'y a plus de bulles dans le liquide (en général au bout d'une quinzaine de minutes), le vide est réalisé dans la préforme. Pour ceci les vannes 4 et 5 sont ouvertes petit à petit et tour à tour donnant l'impression que la préforme respire. Cette étape est particulièrement délicate et cruciale. En effet, si la vanne 4 est ouverte trop vite, le vide se fait très rapidement dans la préforme. Par conséquent, la poudre peut remonter le long de la paroi gênant le scellage du sachet et/ou la préforme peut se resserrer jusqu'à se coller empêchant la poursuite du dégazage de la poudre. Au contraire, si la vanne 5 est ouverte

trop rapidement, la préforme gonfle et peut être violemment expulsée du couvercle. Une fois le vide établi dans la préforme et l'enceinte, le dégazage est poursuivi pendant environ 7 heures. En général, la poudre se compacte lors de cette étape facilitant l'introduction du liquide par la suite.

Des essais d'intrusion/extrusion sans dégazage préalable ont été menés dans le cas de gels de silice. Aucune différence notable n'a été repérée entre les systèmes dégazés et les systèmes non-dégazés. Ces résultats sont présentés en annexe A.

### 3.1.3 Introduction du liquide

**Les solutions aqueuses** A l'issue de ce dégazage, les vannes sont toutes refermées sauf la vanne 3. La fiole à vide est levée de manière à ce que le liquide coule dans le tube en U. La vanne 4 est alors ouverte doucement afin que le liquide tombe goutte à goutte au fond de la préforme. La poudre étant généralement compactée et "collée" au fond de la préforme par le vide, elle ne remonte pas à la surface bien qu'elle soit moins dense que l'eau. Néanmoins si le goutte à goutte est trop rapide, le liquide peut casser ce compactage et faire remonter une partie de la poudre dans la préforme ce qui empêche le scellage du sachet. Une fois que le liquide atteint le tiers de la préforme, toutes les vannes sont fermées. On ouvre alors doucement la vanne 6 afin de casser lentement le vide dans l'enceinte. En conséquence, la préforme se pince sous l'effet de la différence de pression entre son intérieur et l'extérieur. Une fois que la pression atmosphérique est atteinte dans l'enceinte, celle-ci peut être ouverte et la préforme récupérée au bout du couvercle. Avant de l'enlever de ce couvercle, le sachet est scellé thermiquement par-dessus le liquide. Finalement il est séparé du reste de la préforme par une découpe.

**Le Galinstan** Dans ce cas, il est apparu qu'il était beaucoup plus simple d'introduire le Galinstan sous forme solide, après solidification au froid à  $-20^{\circ}\text{C}$ , en même temps que la poudre. L'étape "d'introduction du liquide" n'a alors pas lieu et la vanne 3 reste fermée pendant toute la durée de l'ensachage.

## 3.2 Moyen d'essais basse pression

L'utilisation d'un système cylindre-piston classique présente une difficulté technologique due à l'étanchéité dynamique de l'enceinte pour les pressions et les vitesses étudiées. Afin de s'affranchir de ce problème, le système développé par L. Guillemot (GUILLEMOT et al., 2012b) utilise la déformation d'un soufflet métallique pour modifier le volume à l'intérieur de l'enceinte et donc la pression. Ce système présente l'avantage de ne pas mettre en jeu de joint dynamique mais seulement des joints statiques comme nous le verrons par la suite.

### 3.2.1 Le soufflet métallique

Le soufflet métallique est un produit commercial fabriqué par la société Witzenmann®. Il est formé par l'imbrication de cinq cylindres avec un écart de 0,25 mm de diamètre entre chaque cylindre. La formation des ondulations est ensuite réalisée par hydroformage : le

## 3.2. MOYEN D'ESSAIS BASSE PRESSION

Le cylindre multiplis est soumis à une pression interne élevée exercée par un fluide hydraulique, ce qui provoque son extension circonférentiellement.

Le soufflet qui a été choisi est celui avec la meilleure résistance mécanique. Il est fabriqué dans un alliage de nickel : l'Hastelloy C276. Ce métal a également l'avantage de ne voir ses caractéristiques que très peu modifiées par la température. Le soufflet ne présente aucune déformation plastique pour des pressions jusqu'à 450 bar, voire 600 bar sur de courts instants. Sa pression d'éclatement est de 1350 bar et sa durée de vie garantie est de 10000 cycles sur sa course totale, à température ambiante et à 450 bar.

Ce soufflet est composé de 30 ondulations pour une longueur totale de 126 mm et une section efficace d'environ 400 mm<sup>2</sup>. Sa course est de  $\pm 3$  mm, ce qui permet de déplacer théoriquement 2400 mm<sup>3</sup>. Néanmoins, une partie de ce volume va être utilisée pour comprimer les différents éléments mis en jeu, à savoir : le liquide transmetteur de pression, les SHL et dans une moindre mesure l'enceinte elle-même.

Enfin, le soufflet peut être utilisé jusqu'à des fréquences de 50 Hz, ce qui correspond parfaitement à la gamme de fréquence que nous souhaitons étudier.

### 3.2.2 Fonctionnement du moyen d'essai

Le schéma du dispositif est présenté figure 3.2. Le soufflet est soudé à l'une de ses extrémités au couvercle de l'enceinte, et à l'autre extrémité à une pièce permettant de visser une tige métallique. Celle-ci actionne le soufflet en modifiant la longueur de celui-ci. L'élongation (resp. la contraction) du soufflet va mener à une augmentation (resp. une diminution) de la pression. L'étanchéité est assurée par un joint d'étanchéité statique entre le corps de l'enceinte et le couvercle. Avant une série d'expérience, le soufflet est placé en pré-compression à environ -3 mm. Ainsi la course disponible pour les essais d'intrusion/extrusion n'est plus de  $\pm 3$  mm mais de 6 mm.

Les sachets (un ou deux en fonction du SHL) sont placés au fond de l'enceinte, et entourés par un liquide transmetteur de pression. Le liquide qui a été choisi est le glycérol. En effet, celui-ci est faiblement compressible (environ deux fois moins que l'eau), ce qui permet de minimiser les effets de compressibilité du système et d'augmenter l'importance relative du phénomène d'intrusion/extrusion par rapport à cette compressibilité. D'autre part, le glycérol est non-polluant et non-toxique permettant une utilisation bien plus aisée que d'autres liquides peu compressibles tels que le mercure. Néanmoins le glycérol cristallise à 18 ° C sous pression atmosphérique, et sa température de cristallisation augmente avec la pression. La cristallisation du glycérol pourrait réduire la transmission de pression et diminuer la précision sur les volumes intrudés. Cette restriction est cependant amoindrie par le fait que le glycérol s'hydrate facilement à l'air libre menant à une baisse de sa température de cristallisation (voir figure 3.3). Une fois que le sachet est introduit dans le système, il n'y a plus de contact entre le glycérol et l'air pendant toute la durée des expériences. Le taux d'eau dans le glycérol reste donc limité à quelques pourcents ce qui permet de ne pas abaisser drastiquement la compressibilité de celui-ci (voir figure 3.3).

Afin de restreindre la présence d'air dans l'enceinte qui augmenterait considérablement la compressibilité du système, une vis de purge a été ajoutée permettant le départ des bulles d'air piégées dans l'enceinte.

Dans le but de mener des essais en faisant varier la température, deux colliers chauffants sont disposés autour de l'enceinte. Ces derniers permettent d'atteindre une tempé-

# CHAPITRE 3. PROTOCOLE D'ESSAIS D'INTRUSION/EXTRUSION DE LIQUIDE DANS LES MATÉRIAUX POREUX LYOPHOBES

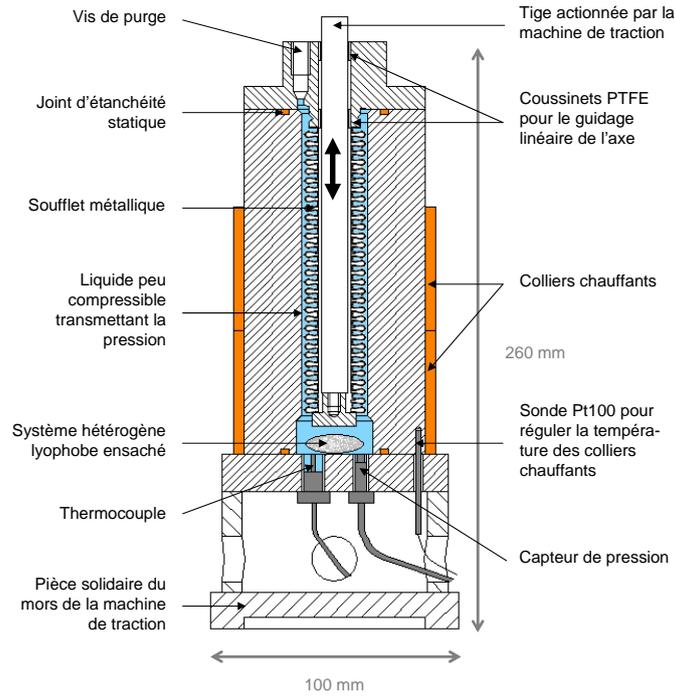


FIGURE 3.2 – Schéma du moyen d'essai (GUILLEMOT, 2010).

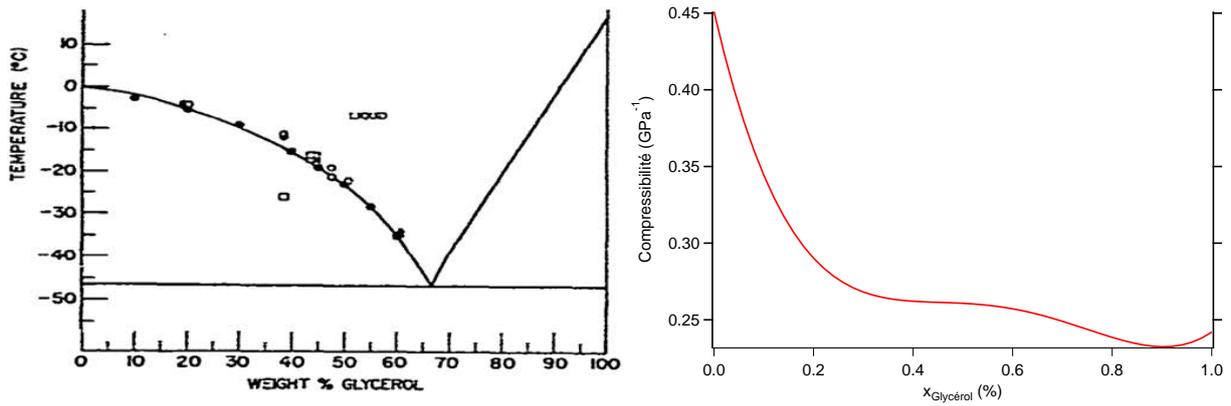


FIGURE 3.3 – Diagramme de phases (à gauche) (BOHON and CONWAY, 1972) et compressibilité en fonction du pourcentage massique de glycérol (à droite) (MARCUS, 2000) pour le couple eau/glycéról.

### 3.2. MOYEN D'ESSAIS BASSE PRESSION

rature de 120 ° C réglée à l'aide d'une sonde Pt100 introduite dans la paroi de l'enceinte.

Celle-ci, ainsi que la base du dispositif, sont en acier inox 304. Son épaisseur, largement surdimensionnée, de 25 mm permet de résister aux pressions voulues tout en minimisant le volume mort. Lors d'un essai, cette enceinte est fixée à un des mors d'une machine de traction (voir figure 3.4). La tige située dans le soufflet est fixée à l'autre mors et est guidée en translation par des coussinets en PTFE disposés dans le couvercle de l'enceinte. Trois machines ont été utilisées dans ce travail : une machine hydraulique MTS® traction/-torsion 809, une machine électromécanique Instron® 8561 pour les essais aux vitesses inférieures à 0,5 cm.min<sup>-1</sup> et un vérin Schenck Hydropuls PL160K pour les essais aux vitesses supérieures à 300 cm.min<sup>-1</sup>.

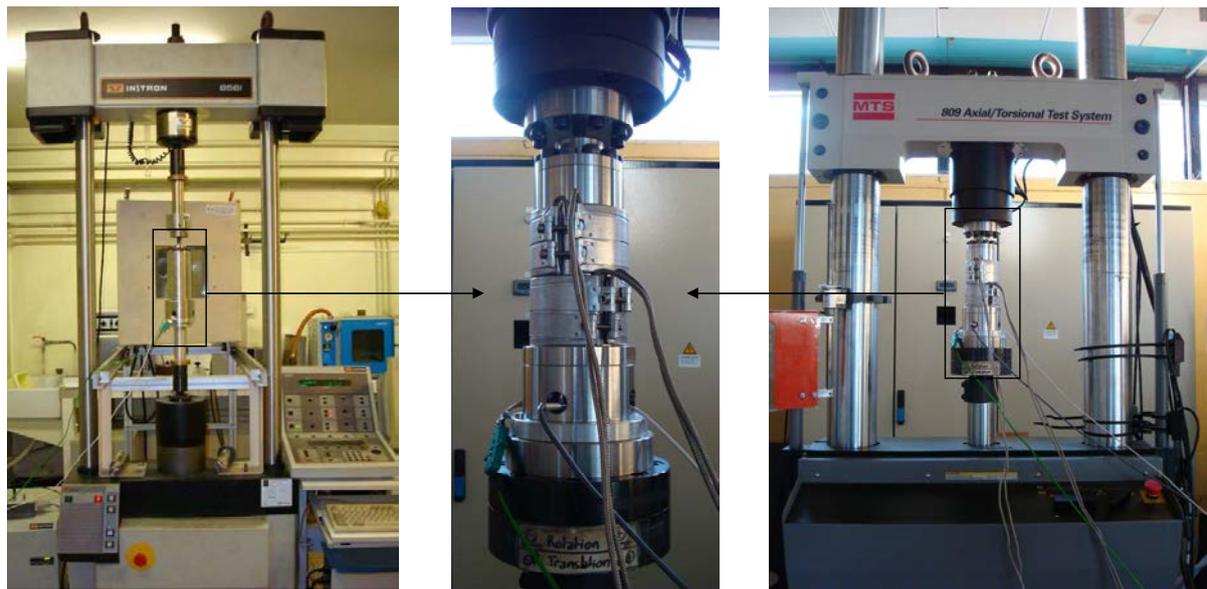


FIGURE 3.4 – Photographie du moyen d'essai (au centre) adapté sur la machine Instron (à gauche) et MTS (à droite).

Afin de tracer les courbes (P-V) présentée précédemment, la pression est mesurée dans l'enceinte à l'aide d'un capteur de pression miniature XPM6 de la marque Measurement Specialties®. D'autre part le déplacement est mesurée directement par le déplacement de la traverse et est relié au volume par la section du soufflet. La température au niveau du sachet est mesurée à l'aide d'un thermocouple K. La précision sur les mesures de pressions et de déplacements sont respectivement de 0,2 MPa et 10  $\mu$ m. Un capteur de déplacement LVDT de la marque Sensorex® a également été ajouté sur l'enceinte. Néanmoins, celui-ci donnant des mesures identiques aux capteurs des machines de traction/compression, il a rapidement été abandonné.

#### 3.2.3 Conditions d'essai

Lors d'une série d'essais classiques différentes températures sont étudiées par intervalles de 10 ° C en commençant par la plus basse, la montée en température de l'enceinte étant plus rapide que son refroidissement. Pour une température donnée, des essais à vitesse constante sont réalisés. Pour chaque série, trois cycles de compression/détente sont effectués avec une pause d'une seconde entre chaque étape (voir figure 3.5). Dans le but

## CHAPITRE 3. PROTOCOLE D'ESSAIS D'INTRUSION/EXTRUSION DE LIQUIDE DANS LES MATÉRIAUX POREUX LYOPHOBES

de mettre en évidence l'influence de la vitesse, des séries de tests sont effectuées pour des vitesses allant de  $0,5 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$  à  $300 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$  puis une nouvelle série à  $0,5 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$  est effectuée pour vérifier que les caractéristiques du SHL n'ont pas évolué pendant le test.

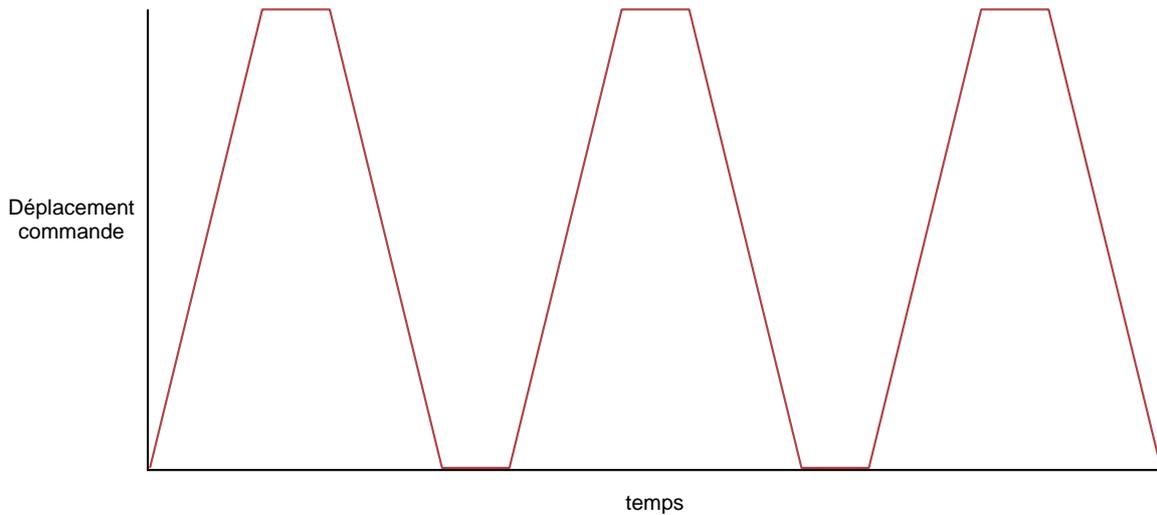


FIGURE 3.5 – Déplacement en fonction du temps pour une série d'essai. Les pauses entre chaque phase de compression/détente sont d'une seconde.

Le tableau 3.1 est un tableau indicatif des équivalences entre temps, vitesse et fréquence équivalente  $\omega$ . Celle-ci est calculée pour une sollicitation sinusoïdale  $x_0 \cos(\omega t)$ . La vitesse maximale est alors  $x_0 \omega$ .  $\omega$  correspond donc à la vitesse d'essai divisée par la course totale de la machine de traction.

Vitesse ( $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ )	$t_{int}$ ou $t_{ext}$ (s)	$\omega$ (Hz)
$5 \cdot 10^{-3}$	1000	$2 \cdot 10^{-4}$
0,5	10	$2 \cdot 10^{-2}$
300	$2 \cdot 10^{-2}$	13
1500	$3 \cdot 10^{-3}$	60

TABLE 3.1 – Equivalence temps/vitesse/fréquence.

### 3.2.4 Dépouillement des données expérimentales

Lors d'une série de trois cycles, le premier est systématiquement légèrement différents des deux suivants à cause des rattrapages de jeu de la machine (voir figure 3.6). Sauf cas particulier, c'est le deuxième cycle qui est choisi pour le dépouillement des données et les analyses.

A l'issue d'une série d'essai, les courbes P-V intègre non seulement le phénomène d'intrusion/extrusion mais également les effets de compression de la machine de traction et du moyen d'essai (glycérol, SHL...). Afin d'isoler le phénomène d'intrusion/extrusion, les compressibilités de la machine et de l'enceinte sont successivement soustraites. Dans un premier temps, celle de la machine de traction, déterminée par des essais mors contre mors, est soustraite au déplacement enregistré lors d'un essai d'intrusion/extrusion. Ensuite, on

### 3.3. MOYEN D'ESSAIS HAUTE PRESSION

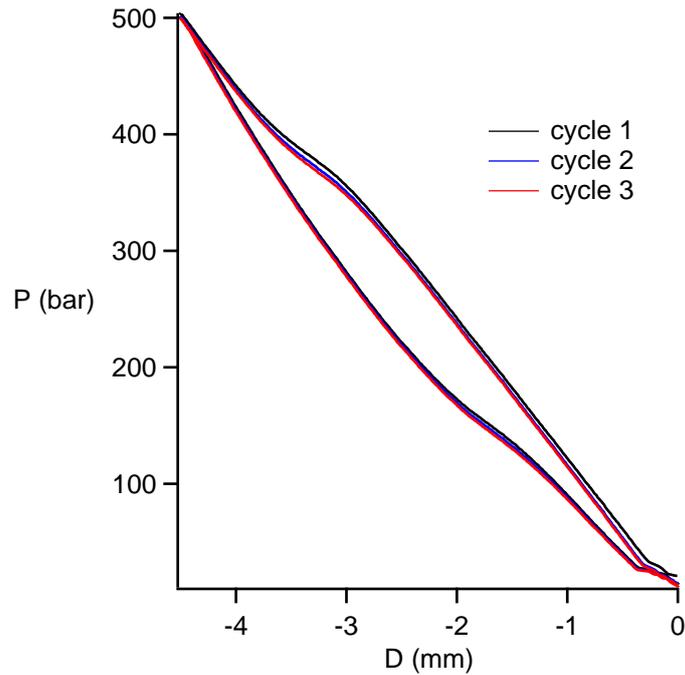


FIGURE 3.6 – Cycles successifs obtenus sur le système HMS/eau à 50 ° C sous une sollicitation de 0,5 cm/min.

retranche le déplacement correspondant à la compressibilité du liquide. Pour ce faire, la partie avant le plateau d'intrusion de la courbe obtenue précédemment est ajustée par un polynôme de degré 2, qui est alors retranché au déplacement menant à la courbe finale. Les raideurs du système global à la compression et à la détente étant différentes, ce travail est réalisé deux fois : une fois pour la partie intrusion de la courbe et une autre fois pour l'extrusion. La figure 3.7 présente les courbes à l'issue des différentes corrections.

La figure 3.8 représente la façon dont  $P_{int}$  et  $P_{ext}$  sont obtenues. Deux droites verticales sont tracées pour les phases de compression/détente avant et après intrusion. Les pressions de début d'intrusion et d'extrusion (notées  $P_{int}^1$  et  $P_{ext}^1$ ) ainsi que les pressions de fin d'intrusion et d'extrusion (notées  $P_{int}^2$  et  $P_{ext}^2$ ) sont mesurées par intersection entre ces droites et des droites tangentes aux plateaux d'intrusion et d'extrusion.  $P_{int}$  et  $P_{ext}$  sont alors les moyennes des pressions de début et de fin de phénomène.

### 3.3 Moyen d'essais haute pression

Rappelons que le soufflet métallique est limité à environ 600 bar. Afin d'augmenter la gamme de pressions dans laquelle faire des essais, nous avons mis au point un nouvel appareil, basé sur le même principe de déformation d'un soufflet mais en remplaçant l'ancien par un soufflet en élastomère. En effet, le soufflet élastomère étant maintenu à l'intérieur par une tige en métal, celui-ci peut résister à des pressions beaucoup plus grandes. Les plans de ce soufflet ont été mis au point en association avec la société Jeantet® qui a conçu le soufflet. La figure 3.9 est une photographie du nouveau soufflet. L'architecture globale reste la même. Néanmoins, le soufflet élastomère étant beaucoup moins limité en course, nous avons diminué la section de la chambre (la nouvelle section correspondant à

### CHAPITRE 3. PROTOCOLE D'ESSAIS D'INTRUSION/EXTRUSION DE LIQUIDE DANS LES MATÉRIAUX POREUX LYOPHOBES

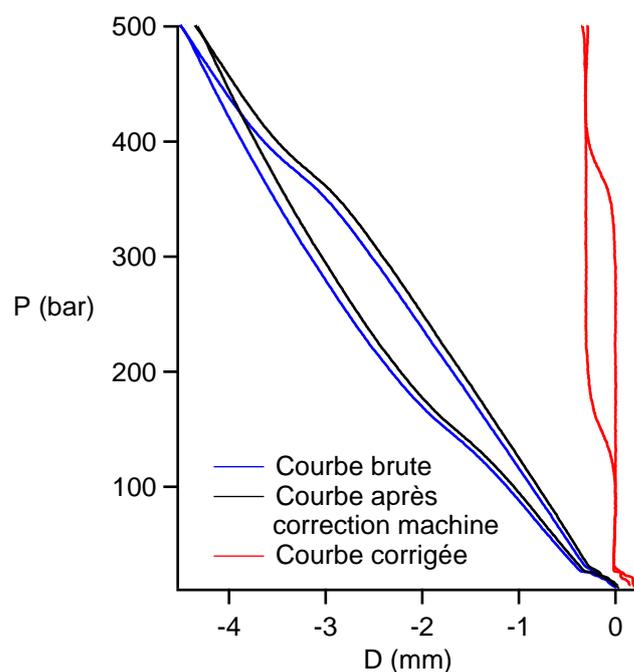


FIGURE 3.7 – Cycle à l'issue des différentes corrections pour le système HMS/eau à 50 ° C sous une sollicitation de 0,5 cm/min.

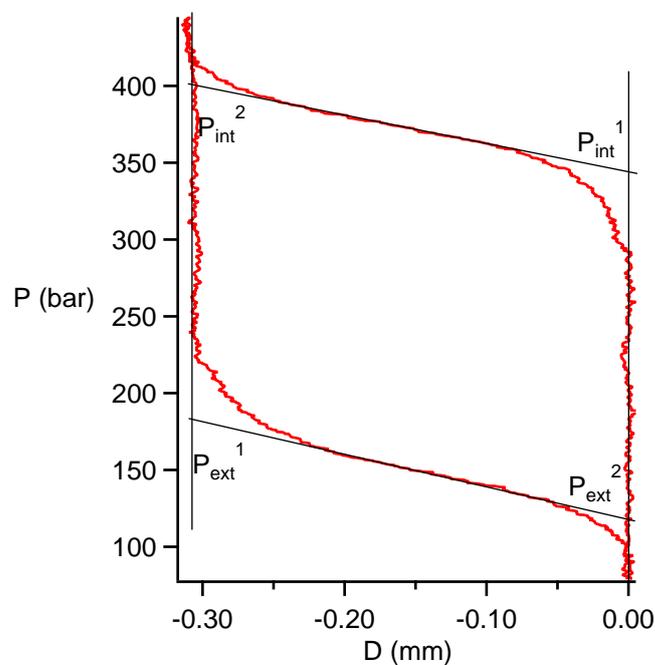


FIGURE 3.8 – Principe de mesure des pressions d'intrusion et d'extrusion.

### 3.3. MOYEN D'ESSAIS HAUTE PRESSION

57% de l'ancienne) afin d'augmenter la course nécessaire à l'intrusion et d'avoir ainsi une meilleure précision sur les volumes intrudés. D'autre part, à pression équivalente, cette diminution de section entraîne une diminution de la force et une adaptabilité sur un plus grand nombre de machines de traction. L'élastomère choisi est un HNBR ayant un module d'élasticité assez élevé pour éviter au soufflet d'avoir une fréquence de résonnance dans la gamme de fréquences étudiée.



FIGURE 3.9 – Photographie des soufflets élastomère (à gauche) et métallique (à droite).

Un point délicat lors de la conception du soufflet était le choix du type de fixation de celui-ci sur l'enceinte. En effet, en le pinçant entre le chapeau et le corps de l'enceinte, des déformations locales importantes pouvaient avoir lieu au niveau du coude entre la partie pincée et le tube. C'est finalement l'adhésion de l'élastomère directement sur le couvercle qui a été retenue, la société Jeantet assurant que ce collage était plus résistant que l'élastomère lui-même. Néanmoins lors des essais d'intrusion/extrusion il est apparu que cette adhésion n'était pas assez forte menant à la rupture de la liaison entre la pièce élastomère et le couvercle de l'enceinte, ce qui rend le système inutilisable.

L'utilisation d'un soufflet élastomère est assez prometteur et la conception d'un moyen d'essai utilisant cette technologie est une perspective intéressante quant à l'étude de SHL à haute pression d'intrusion, si le problème d'adhésion de l'élastomère est résolu.

# Chapitre 4

## Analyse des résultats du couple ZIF-8/eau

### 4.1 Introduction

Dans cette partie, c'est le couple ZIF-8/eau qui est étudié. Les ZIF-8 sont des Metal Organic Frameworks qui présentent l'avantage d'être commercialisés et qui ne nécessitent pas de traitement chimique supplémentaire. Ceci simplifie le processus de mise en oeuvre dans le cas d'une éventuelle application de ces SHL. D'autre part, cela supprime les problèmes de variation du taux de fonctionnalisation d'un échantillon à un autre. Pour rappel, les caractéristiques poreuses des ZIF-8 sont les suivantes :

STRUCTURE EN CAGES RELIÉES PAR DES ANNEAUX					
Matériau	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	$V_p$ (mL.g <sup>-1</sup> )	$R_{cage}$ (nm)	$R_{anneau}$ (nm)	$\rho_m$
ZIF-8	1860	0,79	0,58	0,17	0,35

TABLE 4.1 – Caractéristiques des ZIF-8 utilisés dans ce chapitre.

### 4.2 Résultats

#### 4.2.1 Caractéristiques du cycle d'hystérésis

La figure 4.1 présente un cycle d'hystérésis obtenu en quasi-statique pour le couple ZIF-8/eau. Ce SHL montre une hystérésis relativement faible, de l'ordre de 30 bar pour une pression d'intrusion de 240 bar. Les systèmes ZIF-8/eau sont donc des SHL de type B.

Le volume intrudé est de 480 mm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> soit 60% du volume poreux. Les volumes intrudés dans les SHL sont toujours plus faibles que les volumes poreux. Trois arguments peuvent expliquer ce résultat. Le premier est une modification de la densité du liquide par rapport au liquide macroscopique. En effet, dans des pores nanométriques, l'organisation des molécules peut être différente de celle observée à plus grande échelle ce qui se traduit par une modification de la densité du fluide. Cet argument, nous mène à une

## 4.2. RÉSULTATS

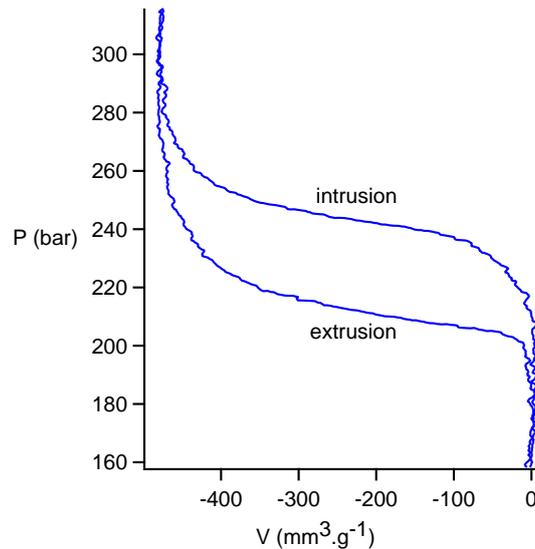


FIGURE 4.1 – Cycle d'intrusion/extrusion pour le système ZIF-8/eau sous une sollicitation de  $0,5 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$  et une température de  $70^\circ \text{ C}$ .

densité de 0,6 pour l'eau confinée dans les ZIF-8. Cette valeur a déjà été proposée dans le cas de l'intrusion d'eau dans des zéolithes silicalite-1 (DESBIENS et al., 2005). La seconde explication à cette diminution de volume, est l'existence d'un film de vapeur séparant la surface des pores du liquide confiné dans ceux-ci (HELMY et al., 2009). Cette explication est cependant peu probable à ces échelles. Finalement, la dernière interprétation à ce phénomène, est l'existence de sites hydrophiles dans le matériau qui retiennent le liquide après la première intrusion. Par conséquent, lors des intrusions suivantes, une partie du matériau est déjà saturée en liquide et ne peut être intrudée. Ceci est consistant avec les observations expérimentales. En effet, dans tous les SHL, la première intrusion est systématiquement plus grande que les suivantes. Le volume intrudé lors de la première intrusion reste néanmoins bien plus faible que le volume poreux. La différence entre volume poreux et volume intrudé dans les ZIF-8 est donc probablement principalement liée au fait que le liquide dans les pores ne se comporte pas comme l'eau macroscopique ce qui mène à une variation de la densité du liquide par rapport au liquide macroscopique.

### 4.2.2 Essais en température

La figure 4.2 représente les différents cycles d'intrusion/extrusion obtenus avec le SHL ZIF-8/eau. Dans tous les cas, on retrouve un cycle d'hystérésis relativement faible avec un volume d'intrusion proche de  $480 \text{ mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Les valeurs de pressions d'intrusion et d'extrusion sont présentées sur la figure 4.3 et sont rappelées dans le tableau 4.2.

La pression d'intrusion semble peu dépendante de la température, variant de moins de 5% dans la gamme  $[30, 70]^\circ \text{ C}$  avec un maximum à 252 bar pour  $50^\circ \text{ C}$ . La pression d'extrusion quant à elle varie de plus de 10% dans la même gamme de température. Néanmoins, deux régimes distincts semblent se dégager dans le cas de celle-ci. Pour les températures de 30 à  $50^\circ \text{ C}$ ,  $P_{ext}$  augmente vite avec la température, comme dans le cas des systèmes MCM-41/eau présentés dans la partie 1.2.3. Puis, à partir de  $50^\circ \text{ C}$ ,  $P_{ext}$  se stabilise.

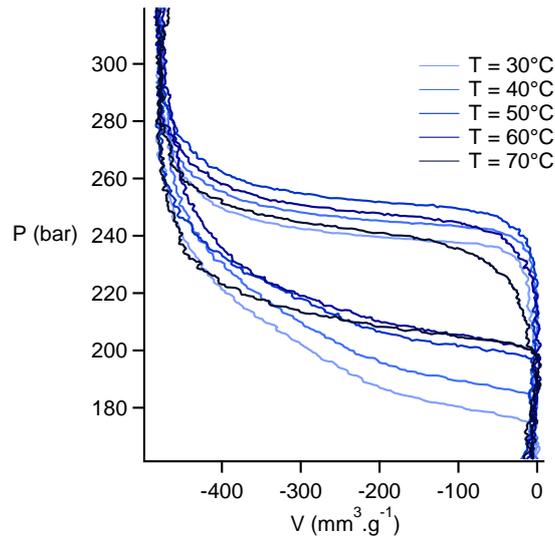


FIGURE 4.2 – Cycles d'intrusion/extrusion du système ZIF-8/eau pour les différentes températures étudiées sous une sollicitation de  $0,5 \text{ cm.min}^{-1}$ .

Température	$P_{int}$ (bar)	$P_{ext}$ (bar)	$E_s^v$ ( $\text{J.g}^{-1}$ )	$E_d^v$ ( $\text{J.g}^{-1}$ )	$E_s^w$ ( $\text{J.g}^{-1}$ )	$E_d^w$ ( $\text{J.g}^{-1}$ )
$30^\circ \text{C}$	$240 \pm 2$	$189 \pm 2$	$11,5 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,4$	$7,8 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,4$
$40^\circ \text{C}$	$247 \pm 2$	$198 \pm 2$	$11,9 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,4$	$8,0 \pm 0,2$	$1,6 \pm 0,4$
$50^\circ \text{C}$	$252 \pm 2$	$209 \pm 2$	$12,1 \pm 0,2$	$2,1 \pm 0,4$	$8,2 \pm 0,2$	$1,4 \pm 0,4$
$60^\circ \text{C}$	$249 \pm 2$	$212 \pm 2$	$12,0 \pm 0,2$	$1,8 \pm 0,4$	$8,1 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,4$
$70^\circ \text{C}$	$243 \pm 2$	$209 \pm 2$	$11,7 \pm 0,2$	$1,6 \pm 0,4$	$7,9 \pm 0,2$	$1,1 \pm 0,4$

TABLE 4.2 – Caractéristiques du système ZIF-8/eau pour une sollicitation de  $0,5 \text{ cm.min}^{-1}$ .

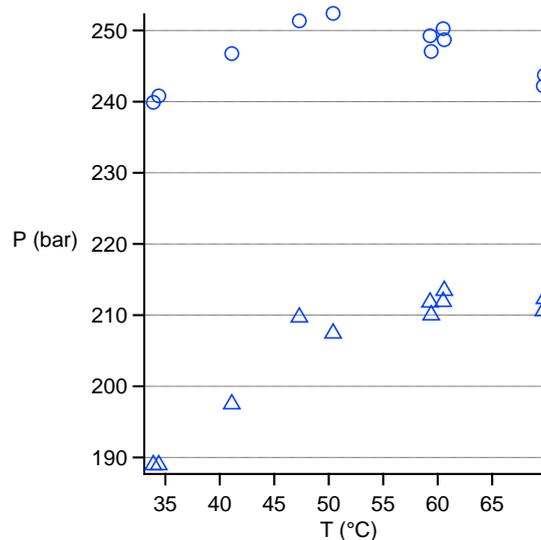


FIGURE 4.3 – Evolution des pressions d'intrusion (○) et d'extrusion (△) pour le système ZIF-8/eau sous une sollicitation de  $0,5 \text{ cm.min}^{-1}$ .

### 4.2.3 Essais en vitesse

La figure 4.4 représente l'évolution de  $P_{int}$  et  $P_{ext}$  avec le temps.

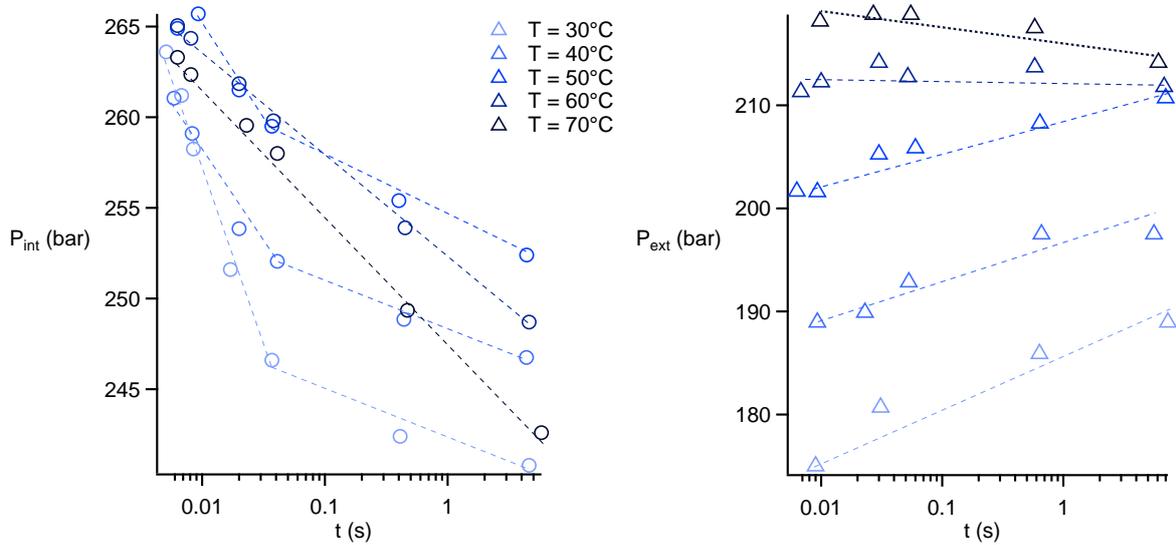


FIGURE 4.4 – Evolution dynamique des pressions d'intrusion (○) et d'extrusion (△) pour le système ZIF-8/eau pour différentes températures. Les lignes en pointillés sont un guide pour les yeux.

Encore une fois, deux résultats différents apparaissent pour la pression d'extrusion. Pour les températures inférieures à 50 °C, la pression d'extrusion présente une variation en temps (donc en vitesse) plus marquée que pour 60 et 70 °C. Ce résultat est concordant avec l'existence de deux phénomènes différents contrôlant l'extrusion : un phénomène dépendant de la température et de la vitesse quand la température est inférieure à 50 °C et un phénomène plus faiblement lié à ces deux paramètres à plus haute température.

Il est à noter que  $P_{ext}$  semble suivre une loi en logarithme du temps. Dans tous les cas, il apparaît que les caractéristiques du système varient relativement lentement avec la vitesse sur les trois décades de vitesses considérées.

## 4.3 Discussion

L'existence de deux phénomènes contrôlant l'extrusion a déjà été mentionnée par Grosu et al. (GROSU et al., 2014). Dans ce travail impliquant un gel de silice avec l'eau, la nucléation d'une bulle de vapeur est à l'origine de l'extrusion pour les basses températures. A plus haute température, lorsque la nucléation devient très aisée, ce sont des phénomènes capillaires qui contrôlent les caractéristiques de l'extrusion.

La pression d'extrusion présentée sur la figure 4.4 montre une dépendance importante en température et une dépendance logarithmique en temps avec une pente plus grande entre 30 et 50 °C. Le contrôle de cette étape d'extrusion par un phénomène thermiquement activé aux basses températures semble donc raisonnable. Sur la base d'un tel phénomène, nous avons calculé les volumes de nucléation correspondant à partir de la pente des droites de la figure 4.4 (voir partie 1.2.3). Ceux-ci sont notés dans le tableau 4.3. Une valeur de

penne négative pour les températures de 60 et 70 ° C exclut une explication sur la base d'un phénomène de nucléation pour expliquer l'extrusion aux plus hautes températures.

T ( ° C)	$V_c$ (nm <sup>3</sup> )
30	21,3
40	29,5
50	34,3
60	- 1710
70	- 71,9

TABLE 4.3 – Volumes de nucléation pour le système ZIF-8/eau à différentes températures. Les valeurs obtenues pour 60 et 70 ° C n'ont pas de sens physique.

Les volumes de nucléation obtenus sont beaucoup plus grands que les volumes des cages de ZIF-8 (0,817 nm<sup>3</sup>), ce qui paraît peu probable. Le modèle précédent a été développé dans le cas d'une nucléation dans un pore cylindrique. La structure des ZIF-8 est très différente d'un cylindre, ce qui peut a priori expliquer les résultats obtenus. Dans le but d'affiner le modèle, nous avons considéré la nucléation dans un pore sphérique. La relation 1.14 est alors toujours valable en changeant les valeurs de  $V_V$ ,  $A_{SV}$  et  $A_{LV}$ . L'annexe B explicite les valeurs de ces paramètres dans le cas d'une nucléation d'une bulle asymétrique en pore sphérique. La figure 4.5 représente la variation de barrière d'énergie en fonction de  $\frac{R_p}{R_K}$  où  $R_K = \frac{2\gamma_{LV}}{P_L}$  pour différentes valeurs de l'angle de contact  $\theta$ .

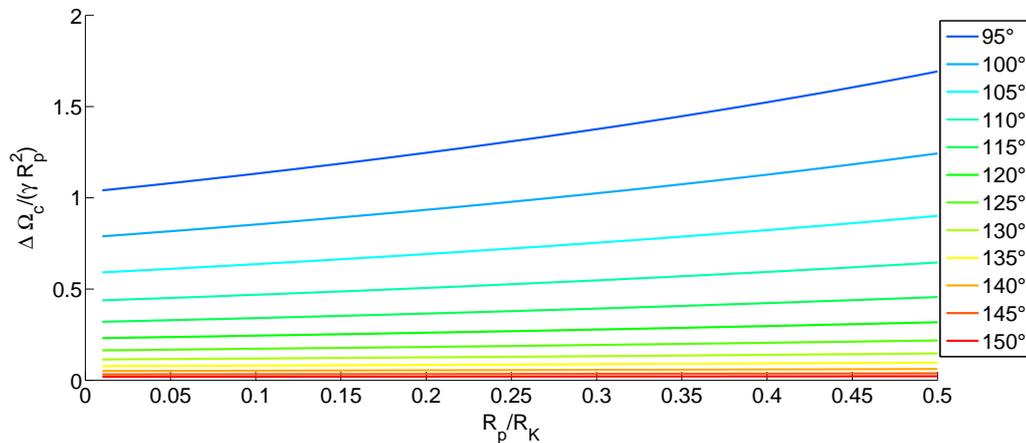


FIGURE 4.5 – Evolution de la barrière d'énergie en fonction de  $\frac{R_p}{R_K}$  dans le cas de la nucléation d'une bulle asymétrique dans un pore sphérique pour différentes valeurs d'angle de contact.

On voit que les courbes ne sont pas des droites. Néanmoins elles varient lentement avec  $\frac{R_p}{R_K}$  donc avec la pression. Si on note  $g\left(\frac{R_p}{R_K}\right)$  la fonction de la figure 4.5, la pression d'extrusion variant peu, il est possible de raisonner en terme de différentielle. On a alors :

#### 4.4. CONCLUSION

$$d\Delta\Omega_c = R_p^2 \cdot \gamma_{LV} \cdot g' \left( \frac{R_p}{R_K} \right) \cdot \frac{R_p}{2\gamma} \cdot dP \quad (4.1)$$

Le terme correspondant au volume de nucléation  $K_1 R_p^3$  dans le cas de la nucléation cylindrique est alors :  $V_c = \frac{R_p^3}{2} \cdot g' \left( \frac{R_p}{R_K} \right)$ . Or, d'après la figure 4.5, les variations de  $g$  restent faibles devant 1,  $g' \left( \frac{R_p}{R_K} \right) \ll 1$ . Les volumes de nucléation attendus par ce modèle doivent donc être de l'ordre de grandeur de  $R_p^3$ . Ceci ne concorde pas avec les fortes valeurs de volume de nucléation trouvées expérimentalement puisqu'elles mènent ici à des valeurs de rayon de pore très supérieures à celles des ZIF-8.

## 4.4 Conclusion

Les systèmes ZIF-8/eau ont été décrits dans ce chapitre. Ces SHL présentent des cycles d'hystérésis réversibles mais réduits menant à des valeurs d'énergie dissipée de l'ordre de  $2 \text{ J.g}^{-1}$ . Les variations des pressions d'intrusion et d'extrusion avec la température existent mais sont relativement faibles, ce qui assure une certaine stabilité des capacités dissipatives du système lorsque les conditions extérieures changent. Ces fluctuations de  $P_{int}$  et  $P_{ext}$  n'ont pu être expliquées par des modèles physiques macroscopiques. Néanmoins la validité de tels modèles dans le cas des ZIF-8 est discutable. En effet, rappelons que les anneaux séparant les différentes cages dans le matériau ont un rayon de 0,17 nm, soit la taille d'une molécule d'eau. On peut s'interroger sur les notions de phase ou de pression dans le cas où une seule molécule d'eau peut passer à la fois par ces anneaux. Les forts volumes de nucléation et longueurs de saut trouvés dans la partie 4.3 peuvent être dus à des phénomènes collectifs. Il semble que des simulations numériques de dynamique moléculaire ou ab initio soient nécessaires à la compréhension des phénomènes d'intrusion et d'extrusion dans les ZIF-8.

# Chapitre 5

## Analyse des essais à base de solutions aqueuses

### 5.1 Introduction

L'étude des systèmes composés de pores hydrophobes et d'une solution aqueuse est de première importance dans la description des phénomènes biologiques aux interfaces des cellules (BALL, 2008). Dans ce sens, les systèmes hétérogènes lyophobes peuvent être considérés comme des nanolaboratoires ne nécessitant pas la manipulation de matériel biologique souvent sensible aux variations d'environnement. D'autre part, dans le cas du confort des charges utiles, les SHL peuvent se retrouver en contact avec des environnements dont la température est inférieure à 0 °C, ce qui interdit l'utilisation d'eau qui pourrait geler et ainsi bloquer le système. Dans ce cas, les sels vont permettre de diminuer la température de solidification du liquide afin que celle-ci reste dans la gamme de températures d'utilisation du SHL, sans diminuer la tension de surface du liquide (ce qui est le cas lorsqu'on ajoute par exemple de l'éthanol ou de l'éthylène glycol) et sans rendre le système plus mouillant. Enfin, il est à noter que l'application d'un champ électrique sur un SHL contenant un électrolyte en solution peut modifier la tension de surface du liquide entraînant une modification des pressions d'intrusion et d'extrusion du SHL (LU et al., 2009).

Les études de SHL à base de solutions salines ont montré que l'ajout de sels dans l'eau a tendance à augmenter les pressions d'intrusion et d'extrusion. Ce résultat a été mis en évidence en utilisant de nombreux matériaux nanoporeux tels que des zéolithes (CHOW et al., 2011, KHAY et al., 2014, TZANIS et al., 2014), des MCM-41 (HAN et al., 2008c), des gels de silice (KONG and QIAO, 2005, SURANI and QIAO, 2006) et très récemment des MOF's (ORTIZ et al., 2014). Cette augmentation de la pression d'intrusion implique alors une augmentation des capacités de stockage d'énergie du SHL. En effet, rappelons que l'énergie stockée par un SHL correspond à l'aire sous la courbe d'intrusion. Dans certains cas, cette augmentation de pression peut être très importante. Han et al. rapporte par exemple une augmentation de  $P_{int}$  de 100 bar pour une concentration en NaCl de 4 mol.L<sup>-1</sup> (HAN et al., 2008b).

En supposant que les phénomènes sont les mêmes que dans le cas de l'eau, c'est généralement la modification de la tension de surface du liquide qui est invoquée pour expliquer ces résultats. En effet, à l'échelle macroscopique, la présence de sels dans l'eau augmente

## 5.1. INTRODUCTION

la tension de surface du liquide. D'autre part, cette augmentation est généralement supposée linéaire avec la concentration d'électrolyte en solution (WEISSENBORN and PUGH, 1996, LEVIN and FLORES-MENA, 2001, ALI et al., 2006). Une dépendance linéaire avec la concentration des pressions d'intrusion et d'extrusion a effectivement été observée dans une large gamme de concentrations (KONG et al., 2006, HAN et al., 2009). Néanmoins les variations de tension de surface nécessaires à l'explication quantitative des phénomènes observés sont bien plus importantes que celles observées sur des systèmes macroscopiques (HAN and QIAO, 2007a). Han et al. (HAN et al., 2008a) ont apporté une explication à ceci. En effet, au voisinage d'une surface chargée (comme la silice en solution qui se charge négativement), les ions vont s'organiser suivant une double couche électrique afin de contrebalancer la charge de la surface (voir figure 5.1). L'épaisseur de cette couche où l'électroneutralité locale n'est pas observée est caractérisée par la longueur de Debye qui est proportionnelle à  $c^{-1/2}$  et peut typiquement varier entre quelques dixièmes et quelques dizaines de nanomètres. Ainsi, dans un pore nanométrique, la double couche électrique peut s'étendre sur l'ensemble du pore, ce qui peut modifier les propriétés du fluide par rapport au liquide macroscopique.

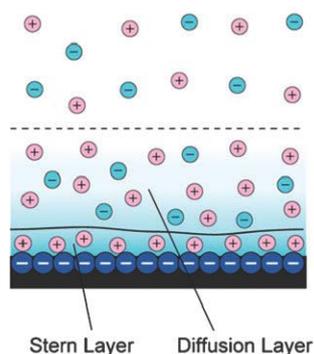


FIGURE 5.1 – Schéma de la double couche électrique comprenant la couche de Stern et la couche de diffusion (DAIGUJI, 2010).

Un effet supplémentaire relevé par l'équipe du professeur Qiao est l'influence de la taille du cation (LIU et al., 2009) et de l'anion (KIM et al., 2009) en utilisant à chaque fois des zéolithes. Dans les deux cas, l'augmentation de la taille de l'ion entraîne la diminution de la pression d'intrusion, ce qui est en contradiction avec les effets observés sur les tensions de surface à l'échelle macroscopique (ALI et al., 2006). En effet, les dimensions des pores étant de l'ordre de grandeur de celles des ions, les ions les plus petits pénètrent plus facilement dans les pores. Leur concentration dans les pores lors de l'intrusion est donc plus grande que celle des gros ions, impliquant une plus grande tension de surface et donc une plus grande pression d'intrusion.

Dans ce chapitre, nous allons vérifier la validité de ces phénomènes dans le cas de deux matériaux : les ZIF-8, matériaux naturellement hydrophobes dont la taille des pores avoisine la taille des ions, et les MCM-41, matériaux à pores plus gros traités pour les rendre hydrophobes. Les caractéristiques de ces matériaux sont rappelées dans les tableaux 5.1 et 5.2.

STRUCTURE EN CAGES RELIÉES PAR DES ANNEAUX					
Matériau	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	$V_p$ (mL.g <sup>-1</sup> )	$R_{cage}$ (nm)	$R_{anneau}$ (nm)	$\rho_m$
ZIF-8	1860	0,79	0,58	0,17	0,35

TABLE 5.1 – Caractéristiques des ZIF-8 utilisés dans ce chapitre.

SILICES MÉSOPOREUSES À PORES CYLINDRIQUES INDÉPENDANTS					
Matériau	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	$V_p$ (mL.g <sup>-1</sup> )	$R_{BdB}$ (nm)	$R_{BJH}$ (nm)	$\rho_m$
MCM-41 silanisé	471	0,34	1,43 ± 0,20	1,14 ± 0,27	0,82

TABLE 5.2 – Caractéristiques des MCM-41 utilisés dans ce chapitre.

## 5.2 Système ZIF-8/sels

### 5.2.1 Présentation

Dans un premier temps, ce sont les ZIF-8 qui ont été étudiés en association avec des solutions salines. Ces dernières sont résumées dans le tableau 5.3.

Sel	$c$ (mol.L <sup>-1</sup> )
LiCl	1,0
LiI	0,75
NaCl	0,52 1,0 1,9
NaBr	1,0
NaI	0,52 0,94 2,0
CsCl	0,86
CaCl <sub>2</sub>	0,99 1,6

TABLE 5.3 – Solutions salines utilisées en association avec les ZIF-8.

Toutes les solutions ont été réalisées en utilisant des sels commerciaux (Sigma-Aldrich) et de l'eau ultrapure. Le chlorure de sodium et le chlorure de calcium ont été sélectionnés pour leur capacité à diminuer la température de fusion de l'eau. La figure 5.2 représente les diagrammes binaires des solutions de CaCl<sub>2</sub> et de NaCl. Le point eutectique pour le système NaCl-eau est obtenu pour un pourcentage massique de 23% en NaCl (soit  $c = 4,6$  mol.L<sup>-1</sup>) et a une température de fusion de -21 ° C. Sa température d'ébullition est très légèrement supérieure à 100 ° C. Quant au système CaCl<sub>2</sub>-eau, son eutectique correspond à 30% en masse de sel (soit  $c = 3,9$  mol.L<sup>-1</sup>), sa température de fusion est de -50 ° C et sa température d'ébullition d'environ 110 ° C. Ces valeurs sont obtenues à pression atmosphérique et peuvent varier en fonction de la pression. Les essais n'ont pas été faits avec les systèmes à l'eutectique afin d'éviter les trop fortes pressions nécessaires à l'intrusion qui auraient pu endommager le soufflet. Le tableau 5.4 donne les températures de fusion pour les solutions de NaCl et de CaCl<sub>2</sub> utilisées dans ce travail.

Les autres solutions ont été choisies afin de mettre en évidence l'influence de la nature de l'anion et du cation sur les caractéristiques des SHL associés. Le sel de référence est

## 5.2. SYSTÈME ZIF-8/SELS

Solution	Température de fusion ( ° C)
NaCl - 0,52 mol.L <sup>-1</sup>	- 3
NaCl - 1,0 mol.L <sup>-1</sup>	- 5
NaCl - 1,9 mol.L <sup>-1</sup>	- 8
CaCl <sub>2</sub> - 0,99 mol.L <sup>-1</sup>	- 10
CaCl <sub>2</sub> - 1,6 mol.L <sup>-1</sup>	-16

TABLE 5.4 – Températures de fusion des solutions de NaCl et de CaCl<sub>2</sub> étudiées dans cette section.

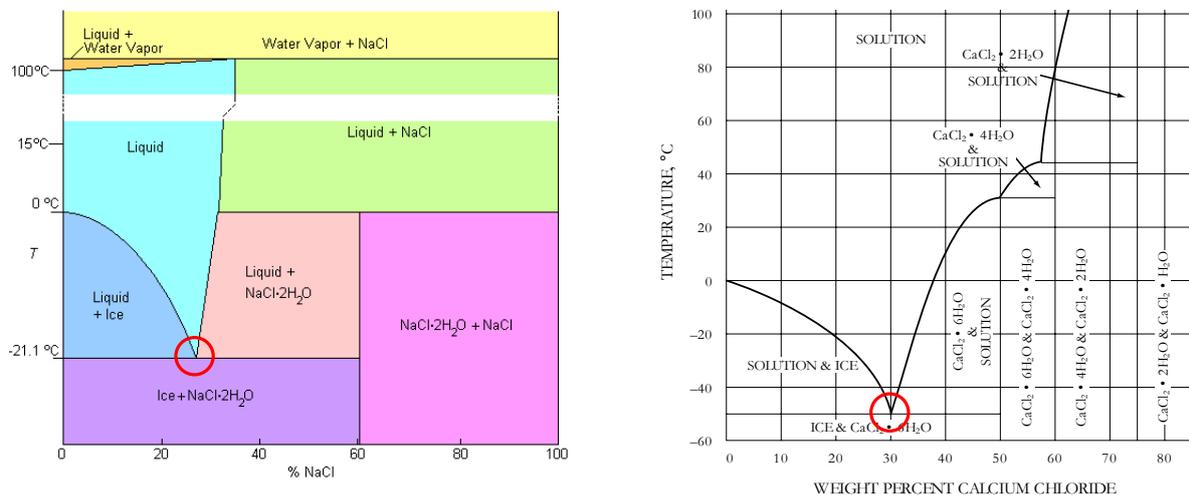


FIGURE 5.2 – Diagramme binaire de NaCl/eau (gauche) et CaCl<sub>2</sub>/eau (droite) à pression atmosphérique. Les eutectiques sont entourés en rouge.

NaCl. Dans un premier temps, le cation a été remplacé par un autre métal alcalin<sup>1</sup> sous forme d'ion monovalent. Ainsi des solutions de LiCl et de CsCl ont été choisies. Dans un second temps, l'anion a été remplacé par un autre halogène<sup>2</sup> sous forme d'ion monovalent. Ainsi des solutions de NaBr et de NaI ont été sélectionnées. Afin d'étayer les observations faites sur l'ion iodure (qui seront présentées dans la suite de ce chapitre), une solution de LiI a également été analysée. Dans le but de consolider les observations expérimentales, une étude en concentration a été faite sur trois sels présentant, comme nous le verrons, trois comportements différents : NaCl, CaCl<sub>2</sub> et NaI.

## 5.2.2 Résultats

Les figures 5.3 et 5.4 représentent les cycles d'intrusion/extrusion pour les différents systèmes ZIF-8/sels. Les dérivées aux hautes pressions, après intrusion, visibles sur certaines courbes sont dues à la correction appliquée aux courbes brutes. Le premier résultat évident est que la présence de sel dans le système augmente à la fois les pressions d'intrusion et d'extrusion. D'autre part, plus la concentration en sel est importante, plus l'augmentation de pression d'intrusion est grande. Afin de mettre en évidence ce résultat, à chaque fois les excès de pression par rapport à l'eau pure ont été calculés. Ceux-ci sont définis par :  $\Delta P_i = P_i^{solution\ aqueuse} - P_i^{eau}$  où  $i$  représente l'intrusion ( $i = int$ ) ou l'extrusion ( $i = ext$ ). Les tableaux 5.5, 5.6, 5.7, 5.8 et 5.9 résument les différentes valeurs de  $\Delta P$  obtenues. A chaque fois cette valeur est positive, ce qui représente une augmentation de pression.

## 5.2.3 Analyse du cas NaCl

La figure 5.5 montre que la courbe d'intrusion/extrusion du système ZIF-8/NaCl - 1,9 mol.L<sup>-1</sup> est obtenue par simple translation vers les hautes pressions de la courbe de l'eau pure. Par conséquent, l'énergie dissipée par gramme de matériau (qui correspond à l'aire entre les courbes d'intrusion et d'extrusion)  $E_d^v = 2,2 \pm 0,4 \text{ J.g}^{-1}$  est la même pour les deux systèmes. Seule l'énergie stockée par gramme de matériau (correspondant à l'aire sous la courbe d'intrusion) est augmentée de  $12,7 \pm 0,2 \text{ J.g}^{-1}$  à  $15,3 \pm 0,2 \text{ J.g}^{-1}$  par la présence de sel.

D'autre part, la figure 5.6 montre une croissance linéaire de  $P_{int}$  et  $P_{ext}$  avec la concentration dans le domaine de concentration étudié pour NaCl. Encore une fois, comme les pressions d'intrusion et d'extrusion augmentent de la même valeur pour une même concentration, les hystérésis des systèmes à base de chlorure de sodium sont toutes obtenues par une simple translation de la courbe de l'eau pure, et l'énergie dissipée par gramme de matériau reste la même.

La tension de surface du chlorure de sodium est bien connue (LEVIN and FLORES-MENA, 2001). Si les effets de modification de l'angle de contact sont mis de côté, les modifications de tension de surface attendues pour les solutions de NaCl doivent varier de moins de 5% menant à des variations de pressions d'intrusion et d'extrusion du même ordre

1. Les métaux alcalins sont les éléments de la première colonne du tableau périodique des éléments (hormis l'hydrogène) : lithium, sodium, potassium, rubidium, césium et francium.

2. Les halogènes sont les éléments de la dix-septième colonne du tableau périodique des éléments : fluor, chlore, brome et iode.

## 5.2. SYSTÈME ZIF-8/SELS

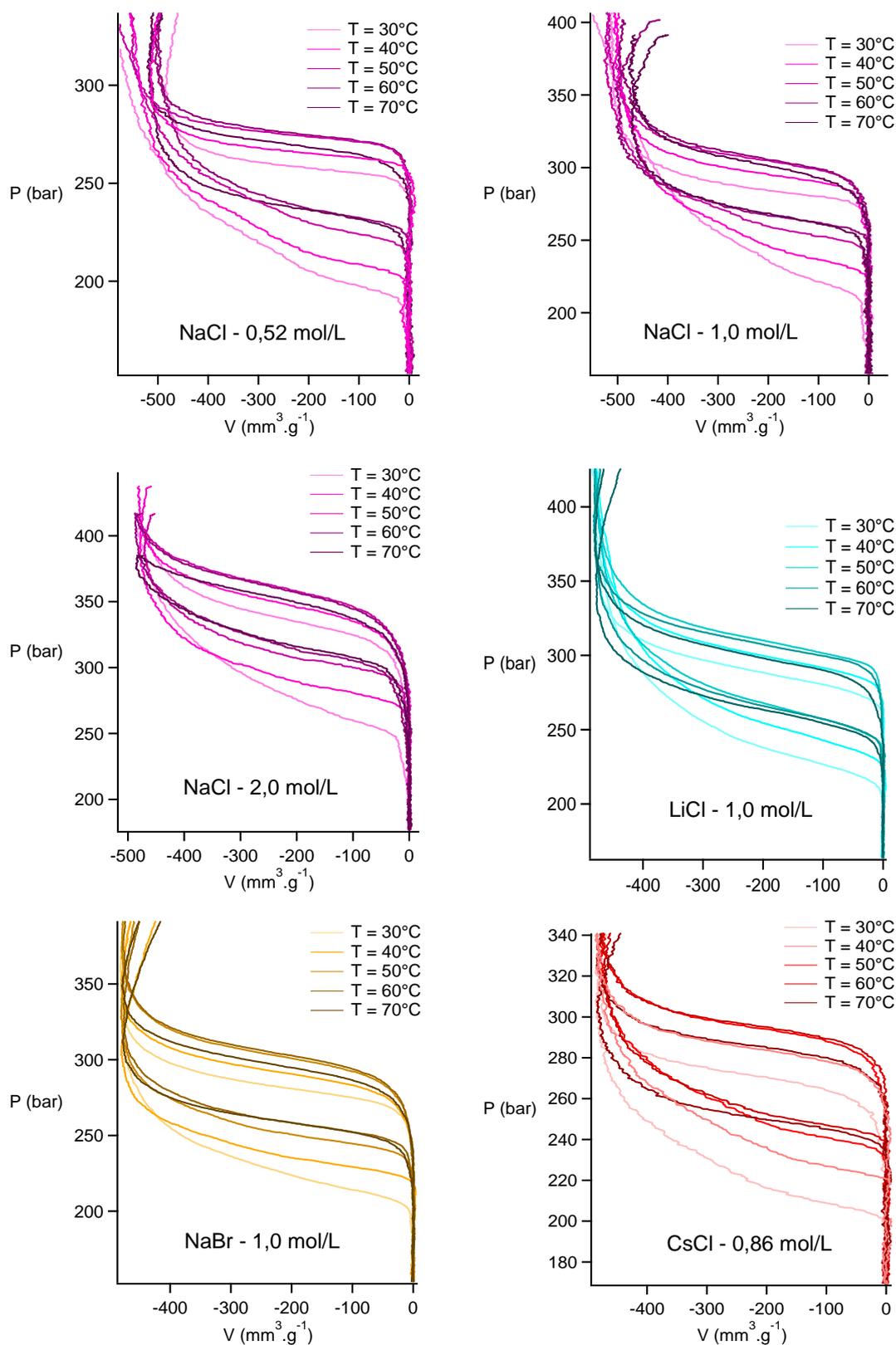


FIGURE 5.3 – Cycles d'intrusion/extrusion des systèmes à base de NaCl (en violet), de LiCl (en bleu), de NaBr (en orange) et de CsCl (en rouge) pour différentes températures pour une sollicitation de 0,5 cm.min<sup>-1</sup>.

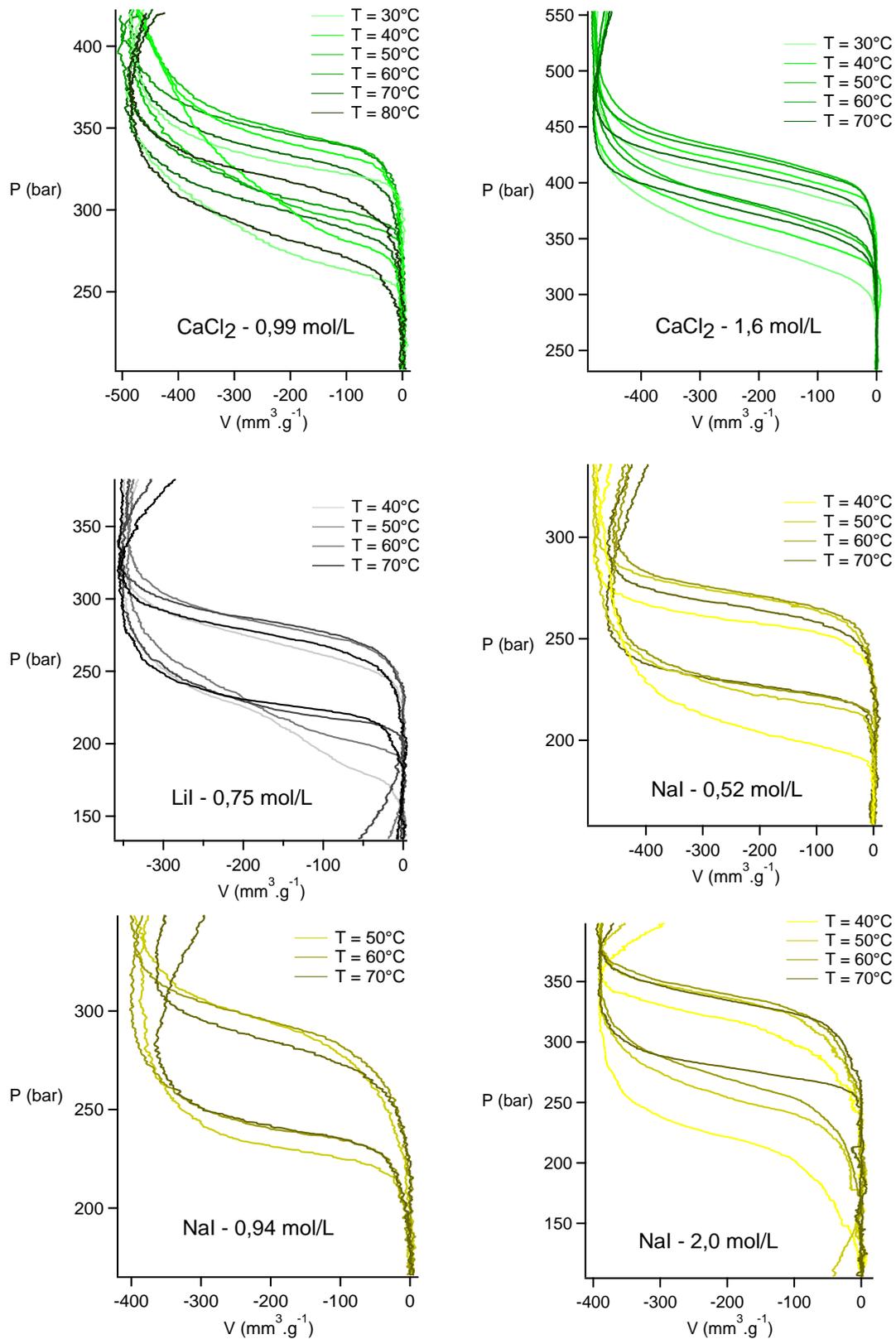


FIGURE 5.4 – Cycles d'intrusion/extrusion des systèmes à base de  $\text{CaCl}_2$  (en vert), de  $\text{LiI}$  (en gris) et de  $\text{NaI}$  (en jaune) pour différentes températures pour une sollicitation de  $0,5 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Solution mol.L <sup>-1</sup>	$P_{int}$ (bar)	$P_{ext}$ (bar)	$\Delta P_{int}$ (bar)	$\Delta P_{ext}$ (bar)	$E_s^v$ (J.g <sup>-1</sup> )	$E_d^v$ (J.g <sup>-1</sup> )	$E_s^w$ (J.g <sup>-1</sup> )	$E_d^w$ (J.g <sup>-1</sup> )
Eau pure	240 ± 2	189 ± 2	0	0	11,5 ± 0,2	2,4 ± 0,2	7,8 ± 0,2	1,7 ± 0,2
LiCl - 1,0	292 ± 2	243 ± 2	52 ± 4	54 ± 4	14,0 ± 0,2	2,4 ± 0,4	9,4 ± 0,2	1,6 ± 0,4
NaCl - 0,52	258 ± 2	209 ± 2	18 ± 4	20 ± 4	13,3 ± 0,2	2,5 ± 0,4	8,7 ± 0,2	1,7 ± 0,4
NaCl - 1,0	286 ± 2	236 ± 2	46 ± 4	47 ± 4	14,3 ± 0,2	2,5 ± 0,4	9,4 ± 0,2	1,6 ± 0,4
NaCl - 1,9	335 ± 2	289 ± 2	95 ± 4	100 ± 4	16,1 ± 0,2	2,2 ± 0,4	10,6 ± 0,2	1,5 ± 0,4
NaBr - 1,0	281 ± 2	226 ± 2	41 ± 4	37 ± 4	13,5 ± 0,2	2,6 ± 0,4	8,9 ± 0,2	1,7 ± 0,4
CsCl - 0,86	283 ± 2	231 ± 2	43 ± 4	42 ± 4	13,6 ± 0,2	2,5 ± 0,4	8,9 ± 0,2	1,6 ± 0,4
CaCl <sub>2</sub> - 0,99	332 ± 2	278 ± 2	92 ± 4	89 ± 4	16,1 ± 0,2	2,6 ± 0,4	10,6 ± 0,2	1,7 ± 0,4
CaCl <sub>2</sub> - 1,6	404 ± 2	349 ± 2	164 ± 4	160 ± 4	19,4 ± 0,2	2,6 ± 0,4	12,6 ± 0,2	1,7 ± 0,4

TABLE 5.5 – Caractéristiques des différents systèmes ZIF-8/solution aqueuse à 30 ° C pour une sollicitation de 0,5 cm.min<sup>-1</sup>.

Solution mol.L <sup>-1</sup>	$P_{int}$ (bar)	$P_{ext}$ (bar)	$\Delta P_{int}$ (bar)	$\Delta P_{ext}$ (bar)	$E_s^v$ (J.g <sup>-1</sup> )	$E_d^v$ (J.g <sup>-1</sup> )	$E_s^w$ (J.g <sup>-1</sup> )	$E_d^w$ (J.g <sup>-1</sup> )
Eau pure	247 ± 2	198 ± 2	0	0	11,9 ± 0,2	2,4 ± 0,4	8,0 ± 0,2	1,6 ± 0,4
LiCl - 1,0	303 ± 2	258 ± 2	56 ± 4	60 ± 4	14,5 ± 0,2	2,2 ± 0,4	9,8 ± 0,2	1,5 ± 0,4
LiI - 0,75	269 ± 2	217 ± 2	22 ± 4	19 ± 4	9,4 ± 0,2	1,8 ± 0,4	6,8 ± 0,2	1,3 ± 0,4
NaCl - 0,52	268 ± 2	220 ± 2	21 ± 4	22 ± 4	13,8 ± 0,2	2,5 ± 0,4	9,0 ± 0,2	1,6 ± 0,4
NaCl - 1,0	299 ± 2	249 ± 2	52 ± 4	51 ± 4	15,0 ± 0,2	2,5 ± 0,4	9,8 ± 0,2	1,6 ± 0,4
NaCl - 1,9	350 ± 2	293 ± 2	103 ± 4	95 ± 4	16,8 ± 0,2	2,7 ± 0,4	11,1 ± 0,2	1,8 ± 0,4
NaBr - 1,0	292 ± 2	237 ± 2	45 ± 4	39 ± 4	14,0 ± 0,2	2,6 ± 0,4	9,2 ± 0,2	1,7 ± 0,4
NaI - 0,52	259 ± 2	206 ± 2	12 ± 4	8 ± 4	12,7 ± 0,2	2,6 ± 0,4	8,4 ± 0,2	1,7 ± 0,4
NaI - 2,0	321 ± 2	224 ± 2	74 ± 4	26 ± 4	12,2 ± 0,2	3,7 ± 0,4	8,3 ± 0,2	2,5 ± 0,4
CsCl - 0,86	286 ± 2	239 ± 2	39 ± 4	41 ± 4	13,7 ± 0,2	2,3 ± 0,4	9,0 ± 0,2	1,5 ± 0,4
CaCl <sub>2</sub> - 0,99	344 ± 2	296 ± 2	97 ± 4	98 ± 4	16,7 ± 0,2	2,3 ± 0,4	10,9 ± 0,2	1,5 ± 0,4
CaCl <sub>2</sub> - 1,6	418 ± 2	368 ± 2	171 ± 4	170 ± 4	20,1 ± 0,2	2,4 ± 0,4	13,0 ± 0,2	1,6 ± 0,4

TABLE 5.6 – Caractéristiques des différents systèmes ZIF-8/solution aqueuse à 40 ° C pour une sollicitation de 0,5 cm.min<sup>-1</sup>.

Solution mol.L <sup>-1</sup>	$P_{int}$ (bar)	$P_{ext}$ (bar)	$\Delta P_{int}$ (bar)	$\Delta P_{ext}$ (bar)	$E_s^v$ (J.g <sup>-1</sup> )	$E_d^v$ (J.g <sup>-1</sup> )	$E_s^w$ (J.g <sup>-1</sup> )	$E_d^w$ (J.g <sup>-1</sup> )
Eau pure	252 ± 2	209 ± 2	0	0	12,1 ± 0,2	2,1 ± 0,4	8,2 ± 0,2	1,4 ± 0,4
LiCl - 1,0	311 ± 2	271 ± 2	59 ± 4	61 ± 4	14,9 ± 0,2	1,9 ± 0,4	10,0 ± 0,2	1,3 ± 0,4
LiI - 0,75	282 ± 2	219 ± 2	30 ± 4	10 ± 4	9,9 ± 0,2	2,2 ± 0,4	7,2 ± 0,2	1,6 ± 0,4
NaCl - 0,52	278 ± 2	235 ± 2	26 ± 4	26 ± 4	14,3 ± 0,2	2,2 ± 0,4	9,4 ± 0,2	1,5 ± 0,4
NaCl - 1,0	305 ± 2	264 ± 2	53 ± 4	55 ± 4	15,3 ± 0,2	2,1 ± 0,4	10,0 ± 0,2	1,3 ± 0,4
NaCl - 1,9	361 ± 2	313 ± 2	109 ± 4	104 ± 4	17,3 ± 0,2	2,3 ± 0,4	11,4 ± 0,2	1,5 ± 0,4
NaBr - 1,0	304 ± 2	254 ± 2	52 ± 4	44 ± 4	14,6 ± 0,2	2,4 ± 0,4	9,6 ± 0,2	1,6 ± 0,4
NaI - 0,52	272 ± 2	226 ± 2	20 ± 4	17 ± 4	13,3 ± 0,2	2,3 ± 0,4	8,8 ± 0,2	1,5 ± 0,4
NaI - 0,94	294 ± 2	230 ± 2	41 ± 4	21 ± 4	14,4 ± 0,2	3,1 ± 0,4	9,3 ± 0,2	2,0 ± 0,4
NaI - 2,0	336 ± 2	250 ± 2	84 ± 4	41 ± 4	12,8 ± 0,2	3,3 ± 0,4	8,7 ± 0,2	2,2 ± 0,4
CsCl - 0,86	296 ± 2	249 ± 2	44 ± 4	40 ± 4	14,2 ± 0,2	2,3 ± 0,4	9,3 ± 0,2	1,5 ± 0,4
CaCl <sub>2</sub> - 0,99	351 ± 2	306 ± 2	99 ± 4	97 ± 4	17,0 ± 0,2	2,2 ± 0,4	11,2 ± 0,2	1,4 ± 0,4
CaCl <sub>2</sub> - 1,6	428 ± 2	385 ± 2	176 ± 4	176 ± 4	20,5 ± 0,2	2,1 ± 0,4	13,3 ± 0,2	1,3 ± 0,4

TABLE 5.7 – Caractéristiques des différents systèmes ZIF-8/solution aqueuse à 50 ° C pour une sollicitation de 0,5 cm.min<sup>-1</sup>.

Solution mol.L <sup>-1</sup>	$P_{int}$ (bar)	$P_{ext}$ (bar)	$\Delta P_{int}$ (bar)	$\Delta P_{ext}$ (bar)	$E_s^v$ (J.g <sup>-1</sup> )	$E_d^v$ (J.g <sup>-1</sup> )	$E_s^w$ (J.g <sup>-1</sup> )	$E_d^w$ (J.g <sup>-1</sup> )
Eau pure	249 ± 2	212 ± 2	0	0	12,0 ± 0,2	1,8 ± 0,4	8,1 ± 0,2	1,2 ± 0,4
LiCl - 1,0	311 ± 2	271 ± 2	62 ± 4	59 ± 4	14,9 ± 0,2	1,9 ± 0,4	10,0 ± 0,2	1,3 ± 0,4
LiI - 0,75	286 ± 2	225 ± 2	37 ± 4	13 ± 4	10,0 ± 0,2	2,1 ± 0,4	7,3 ± 0,2	1,5 ± 0,4
NaCl - 0,52	276 ± 2	239 ± 2	27 ± 4	27 ± 4	14,2 ± 0,2	1,9 ± 0,4	9,4 ± 0,2	1,3 ± 0,4
NaCl - 1,0	309 ± 2	270 ± 2	60 ± 4	58 ± 4	15,5 ± 0,2	2,0 ± 0,4	10,2 ± 0,2	1,3 ± 0,4
NaCl - 1,9	344 ± 2	319 ± 2	113 ± 4	107 ± 4	16,5 ± 0,2	1,2 ± 0,4	10,9 ± 0,2	0,8 ± 0,4
NaBr - 1,0	306 ± 2	261 ± 2	57 ± 4	49 ± 4	14,7 ± 0,2	2,2 ± 0,4	9,7 ± 0,2	1,4 ± 0,4
NaI - 0,52	271 ± 2	228 ± 2	22 ± 4	16 ± 4	13,3 ± 0,2	2,1 ± 0,4	8,7 ± 0,2	1,4 ± 0,4
NaI - 0,94	294 ± 2	240 ± 2	45 ± 4	28 ± 4	14,4 ± 0,2	2,6 ± 0,4	9,3 ± 0,2	1,7 ± 0,4
NaI - 2,0	339 ± 2	269 ± 2	90 ± 4	57 ± 4	12,9 ± 0,2	2,7 ± 0,4	8,8 ± 0,2	1,8 ± 0,4
CsCl - 0,86	286 ± 2	248 ± 2	37 ± 4	36 ± 4	13,7 ± 0,2	1,8 ± 0,4	9,0 ± 0,2	1,2 ± 0,4
CaCl <sub>2</sub> - 0,99	349 ± 2	311 ± 2	100 ± 4	99 ± 4	16,9 ± 0,2	1,8 ± 0,4	11,1 ± 0,2	1,2 ± 0,4
CaCl <sub>2</sub> - 1,6	425 ± 2	386 ± 2	176 ± 4	174 ± 4	20,4 ± 0,2	1,9 ± 0,4	13,2 ± 0,2	1,2 ± 0,4

TABLE 5.8 – Caractéristiques des différents systèmes ZIF-8/solution aqueuse à 60 ° C pour une sollicitation de 0,5 cm.min<sup>-1</sup>.

Solution mol.L <sup>-1</sup>	$P_{int}$ (bar)	$P_{ext}$ (bar)	$\Delta P_{int}$ (bar)	$\Delta P_{ext}$ (bar)	$E_s^v$ (J.g <sup>-1</sup> )	$E_d^v$ (J.g <sup>-1</sup> )	$E_s^w$ (J.g <sup>-1</sup> )	$E_d^w$ (J.g <sup>-1</sup> )
Eau pure	243 ± 2	209 ± 2	0	0	11,7 ± 0,2	1,6 ± 0,4	7,9 ± 0,2	1,1 ± 0,4
LiCl - 1,0	302 ± 2	267 ± 2	59 ± 4	58 ± 4	14,5 ± 0,2	1,7 ± 0,4	9,7 ± 0,2	1,1 ± 0,4
LiI - 0,75	276 ± 2	230 ± 2	33 ± 4	21 ± 4	9,7 ± 0,2	1,6 ± 0,4	7,0 ± 0,2	1,2 ± 0,4
NaCl - 0,52	270 ± 2	237 ± 2	27 ± 4	28 ± 4	13,9 ± 0,2	1,7 ± 0,4	9,1 ± 0,2	1,1 ± 0,4
NaCl - 1,0	304 ± 2	270 ± 2	61 ± 4	61 ± 4	15,2 ± 0,2	1,7 ± 0,4	10,0 ± 0,2	1,1 ± 0,4
NaCl - 1,9	346 ± 2	320 ± 2	111 ± 4	111 ± 4	16,6 ± 0,2	1,2 ± 0,4	10,9 ± 0,2	0,8 ± 0,4
NaBr - 1,0	297 ± 2	263 ± 2	54 ± 4	54 ± 4	14,3 ± 0,2	1,6 ± 0,4	9,4 ± 0,2	1,1 ± 0,4
NaI - 0,52	265 ± 2	227 ± 2	22 ± 4	18 ± 4	13,0 ± 0,2	1,9 ± 0,4	8,5 ± 0,2	1,2 ± 0,4
NaI - 0,94	282 ± 2	239 ± 2	39 ± 4	30 ± 4	13,8 ± 0,2	2,1 ± 0,4	9,0 ± 0,2	1,4 ± 0,4
NaI - 2,0	335 ± 2	274 ± 2	92 ± 4	65 ± 4	12,7 ± 0,2	2,3 ± 0,4	8,7 ± 0,2	1,6 ± 0,4
CsCl - 0,86	290 ± 2	251 ± 2	47 ± 4	42 ± 4	13,9 ± 0,2	1,9 ± 0,4	9,1 ± 0,2	1,2 ± 0,4
CaCl <sub>2</sub> - 0,99	346 ± 2	309 ± 2	103 ± 4	100 ± 4	16,8 ± 0,2	1,8 ± 0,4	11,0 ± 0,2	1,2 ± 0,4
CaCl <sub>2</sub> - 1,6	421 ± 2	386 ± 2	178 ± 4	177 ± 4	20,2 ± 0,2	1,7 ± 0,4	13,1 ± 0,2	1,1 ± 0,4

TABLE 5.9 – Caractéristiques des différents systèmes ZIF-8/solution aqueuse à 70 ° C pour une sollicitation de 0,5 cm.min<sup>-1</sup>.

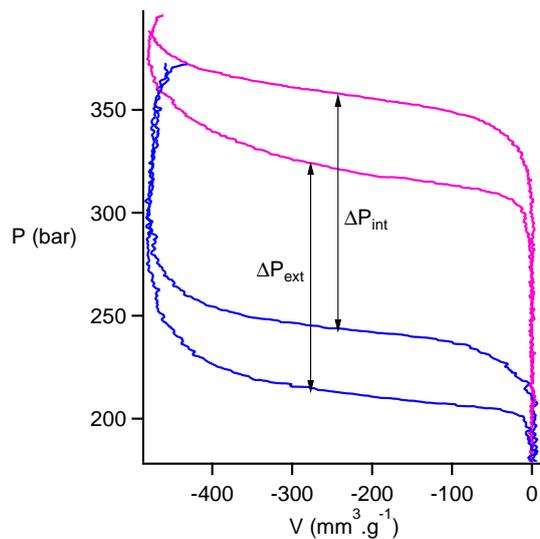


FIGURE 5.5 – Cycles d'intrusion/extrusion de l'eau pure et du système NaCl - 1,9 mol.L<sup>-1</sup> à 70 ° C pour une sollicitation de 0,5 cm.min<sup>-1</sup>.

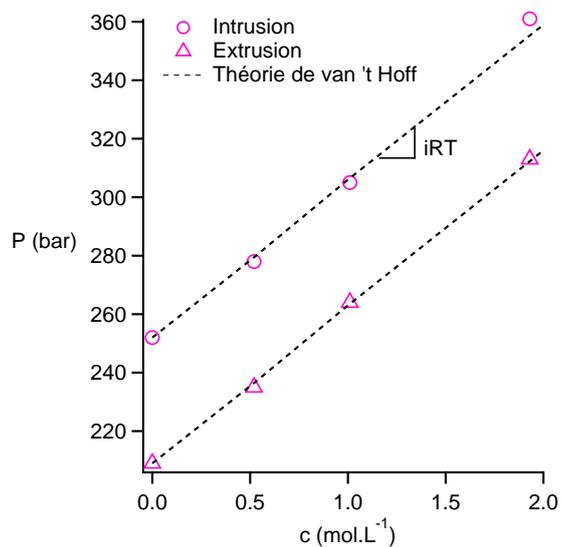


FIGURE 5.6 – Pressions d'intrusion et d'extrusion en fonction de la concentration pour une température de 70 ° C et une sollicitation de 0,5 cm.min<sup>-1</sup>.

## 5.2. SYSTÈME ZIF-8/SELS

de grandeur. Néanmoins les variations observées correspondent à plus de 10% et peuvent atteindre les 50% dans le cas de la concentration la plus grande. Evidemment aux échelles nanométriques et sub-nanométriques, les lois macroscopiques ne sont pas satisfaisantes pour décrire quantitativement de manière précise les phénomènes réels. Néanmoins de tels écarts avec l'expérience sont surprenants. L'explication des résultats expérimentaux sur la base d'une simple modification de la tension de surface et/ou de l'angle de contact n'est donc pas satisfaisante. C'est pourquoi, nous allons présenter, par la suite, un modèle permettant d'expliquer quantitativement et de manière précise les variations observées expérimentalement.

### 5.2.4 Pression osmotique

La pression osmotique est une force par unité de surface engendrée par la différence de concentration entre deux milieux séparés par une membrane semi-perméable ne laissant passer que les molécules de solvant. Ce processus est de première importance dans les mécanismes biologiques. En effet, la membrane cellulaire étant imperméable à la plupart des solutés présents dans les organismes vivants, c'est la pression osmotique qui permet d'atteindre un équilibre entre les milieux intra et extra-cellulaire en forçant le passage de l'eau de l'un vers l'autre (CHRISPEELS and MAUREL, 1994). D'autre part, des expériences utilisant la pression osmotique permettent de caractériser l'affinité d'un polymère pour un solvant, la pression osmotique étant liée à l'enthalpie de mélange (FLORY, 1942).

A la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle, Jacobus Henricus van 't Hoff établit une loi de pression osmotique en s'inspirant de la loi des gaz parfaits. Dans le cas d'une solution idéale d'électrolytes dilués, la pression osmotique peut s'écrire suivant la loi de van 't Hoff (VAN'T HOFF, 1995) :

$$\Pi = icRT \quad (5.1)$$

Dans cette équation,  $\Pi$  représente la pression osmotique,  $c$  est la concentration en électrolytes,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $T$  la température absolue et  $i$  une constante correspondant au nombre d'ions dans l'espèce considérée. Par exemple, le chlorure de sodium contient un ion sodium et un ion chlorure donc  $i = 2$ . Au contraire, le chlorure de calcium contient un ion calcium et deux ions chlorure donc  $i = 3$ .

Cette équation se démontre en égalisant les potentiels chimiques du solvant de chaque côté de la membrane semi-perméable et en considérant une solution idéale d'électrolytes :

$$\mu_{solvant\ pur}(T, P) = \mu_{solvant\ pur}(T, P + \Pi) + k_B T \ln(1 - x) \quad (5.2)$$

où  $x = \frac{N_{soluté}}{N_{soluté} + N_{solvant}}$  correspond à la fraction molaire de soluté.

Dans le cas d'une solution diluée ( $x \ll 1$ ), un développement limité du membre de droite donne :

$$\mu_{solvant\ pur}(T, P) = \mu_{solvant\ pur}(T, P) + \left( \frac{\partial \mu_{solvant}}{\partial P} \right) \Pi - k_B T x \quad (5.3)$$

Or  $\frac{\partial \mu_{solvant}}{\partial P} = V_m$ , le volume molaire. Donc :

$$\Pi = \frac{k_B T x}{V_m} \quad (5.4)$$

ou encore

$$\Pi = \frac{k_B \cdot T \cdot N_{\text{solvant}} \cdot \mathcal{N}_A \cdot x}{\mathcal{N}_A \cdot x} \quad (5.5)$$

d'où

$$\Pi = RTc \quad (5.6)$$

Dans le cas de  $i$  solutés, l'équation ci-dessus prend la forme de l'équation 5.1.

### 5.2.5 Vérification du modèle de pression osmotique

Comme la taille des ions est comparable à la taille des pores des ZIF-8, un phénomène d'exclusion est plausible. Dans ce cas la pression osmotique correspond à la pression additionnelle nécessaire pour forcer l'intrusion d'eau pure extraite de la solution d'électrolytes initiale. En d'autres termes, c'est la pression nécessaire pour maintenir un équilibre entre une solution d'eau pure et une solution d'électrolyte comme présenté sur la figure 5.7.

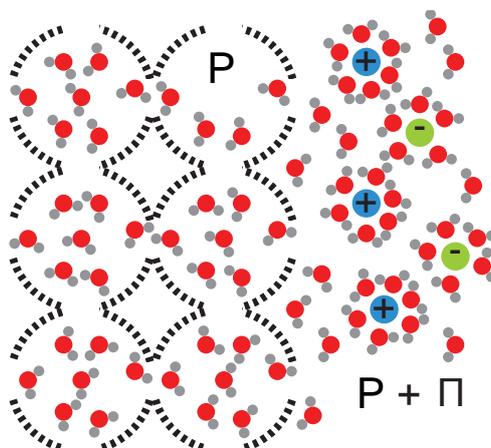


FIGURE 5.7 – Schéma de l'exclusion totale d'ions des pores durant l'intrusion ou l'extrusion menant à l'apparition de la pression osmotique. La pression à l'intérieur (respectivement à l'extérieur) du pore est  $P$  (respectivement  $P + \Pi$ ).

La figure 5.8 résume les résultats expérimentaux de  $\Delta P$  en fonction de  $icRT$  pour les différentes solutions aqueuses à l'exception de NaI et LiI. Comme prévu par la loi de van't Hoff, les points obtenus pour LiCl, NaCl, NaBr et CsCl aux faibles concentrations sont alignés suivant une droite de pente égale à 1. La loi de van't Hoff semble donc parfaitement expliquer les résultats pour ces ions. Ceux-ci ayant des tailles de l'ordre de grandeur de la taille des pores, ils sont exclus du réseau poreux. La pression alors nécessaire pour intruder et extruder l'eau dans les pores est celle de l'eau pure, plus la pression osmotique induite par la différence de concentration entre milieu de concentration  $c$  et intérieur des pores de concentration nulle.

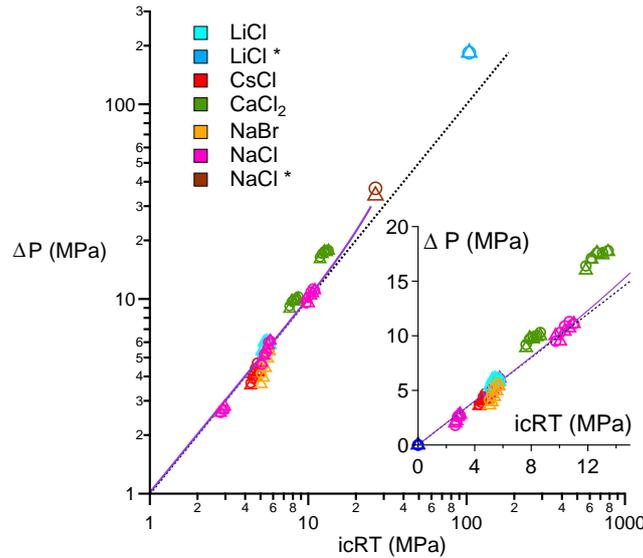


FIGURE 5.8 – Validation de la loi de pression osmotique.  $\Delta P$  est représentée en fonction de la loi théorique  $\Pi = icRT$  pour l'intrusion ( $\circ$ ) et à l'extrusion ( $\triangle$ ). La loi de van 't Hoff (- -) et une simulation numérique provenant de la référence (LUO and ROUX, 2010) (—) sont également représentées. Les résultats notés d'un \* sont issus de la référence (TZANIS et al., 2014). L'insert en bas à droite est un agrandissement de la courbe en échelle linéaire. La figure est donnée en MPa.

Néanmoins, il est visible sur la figure 5.8 que les points obtenus pour  $\text{CaCl}_2$  et les points à haute concentration de Tzanis et al. (TZANIS et al., 2014), bien que similaire pour intrusion et extrusion se placent au-dessus de la loi de van 't Hoff. La partie ci-après permet d'expliquer ce résultat.

### 5.2.6 Cas du $\text{CaCl}_2$

Rappelons que les hypothèses du modèle de van 't Hoff ne s'appliquent que pour une solution idéale diluée, c'est-à-dire, tant que les interactions entre les différents ions sont faibles. Or pour des ions fortement chargés comme  $\text{Ca}^{2+}$  ou pour de fortes concentrations comme dans l'étude de Tzanis et al., ces hypothèses ne sont plus valables. En effet, la distance typique à partir de laquelle l'énergie d'interaction électrostatique est du même ordre de grandeur que l'énergie thermique est donnée par la longueur de Bjerrum  $\lambda_B$  :

$$\lambda_B \sim \frac{|q^+q^-|}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T} \quad (5.7)$$

où  $q^+q^-$  est le produit des charges positives et négatives (par exemple pour le couple  $(\text{Ca}^{2+}, \text{Cl}^-)$ , on a  $|q^+q^-| = |2e \cdot (-e)| = 2e^2$  où  $e$  est la charge élémentaire),  $\epsilon_0$  la permittivité du vide,  $\epsilon_r$  la constante diélectrique de l'eau et  $k_B$  la constante de Boltzmann. Cette longueur de Bjerrum peut alors être reliée au nombre  $n$  d'ions par unité de volume  $n \sim \lambda_B^{-3}$  et à la concentration correspondante :

$$c_{lim} = \frac{n}{\mathcal{N}_A} = \frac{1}{\mathcal{N}_A} \left( \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T}{|q^+q^-|} \right)^3 \quad (5.8)$$

Les concentrations étudiées pour les ions monovalents entre 30 ° C et 70 ° C sont largement en-dessous de l'ordre de grandeur de cette concentration limite  $c_{lim} = 6,0 \text{ mol.L}^{-1}$  (voir table 5.10). Pour des concentrations plus importantes ou du même ordre de grandeur que  $c_{lim}$  (comme dans l'étude de la référence (TZANIS et al., 2014)), la pression osmotique croît plus vite que l'évolution linéaire prévue par la loi de van 't Hoff (VAN GAUWBERGEN et al., 1997, PRICKETT et al., 2008). La ligne pleine de la figure 5.8 correspond à une simulation de dynamique moléculaire menée par Luo et al. (LUO and ROUX, 2010) dans le cas du NaCl. Il est à noter, en tenant compte de la tendance de cette courbe, que la pression osmotique est également un bon candidat pour expliquer les très hauts niveaux de pressions mesurés par Tzanis et al. (TZANIS et al., 2014) en utilisant des zéolithes avec du NaCl et du LiCl (résultats notés d'une étoile sur le graphique).

Valence	$\lambda_B$ (nm)	$c_{lim}$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$i c_{lim} RT$ (bar)
1-1	0,7	5,0	250
2-1	1,4	0,6	30

TABLE 5.10 – Longueur de Bjerrum et concentration limite pour différentes valences à 30 ° C.

Dans l'équation 5.8, on peut voir que la valence a un rôle important sur la concentration limite puisqu'elle intervient avec un exposant -3 dans l'expression de celle-ci. Dans le cas d'un couple avec un ion divalent, comme le CaCl<sub>2</sub>,  $c_{lim} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Les concentrations étudiées dans ce cas sont largement supérieures à la concentration limite. En conséquence, il n'est pas surprenant que les  $\Delta P$  expérimentaux pour les solutions de CaCl<sub>2</sub> se placent au-dessus de la loi de van 't Hoff théorique dans la figure 5.8. D'autre part, on peut remarquer que lorsque la concentration en CaCl<sub>2</sub> augmente, les points ont tendance à s'éloigner encore plus de la courbe théorique, comme dans le cas des ions monovalents.

## 5.2.7 Cas de l'ion iodure

Il reste à étudier le cas particulier de NaI et LiI. L'insert de la figure 5.9 représente l'hystérésis du système NaI - 0,94 mol.L<sup>-1</sup> et celui de l'eau. Cette fois, l'hystérésis du sel n'est plus une simple translation de la courbe de l'eau pure. En effet, le plateau d'intrusion augmente beaucoup plus que celui d'extrusion. Par conséquent à la fois l'énergie dissipée et l'énergie stockée sont augmentées par rapport au système à l'eau pure. Des résultats similaires ont été obtenus pour la solution de LiI et les différentes concentrations de NaI comme on peut le voir sur la figure 5.9.

D'autre part, les volumes intrudés sont plus faibles que ceux de l'eau pour les essais avec le LiI (350 mm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>) et la plus forte concentration de NaI (380 mm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>).

L'excès de pression à l'intrusion est légèrement en-dessous de la courbe de van 't Hoff et évolue moins vite avec la concentration que celle-ci comme on peut le voir sur la figure 5.9. Ceci indique une pénétration des ions dans les pores. Ainsi, les ZIF-8 ne semblent pas sélectifs aux ions I<sup>-</sup>. Ce résultat n'est pas intuitif dans la mesure où le rayon

## 5.2. SYSTÈME ZIF-8/SELS

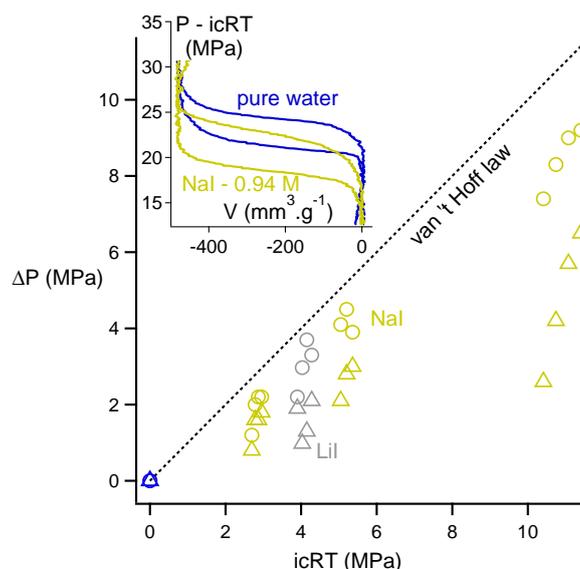


FIGURE 5.9 –  $\Delta P$  d'intrusion ( $\circ$ ) et d'extrusion ( $\triangle$ ) pour NaI et LiI sous une sollicitation de  $0,5 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ . L'insert en haut à gauche correspond aux hystérésis du système ZIF-8/eau et du système ZIF-8/NaI -  $0,94 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  auxquelles on a retranché la pression de van 't Hoff pour une sollicitation de  $0,5 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$  et une température de  $70^\circ \text{C}$ . La figure est donnée en MPa.

ionique de ces ions est bien plus grand que ceux des ions chlorures comme le présente le tableau 5.11. En présence d'eau, les ions s'entourent naturellement d'une couche de quelques molécules d'eau fortement liées à l'ion. Le rayon de l'ion auquel est lié sa couche d'hydratation est appelé rayon hydraté. Or, l'ion  $\text{I}^-$  s'hydrate moins que les plus petits ions. Le critère de sélectivité ne s'applique donc peut-être pas au rayon ionique mais au rayon hydraté. Néanmoins, comme le montre le tableau 5.11, le rayon hydraté de l'ion iodure est du même ordre de grandeur que celui de l'ion chlorure et est plus gros que celui de l'anneau des pores de ZIF-8 ( $0,17 \text{ nm}$ ). Cette explication n'est donc pas tout à fait satisfaisante.

Ion	$\text{Li}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{Cs}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{I}^-$
rayon ionique (Å)	0,68	0,95	1,69	0,99	1,81	1,95	2,16
rayon hydraté (Å)	3,8	3,6	3,3	4,1	3,3	3,3	3,3

TABLE 5.11 – Rayons ioniques et hydratés pour les différents ions étudiés (ISRAELACHVILI, 1985).

L'affinité spéciale des ions iodures pour les surfaces hydrophobes, démontrée par simulation numérique par Huang et al. (HUANG et al., 2008) peut être une explication à ce résultat. En effet, les ions iodures ont la capacité d'abandonner une partie de leur couche d'hydratation afin de s'adsorber sur les surfaces hydrophobes et donc de pénétrer dans les pores.

On pourrait croire que le mécanisme d'exclusion d'ions des pores est contrôlé par un phénomène stérique lié à la taille des ions. Cependant, en considérant le cas de l'ion iodure, on voit que d'autres phénomènes doivent être pris en compte comme la taille de la couche

d'hydratation, la force des interactions entre celle-ci et l'ion qu'elle entoure, etc...

### 5.2.8 Utilisation de SHL ZIF-8/solutions salines à basse température

Rappelons que l'utilisation de solutions de NaCl et de CaCl<sub>2</sub> permettent, a priori, d'utiliser les SHL à plus basse température mais qu'en est-il dans le cas des ZIF-8 où seule l'eau pénètre dans les pores ? L'eau gelant à 0 ° C à l'échelle macroscopique, on peut s'interroger quant à l'efficacité des SHL ZIF-8/NaCl à basse température. En effet, si l'eau gèle dans les pores, le système n'est plus réversible, le liquide ne pouvant plus sortir des pores. Néanmoins, il a été démontré par plusieurs méthodes qu'en géométrie confinée, la température de solidification des liquides est modifiée suivant la loi de Gibbs-Thomson (WARNOCK et al., 1986) :

$$\Delta T_{fus} = T_{fus,pore} - T_{fus,macro} = -T_{fus,macro} \frac{2(\gamma_{WS} - \gamma_{WL}) V_m}{R_p \Delta H_{fus,macro}} \quad (5.9)$$

où  $\Delta H_{fus,macro}$  est la chaleur latente de fusion macroscopique du composé et,  $\gamma_{WS}$  et  $\gamma_{WL}$  les tensions de surface entre le mur et le composé sous forme solide d'une part et entre le mur et le composé sous forme liquide d'autre part. Des expériences de DSC menées par Deschamps et al. (DESCHAMPS et al., 2010) ont montré que l'eau gelait dans des pores de MCM-41 hydrophobes de 1,15 nm à une température de -68 ° C. Un effet similaire est attendu dans le cas des ZIF-8. Ainsi, bien que cela ne soit que de l'eau qui pénètre les pores, les SHL ZIF-8/NaCl et ZIF-8/CaCl<sub>2</sub> sont utilisables à des températures très inférieures à 0 ° C. Il serait intéressant de vérifier ces considérations expérimentalement. Ceci nécessiterait une modification du moyen d'essai afin de descendre en température.

## 5.3 Système MCM-41/sels

Les MTS ont des pores dix fois plus gros que les anneaux reliant deux cages dans les ZIF-8. La question de la sélectivité des MCM-41 se pose donc : observe-t-on encore une exclusion des ions et l'apparition d'une surpression osmotique ou les ions peuvent-ils entrer dans les pores ? Dans ce dernier cas, quels sont les effets sur les pressions d'intrusion et d'extrusion ?

### 5.3.1 Systèmes étudiés et résultats

Des MCM-41 ont été étudiés en association avec trois solutions de NaCl, une solution de CaCl<sub>2</sub> et une solution de CsCl. Le tableau 5.12 résume les différentes solutions utilisées. Comme dans le cas des ZIF-8, les caractéristiques de ces systèmes seront comparées à celles obtenues avec l'eau pure.

Les cycles obtenus avec les différentes solutions aqueuses sont représentés sur la figure 5.10. Le volume intrudé est de 260 mm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>. Dans le cas de la solution la plus concentrée de NaCl ( $c = 4,0 \text{ mol.L}^{-1}$ ), l'intrusion n'a pas pu être totale ( $V_{int} = 135 \text{ mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) car la pression nécessaire pour compléter celle-ci était trop importante pour le soufflet qui

### 5.3. SYSTÈME MCM-41/SELS

Sel	$c$ (mol.L <sup>-1</sup> )
NaCl	0,54 1,5 4,0
CaCl <sub>2</sub>	0,51
CsCl	0,52

TABLE 5.12 – Solutions salines utilisées en association avec les MCM-41.

s'est détérioré pendant l'expérience. Néanmoins, il a été possible de mesurer une pression d'intrusion et d'extrusion. Dans tous les cas, la pression d'intrusion est augmentée par la présence de sel et cette augmentation est d'autant plus importante que la concentration en sel est grande. A 0,5 mol.L<sup>-1</sup>, les pressions d'extrusion ne semblent quasiment pas modifiées par rapport au cas de l'eau pure. Au contraire, pour les solutions de NaCl à plus forte concentration la pression d'extrusion augmente par rapport à la référence sans ion. Cependant, cette augmentation est moins importante que dans le cas de l'intrusion comme on peut le voir dans le tableau 5.13. La figure 5.11 représente les pressions d'intrusion et d'extrusion pour les différents systèmes.

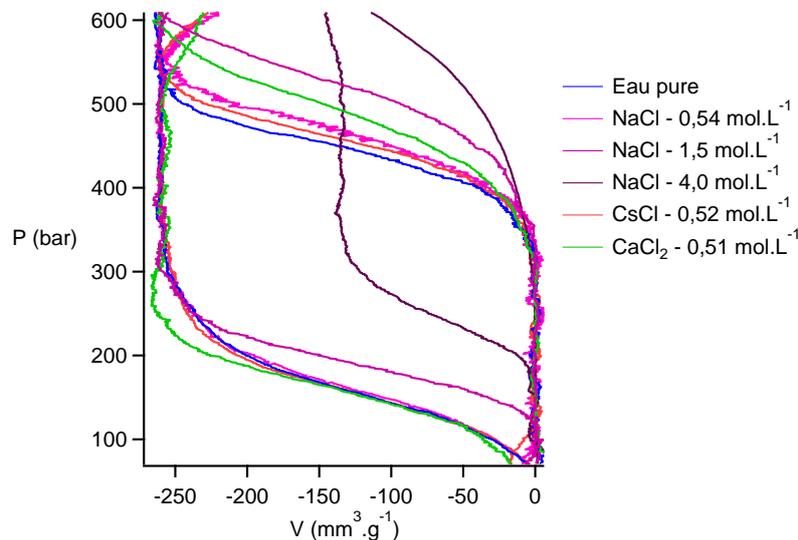


FIGURE 5.10 – Cycles des différents SHL MCM-41/solution aqueuse à 30 ° C sous une sollicitation de 0,5 cm.min<sup>-1</sup>.

#### 5.3.2 Discussion

On peut voir sur la figure 5.11 que la loi de van 't Hoff surestime largement les pressions expérimentales aussi bien pour l'intrusion que pour l'extrusion. On se retrouve dans une situation similaire à celle de l'ion iodure dans le cas des ZIF-8 avec une augmentation plus nette de la pression d'intrusion que de celle d'extrusion. Ceci peut être une preuve de la pénétration des ions dans les pores. Dans ce cas, on doit s'attendre à observer une évolution de  $P_{int}$  suivant la loi de Laplace. Connaissant la variation de tension de surface macroscopique de NaCl avec la concentration ( $[\gamma(c) = \gamma(0) + 1,64 c]$  avec  $\gamma$  en mJ.m<sup>-2</sup> et  $c$  en mol.L<sup>-1</sup> (ALI et al., 2006)), celle de CaCl<sub>2</sub> ( $[\gamma(c) = \gamma(0) + 4,02 c]$  avec  $\gamma$  en mJ.m<sup>-2</sup> et  $c$  en mol.L<sup>-1</sup> (WEISSENBORN and PUGH, 1996)) et celle de CsCl ( $[\gamma(c) = \gamma(0) + 1,52 c]$

Solution mol.L <sup>-1</sup>	$P_{int}$ (bar)	$P_{ext}$ (bar)	$\Delta P_{int}$ (bar)	$\Delta P_{ext}$ (bar)	$E_s^v$ (J.g <sup>-1</sup> )	$E_d^v$ (J.g <sup>-1</sup> )	$E_s^w$ (J.g <sup>-1</sup> )	$E_d^w$ (J.g <sup>-1</sup> )
Eau pure	445 ± 2	158 ± 2	0	0	11,6 ± 0,2	7,4 ± 0,4	9,2 ± 0,2	5,9 ± 0,4
NaCl - 0,54	464 ± 2	158 ± 2	19 ± 4	0 ± 4	12,1 ± 0,2	7,8 ± 0,4	9,5 ± 0,2	6,2 ± 0,4
NaCl - 1,5	532 ± 2	192 ± 2	87 ± 4	34 ± 4	13,9 ± 0,2	8,9 ± 0,4	10,9 ± 0,2	6,9 ± 0,4
NaCl - 4,0	550 ± 2	246 ± 2	105 ± 4	86 ± 4	7,4* ± 0,2	4,1* ± 0,4	6,4* ± 0,2	3,6* ± 0,4
CsCl - 0,52	456 ± 2	156 ± 2	11 ± 4	-2 ± 4	11,9 ± 0,2	7,7 ± 0,4	9,3 ± 0,2	6,5 ± 0,4
CaCl <sub>2</sub> - 0,51	494 ± 2	161 ± 2	49 ± 4	3 ± 4	12,8 ± 0,2	8,7 ± 0,4	10,1 ± 0,2	6,8 ± 0,4

TABLE 5.13 – Caractéristiques des différents systèmes MCM-41/solution aqueuse à 30 ° C pour une sollicitation de 0,5 cm.min<sup>-1</sup>. \* : l'intrusion n'a pas été complète, les énergies notées sous-estiment donc ce que l'on peut attendre du système.

### 5.3. SYSTÈME MCM-41/SELS

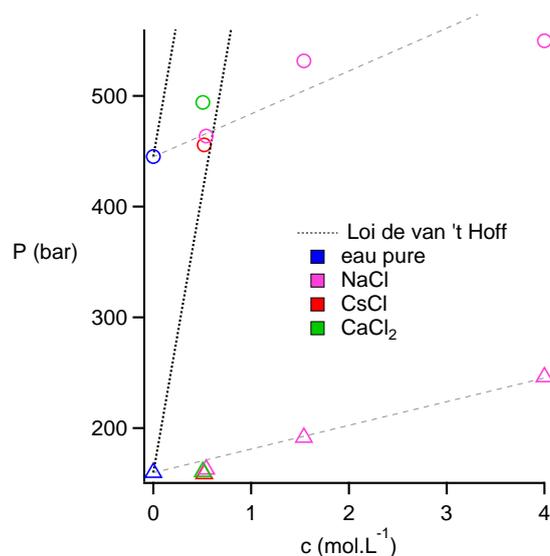


FIGURE 5.11 – Pressions d'intrusion (○) et d'extrusion (△) en fonction de la concentration pour les différents SHL MCM-41/solution aqueuse à 30 °C et sous une sollicitation de 0,5 cm.min<sup>-1</sup>. La loi de pression osmotique est représentée par des lignes en tirets noirs. Les lignes en tirets verts sont un guide pour les yeux.

avec  $\gamma$  en mJ.m<sup>-2</sup> et  $c$  en mol.L<sup>-1</sup> (WEISSENBORN and PUGH, 1996)), il est alors possible de calculer l'angle de contact dans les différents systèmes.

Celui-ci est présenté dans le tableau 5.14. On remarque que la présence de sel augmente l'angle de contact comme ce qui a déjà été observé à l'échelle macroscopique (SGHAIER et al., 2006).

Solution	$\gamma_{LV}$ (mJ.m <sup>-2</sup> )	$\theta$ (°)	$V_c$ (nm <sup>3</sup> )	$\lambda$ (N)
eau pure	71,2	116,6	8,79	-1,92.10 <sup>-11</sup>
NaCl - 0,54 mol.L <sup>-1</sup>	72,1	117,4	14,4	-2,80.10 <sup>-11</sup>
NaCl - 1,5 mol.L <sup>-1</sup>	73,7	121,1	9,31	-2,38.10 <sup>-11</sup>
NaCl - 4,0 mol.L <sup>-1</sup>	77,8	120,3	-	-
CsCl - 0,52 mol.L <sup>-1</sup>	72,0	116,9	11,7	-2,44.10 <sup>-11</sup>
CaCl <sub>2</sub> - 0,51 mol.L <sup>-1</sup>	73,3	117,6	8,80	-1,98.10 <sup>-11</sup>

TABLE 5.14 – Angle de contact calculé à partir de la loi de Laplace pour les différents SHL MCM-41/solution saline sous une sollicitation de 0,5 cm.min<sup>-1</sup>, volume de nucléation et tension de ligne associés à 30 °C.

La figure 5.12 représente les pressions d'extrusion en fonction du temps pour les différents systèmes à l'exception des solutions de NaCl - 1,5 mol.L<sup>-1</sup> et de NaCl - 4,0 mol.L<sup>-1</sup>.

On peut observer une dépendance logarithmique de la dynamique d'extrusion, caractéristique du phénomène de nucléation. Cette même tendance a été obtenue pour la solutions NaCl - 1,5 mol.L<sup>-1</sup>. Le dépouillement des données en utilisant le modèle de nucléation mène aux valeurs de volumes de nucléation et de tensions de ligne du tableau 5.14. La présence de sel a tendance à augmenter à la fois le volume de nucléation et la valeur absolue de tension de ligne du système, celle-ci restant négative.

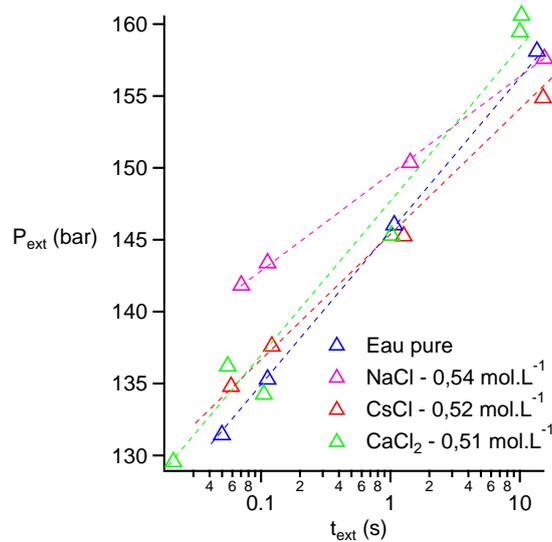


FIGURE 5.12 – Dynamique d'extrusion des systèmes utilisant les MCM-41 à 30 ° C. Les lignes en pointillés sont un guide pour les yeux.

## 5.4 Conclusion

Les phénomènes liés à l'ajout de sel dans un SHL sont très différents d'un matériau à l'autre. Dans le cas des ZIF-8, matériau microporeux, la plupart des ions ne rentrent pas dans les pores. Ceci mène à l'apparition d'une pression osmotique additionnelle qui accroît les pressions d'intrusion et d'extrusion. Cette pression osmotique peut être quantitativement expliquée par une loi de van 't Hoff dans le cas des ions monovalents à faible concentration (typiquement inférieure à 5 mol.L<sup>-1</sup>). Dans le cas des ions multivalents et des fortes concentrations, bien que la pression osmotique semble toujours expliquer les phénomènes observés, une simple loi de van 't Hoff n'est plus suffisante. Certains ions semblent néanmoins ne pas être exclus des pores. C'est le cas en particulier de l'ion I<sup>-</sup> qui a la possibilité d'abandonner une partie de sa couche d'hydratation, diminuant son diamètre hydraté, afin de s'adsorber sur les surfaces hydrophobes et donc de pénétrer dans les pores.

Les MCM-41 qui ont des pores dix fois plus grands que les ZIF-8 laissent pénétrer les ions sous l'effet de la pression. En conséquence, les pressions d'intrusion et d'extrusion augmentent par rapport au système à l'eau pure. Cette augmentation est bien plus faible que dans le cas de la pression osmotique et est liée aux augmentations (en valeur absolue) de tension de surface, de tension de ligne et d'angle de contact du système solide-liquide-vapeur. Ces résultats sont très encourageants pour l'utilisation des SHL aux basses températures nécessaire à leur application dans le confort des charges utiles.

# Chapitre 6

## Analyse des essais à base de Galinstan

### 6.1 Introduction

L'intrusion de métaux liquides ou d'alliages liquides dans des solides poreux est utilisée depuis le milieu du XXème siècle dans la technique de porosimétrie mercure développée par Ritter et Drake (RITTER and DRAKE, 1945, DRAKE and RITTER, 1945). Les métaux liquides ayant de fortes tensions superficielles, ils sont non-mouillants vis-à-vis de nombreuses surfaces. Néanmoins, à l'image du mercure, ils s'oxydent facilement à l'air, sont souvent polluants et/ou toxiques ce qui limite leurs applications, en particulier dans les systèmes hétérogènes lyophobes. Récemment Guillemot et al. (GUILLEMOT et al., 2012b) ont eu l'idée d'utiliser des SHL à base de Galinstan. Cet alliage de gallium, d'indium et d'étain  $Ga_{0,685}In_{0,215}Sn_{0,1}$  a été développé par le laboratoire Geratherm Medical pour remplacer le mercure dans les thermomètres médicaux (SPECKBROCK et al., 2000). En effet, le Galinstan est liquide jusqu'à  $-19$  °C, non-toxique, non-polluant et chimiquement inerte vis-à-vis de nombreux métaux, polymères et verres à basse température. Il s'oxyde néanmoins à l'air formant de l'oxyde de Gallium ainsi que de très faibles quantités de  $In_2O_3$  et de  $SnO_2$  (MORLEY et al., 2008). D'autre part, les composants de cet alliage ont des pressions de vapeur très basses, même à haute température (de l'ordre de  $10^{-4}$  Pa à  $538$  °C). Il n'y a donc pas de risque en ce qui concerne les vapeurs émises par le Galinstan. Finalement, les essais de Guillemot et al. n'ont pas abouti puisqu'il n'a pas été possible d'obtenir des cycles reproductibles avec les SHL verre poreux/Galinstan, comme présenté sur la figure 6.1. En effet, il est apparu que le gallium présent dans le Galinstan réagissait avec les silanols en surface des CPG selon la réaction  $Ga + 2|Si-O-H \rightarrow GaO + |Si-O-Si| + H_2$ , où les barres verticales représentent la surface de silice, produisant ainsi de l'hydrogène et de l'oxyde de gallium solide à température ambiante.

Le Galinstan ayant une tension de surface de  $718$  mJ.m<sup>-2</sup> à  $20$  °C (KARCHER et al., 2003), il est nécessaire de l'utiliser en association à des matériaux à grandes mésoporosités afin d'obtenir des pressions d'intrusion raisonnables. Le matériau qui a été associé au Galinstan est le CPG. En effet, ce verre poreux a l'avantage de présenter des pores plus gros que les MCM-41 ou les ZIF-8. Ainsi, il est possible a priori d'obtenir l'intrusion de Galinstan dans les CPG de rayon de pore  $25$  nm pour des valeurs de pressions mesurables avec notre appareil. Les caractéristiques de ce matériau sont rappelées dans le tableau 6.1.

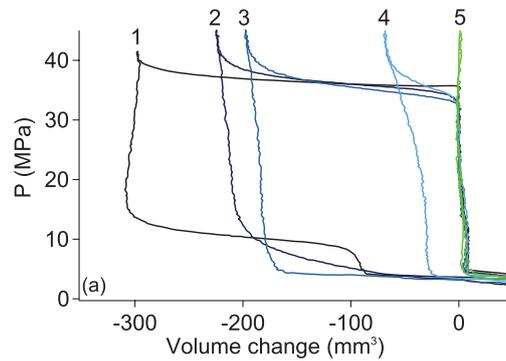


FIGURE 6.1 – Cinq cycles successifs d'intrusion/extrusion du système verre poreux/Galinstan à vitesse constante de  $0,5 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$  et  $50^\circ \text{ C}$ . (GUILLEMOT et al., 2012b)

VERRES MÉSOPOREUX DÉSORDONNÉS				
Matériau	$S_{BET}$ ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	$V_p$ ( $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$R_p$ (nm)	$\rho_m$
CPG (données fabricant)	42,7	1,02	$25,3 \pm 0,9$	0,68

TABLE 6.1 – Caractéristiques poreuses des CPG utilisés dans ce chapitre.

## 6.2 Obtention de cycles reproductibles

Afin de limiter l'oxydation du Galinstan en présence des silanols, les CPG ont été silanisés suivant le même protocole que les MCM-41. En effet, les chaînes carbonées des silanes sont chimiquement inertes vis-à-vis du Galinstan. La figure 6.2 présente les cycles successifs du SHL CPG/Galinstan. Le premier cycle est différent des suivants, le volume intrudé étant plus important. Comme nous l'avons déjà mentionné dans le chapitre 3 ceci est une caractéristique des SHL. Par contre les cycles suivants sont superposables même après cinquante cycles. Ainsi, il est possible d'obtenir des cycles reproductibles en silanisant le CPG. Ces cycles présentent un écart important entre pression d'intrusion et pression d'extrusion. D'autre part, le volume intrudé est d'environ  $480 \text{ mm}^3\cdot\text{g}^{-1}$  soit seulement 47% du volume poreux total. Il est à noter que le cinquantième cycle a été obtenu après une semaine de stockage dans l'enceinte de test. Pendant cette semaine, il n'y a donc pas eu de détérioration des capacités dissipatives du SHL.

## 6.3 Résultats

La figure 6.3 représente les cycles d'intrusion/extrusion du SHL considéré pour différentes températures. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 6.2.

Les pressions d'intrusion et d'extrusion évoluent suivant une tendance inverse à celle observée pour les SHL MCM-41/eau, c'est-à-dire une augmentation de  $P_{int}$  et une diminution de  $P_{ext}$  avec  $T$  comme le montre la figure 6.4. Ceci entraîne un accroissement à la fois de l'énergie stockée et de l'énergie dissipée lorsque la température augmente dans la gamme de températures étudiée. D'autre part ces évolutions semblent linéaires avec la température et comme dans le cas des MCM-41, l'extrusion est plus sensible aux variations de température que l'intrusion.

### 6.3. RÉSULTATS

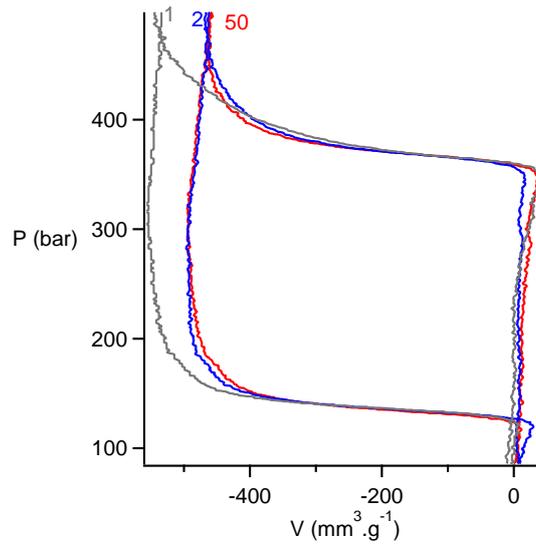


FIGURE 6.2 – Premier, second et cinquantième cycles d'intrusion/extrusion du SHL CPG/Galinstan à  $0,5 \text{ cm.min}^{-1}$  et  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ .

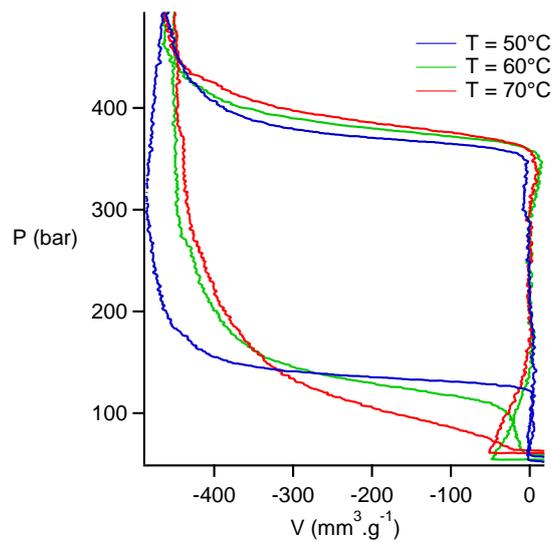


FIGURE 6.3 – Evolution des cycles d'intrusion/extrusion du SHL CPG/Galinstan avec la température sous une sollicitation de  $0,5 \text{ cm.min}^{-1}$ .

Température	$P_{int}$ (bar)	$P_{ext}$ (bar)	$E_s^v$ ( $\text{J.g}^{-1}$ )	$E_d^v$ ( $\text{J.g}^{-1}$ )	$E_s^w$ ( $\text{J.g}^{-1}$ )	$E_d^w$ ( $\text{J.g}^{-1}$ )
$50 \text{ }^\circ\text{C}$	$374 \pm 2$	$140 \pm 2$	$17,2 \pm 0,4$	$10,8 \pm 0,4$	$4,3 \pm 0,4$	$2,7 \pm 0,4$
$60 \text{ }^\circ\text{C}$	$381 \pm 2$	$126 \pm 2$	$17,5 \pm 0,4$	$11,7 \pm 0,4$	$4,4 \pm 0,4$	$3,0 \pm 0,4$
$70 \text{ }^\circ\text{C}$	$390 \pm 2$	$108 \pm 2$	$17,9 \pm 0,4$	$13,0 \pm 0,4$	$4,5 \pm 0,4$	$3,3 \pm 0,4$

TABLE 6.2 – Pressions d'intrusion et d'extrusion du SHL CPG/Galinstan sous une sollicitation de  $0,5 \text{ cm.min}^{-1}$ .

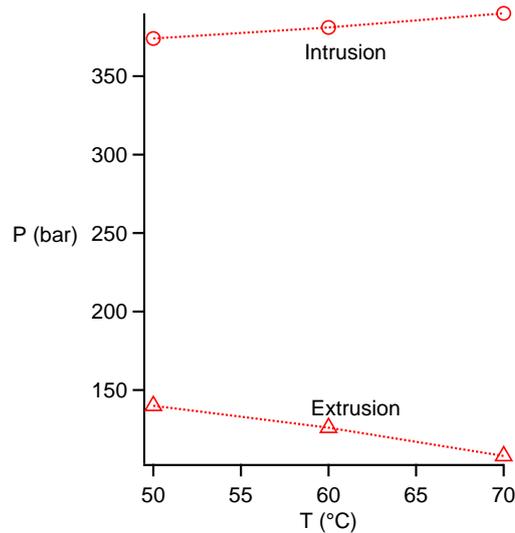


FIGURE 6.4 – Evolution des pressions d'intrusion et d'extrusion du SHL CPG/Galinstan avec la température sous une sollicitation de  $0,5 \text{ cm.min}^{-1}$ . Les lignes en tirets sont un guide pour les yeux.

La figure 6.5 montre l'influence de la vitesse sur les pressions d'intrusion et d'extrusion du SHL. Comme dans le cas du couple MCM-41/eau, une dépendance logarithmique de  $P_{ext}$  avec le temps d'extrusion est mise en évidence. Il est à noter que ces pressions varient particulièrement lentement avec la vitesse.

## 6.4 Discussion

Il est difficile de trouver des résultats sur les propriétés de surface du Galinstan dans la littérature. Néanmoins, le gallium liquide, son principal constituant, et certains de ses alliages binaires (en particulier GaIn) sont bien plus étudiés. Ainsi, Naidich et Chuvashov (NAIDICH and CHUVASHOV, 1983) ont montré qu'aussi bien l'angle de contact du gallium que celui des alliages GaIn diminue avec la température, ce qui va dans le sens d'une diminution de  $P_{int}$  avec la température. Ceci est donc contraire aux observations faites dans le cas de nos essais. Une autre explication peut être trouvée en analysant la tension de surface du Gallium liquide avec la température. En effet, des expériences de spectroscopie à onde capillaire ont permis de mettre en évidence une évolution très particulière de la tension de surface de ce liquide avec la température comme montré sur la figure 6.6. Dans la gamme de températures allant de  $30$  à  $72$  °C,  $\gamma_{Ga}$  augmente avec la température avant de diminuer de manière monotone (AYYAD and AQRA, 2010). Ce résultat est contre-intuitif puisqu'il irait dans le sens d'une augmentation des forces intermoléculaires avec la température. Néanmoins, il a été mis en évidence que des dimères de gallium  $\text{Ga}_2$  se forment spontanément en surface du gallium (GONG et al., 1993). D'autre part ces dimères se dissocient et disparaissent lorsque la température augmente. Ainsi la présence de ces molécules de  $\text{Ga}_2$  en-dessous de  $72$  °C pourrait expliquer les résultats de la figure 6.6. Dans le cas du Galinstan qui est un liquide très complexe, composé de trois éléments, il est à noter que la composition de surface n'est pas connue mais peut sensiblement varier par rapport à la composition du coeur du liquide, avec la formation de  $\text{Ga}_2$  par exemple.

## 6.4. DISCUSSION

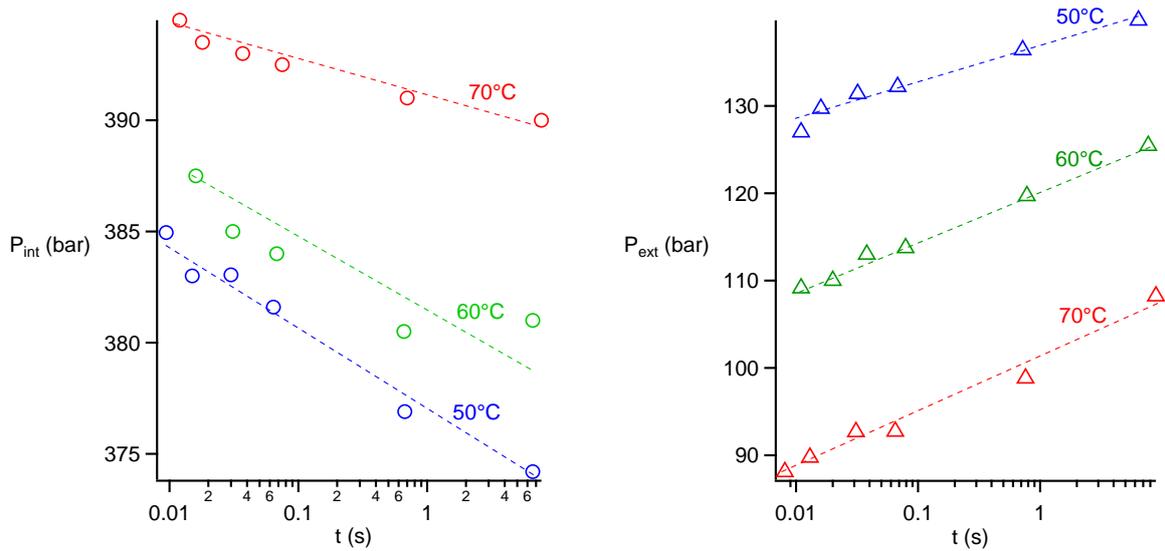


FIGURE 6.5 – Dynamique d'intrusion (à gauche) et d'extrusion (à droite) pour différentes températures. Les lignes en tirets sont un guide pour les yeux.

Pour la suite, ne connaissant pas la variation de tension de surface du Galinstan avec la température, nous avons décidé de considérer une tension de surface constante de  $718 \text{ mJ.m}^{-2}$ . Celle-ci mène aux valeurs d'angle de contact du tableau 6.3 par application de la loi de Laplace. On observe une augmentation de l'angle de contact avec la température contrairement à ce qui a été rapporté précédemment (NAIDICH and CHUVASHOV, 1983).

Température	$\theta$ (°)	$V_c$ (nm <sup>3</sup> )	$\lambda$ (N)
50 ° C	131,2	24,3	$-11,3 \cdot 10^{-11}$
60 ° C	132,1	19,6	$-10,1 \cdot 10^{-11}$
70 ° C	133,4	17,4	$-9,4 \cdot 10^{-11}$

TABLE 6.3 – Angle de contact calculé à partir de la loi de Laplace pour le couple CPG/-Galinstan sous une sollicitation de  $0,5 \text{ cm.min}^{-1}$ , volume de nucléation et tension de ligne associés pour différentes températures.

La dépendance logarithmique de la pression d'extrusion avec le temps (donc avec la vitesse) vue sur la figure 6.5 peut être une preuve d'une nucléation menant à l'extrusion. Nous avons essayé d'appliquer le modèle de nucléation présenté dans la partie 1.2.3 aux résultats obtenus avec le Galinstan. Les tensions de ligne obtenues, résumées dans le tableau 6.3, sont dix fois plus grandes que celles mises en évidence pour l'eau. Dans le cas du gallium, un ordre de grandeur en valeur absolu de  $\lambda$  est donné par  $\lambda \sim \gamma_{LV} \cdot a_{Ga} \sim 20 \cdot 10^{-11} \text{ N}$ , ce qui est deux fois plus grand que les valeurs trouvées. En contre-partie les valeurs de volume de nucléation mènent à des rayons de l'ordre de 3 nm, soit huit fois plus faibles que le rayon de pore donné par le fabricant. Néanmoins, il faut rappeler que le modèle de nucléation a été développé dans le cas de l'eau pure et de pores cylindriques indépendants. Or le Galinstan est un liquide très différent et beaucoup plus complexe que l'eau et les pores des CPG sont tortueux et connectés. Il n'est donc pas étonnant que les ordres de grandeur trouvés par ce modèle ne soit pas exactement ceux attendus.

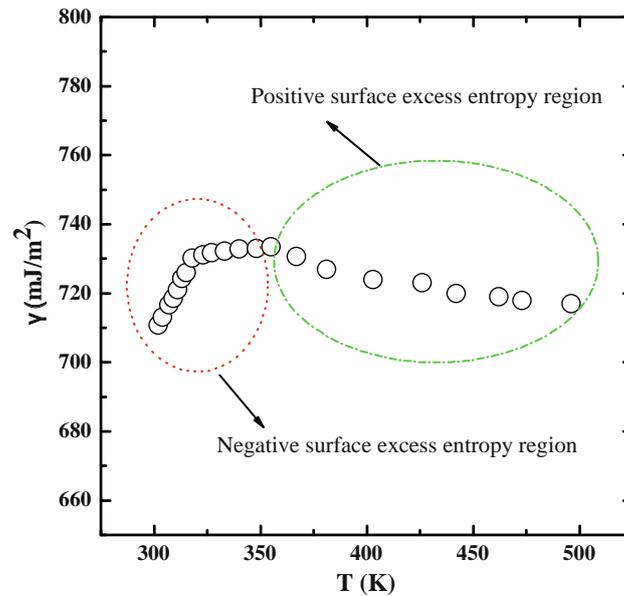


FIGURE 6.6 – Evolution de la tension de surface du Gallium liquide avec la température (AYYAD and AQRA, 2010).

## 6.5 Conclusion

Il a été possible d'obtenir des cycles reproductibles en utilisant le Galinstan comme liquide non-mouillant en association avec un verre poreux greffé afin de le rendre inerte chimiquement vis-à-vis de ce liquide dans un SHL. Ceci ouvre la voie à l'utilisation de cet alliage dans des applications comme le confort des charges utiles. La complexité de ce fluide n'a pas permis d'expliquer complètement les résultats expérimentaux obtenus avec le SHL CPG/Galinstan. Néanmoins il est à noter que les variations de pressions d'intrusion et d'extrusion avec la température suivent une tendance opposée à celle observée pour les systèmes MCM-41/eau, c'est-à-dire une diminution de  $P_{ext}$  et une augmentation de  $P_{int}$ . Ceci entraîne une augmentation des capacités dissipatives du système lorsque la température augmente.

# Chapitre 7

## Dynamique d'intrusion dans les SHL

### 7.1 Introduction

Comme présenté dans la partie 1.2.2, les effets dynamiques à l'intrusion ne sont pas totalement compris, même dans le cas des matériaux à porosité ordonnée. En effet, une loi de Poiseuille classique ne permet pas d'expliquer les résultats obtenus par L. Guillemot (GUILLEMOT, 2010). Le but de cette partie est de proposer une interprétation aux observations expérimentales de L. Guillemot sur les MCM-41 et les HMS et de vérifier la validité de cette interprétation sur les SHL étudiés au cours de ce travail de thèse. Les caractéristiques poreuses de ces matériaux sont données dans les tableaux situés en début de chaque partie.

### 7.2 Systèmes modèles MTS/eau

Dans cette partie, ce sont les SHL MTS/eau synthétisés et silanisés par L. Guillemot lors de sa thèse qui sont étudiés.

SILICES MÉSOPOREUSES À POROSITÉS CYLINDRIQUES INDÉPENDANTES			
Matériau	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	$V_p$ (mL.g <sup>-1</sup> )	$R_{BdB}$ (nm)
HMS silanisé	726	0,44	1,54
MCM-41 silanisé	495	0,33	1,34

TABLE 7.1 – Caractéristiques poreuses des MTS synthétisés par L. Guillemot utilisés dans cette partie. (GUILLEMOT et al., 2012b)

#### 7.2.1 Résultats et discussion

La figure 7.1 représente la dynamique d'intrusion dans les MCM-41 et les HMS. Plusieurs lois ont été envisagées pour rendre compte de cette évolution. C'est finalement une dépendance de  $P_{int}$  en  $\ln(t)$  qui semble la plus satisfaisante. Le modèle physique s'appliquant à une telle évolution est celui correspondant à un angle de contact dynamique, c'est-à-dire une variation de  $\theta$  avec la vitesse (HOFFMAN, 1975, BONN et al., 2009).

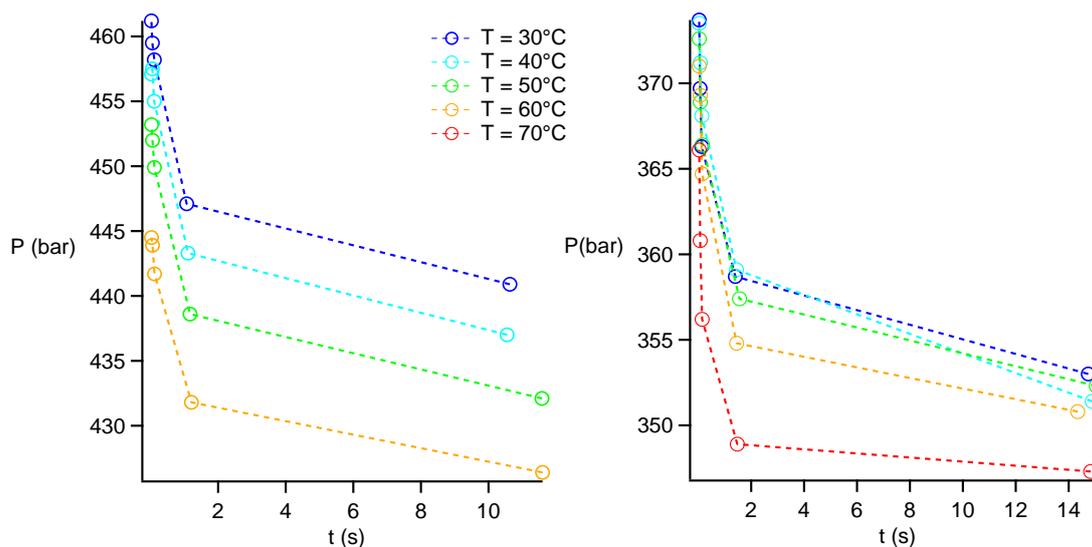


FIGURE 7.1 – Dynamique d'intrusion des MCM-41 (à gauche) et des HMS (à droite) pour différentes températures.

Différentes théories ont été proposées pour expliquer ce phénomène sur la base des effets de dissipations visqueuses (COX, 1986) ou du déplacement statistique des molécules de fluide d'un site d'adsorption à un autre (BLAKE and HAYNES, 1969). Autrement dit, ce dernier mécanisme correspond à un phénomène d'ancrage des molécules du fluide sur un site d'adsorption privilégié suivi du saut de ces molécules au prochain site. Ces différences dans les propriétés d'adsorption peuvent être dues à des défauts géométriques (réduction locale de  $R_p$ , tortuosité, etc...) ou des hétérogénéités chimiques (inhomogénéité de greffage, etc...) comme présentés sur la figure 7.2. Ceux-ci entraînent une modification locale des propriétés de surface. Par conséquent, l'affinité du fluide pour le solide n'est plus la même sur ces accidents qui se comportent comme des barrières à l'avancée du fluide. Une énergie d'activation est alors nécessaire pour permettre le saut du fluide par-dessus ces obstacles.

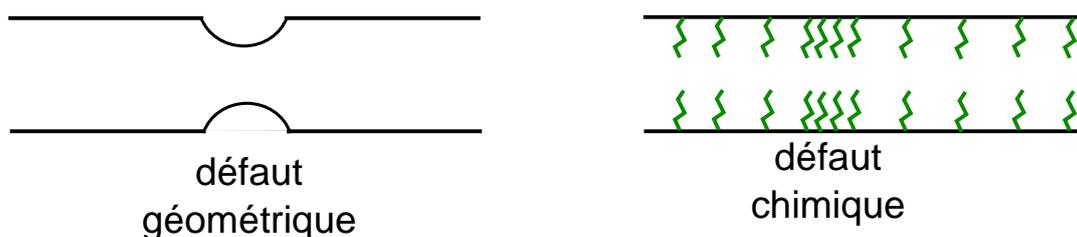


FIGURE 7.2 – Schéma de défauts géométriques et chimiques pouvant mener à un angle de contact dynamique.

Proche du seuil d'ancrage, une loi d'Arrhenius est attendue pour la vitesse  $v$  (ROLLEY and GUTHMANN, 2007) :

$$|v| = \Lambda \nu_0 e^{-E^*/(k_B T)} e^{\Lambda^2 \gamma_{LV} |\cos \theta_{eq} - \cos \theta| / (2k_B T)} \quad (7.1)$$

où  $\Lambda$  est la longueur du saut,  $E^*$  est l'énergie d'activation de ces sauts,  $\nu_0$  est une fréquence moléculaire de l'ordre de  $10^{12} \text{ s}^{-1}$  et  $\theta_{eq}$  est l'angle d'équilibre.

## 7.2. SYSTÈMES MODÈLES MTS/EAU

En introduisant  $L$ , la longueur moyenne d'un pore, on peut donc écrire  $\cos(\theta) = a \ln(t) + b$  où :

$$\begin{cases} a = \pm \frac{k_B T}{\Lambda^2 \gamma_{LV}} \\ b = \pm \frac{k_B T}{\Lambda^2 \gamma_{LV}} \left[ \ln \left( \frac{L}{\Lambda \nu_0} \right) - \frac{E^*}{k_B T} \right] \pm \cos \theta_{eq} \end{cases} \quad (7.2)$$

La courbe 7.3 représente l'évolution de  $\cos \theta$  avec le logarithme du temps. Sur cette courbe, on peut observer que le modèle en  $\ln t$  est en relativement bon accord avec les données expérimentales.

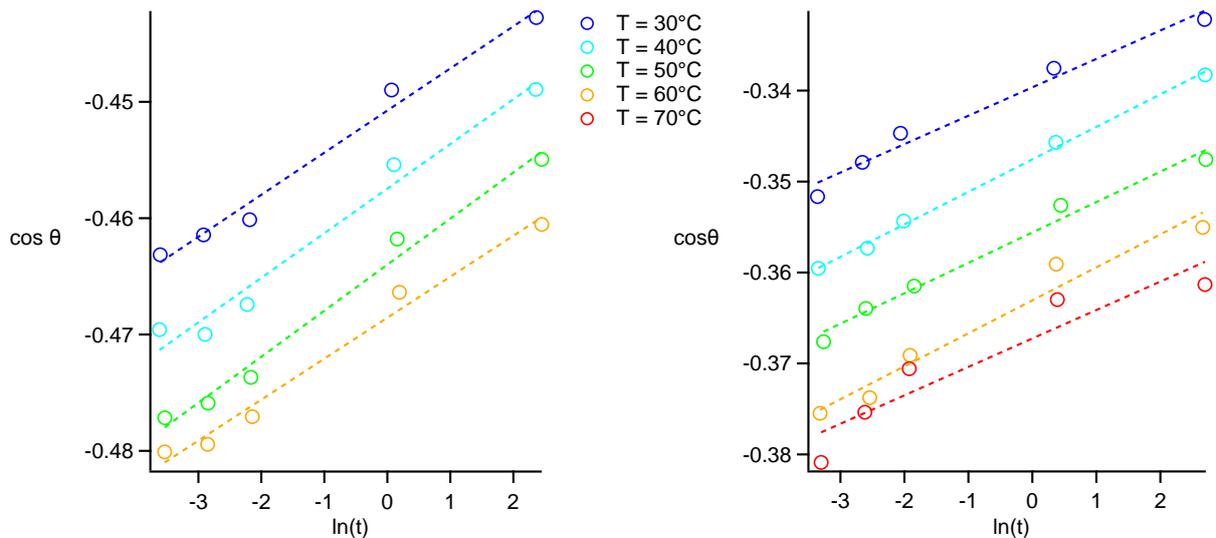


FIGURE 7.3 – Variation de  $\cos(\theta)$  avec  $\ln(t)$  pour les MCM-41 (à gauche) et les HMS (à droite) à différentes températures. Les lignes en pointillés correspondent à l'ajustement des données par une fonction linéaire.

L'ajustement des équations 7.2 aux courbes de la figure 7.3 mène aux valeurs de  $\Lambda$  résumées dans le tableau 7.2

Température	MCM-41	HMS
30 ° C	5,7	6,1
40 ° C	5,7	5,9
50 ° C	5,8	6,3
60 ° C	6,3	6,2
70 ° C	-	6,9

TABLE 7.2 – Valeurs de  $\Lambda$  en nm obtenues en appliquant le modèle d'angle de contact dynamique.

Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles trouvées par Rolley et Guthmann (ROLLEY and GUTHMANN, 2007) utilisant de l'Hydrogène liquide sur des plans de Cesium ( $\Lambda \sim 10$  nm) et que celles obtenues par Petrov et al. (PETROV et al., 2003) pour des systèmes liquides organiques/polymères fluorés ( $\Lambda \sim 8$  nm). Elles représentent

la distance entre deux points d'adsorption préférentielle à l'origine du mécanisme d'ancrage/désancrage.

La dépendance logarithmique de  $\cos(\theta)$  avec le temps montre que la dynamique d'intrusion est un phénomène activé et donc que la dissipation visqueuse n'est pas pertinente. En effet, la contribution de la dissipation visqueuse sur le changement de  $\theta$  est donnée au premier ordre par (COX, 1986) :

$$\theta^3 - \theta_{eq}^3 = 9Ca.l \quad (7.3)$$

Dans cette équation,  $l$  est un facteur logarithmique généralement pris égal à 15 et  $Ca = \frac{\eta v}{\gamma}$  est le nombre capillaire où  $\eta$  représente la viscosité du fluide. Dans le cas d'un "petit angle" de contact de  $\theta_{eq} = 100^\circ$  et du nombre capillaire le plus grand de nos expériences, on trouve que la variation de  $P_{int}$  maximale due à la viscosité par rapport à l'équilibre est de seulement 2,2 bar, soit de l'ordre de grandeur de la précision des mesures et bien plus petites que celles observées expérimentalement (entre 15 et 30 bar).

## 7.2.2 Conclusion

Une explication de la dynamique d'intrusion a été donnée sur la base d'un mécanisme de déplacement du fluide par saut d'un site d'adsorption préférentiel à un autre. Ceci se traduit par une modification de l'angle de contact avec la vitesse. L'application de cette théorie nous permet de relier les données expérimentales à la taille du saut  $\Lambda$  et donc à la taille des défauts à l'origine de celui-ci. Des valeurs de  $\Lambda$  de l'ordre de 6 nm ont été trouvées pour les MCM-41 et les HMS. Les effets liés à la dissipation visqueuse sont trop faibles pour expliquer les résultats expérimentaux. Cependant, d'autres phénomènes pourraient être introduits dans l'application de la loi de Poiseuille, comme la prise en compte d'une longueur de glissement<sup>1</sup>, mais ils ne mèneraient pas à un aussi bon accord avec les données expérimentales, une variation de la pression d'intrusion suivant l'inverse du temps étant alors attendue.

## 7.3 Système ZIF-8/eau

STRUCTURE EN CAGES RELIÉES PAR DES ANNEAUX				
Matériau	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	$V_p$ (mL.g <sup>-1</sup> )	$R_{cage}$ (nm)	$R_{anneau}$ (nm)
ZIF-8	1860	0,79	0,58	0,17

TABLE 7.3 – Caractéristiques des ZIF-8 utilisés dans cette partie.

Les plateaux d'intrusion et d'extrusion étant proches pour le système ZIF-8/eau, nous proposons ici une interprétation des résultats dans ces SHL sur la base d'une hystérésis

1. Il est d'usage en mécanique des fluides de considérer que la vitesse tangentielle au niveau d'une surface solide est nulle. En toute rigueur, ceci est faux et il y a toujours glissement sur la surface. La longueur de glissement est la longueur au-delà de la surface solide à laquelle la vitesse tangentielle du fluide s'extrapole à valeur nulle. Sa valeur étant généralement inférieure au micromètre, cela explique qu'elle ne soit pas prise en compte dans les lois macroscopiques.

### 7.3. SYSTÈME ZIF-8/EAU

d'angle de contact  $\Delta\theta$  entre l'intrusion (angle d'avancée  $\theta_a$ ) et l'extrusion (angle de reculée  $\theta_r$ ). Pour rappel, au chapitre 4, une autre interprétation était proposée pour expliquer le phénomène d'extrusion : l'application d'une loi de nucléation thermiquement assistée. Néanmoins ce modèle n'était pas satisfaisant et ne permettait pas d'expliquer quantitativement les résultats expérimentaux observés. Le rayon de pore limitant est le plus petit rayon du système. Nous avons donc fait les calculs ci-après en considérant le rayon des anneaux de ZIF-8, soit 0,17 nm. D'autre part, rappelons que le module d'élasticité des ZIF-8 en compression est 5 GPa. Ainsi pour la plus haute pression d'intrusion, soit 252 bar, la variation de pression due à la réduction des pores est d'environ 1,3 bar, soit inférieure à la précision des mesures. Celle-ci n'a donc pas été prise en compte dans les calculs. L'application de la loi de Laplace, en considérant la tension superficielle de l'eau à l'échelle macroscopique, mène aux valeurs d'angles de contact présentées dans le tableau 7.4. La figure 7.4 représente ses variations avec la température. Le système ZIF-8/eau présente des angles de contact d'environ  $91,8^\circ$  à l'avancée et d'environ  $91,5^\circ$  à la reculée, qui sont des valeurs plausibles et menant à une hystérésis d'angle de contact  $\Delta\theta$  de l'ordre de  $0,3^\circ$ . Ceux-ci augmentent avec la température puis se stabilisent aux hautes températures.

T ( $^\circ\text{C}$ )	$\theta_a$ ( $^\circ$ )	$\theta_r$ ( $^\circ$ )	$\Delta\theta$ ( $^\circ$ )	$\Lambda_a$ (nm)	$\Lambda_r$ (nm)
30	$91,64 \pm 0,02$	$91,29 \pm 0,02$	$0,35 \pm 0,04$	3,9	16
40	$91,73 \pm 0,02$	$91,39 \pm 0,02$	$0,34 \pm 0,04$	16	19
50	$91,81 \pm 0,02$	$91,50 \pm 0,02$	$0,31 \pm 0,04$	16	20
60	$91,83 \pm 0,02$	$91,56 \pm 0,02$	$0,27 \pm 0,04$	15	142
70	$91,84 \pm 0,02$	$91,58 \pm 0,02$	$0,28 \pm 0,04$	13	29

TABLE 7.4 – Angles de contact obtenus par la loi de Laplace pour le système ZIF-8/eau à différentes températures et tailles de saut  $\Lambda$  entre deux points d'ancrage pour une sollicitation de  $0,5 \text{ cm}^{-1}$ .

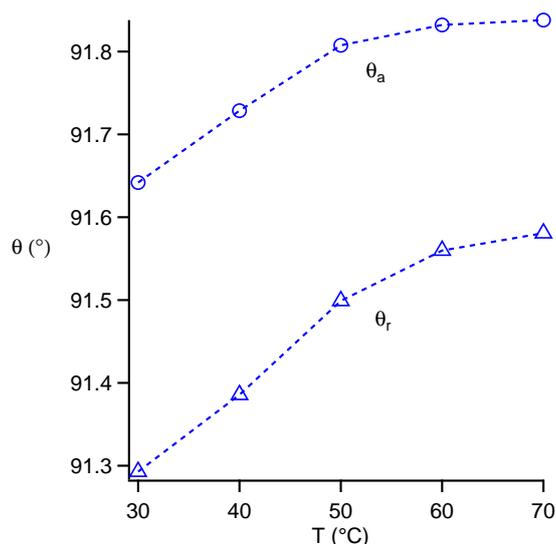


FIGURE 7.4 – Evolution de l'angle de contact à l'avancée ( $\circ$ ) et à la reculée ( $\triangle$ ) obtenue à partir de la loi de Laplace pour une vitesse de sollicitation de  $0,5 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ . Les lignes en pointillés sont un guide pour les yeux.

Les courbes de la figure 4.4 semblent indiquer une dépendance en logarithme du temps pour les pressions d'intrusion et d'extrusion. Dans le cas où l'hystérésis d'intrusion/extrusion est contrôlée par une hystérésis d'angle de contact, une évolution des angles de contact à l'avancée et à la reculée avec la vitesse semble possible. Dans ce cas, l'équation de Rolley 7.2 mène aux valeurs de longueurs de saut  $\Lambda$  répertoriées dans le tableau 7.4. Celles-ci ont été obtenues en ajustant les courbes  $\cos \theta = f(\ln(t))$  par des droites comme présenté sur la figure 7.5. La plupart des valeurs de  $\Lambda$  sont autour de 16 nm, soit dix fois le diamètre d'une cage. Même si  $\Lambda$  n'est qu'un ordre de grandeur de la taille des sauts, les valeurs obtenues sont déraisonnables aux vues des faibles dimensions de la matrice poreuse.

Un phénomène d'ancrage/désancrage semble donc peu probable pour expliquer les variations dynamiques de  $P_{int}$  et  $P_{ext}$  dans le cas des SHL ZIF-8/eau. Comme nous l'avons déjà signalé dans la partie 4, des simulations numériques sur ces systèmes seraient souhaitables pour caractériser les effets dynamiques en jeu.

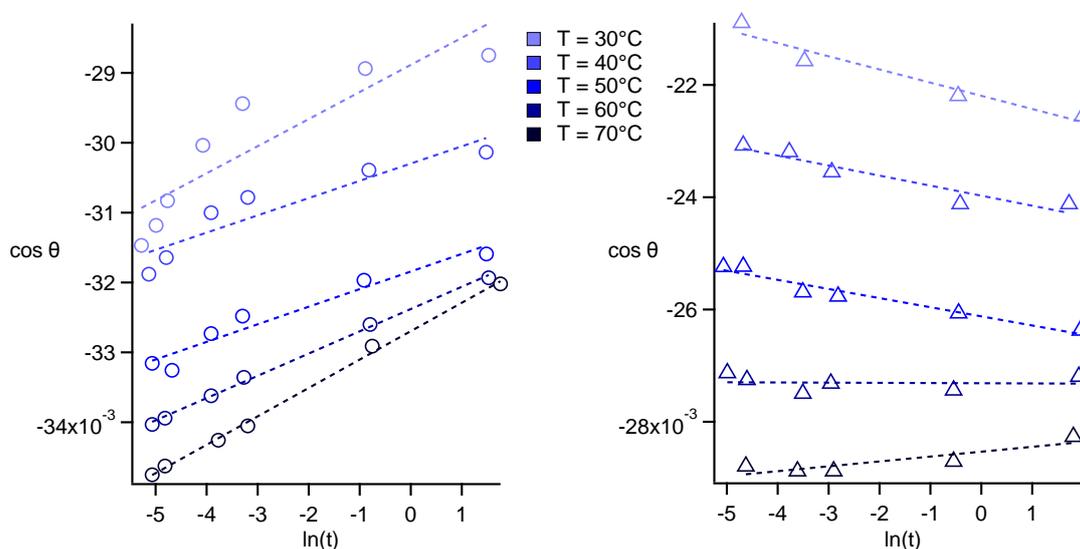


FIGURE 7.5 – Evolution de  $\cos \theta$  avec  $\ln(t)$  pour l'intrusion ( $\circ$ ) et l'extrusion ( $\triangle$ ) à différentes températures. Les lignes en pointillés correspondent à l'ajustement des courbes par des droites.

## 7.4 Systèmes MCM-41/eau salée

SILICES MÉSOPOREUSES À PORES CYLINDRIQUES INDÉPENDANTS				
Matériau	$S_{BET}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$V_p$ ( $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ )	$R_{BdB}$ (nm)	$R_{BJH}$ (nm)
MCM-41 silanisé	471	0,34	$1,43 \pm 0,20$	$1,14 \pm 0,27$

TABLE 7.5 – Caractéristiques texturales des MCM-41 utilisés dans cette partie.

La figure 7.6 représente l'application de la loi d'ancrage aux systèmes MCM-41/solution saline de la partie 5.3. Ici encore, une dépendance logarithmique de  $\cos \theta$  est mise en

## 7.5. SYSTÈME CPG/GALINSTAN

évidence. Les tailles de sauts calculées à partir de ces courbes sont résumées dans le tableau 7.6. Celles-ci sont d'environ 3,4 nm. L'ordre de grandeur de quelques nanomètres est préservé. D'autre part la présence de sel ne semble pas influencer de manière significative sur cette valeur.

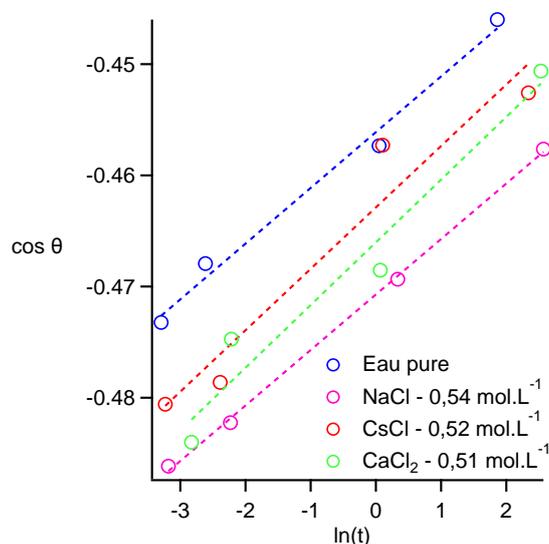


FIGURE 7.6 – Variation dynamique de  $\cos \theta$  des systèmes utilisant les MCM-41 à 30 °C. Les tirets correspondent aux ajustements des courbes par des droites.

Solution	$\gamma_{LV}$ (mJ.m <sup>-2</sup> )	$\theta$ (°)	$\Lambda$ (nm)
eau pure	71,2	116,6	3,42
NaCl - 0,54 mol.L <sup>-1</sup>	72,1	117,4	3,43
NaCl - 1,5 mol.L <sup>-1</sup>	73,7	121,1	3,50
NaCl - 4,0 mol.L <sup>-1</sup>	77,8	120,3	-
CsCl - 0,52 mol.L <sup>-1</sup>	72,0	116,9	3,26
CaCl <sub>2</sub> - 0,51 mol.L <sup>-1</sup>	73,3	117,6	3,18

TABLE 7.6 – Angle de contact calculé à partir de la loi de Laplace pour les différents SHL MCM-41/solution saline sous une sollicitation de 0,5 cm.min<sup>-1</sup>, tailles de sauts associés à 30 °C.

## 7.5 Système CPG/Galinstan

### 7.5.1 Loi de Poiseuille

L. Guillemot a montré dans sa thèse qu'une loi de Poiseuille ne permet pas de décrire la dynamique d'intrusion des SHL MTS/eau (GUILLEMOT, 2010). La viscosité dynamique du Galinstan est de 2,4.10<sup>-3</sup> Pa.s, soit plus de deux fois supérieure à celle de l'eau. Nous avons donc souhaité vérifier si l'application de la loi de Poiseuille permet d'expliquer la dynamique d'intrusion dans le cas du Galinstan, les effets visqueux devant ici être plus

VERRES MÉSOPOREUX DÉSORDONNÉS			
Matériau	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	$V_p$ (mL.g <sup>-1</sup> )	$R_p$ (nm)
CPG (données fabricant)	42,7	1,02	25,3 ± 0,9

TABLE 7.7 – Caractéristiques poreuses des CPG utilisés dans cette partie.

importants. Dans un capillaire, la pression d'intrusion du liquide est liée à la vitesse de l'écoulement  $\dot{x}$  :

$$P_{int} - P_{int}^0 = \frac{\eta}{K} x \dot{x} \quad (7.4)$$

où  $P_{int}^0$  est la pression d'intrusion quasi-statique,  $\eta$  la viscosité dynamique du liquide,  $x$  la longueur pénétrée par le liquide et  $K$  la perméabilité de Poiseuille.

Si l'on considère que  $P_{int}$  reste constante pendant l'intrusion, cette équation peut s'intégrer temporellement, menant à la relation :

$$P_{int} - P_{int}^0 = \frac{\eta}{K} x^2 \frac{1}{t} \quad (7.5)$$

Pour une longueur d'intrusion  $L$ , pendant une durée d'intrusion  $t_{int}$ , cette équation se réécrit :

$$P_{int} = \frac{\eta}{K} L^2 \frac{1}{t_{int}} + P_{int}^0 \quad (7.6)$$

C'est donc une dépendance en  $\frac{1}{t_{int}}$  qui est attendue pour la dynamique d'intrusion. La figure 7.7 représente  $P_{int}$  en fonction de l'inverse de la durée d'intrusion. On voit sur cette figure que, comme dans le cas des systèmes MTS/eau, la loi en inverse du temps n'est toujours pas valable malgré l'utilisation du Galinstan qui est pourtant deux fois plus visqueux que l'eau.

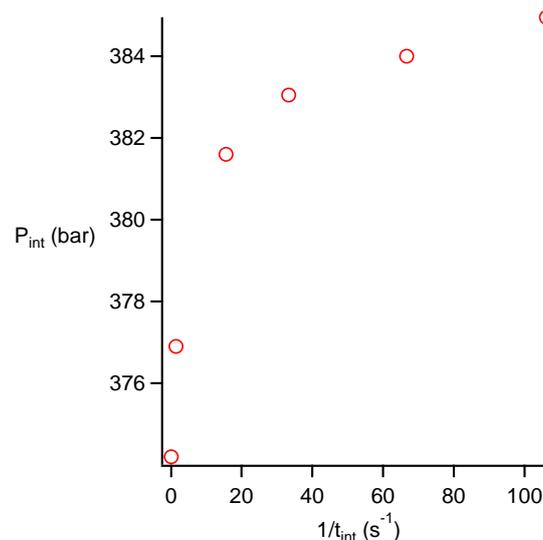


FIGURE 7.7 – Vérification de la loi de Poiseuille pour le système CPG/Galinstan à 50 ° C.

### 7.5.2 Modèle d’ancrage/désancrage

Nous avons essayé d’appliquer le modèle d’ancrage/désancrage afin d’expliquer les résultats dynamiques à l’intrusion pour le couple CPG/Galinstan. La figure 7.8 représente la variation de  $\cos \theta$  avec le logarithme du temps. Les valeurs de longueur de saut, données dans le tableau 7.8 sont ici d’environ 2 nm. L’ordre de grandeur paraît raisonnable.

Température	$\theta$ (°)	$\Lambda$ (nm)
50 ° C	131,2	1,5
60 ° C	132,1	2,4
70 ° C	133,4	1,9

TABLE 7.8 – Angles de contact calculés à partir de la loi de Laplace pour le couple CPG/Galinstan sous une sollicitation de  $0,5 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$  et longueurs de sauts associées pour différentes températures.

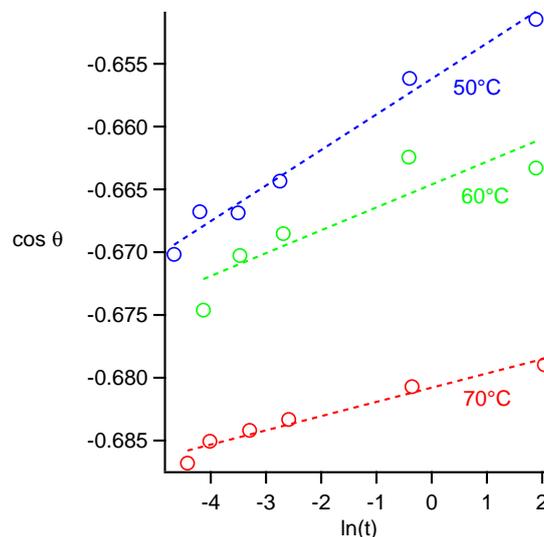


FIGURE 7.8 – Evolution de  $\cos \theta$  avec  $\ln(t)$  pour le système CPG/Galinstan. Les tirets correspondent aux ajustements des courbes par des fonctions linéaires.

## 7.6 Conclusion

Un modèle de saut des molécules de fluide d’un point d’adsorption préférentielle à un autre a été proposé dans ce chapitre afin d’expliquer les effets dynamiques à l’intrusion observés expérimentalement. Ce phénomène se traduit par une variation dynamique de l’angle de contact  $\theta$ . La dépendance du cosinus de l’angle de contact, et donc de la pression d’intrusion, avec le logarithme du temps attendue par cette loi est bien vérifiée pour les matériaux mésoporeux quel que soit le liquide associé. D’autre part, les ordres de grandeurs de longueurs de saut de quelques nanomètres paraissent tout à fait plausibles.

Dans le cas des matériaux microporeux, l’application d’une telle loi n’est absolument pas efficace pour expliquer les résultats expérimentaux. Néanmoins, comme nous l’avons

déjà mentionné, on peut s'interroger sur la signification des notions macroscopiques de tension de surface, d'angle de contact ou encore de pression dans le cas où les tailles de pore avoisinent le diamètre des molécules de liquide qui les remplissent.

# Chapitre 8

## Simulation du comportement d'un amortisseur SHL idéal dans un système mécanique

### 8.1 Introduction

Connaissant maintenant les propriétés des SHL, il convient de comprendre comment se comporterait un élément mécanique ayant ces caractéristiques dans un système. Cette étude a été faite dans un cas général sans considération particulière pour les charges utiles dans la mesure où les efforts et les contraintes qui s'appliquent sur celles-ci sont confidentielles. Les SHL ne permettent l'amortissement que pour des valeurs de déplacement menant à la compression du couple solide/liquide, dans la mesure où le cycle d'hystérésis n'a lieu que dans une partie du plan (Force-Déplacement). Ceci pose un réel problème dans le cas de l'amortissement de vibrations qui peuvent être centrées en zéro. Une solution pour pallier cette difficulté est d'utiliser un système à deux chambres, l'une fonctionnant pour les déplacements positifs et l'autre pour les déplacements négatifs. Afin de simplifier le problème, chaque cycle d'hystérésis a été modélisé avec des palliers d'intrusion/extrusion parfaitement plats. On obtient alors une caractéristique (Force-Déplacement) correspondant à la figure 8.1 pour l'amortisseur SHL. D'autres architectures plus complexes d'amortisseur peuvent être envisagées afin de modifier la caractéristique (Force-Déplacement) de l'amortisseur (EROSHENKO, 2007b, EROSHENKO and LAZAREV, 2012).

### 8.2 Système étudié et adimensionnalisation

Le système mécanique étudié est celui de la figure 8.2. Une masse  $m$  (en bleu) est liée à un encastrement (en rouge) par un amortisseur visqueux (en vert) de constante  $C$  et par un SHL (en marron). Ce dernier est modélisé par un ressort de constante  $k$  représentant la compressibilité du SHL et un élément non-linéaire  $\mu'$  pour prendre en compte les effets d'intrusion/extrusion. Les compressibilités avant et après intrusion ne sont pas les mêmes. En effet, avant l'intrusion, la poudre est vide, sa compressibilité entre donc en jeu, ce qui n'est plus le cas après intrusion. Néanmoins, cet effet étant très faible il n'a pas été pris en compte ici. La raideur  $k$  est donc la même pour le système quel que soit

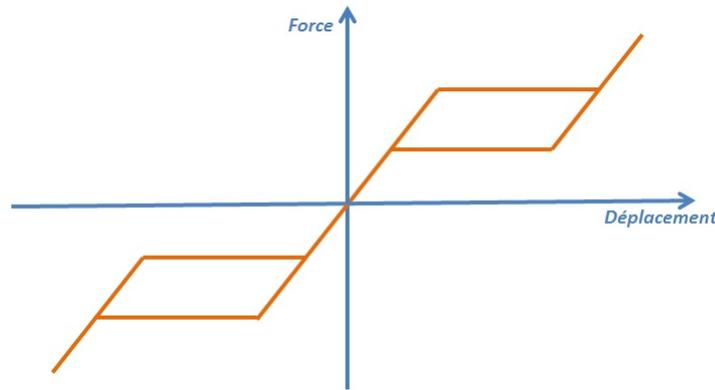


FIGURE 8.1 – Caractéristique d'un système double chambre.

le niveau d'intrusion. Si l'on se place dans le cas du confort des charges utiles. La masse de la figure 8.2 représente la charge utile qui est liée à la coiffe du lanceur représentée par l'encastrement. Dans le référentiel lié à la coiffe, celle-ci ne bouge pas et la masse est soumise, en plus des forces dues aux deux types d'amortisseur, à une accélération d'entraînement, qui est l'accélération de la coiffe dans un référentiel absolu (par exemple causée par des vibrations sur celle-ci) et qui correspond à la force excitatrice  $F_{exc}$ .

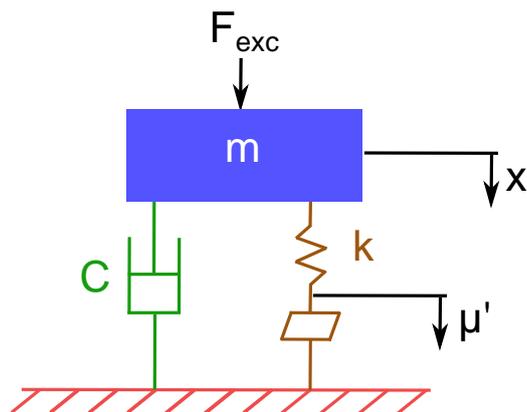


FIGURE 8.2 – Système mécanique étudié.

La relation fondamentale de la dynamique projetée sur l'axe d'excitation pour ce système s'écrit :

$$m \frac{d^2 x'}{dt'^2} + C \frac{dx'}{dt'} + k(x' - \mu') = F_{exc} \quad (8.1)$$

Cette équation peut se mettre sous la forme sans dimension :

$$\frac{1}{\omega_0^2} \frac{d^2 x}{dt'^2} + \frac{2}{\omega_0} q \frac{dx}{dt'} + (x - \mu) = a_{exc} \quad (8.2)$$

avec  $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$ ,  $q = \frac{C\omega_0}{2k}$ ,  $a_{exc} = \frac{F_{exc}}{kL}$  où  $L$  est le ratio entre le volume total d'intrusion

### 8.3. RÉPONSE À UN CHOC

et la surface du piston de l'amortisseur SHL  $S$ ,  $x = \frac{x'}{L}$  et  $\mu = \frac{\mu'}{L}$ . La caractéristique de l'amortisseur SHL est alors celle de la figure 8.3. Sur cette figure, sont représentés les forces d'intrusion et d'extrusion sans dimension :  $H_{int} = \frac{P_{int}S}{kL}$  et  $H_{ext} = \frac{P_{ext}S}{kL}$

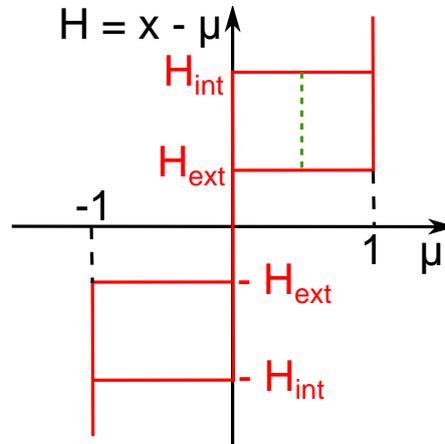


FIGURE 8.3 – Caractéristique de l'amortisseur SHL en grandeurs adimensionnelles.

En faisant le changement de temps  $t = \omega_0 t'$ , on arrive finalement à :

$$\ddot{x} + 2q\dot{x} + (x - \mu) = a_{exc} \quad (8.3)$$

Dans cette équation, la notation  $\dot{x}$  représente la dérivée de  $x$  par rapport au temps  $t$ .

Pour chaque phase (compression avant intrusion, intrusion...) du mouvement, cette équation peut être résolue analytiquement. Chaque temps de transition de phase peut alors être calculé analytiquement ou numériquement, dans les cas les plus complexes, menant aux conditions initiales pour la nouvelle phase. Ainsi, l'évolution du système peut être obtenue soit totalement analytiquement dans le cas des configurations les plus simples, soit semi-analytiquement par le calcul numérique des temps de transition dans les organisations à transitoire long. Les expressions des vitesses et des positions ainsi que les conditions de transition sont données en annexe C.

## 8.3 Réponse à un choc

### 8.3.1 Présentation

Dans cette partie, nous allons étudier la réponse à un choc élastique sur la masse initialement au repos. Dans ce cas, la conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie cinétique entre les états juste avant le choc  $t = 0^-$  et juste après le choc  $t = 0^+$  s'écrivent :

$$\begin{cases} m_{projectile} \cdot \frac{dx'_{projectile}}{dt'}(0^-) = m_{projectile} \cdot \frac{dx'_{projectile}}{dt'}(0^+) + m \cdot \frac{dx'}{dt'}(0^+) \\ m_{projectile} \cdot \left[ \frac{dx'_{projectile}}{dt'}(0^-) \right]^2 = m_{projectile} \cdot \left[ \frac{dx'_{projectile}}{dt'}(0^+) \right]^2 + m \cdot \left[ \frac{dx'}{dt'}(0^+) \right]^2 \end{cases} \quad (8.4)$$

La résolution de ce système mène à l'expression de la vitesse initiale de la masse :

$$\frac{dx'}{dt'}(0^+) = \frac{2m_{projectile}}{m_{projectile} + m} \frac{dx'_{projectile}}{dt'}(0^-) \quad (8.5)$$

Rappelons qu'en coordonnées sans dimension, on a :  $\dot{x} = \frac{1}{\omega_0 L} \frac{dx'}{dt'}$ . Le cas du choc revient donc à choisir  $a_{exc} = 0$  et une vitesse initiale  $v_0$  non nulle pour la masse.

L'amortisseur visqueux n'est pas inclus dans le système, autrement dit  $q = 0$ , et la masse est initialement à la position  $x_0 = 0$ .

### 8.3.2 Evolution temporelle du déplacement

La résolution semi-analytique des équations du mouvement mène aux courbes temporelles de la figure 8.4. Deux régimes sont ici visibles : un régime transitoire pendant lequel l'amplitude du déplacement décroît avec le temps et un régime permanent. L'amplitude reste alors constante. On peut noter que cette dernière est imposée par la valeur de  $H_{int}$ , c'est-à-dire par  $P_{int}$ , la surface du piston  $S$  et le volume d'intrusion  $S.L$ . De fait, le régime permanent est atteint lorsqu'il n'y a plus intrusion dans les pores, c'est-à-dire lorsque  $x < H_{int}$  quel que soit  $t$ . Le système se comporte alors comme un système masse-ressort. Ainsi, pour avoir le régime permanent le moins ample possible, il faudra choisir  $H_{int}$  le plus petit possible. Néanmoins ceci présente un inconvénient majeur. En effet, on peut voir sur la figure 8.4 que pour diminuer le temps nécessaire à l'amortissement, il faut augmenter l'écart entre  $H_{int}$  et  $H_{ext}$  donc l'aire du cycle d'hystérésis. La courbe noire qui possède un plus grand  $\Delta H = H_{int} - H_{ext}$ , c'est-à-dire une plus grande hystérésis, que la courbe bleue s'amortit quasiment deux fois plus vite. Ce résultat est assez intuitif : rappelons que l'énergie dissipée par un SHL correspond à l'aire du cycle d'hystérésis. Plus l'aire de cycle est grande, plus l'énergie dissipée par cycle est importante et plus l'amortissement est rapide. Finalement, on peut voir que l'enveloppe de la courbe  $x(t)$  semble dépendre de  $\Delta H$ .

L'ajout d'un amortisseur visqueux permet de continuer la décroissance d'amplitude lorsque l'amortisseur SHL devient équivalent à un ressort. Ainsi, en mettant en parallèle un amortisseur visqueux et un amortisseur SHL, il n'est plus nécessaire de prendre  $H_{int}$  le plus petit possible pour limiter les amplitudes de déplacement aux temps longs.

### 8.3.3 Limites du régime transitoire

Nous avons souhaité caractériser le nombre de cycles nécessaires à l'amortissement du régime transitoire. Pour ce faire, nous avons mis en évidence pour chaque jeu de paramètres le temps caractéristique menant au régime permanent, redimensionné par la

### 8.3. RÉPONSE À UN CHOC

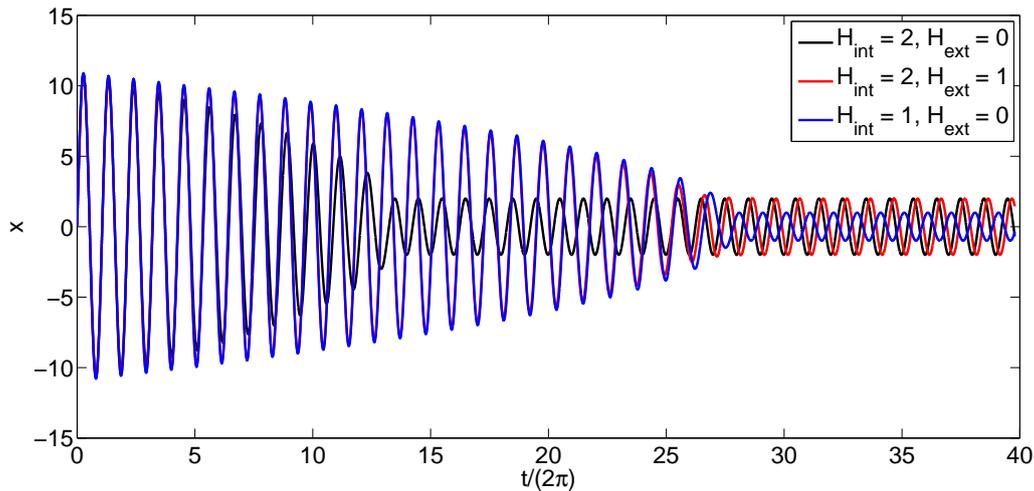


FIGURE 8.4 – Evolution temporelle du déplacement pour différentes valeurs de  $H_{int}$  et  $H_{ext}$  avec  $(x_0, v_0) = (0, 10)$ . La courbe bleue est superposée à la courbe rouge pendant tout le régime transitoire.

période  $2\pi$  d'un cycle pour obtenir un nombre de cycle  $N$ . Celui-ci est représenté en fonction de  $v_0$  sur la figure 8.5. On voit sur cette figure que  $N$  augmente de manière très rapide avec la vitesse initiale. D'autre part, comme on peut s'y attendre, plus l'hystérésis du SHL est grande, plus le régime transitoire s'éteint vite.

Il est également à noter qu'il faut une vitesse initiale suffisante pour atteindre la pression d'intrusion et rendre l'amortisseur fonctionnel. Si cette contrainte d'intrusion n'est pas atteinte, le SHL se comporte comme un ressort pur. C'est ce que nous avons appelé le **régime I**. Dans le cas où la contrainte seuil est atteinte, le SHL peut fonctionner dans deux régimes différents : un régime où l'intrusion est partielle, c'est le **régime II**, et un autre pour lequel l'intrusion est totale, le **régime III**. La figure 8.6 représente ces différents régimes.

#### 8.3.4 Considérations énergétiques

Par la suite, nous avons tracé l'évolution de l'énergie cinétique instantanée présentée sur la figure 8.7 qui est liée à la vitesse sans dimension et donc à la position de la masse. On voit sur cette courbe que le maximum de l'énergie cinétique évolue suivant une loi linéaire. D'autre part, pour une hystérésis identique, la pente de cette droite est identique. On a donc  $v_{max}^2 = v_0^2 - p \cdot \Delta H \cdot t$ . Un ajustement de courbe en faisant varier  $v_0$ ,  $H_{int}$ ,  $H_{ext}$  a mené à la valeur de  $0,62 \pm 0,2$  pour  $p$ .

Sur une période, de durée  $2\pi$ , l'énergie dissipée correspond à deux cycles : celui pour  $x > 0$  et celui pour  $x < 0$ . On a donc :

$$E_c(t) - E_c(t + 2\pi) = \frac{1}{2} (v_{max}^2(t) - v_{max}^2(t + 2\pi)) = 2\Delta H \quad (8.6)$$

Si on suppose de plus, que l'énergie cinétique  $E_c$  suit une évolution linéaire avant que

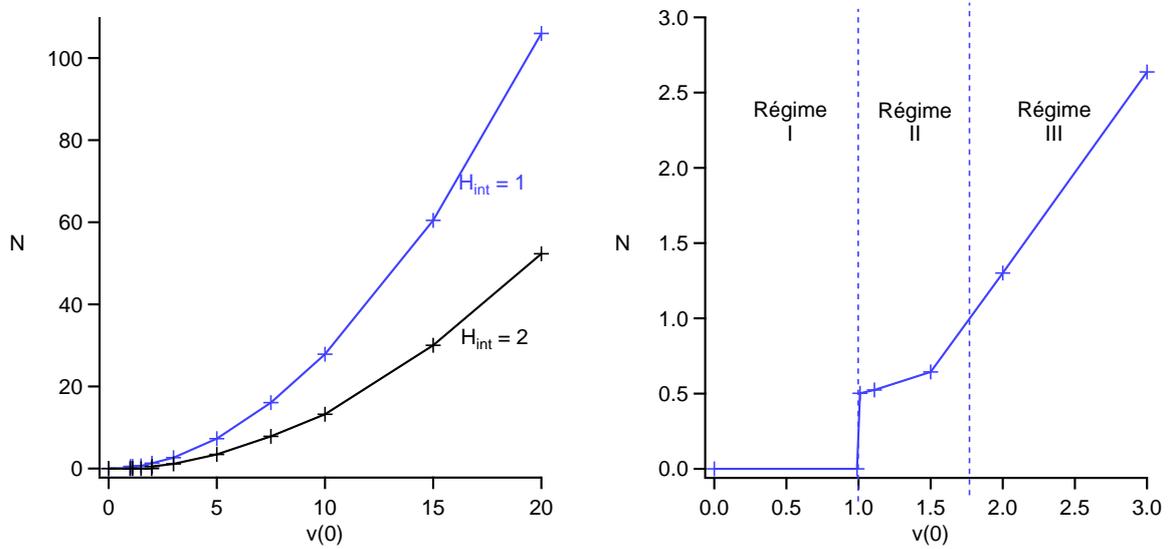


FIGURE 8.5 – Nombre de cycles avant le régime permanent en fonction de la vitesse initiale pour  $H_{ext} = 0$  et  $x_0 = 0$ . Le graphique de droite est un zoom aux basses vitesses de la courbe bleue.

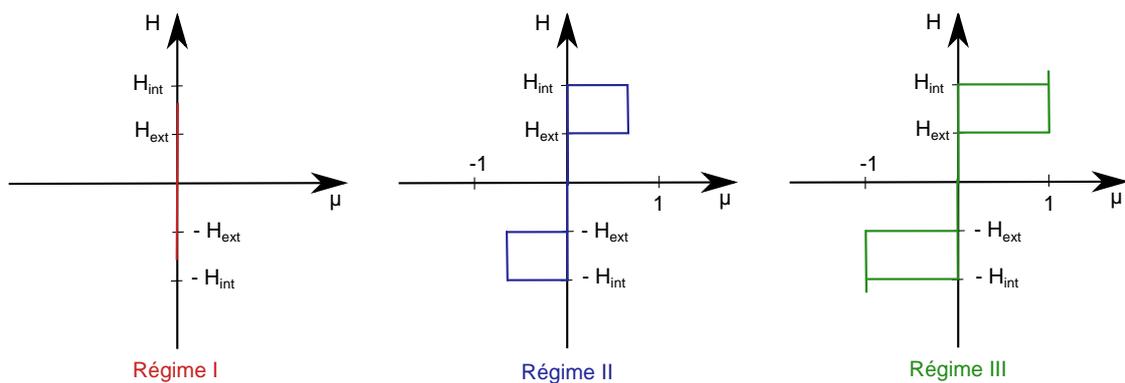


FIGURE 8.6 – Cycles d'hystérésis correspondant aux différents régimes.

### 8.3. RÉPONSE À UN CHOC

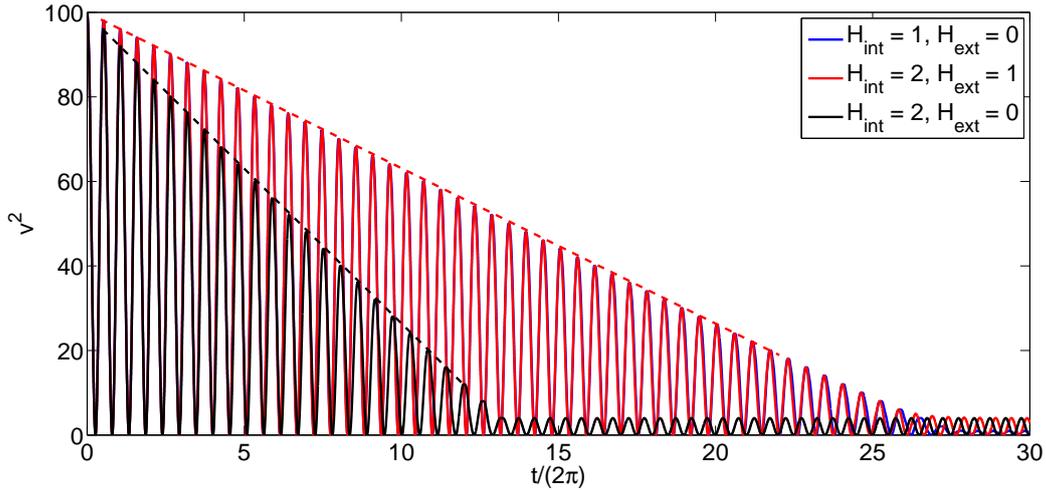


FIGURE 8.7 – Evolution temporelle de l'énergie cinétique sans dimension pour  $(x_0, v_0) = (0, 10)$ . La courbe bleue est superposée à la courbe rouge pendant tout le régime transitoire. Les lignes en pointillés sont un guide pour les yeux.

le régime permanent soit atteint, on peut écrire :

$$-\frac{dE_c}{dt} = \frac{\Delta E_c}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{v_{max}^2(t) - v_{max}^2(t + 2\pi)}{2\pi} = \frac{2\Delta H}{2\pi} \quad (8.7)$$

On a donc :

$$-\frac{dv_{max}^2}{dt} = \frac{v_{max}^2(t) - v_{max}^2(t + 2\pi)}{2\pi} = \frac{2\Delta H}{\pi} \quad (8.8)$$

Par intégration, on trouve :

$$v_{max}^2(t) = v_0^2 - \frac{2\Delta H}{\pi} t \quad (8.9)$$

Donc  $p = \frac{2}{\pi} = 0,63$ . On retrouve bien une valeur théorique similaire à la valeur numérique 0,62. Ceci confirme bien que l'énergie cinétique du système est dissipée par le phénomène d'intrusion/extrusion du SHL.

Par intégration, l'amplitude du déplacement varie en  $t^{3/2}$ . Ceci est vérifié sur la figure 8.8.

Ces considérations sont valables uniquement en régime III. En régime II, seul un cycle incomplet est présent avant d'atteindre le régime I. La décroissance d'énergie cinétique dans ce régime correspond à l'aire du cycle parcouru. Enfin, en régime I, l'énergie cinétique est parfaitement  $2\pi$ -périodique. Ceci est visible sur le régime permanent du graphique 8.7.

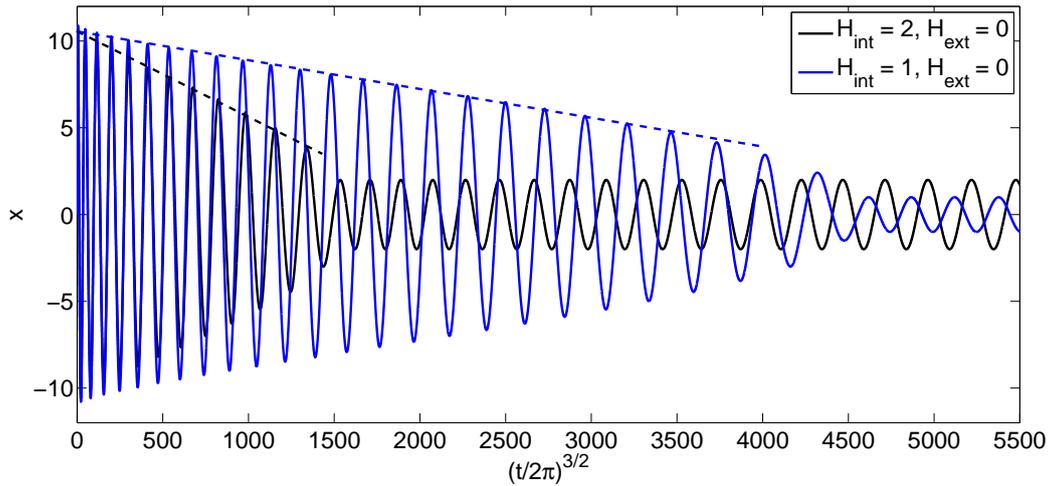


FIGURE 8.8 – Evolution temporelle du déplacement pour  $(x_0, v_0) = (0, 10)$ . L'échelle de l'axe des abscisse est proportionnelle à  $t^{3/2}$ . Les pointillés sont un guide pour les yeux.

## 8.4 Déplacement sinusoïdal imposé

Une telle sollicitation n'est généralement pas rencontrée mais elle permet d'introduire les spécificités du système amortissant étudié dans ce chapitre en sollicitation périodique. En effet, dans le cas d'un asservissement de la masse en déplacement, les caractéristiques du système peuvent être complètement explicitées comme nous allons le voir dans la suite.

Dans cette configuration nous avons étudié la réponse en force du système soumis à un déplacement sinusoïdal imposé d'amplitude sans dimension  $b$  et de fréquence sans dimension  $\Omega$  en l'absence d'amortissement visqueux, donc  $q = 0$ . Les expressions du déplacement et de ses dérivées successives, ainsi que celle de  $\mu$  sont :

$$\begin{cases} x(t) = b \sin(\Omega t) \\ \dot{x}(t) = b\Omega \cos(\Omega t) \\ \ddot{x}(t) = -b\Omega^2 \sin(\Omega t) \\ \mu = b \sin(\Omega t) - H \end{cases} \quad (8.10)$$

Dans ce cas, la description du mouvement peut être faite de manière complètement analytique (voir annexe C.2). La résolution de ces équations fait apparaître trois cas de figure :

- Un régime I si  $b \leq H_{int}$ . L'intrusion n'est jamais atteinte. Le SHL se comporte comme un ressort ;
- Un régime II si  $1 + H_{int} > b$ . L'intrusion a lieu mais est toujours incomplète ;
- Un régime III si  $1 + H_{int} \leq b$ . L'intrusion est complète ;

La figure 8.9 représente l'évolution temporelle de la force. Cette force est  $\frac{2\pi}{\Omega}$ -périodique.

La force maximale  $F_{max}$  est atteinte lorsque  $t = \frac{\pi}{2\Omega}$ , trois situations peuvent apparaître :

## 8.4. DÉPLACEMENT SINUSOÏDAL IMPOSÉ

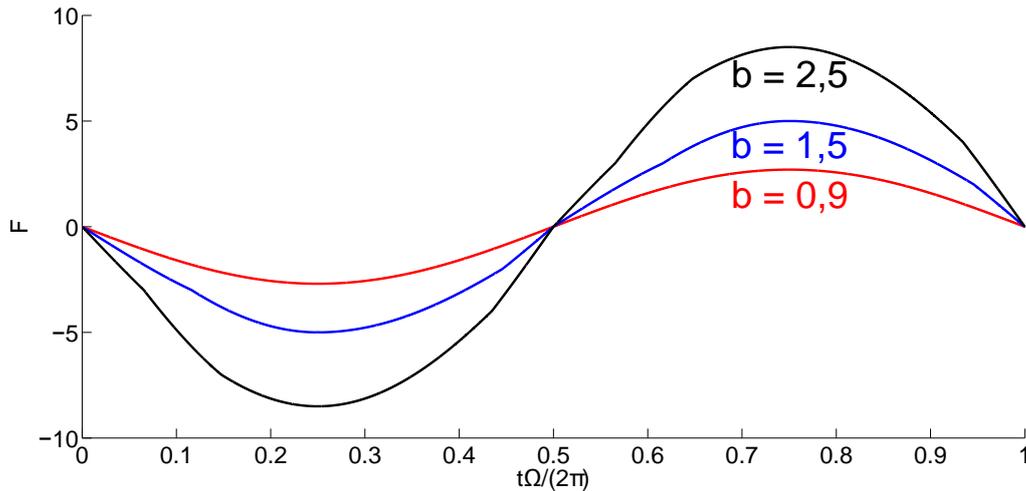


FIGURE 8.9 – Evolution temporelle de  $F$  pour les trois cas de figure : régime I en rouge, régime II en bleu et régime III en noir. Les paramètres sont  $(\Omega, H_{int}, H_{ext}) = (2, 1, 0)$ .

- si  $b \leq H_{int}$ , l'intrusion n'est jamais atteinte. On a donc  $F_{max} = b(1 - \Omega^2)$ ;
- si  $1 + H_{int} > b$ , la valeur maximale de  $\mu$  est strictement inférieure à 1. On a alors  $F_{max} = H_{int} - b\Omega^2$ ;
- si  $1 + H_{int} \leq b$ , l'intrusion est complète. On a alors  $F_{max} = b(1 - \Omega^2) - 1$ ;

On voit que la force maximale ne dépend que de  $H_{int}$  et pas de  $H_{ext}$ . La figure 8.10 représente cette force maximale pour différentes valeurs de  $b$  et  $\Omega$ .

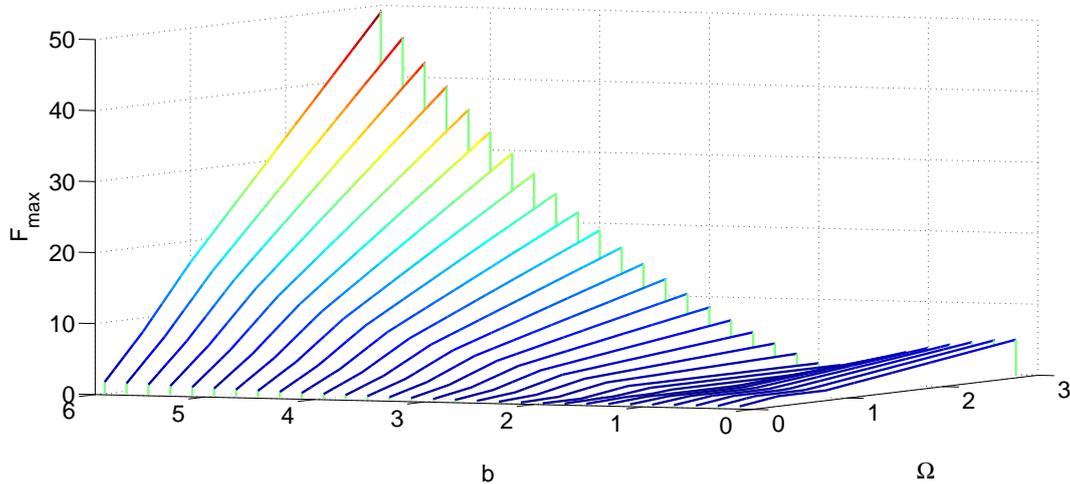


FIGURE 8.10 – Force maximale en fonction de l'amplitude sans dimension de la sollicitation ( $b$ ) et de la fréquence sans dimension ( $\Omega = \omega/\omega_0$ ) pour  $(H_{int}, H_{ext}) = (1, 0)$ .

Rappelons la valeur de la force lors de la phase d'intrusion :  $F(t) = -b\Omega^2 \sin(\Omega t) + H_{int}$ . Il est à noter que lors de cette phase, pour certains jeux de paramètres, la force peut changer de signe. Ce phénomène de "demi-tour" est visible sur la figure 8.11 qui représente l'évolution temporelle de la force pour une valeur particulière du quadruplet  $(b, \Omega, H_{int}, H_{ext})$ . En effet, pendant l'intrusion (en rouge sur la figure 8.11), la force est

positive au début de cette phase puis devient négative pour  $\frac{\Omega t}{2\pi} \sim 0,08$  alors que  $x$  ne change pas de signe pendant l'intrusion. Le même type de comportement peut être observé pendant la phase d'extrusion pour d'autres jeux de paramètre. Les points anguleux qui apparaissent sur la figure 8.11 sont dus à l'idéalisation du cycle d'intrusion/extrusion et en particulier aux transitions anguleuses entre les différents régimes de compression et d'intrusion/extrusion. En effet, lorsque ces dernières sont adoucies (en remplaçant par exemple les plateaux d'intrusion et d'extrusion par des fonctions tangentes), les points anguleux disparaissent comme on peut le voir sur les courbes en pointillés de la figure 8.11. Dans le cas d'un SHL réel, ceux-ci n'existeraient donc pas.

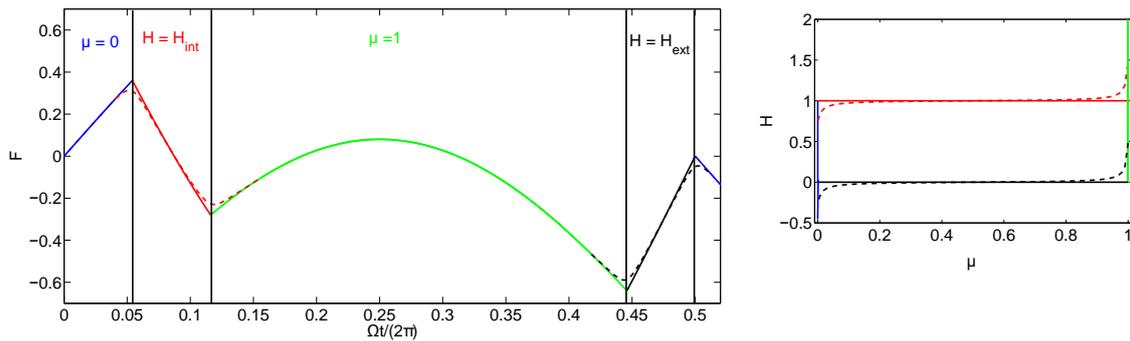


FIGURE 8.11 – Evolution temporelle de  $F$  (à gauche). Cycle d'hystérésis parcouru (à droite). Les courbes en pointillés correspondent à un cycle dont les plateaux sont simulés par des fonctions tangentes. Les paramètres sont  $(b, \Omega, H_{int}, H_{ext}) = (3, 0.8, 1, 0)$ .

## 8.5 Excitation sinusoïdale

### 8.5.1 Présentation

Dans cette partie, nous allons cette fois considérer qu'une excitation sinusoïdale en force  $F_{exc} = F_0 \cos(\omega t)$  est appliquée au système. L'équation différentielle adimensionnelle correspondante est :

$$\ddot{x} + 2q\dot{x} + (x - \mu) = a_0 \cos(\Omega t) \quad (8.11)$$

Dans cette équation, nous avons  $a_0 = \frac{F_0}{kL}$  et  $\Omega = \frac{\omega}{\omega_0}$ . La résolution de cette équation pour les différentes phases du mouvement est faite dans l'annexe C.1. Une résolution semi-analytique de cette équation a aussi été menée.

### 8.5.2 Cas général à partir d'un système au repos

Dans cette partie, le système considéré est initialement au repos :  $(x_0, \dot{x}_0) = (0, 0)$ .

## 8.5.2.1 Réponses temporelles et fréquentielles

Les fonctions de réponses fréquentielles (frf) en régime permanent sont présentées sur la figure 8.12. La première observation est que la courbe théorique est très proche de la courbe obtenue numériquement pour le système masse-ressort. Ceci valide la méthode utilisée pour tracer les courbes de frf. Trois régimes de fonctionnement pour l'amortisseur SHL se dégagent sur ces courbes. Un régime haute fréquence pour lequel le système n'a pas assez d'inertie pour intruder le matériau poreux. Le SHL fonctionne alors comme un ressort. C'est le régime I. Un régime moyenne fréquence (autour de la fréquence de résonance du système) où le SHL n'est que partiellement intrudé, appelé régime II. Pendant ce régime, le déplacement de la masse est grandement amorti et le SHL fonctionne comme un écrêteur de force. Cette caractéristique est très importante dans le cas du confort des charges utiles. En effet, elle permet de limiter les efforts sur celles-ci à une valeur prédéterminée par la pression d'intrusion du SHL et par le dimensionnement de l'amortisseur. Pour les fortes valeurs de  $a_0$  (typiquement supérieures à  $H_{int}$  comme nous le verrons dans la suite), aux basses fréquences, le SHL est complètement intrudé ; c'est le régime III. Lors de l'intrusion, le système acquiert une grande énergie cinétique (l'équation différentielle vérifiée par le système présente des similarités avec celle d'une chute libre). Cette énergie cinétique va alors mener aux forts niveaux de déplacement du régime III. Pour les faibles valeurs de  $a_0$ , le régime I revient aux basses fréquences. D'autre part, le régime III peut ne pas exister. Enfin, notons la présence "d'accidents" aux basses fréquences pour le régime III. Ce comportement particulier a été noté **régime IIIb**.

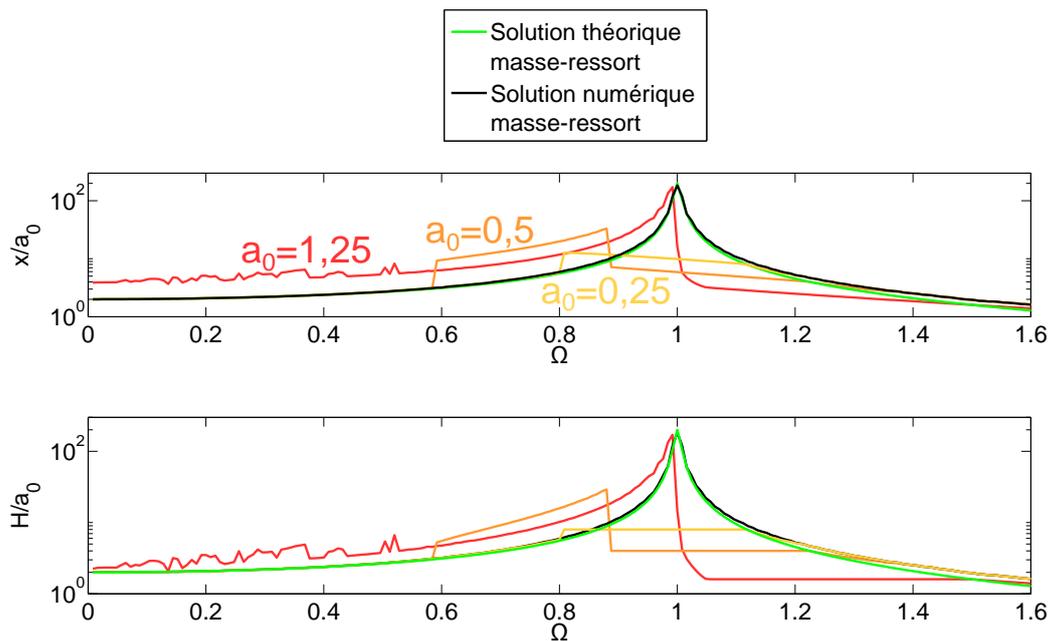


FIGURE 8.12 – Fonction de réponse fréquentielle pour les amplitudes de  $\frac{x}{a_0}$  et  $\frac{H}{a_0}$ . Les paramètres sont  $(q, H_{int}, H_{ext}) = (0.005, 1, 0)$ .

Les courbes temporelles correspondant à ces différents régimes sont présentées sur la figure 8.13. On voit clairement l'effet d'écrêtement des forces sur ce graphique pour la courbe rouge qui correspond au régime II. Dans le cas d'une application, le régime II est le régime d'utilisation optimale. C'est donc en fonction de celui-ci qu'il faut dimensionner

le système afin qu'il apparaisse dans la bonne gamme de sollicitations.

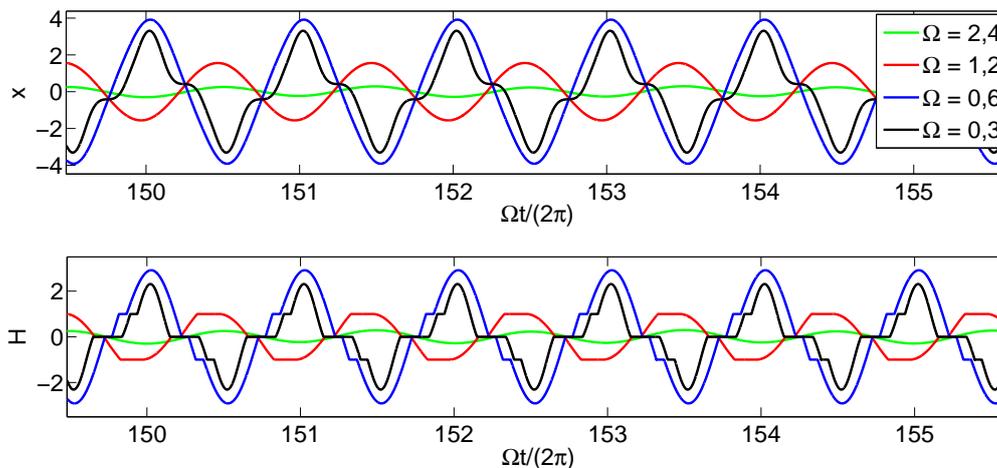


FIGURE 8.13 – Evolution temporelle en régime permanent de  $x$  et  $H$  en régime I (en vert), II (en rouge), III (en bleu) et IIIb (en noir). Les paramètres sont  $(a_0, q, H_{int}, H_{ext}) = (1.25, 0.005, 1, 0)$ .

La figure 8.14 présente un zoom de la figure 8.12 dans le régime IIIb. La figure 8.15 représente les évolutions temporelles correspondant aux fréquences 0,5174 et 0,52. Bien que ces courbes correspondent toutes deux au régime IIIb, on voit que leur allure est assez différente. La figure 8.16 représente la transformée de Fourier des deux signaux temporels de la figure 8.15. La courbe magenta, correspondant à  $\Omega = 0,52$  présente un pic de fréquence important en  $1,67.\Omega$ . Ainsi, en fonction des paramètres du système, les fréquences intervenant dans le régime IIIb ne sont pas les mêmes et mènent à des évolutions temporelles très diverses.

Celles-ci sont probablement dues à la présence de demi-tour plus ou moins marqués au milieu des plateaux d'intrusion et/ou d'extrusion. Rappelons que dans le cas d'un déplacement imposé, comme présenté dans la partie 8.4, la force peut changer de signe au milieu des paliers d'intrusion et d'extrusion. On s'attend donc à ce qu'en force imposée, le déplacement n'est pas un comportement monotone pendant ces phases. Ceci est représenté sur la courbe 8.17. On voit sur ces courbes, qu'au milieu du palier d'extrusion,  $\mu$  devient constant et  $H$  augmente. Ceci indique un changement de signe de la vitesse et donc un changement de sens de variation pour le déplacement. Le système passe alors dans une phase de compression alors que le matériau nanoporeux n'est que partiellement extrudé.

Ces résultats confirment encore une fois la diversité de comportements en régime III et donc la complexité pour complètement décrire un tel système.

### 8.5.2.2 Diagramme d'existence des différents régimes

Nous avons cherché à mettre en évidence les domaines d'existence des différents régimes. En analysant les frf et les courbes temporelles, des diagrammes de régime ont pu être établis. Afin de simplifier les choses, nous n'avons pas différencié les différents régimes IIIb.

## 8.5. EXCITATION SINUSOÏDALE

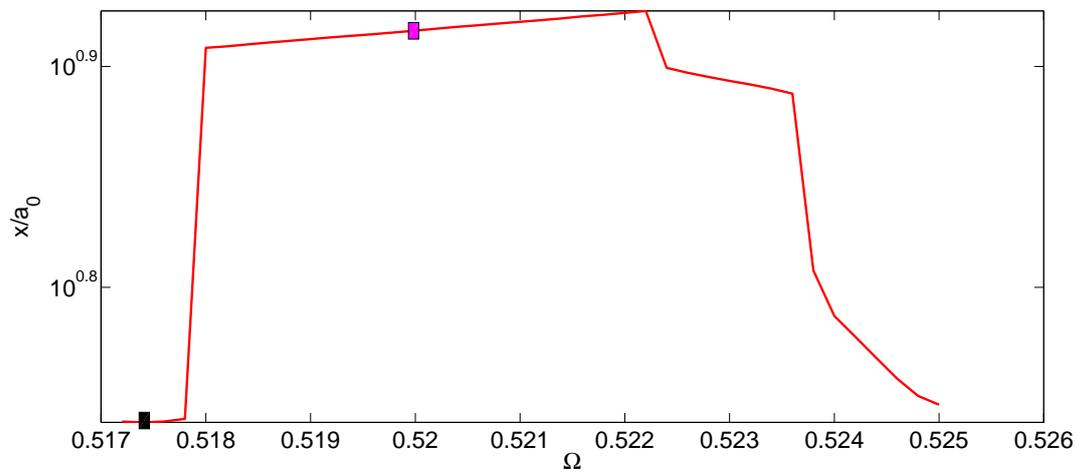


FIGURE 8.14 – Fonction de réponse fréquentielle pour  $\frac{x}{a_0}$ . Zoom de la figure 8.12. Les paramètres sont  $(q, H_{int}, H_{ext}) = (0.005, 1, 0)$ . Les carrés magenta et noir correspondent aux fréquences étudiées dans la figure 8.15.

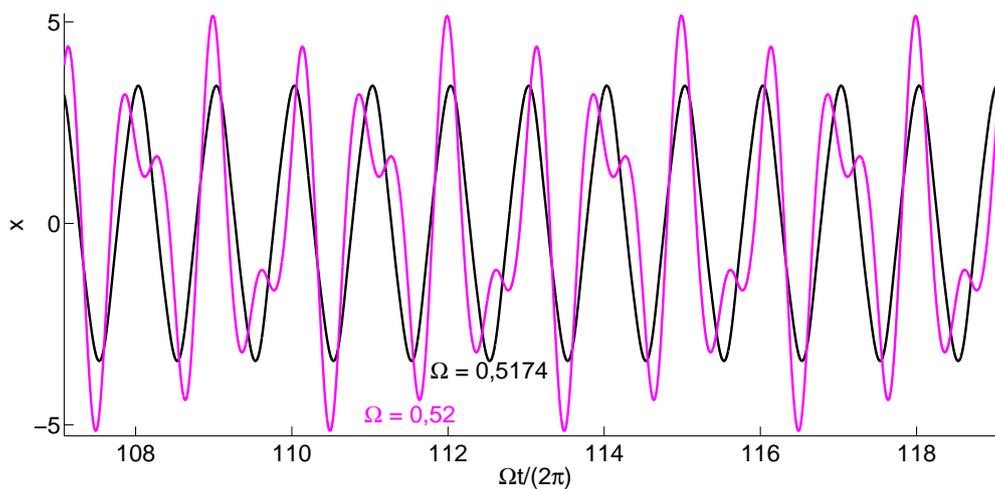


FIGURE 8.15 – Evolution temporelle en régime permanent de  $x$ . Les paramètres sont  $(a_0, q, H_{int}, H_{ext}) = (1.25, 0.005, 1, 0)$ .

CHAPITRE 8. SIMULATION DU COMPORTEMENT D'UN AMORTISSEUR SHL  
IDÉAL DANS UN SYSTÈME MÉCANIQUE

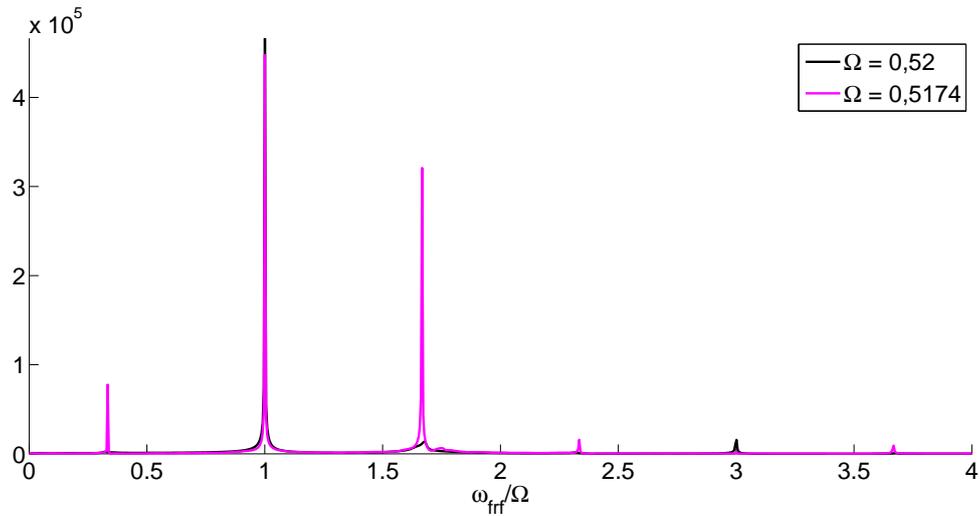


FIGURE 8.16 – Spectre de Fourier de  $x$ . Les paramètres sont  $(a_0, q, H_{int}, H_{ext}) = (1.25, 0.005, 1, 0)$ .

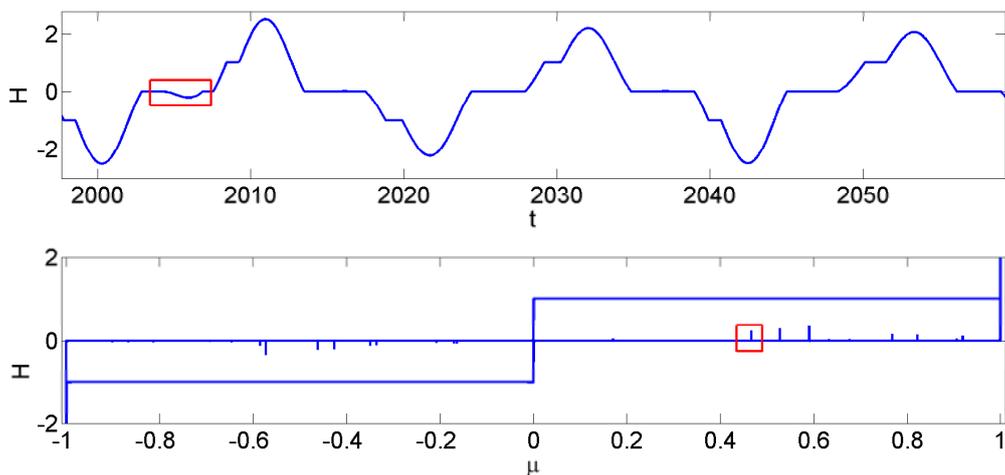


FIGURE 8.17 – Variation temporelle de  $H$  (en haut) et cycle d'hystérésis parcouru pendant le régime permanent (en bas). Les paramètres sont  $(a_0, q, \Omega, H_{int}, H_{ext}) = (1.25, 0.005, 0.3, 1, 0)$ .

**Cas d'un amortissement visqueux important :  $q = 0,1$** 

Dans ce paragraphe, nous avons pris  $q = 0,1$ . La figure 8.18 présente le diagramme de régime obtenu pour cette valeur d'amortissement visqueux.

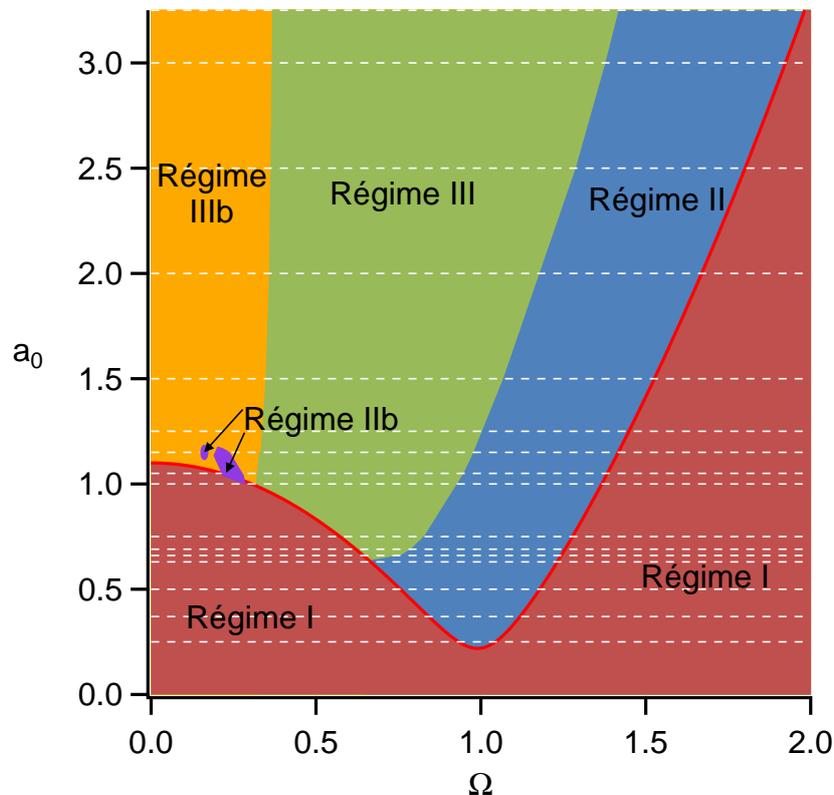


FIGURE 8.18 – Diagramme de régime du système mécanique. La ligne rouge correspond à la limite théorique du régime I. Les tirets correspondent aux valeurs de  $a_0$  investiguées. Les paramètres sont  $(q, H_{int}, H_{ext}) = (0.1, 1.1, 0)$ .

Sur cette figure, la courbe en rouge vif représente la limite théorique du régime I. En effet, celle-ci est bien connue puisque, pour quitter ce régime, le déplacement doit atteindre  $H_{int}$ . Or en régime permanent, l'amplitude du déplacement en régime I est donnée par :

$$|x_{max}| = \frac{a_0}{(1 - \Omega^2)^2 + 4q^2\Omega^2} \quad (8.12)$$

On en déduit que l'amplitude d'excitation permettant la transition entre I et II est :

$$a_{0,I} = H_{int} \left[ (1 - \Omega^2)^2 + 4q^2\Omega^2 \right] \quad (8.13)$$

On remarque que la transition numérique entre le régime I et les autres régimes et tout à fait concordante avec la valeur théorique. Une grande partie du diagramme est occupée par les régimes I, II et III. Néanmoins deux tâches apparaissent aux basses fréquences. Il s'agit de régimes II, uniquement visibles aux basses fréquences, dont le spectre fréquentiel présente de nombreuses fréquences comme dans le régime IIIb. Ce régime a été nommé **régime IIIb**.

Cas d'un faible amortissement visqueux :  $q = 0,005$

Dans cette partie, nous avons souhaité diminuer  $q$  afin de limiter son influence sur le système et de mettre en exergue l'influence de l'amortisseur SHL. La figure 8.19 représente le diagramme de régime dans ces conditions.

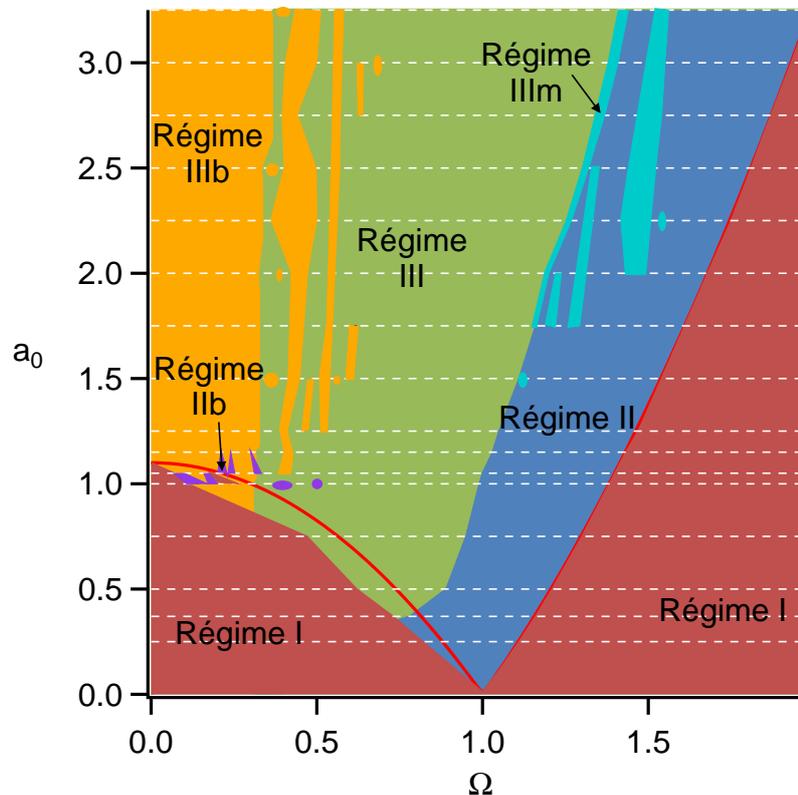


FIGURE 8.19 – Diagramme de régime du système mécanique. La ligne rouge correspond à la limite théorique du régime I. Les tirets correspondent aux valeurs de  $a_0$  investiguées. Les paramètres sont  $(q, H_{int}, H_{ext}) = (0.005, 1.1, 0)$ .

La première constatation est l'apparition de tâches correspondant aux régimes IIb et IIIb ainsi que l'apparition d'un nouveau régime. Celui-ci, nommé **régime IIIIm** correspond à un régime III présent au milieu du régime II ou à la limite entre régimes II et III. Il se caractérise par des accidents sur les courbes de frf menant à des plus forts niveaux de déplacement que les régimes qui les entourent. Ainsi plus l'amortissement visqueux est faible, plus il y a d'accidents au milieu des différents régimes menant à des pics de déplacement.

D'autre part, le diagramme de régime de la figure 8.19 fait apparaître une hystérésis pour la transition du régime I vers les autres régimes, lorsque  $\Omega$  est inférieure à 1, entre la courbe théorique et la courbe numérique. Cela signifie que le régime transitoire influe sur le régime permanent. Il y a donc, a priori, un effet des conditions initiales sur le régime permanent. La force excitatrice passant brutalement de 0 à  $a_0$  à l'instant initial, on peut penser que ce résultat est dû au choc initial vécu par la masse.

### 8.5.3 Etude de l'hystérésis entre courbes théorique et numérique

Afin de mettre en évidence l'effet des conditions initiales sur le portrait de régime, nous avons choisi de les adoucir. Pour ceci, de nouvelles simulations ont été menées.

#### 8.5.3.1 Protocole

La figure 8.20 représente le protocole mis en place dans cette partie. On se place à une fréquence donnée et une amplitude  $a_0 = 0,01$ . Une fois le régime permanent atteint, au bout d'un nombre entier de cycles, la position et la vitesse sont enregistrées. On augmente alors faiblement  $a_0$  et on se sert des positions et vitesses précédentes comme conditions initiales pour la nouvelle excitation. Une fois arrivé à  $a_0 = 3$ , le même schéma est opéré en diminuant  $a_0$ . Ceci revient à faire une rampe infiniment lente en amplitude au cours du mouvement d'abord croissante puis décroissante.

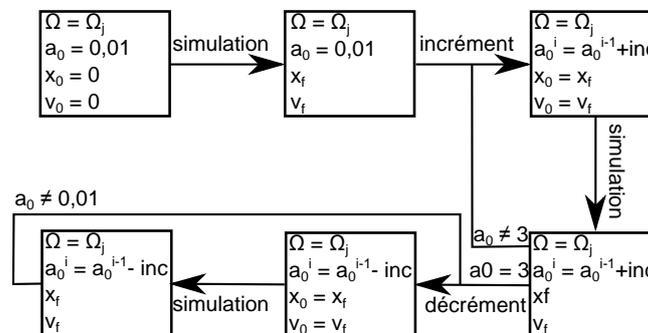


FIGURE 8.20 – Protocole utilisé dans cette section.

#### 8.5.3.2 Résultats

Les résultats sont représentés sur les deux diagrammes de la figure 8.21.

Le diagramme de régime obtenu par incréments d'amplitude montre une transition du régime I vers les régimes suivant superposée à la courbe théorique. Ceci confirme bien l'hypothèse que l'hystérésis présentée dans la partie précédente est due aux conditions initiales qui se répercutent sur le régime permanent. D'autre part, les tâches liées aux régimes IIIb et IIIm ont disparu et il ne reste qu'une seule zone de régime IIb. On peut donc conclure que celles-ci étaient également dues à une rémanence des effets liés aux conditions initiales. Dans le cas du décrémentation d'amplitude, l'hystérésis pour  $\Omega < 1$  réapparaît. Le choc initial ne permet donc pas d'expliquer complètement ce phénomène. Ainsi, lorsque le système opère en régime III, il est difficile de le faire quitter ce régime et il est nécessaire d'appliquer une diminution d'amplitude plus forte pour le faire transiter vers le régime I.

Cette sensibilité aux conditions initiales est visible sur la figure 8.22. Celle-ci représente l'évolution d'un cercle de conditions initiales de rayon 0,005 et centré sur  $(x_0, v_0) = (0, 0)$ , proche d'une transition entre régime I et régime III. On voit sur cette figure, qu'en fonction des conditions initiales deux régimes permanents apparaissent correspondant à deux attracteurs sur les portraits de phase  $v(x)$ . Le premier, en orange, est celui d'un régime III. Le second, en pointillés bleus clairs, est quant à lui associé à un régime I. Ainsi, nous

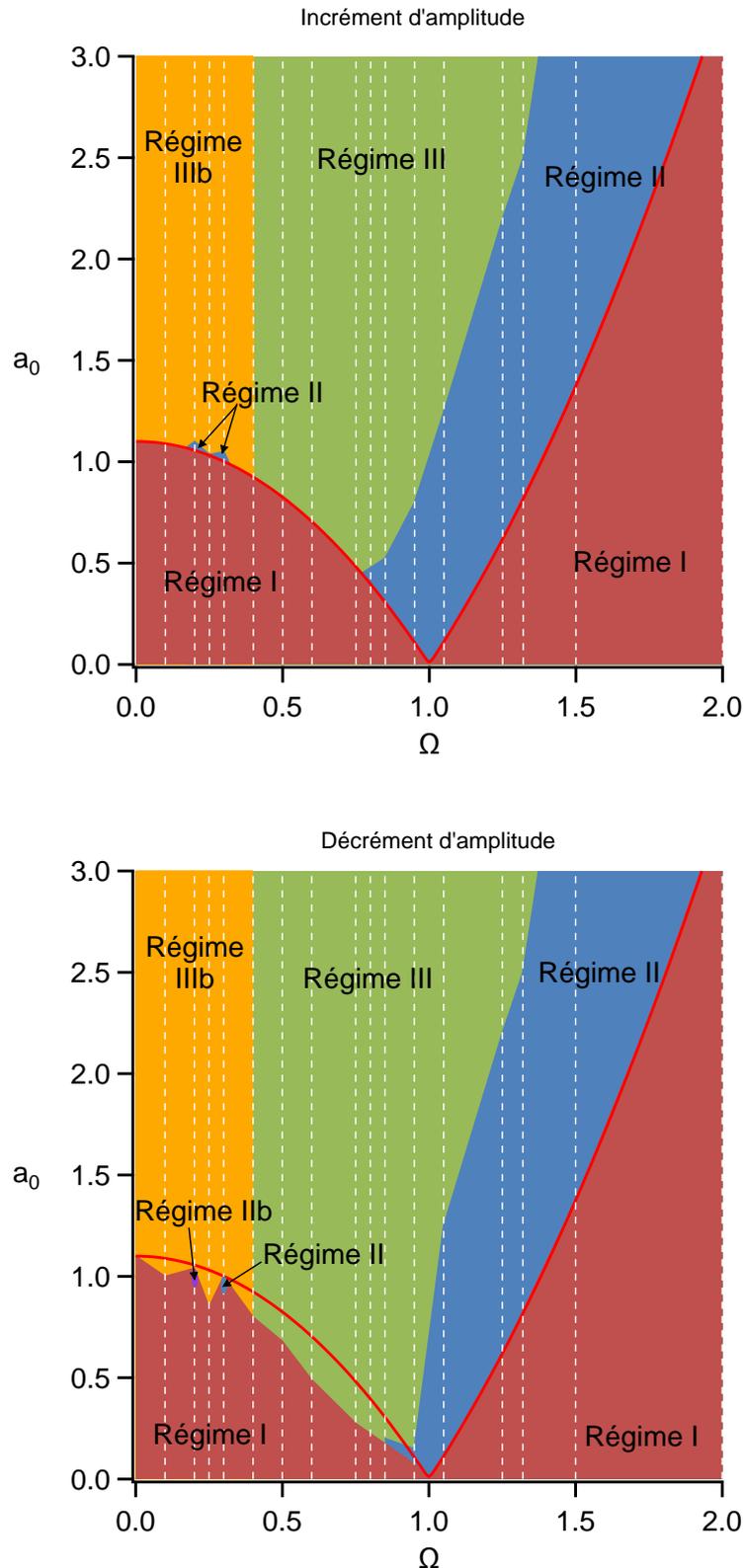


FIGURE 8.21 – Diagramme de régime du système mécanique. En haut (respectivement en bas) le diagramme est obtenu par incréments (respectivement décément) d'amplitude. La ligne rouge correspond à la limite théorique du régime I. Les lignes en pointillés correspondent aux valeurs de  $\Omega$  investiguées. Les paramètres sont  $(q, H_{int}, H_{ext}) = (0.005, 1.1, 0)$ .

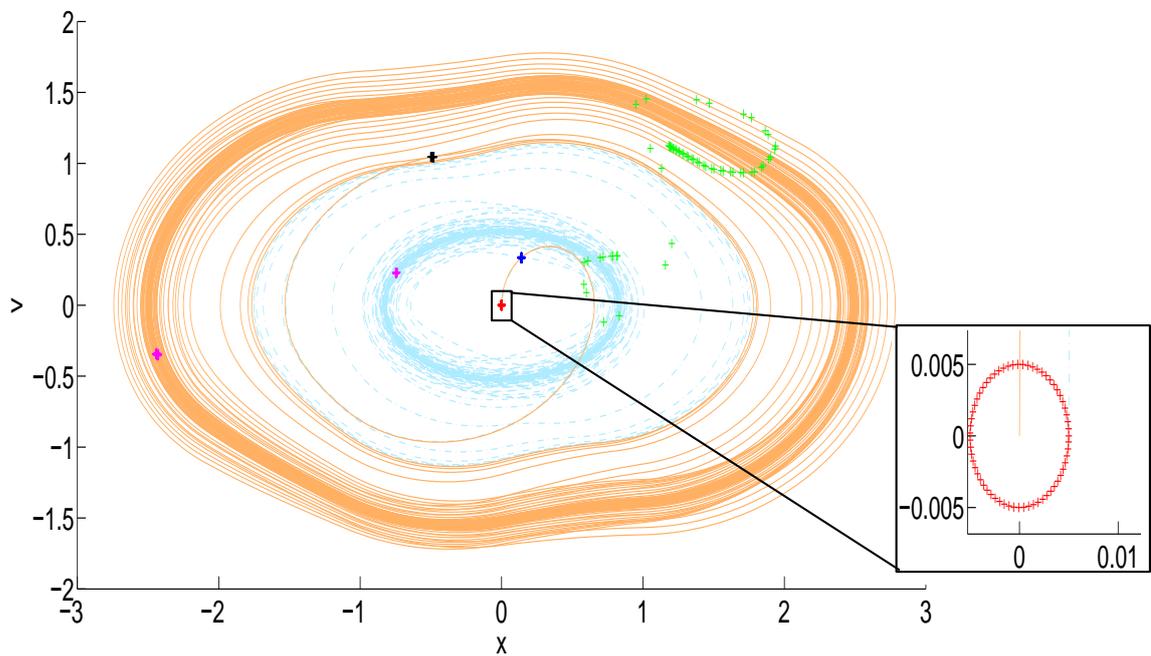


FIGURE 8.22 – Evolution d’un cercle de conditions initiales (+) centré sur le point  $(x_0, v_0) = (0, 0)$ , après 50 (+), 500 (+), 5000 (+) et 50000 (+) pas de temps. La courbe orange représente le portrait de phase du système de conditions initiales  $(0, 0)$ . La courbe en pointillés bleus clairs représentent le portrait de phase du système de conditions initiales  $(0.005, 0)$ . Les paramètres sont  $(a_0, q, \Omega, H_{int}, H_{ext}) = (0.5, 0.005, 0.63, 1.1, 0)$ .

voyons qu'une faible variation de conditions initiales entraîne des régimes permanents très différents. Néanmoins, il est à noter que l'aire du cercle reste bornée au cours du mouvement.

Dans le cas particulier de la figure 8.22, nous avons souhaité étudier l'évolution de la distance entre deux points initialement très proches sur le portrait de phase. En considérant les points initialement en  $(0, 0)$  et  $(0.005, 0)$ , nous avons tracé le logarithme décimal de la distance  $d$  entre ces deux points au cours du mouvement. Celui-ci est représenté sur la figure 8.23. Cette figure fait apparaître une croissance exponentielle de la distance avec le temps dans une première partie du mouvement. La pente, qui est la valeur du plus grand exposant de Lyapunov est  $\lambda_{max} = 0,097$ . Une valeur positive de celui-ci indique, encore une fois, une sensibilité aux conditions initiales. La saturation présente à la fin du mouvement est due à la taille de l'attracteur de la figure 8.22 qui est limité dans le plan.

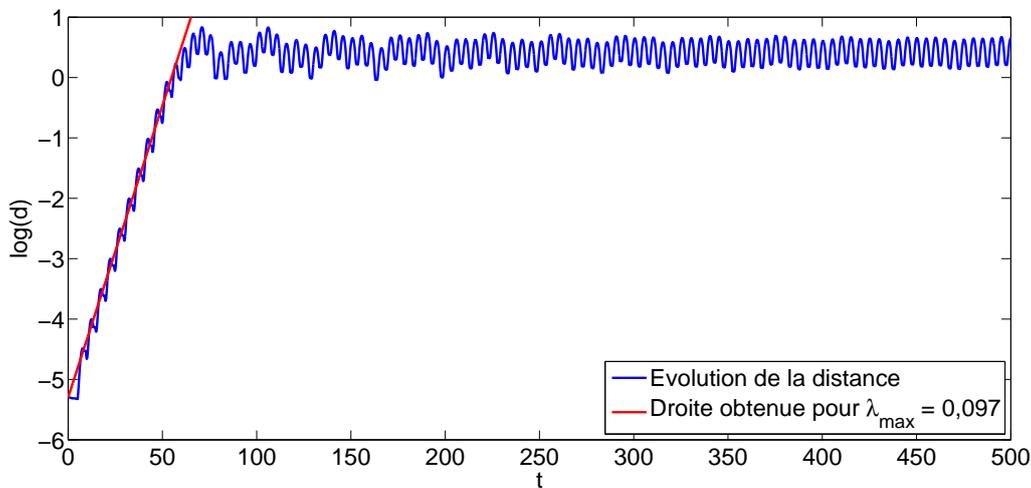


FIGURE 8.23 – Evolution de  $\log(d)$  entre deux points initialement proches avec le temps. Les paramètres sont  $(a_0, q, \Omega, H_{int}, H_{ext}) = (0.5, 0.005, 0.63, 1.1, 0)$ .

Néanmoins, lorsque l'on considère un point de départ au milieu d'un régime, loin des transitions de régime, cette sensibilité aux conditions initiales disparaît. L'évolution d'un cercle de conditions initiales donne alors une succession de points se plaçant sur l'attracteur du portrait de phase. La figure 8.24 représente ce phénomène. L'évolution de la distance entre deux points initialement très proches dans le cas de la figure 8.24 est donnée sur la courbe 8.25. Cette fois, l'exposant de Lyapunov est négatif. Ceci signifie que les trajectoires se rapprochent et que l'effet des conditions initiales disparaît.

#### 8.5.4 Amortisseur visqueux équivalent

Dans cette section, nous avons souhaité comparer l'énergie moyenne stockée au cours d'un cycle  $\frac{\Omega}{4\pi} \int_t^{t+\frac{2\pi}{\Omega}} [v^2(u) + x^2(u)] du$  et l'énergie injectée (qui correspond à l'énergie dissipée en régime permanent) au cours d'un cycle  $\int_t^{t+\frac{2\pi}{\Omega}} v(u) \cdot a_0 \cos(\Omega u) du$ .

La figure 8.26 représente le rapport de l'énergie dissipée au cours d'un cycle et de

## 8.5. EXCITATION SINUSOÏDALE

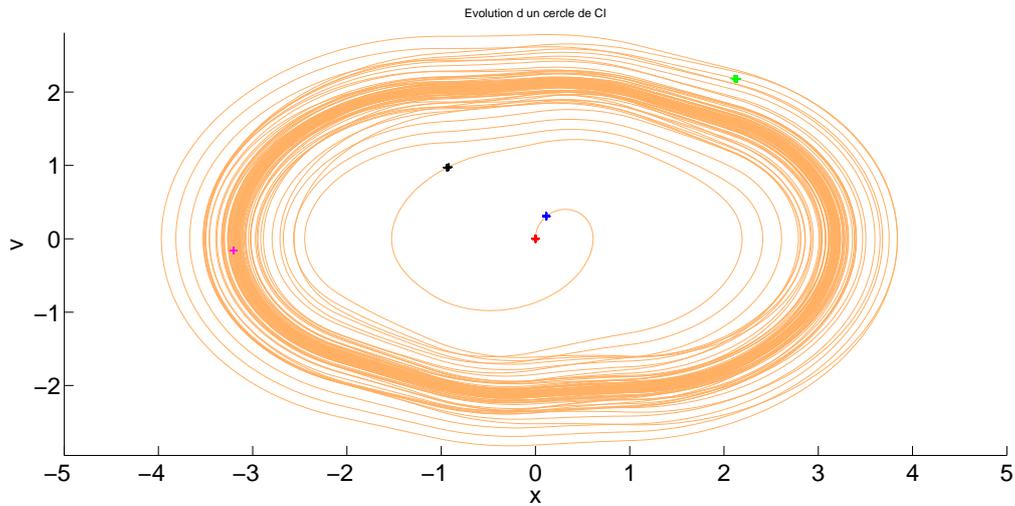


FIGURE 8.24 – Evolution d'un cercle de conditions initiales (+) centré sur le point  $(x_0, v_0) = (0, 0)$ , après 50 (+), 500 (+), 5000 (+) et 50000 (+) pas de temps. La courbe orange représente le portrait de phase du système de conditions initiales  $(0, 0)$ . Les paramètres sont  $(a_0, q, \Omega, H_{int}, H_{ext}) = (0.5, 0.005, 0.7, 1.1, 0)$ .

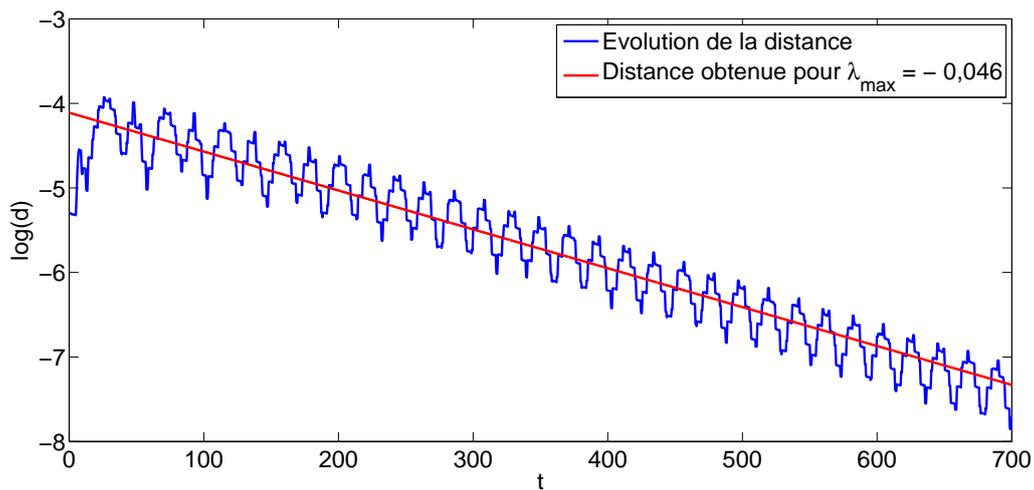


FIGURE 8.25 – Evolution de  $\log(d)$  entre deux points initialement proches avec le temps. Les paramètres sont  $(a_0, q, \Omega, H_{int}, H_{ext}) = (0.5, 0.005, 0.7, 1.1, 0)$ .

l'énergie moyenne stockée au cours d'un cycle  $\tau$ . Ces courbes permettent de comparer les performances de l'amortisseur SHL à d'autres types d'amortisseurs (amortisseur visqueux, à base d'élastomère, etc...).

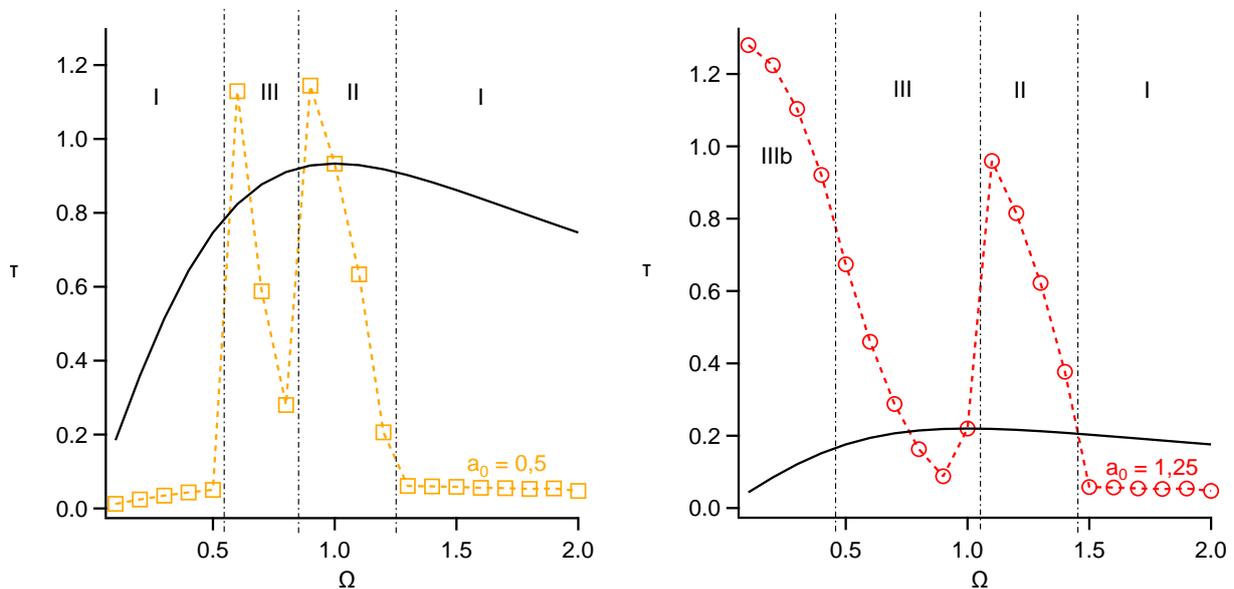


FIGURE 8.26 – Rapport de l'énergie dissipée par cycle et de l'énergie moyenne stockée au cours d'un cycle  $\tau$  en fonction de la fréquence. Les courbes en noires correspondent à ce rapport pour un amortisseur visqueux pur ayant le même  $\tau$  à la résonance. Les paramètres sont  $(q, H_{int}, H_{ext}) = (0.005, 1, 0)$ .

Par exemple, dans le cas d'un amortisseur purement visqueux, la formule analytique de  $\tau$  peut être obtenue. Dès lors, un coefficient d'amortissement visqueux équivalent  $q_{eq}$  au système peut être extrait des courbes de la figure 8.26. Celui-ci correspond à l'amortisseur visqueux équivalent au système de la figure 8.2 pour obtenir le même  $\tau$  quelle que soit la fréquence. Les résultats de ces calculs pour les cas de figure  $a_0 = 1,25$  et  $a_0 = 0,5$  du graphique 8.12 sont représentés sur la figure 8.27.

On voit sur ces courbes que pour le jeu de paramètre arbitrairement choisi l'amortissement équivalent  $q_{eq}$  est très inférieur à l'amortissement critique  $q = 1$ . Il est probable qu'une augmentation de la pression d'intrusion (donc de  $H_{int}$ ) entraînerait une augmentation de la dissipation maximale et donc de la valeur maximale de  $\tau$ . Par contre, il serait plus difficile de quitter le régime I. La plage de fréquence où l'amortisseur SHL est équivalent à un ressort serait donc plus grande.

L'amortissement des SHL n'étant pas directement proportionnel à la vitesse, contrairement aux amortisseurs visqueux, ils semblent relativement efficaces aux basses fréquences. D'autre part, comme on peut le voir sur la courbe 8.12. Le SHL amortit beaucoup le déplacement en régime II, ce qui explique les pics visibles sur la courbe 8.26 en régime II. Enfin, en régime I, l'amortisseur SHL est équivalent à un ressort. L'amortissement résiduel que l'on observe est donc uniquement dû à l'amortisseur visqueux monté en parallèle de celui-ci. On peut voir sur ces courbes qu'une diminution du paramètre  $a_0$  (qui peut par exemple se traduire par une diminution de la force excitatrice) entraîne une augmentation de la plage de fréquence sur laquelle le système fonctionne en régime I. Par conséquent, le système amortira sur une plus faible plage de fréquence.

## 8.6. CONCLUSION

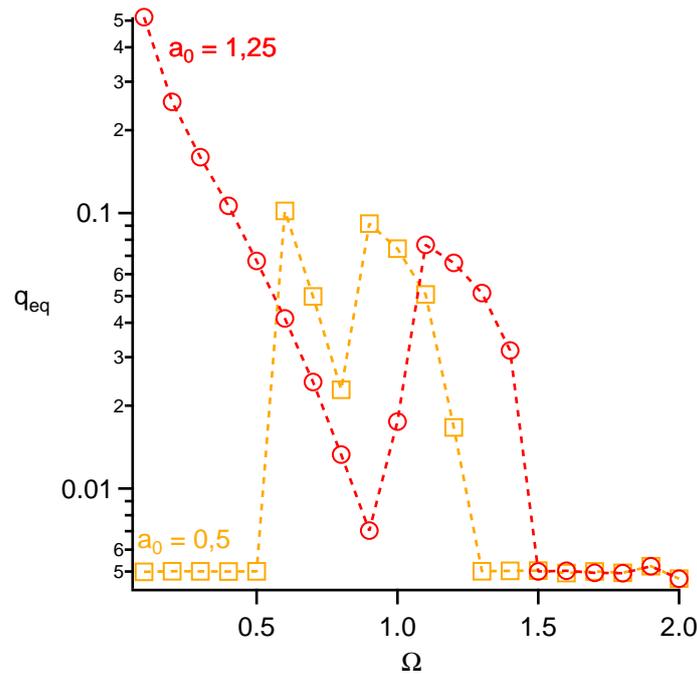


FIGURE 8.27 – Coefficient d’amortissement visqueux équivalent au SHL pour obtenir même valeur de  $\tau$  quelle que soit la fréquence. Les paramètres sont  $(q, H_{int}, H_{ext}) = (0.005, 1, 0)$ .

Il est difficile de statuer de manière universelle sur la qualité de dissipation d’énergie d’un SHL par rapport à un amortisseur visqueux par ces simples courbes. On peut voir sur la figure 8.27 qu’en fonction de la masse, la gamme de fréquences dans laquelle l’amortisseur SHL est plus efficace n’est pas du tout la même. Néanmoins, pour une application spécifique comme le confort des charges utiles dans le domaine aérospatiale, il serait possible de comparer le comportement d’un système réel à celui d’un système amorti par un SHL pour des paramètres physiques bien définis et une gamme de fréquence d’excitation limitée.

## 8.6 Conclusion

Dans ce chapitre, les propriétés mécaniques d’un amortisseur SHL idéal ont été analysées. Cette étude a mis en évidence la richesse de comportements de ces systèmes mécaniques. Ceux-ci présentent des caractéristiques très spécifiques et peuvent en particulier être utilisés en tant qu’écriteur de forces. Néanmoins, il semble préférable de les associer avec un autre type d’amortisseur, tel qu’un amortisseur visqueux, pour éviter des comportements peu prévisibles et pour mener à l’atténuation totale des vibrations, les SHL ne dissipant de l’énergie qu’au-dessus d’un seuil de déplacement lié à la valeur de pression d’intrusion. D’autre part, le dimensionnement d’un tel amortisseur demande la connaissance des amplitudes et des fréquences des vibrations qui vont l’exciter, encore une fois afin d’éviter l’apparition de régimes dans lesquels il n’est pas efficace, voir dommageable.

Si ces conditions sont réunies, les amortisseurs SHL peuvent s’avérer très efficaces. D’autre part, par leur dimensionnement, en terme de couple matériau nanoporeux/liquide

mais également en terme de mise en oeuvre (piston...), une grande flexibilité sur leurs caractéristiques peut être obtenue.

Les résultats obtenus dans cette partie doivent cependant être considérés avec prudence. En effet, le cycle d'hystérésis modèle qui a été utilisé ici est différent d'un cycle réel. Les plateaux d'intrusion et d'extrusion ont été choisis complètement plats ce qui n'est pas le cas dans un SHL réel. De plus, les transitions entre les différentes phases de compression et d'intrusion/extrusion sont abruptes alors que dans un système réel, elles se font de manière continue. Ces simplifications peuvent être en partie à l'origine des comportements de type IIb et IIIIm obtenus dans le cas d'une sollicitation sinusoïdale en force. Enfin, un point reste à éclaircir : le comportement réel d'un SHL si un demi-tour est fait au milieu d'un plateau d'intrusion ou d'extrusion. En effet, dans les systèmes à pores non connectés, si le matériau est initialement saturé en liquide (après une intrusion totale par exemple), une nucléation est nécessaire pour amener à la vidange des pores. Par contre, si le matériau n'est que partiellement intrudé, le retrait du liquide peut se faire par un simple "demi-tour" des ménisques de liquide. Ainsi, il est peu probable que les pressions d'extrusion soit les mêmes dans ces deux cas. Or, dans notre modèle, nous avons considéré un plateau d'extrusion identique quel que soit le remplissage des pores au début de la phase d'extrusion.

# Conclusion et perspectives

De nombreux essais ont été menés sur des SHL variés afin de vérifier l'applicabilité de ces systèmes d'amortissement très particuliers au confort des charges utiles. A cette application sont associées des spécifications bien précises.

Les systèmes d'amortissement doivent pouvoir fonctionner sur une gamme très large de températures. Nous avons décidé d'utiliser des solutions aqueuses de sels, ceux-ci pouvant abaisser la température de solidification du liquide jusqu'à  $-50^{\circ}\text{C}$  (à pression atmosphérique) dans le cas du  $\text{CaCl}_2$ . A chaque fois, ces expériences ont été l'occasion d'étudier l'influence de la présence de sels dans le système sur les pressions d'intrusion et d'extrusion. En associant ces solutions salines à des matériaux microporeux, les ZIF-8, nous avons pu voir que, la plupart du temps, les ions sont exclus des pores. Une fois l'intrusion initiée, ce sont deux milieux qui se trouvent en équilibre : de l'eau pure à l'intérieur des pores et de l'eau salée à l'extérieur. Les nouvelles pressions d'intrusion et d'extrusion s'obtiennent alors en ajoutant un terme de pression osmotique aux valeurs obtenues pour le système ZIF-8/eau pure. Cependant, l'ion  $\text{I}^-$  ne suit pas le même comportement dans la mesure où cet ion pénétrerait dans les pores. Les variations de pression d'intrusion et d'extrusion par rapport au cas de l'eau pure s'expliquent alors par la modification des propriétés du fluide. La faculté de ces ions à rentrer dans les pores est surprenante dans la mesure où ce sont les plus gros ions monovalents, dans l'état hydraté ou non, testés dans cette étude. Un critère stérique n'est donc pas suffisant pour expliquer ce phénomène. Les différentes interactions entre l'ion, sa couche d'hydratation et le solide doivent être prises en compte pour comprendre ce comportement très particulier de l'ion iodure. Dans le cas de matériaux mésoporeux, comme les MCM-41, des essais d'intrusion/extrusion de solutions aqueuses de sels ont montré que ces derniers pouvaient pénétrer dans les pores. Par rapport à l'eau pure, les pressions d'intrusion et d'extrusion sont alors augmentées mais bien moins que dans le cas des ZIF-8. Cette augmentation est due aux variations des propriétés de surface du système. L'application de la loi de nucléation a permis d'estimer la valeur de tension de ligne dans ces systèmes à environ  $-2,5 \cdot 10^{-11}\text{ N}$ , soit légèrement plus grande en valeur absolue que dans le cas de l'eau ( $-2 \cdot 10^{-11}\text{ N}$ ).

Un autre liquide, plus exotique, a été testé en association avec des verres mésoporeux : le Galinstan. Cet alliage de gallium, d'indium et d'étain a montré un comportement en température opposé aux systèmes modèles MCM-41/eau, à savoir une augmentation de la pression d'intrusion et une diminution de la pression d'extrusion avec la température. Ce comportement a été attribué à la nature très complexe de cet alliage.

Le confort des charges utiles demande également la capacité à dissiper de l'énergie dans une large gamme de vitesses. Ceci est possible avec les SHL du fait de la stabilité des pressions d'intrusion et d'extrusion, donc des capacités dissipatives, sur plusieurs décades de vitesses. Ces faibles variations, typiquement comme le logarithme du temps, sont dues

## CHAPITRE 8. SIMULATION DU COMPORTEMENT D'UN AMORTISSEUR SHL IDÉAL DANS UN SYSTÈME MÉCANIQUE

aux phénomènes physiques intrinsèques aux étapes d'intrusion et d'extrusion, à savoir un phénomène d'ancrage/désancrage à l'intrusion et la nucléation d'une phase vapeur à l'extrusion. Bien que ces modèles macroscopiques ont été applicables pour les SHL utilisant des solides mésoporeux, ils n'ont pas réussi à expliquer les résultats observés sur les SHL à base de ZIF-8. Les variations des propriétés de ces systèmes restent néanmoins faibles avec la vitesse.

Enfin, étude peu courante dans le cadre de la recherche sur les SHL, un modèle mécanique a été développé pour illustrer le comportement d'un amortisseur SHL double chambre dans une structure idéalisée. Les calculs analytiques et numériques associés à ce mécanisme ont montré la grande richesse de comportements pouvant naître de la présence d'un SHL dans un système mécanique. Bien que ce modèle soit très idéalisé, il a permis de mettre en évidence plusieurs propriétés d'un amortisseur SHL. En effet, il est apparu que l'optimisation et la sécurisation du montage demandent l'ajout d'un amortisseur visqueux en parallèle de cet élément et/ou la connaissance parfaite des sollicitations auxquelles le système sera soumis. Si ces conditions sont respectées, l'amortisseur SHL peut alors montrer une grande efficacité et une grande adaptabilité en faisant varier le couple matériau nanoporeux/liquide non-mouillant.

La mise au point d'un moyen expérimental permettant de tester de plus hautes pressions (comme l'utilisation d'un soufflet élastomère) et des températures inférieures à  $0^\circ\text{C}$  (avec une enceinte réfrigérée par exemple) permettrait de tester des SHL à base de solutions de NaCl ou de  $\text{CaCl}_2$  aux concentrations de l'eutectique et à la température de celui-ci.

Dans le contexte des charges utiles, plusieurs points restent néanmoins à éclaircir. Tout d'abord des problèmes de vieillissement du matériau peuvent apparaître dans le cas des matériaux greffés (comme les silices mésoporeuses) ou des liquides très sensibles aux conditions extérieures (comme le Galinstan). L'annexe D présente cette problématique. L'utilisation de matériaux naturellement lyophobes, comme les ZIF-8, est alors à privilégier. Des premiers essais sur des carbones mésoporeux ont été réalisés mais n'ont pas mené à un phénomène d'intrusion. Ainsi la recherche de nouveaux couples matériau nanoporeux/liquide, plus optimisés, pour le confort des charges utiles peut être poursuivie afin d'obtenir la stabilité chimique des ZIF-8 mais avec des cycles d'hystérésis plus amples et donc des dissipations d'énergie plus importantes.

D'autre part, l'étude expérimentale d'un système plus concret, un prototype d'amortisseur SHL, permettrait de mieux comprendre les effets d'un tel dispositif, de vérifier et d'affiner les résultats des simulations numériques présentées dans ce travail. Des tests mécaniques sous des sollicitations plus réalistes, à savoir pour des domaines de fréquences plus grands et des propriétés différentes des simples essais à vitesse constant de notre recherche, concrétiseraient également l'étude de l'application des SHL au confort des charges utiles. Ceci permettrait en particulier de répondre à la question suivante : est-ce que, dans le cas où l'intrusion est incomplète au moment de la rétractation du fluide, la pression d'extrusion est différente de celle observée après une intrusion complète ? Des premiers essais semblent montrer que dans le cas des matériaux à porosités connectés, comme les ZIF-8, la valeur de pression d'extrusion est en effet différente si le matériau n'a pas été saturé en liquide. Ceci confirmerait que lorsque l'intrusion est complète, une étape de nucléation est nécessaire pour vidanger les pores, ce qui n'est pas le cas si l'intrusion est partielle. Le retrait de liquide se fait alors uniquement par des effets capillaires.

## 8.6. CONCLUSION

Dans le cas des matériaux microporeux, les lois macroscopiques ne semblent pas expliquer le comportement mécanique des systèmes matériaux lyophobes/liquide. Des calculs *ab initio* ou de dynamique moléculaire semblent nécessaires pour comprendre les phénomènes observés expérimentalement.

Enfin, une ouverture vers d'autres applications peut être envisagée en utilisant des SHL de type A (à faible hystérésis) comme actionneur ou système de stockage de l'énergie mécanique.

# Bibliographie

- ADEM, Z., GUENNEAU, F., SPRINGUEL-HUET, M., GÉDÉON, A., IAPICHELLA, J., CACCIAGUERRA, T., and GALARNEAU, A. (2012). *Diffusion properties of hexane in pseudomorphic MCM-41 mesoporous silicas explored by pulsed field gradient NMR. The Journal of physical chemistry C*, 116(25) :13749–13759.
- AHN, W., JHON, M., PAK, H., and CHANG, S. (1972). *Surface tension of curved surfaces. Journal of colloid and interface science*, 38 :605–608.
- ALFREDSSON, V., KEUNG, M., MONNIER, A., STUCKY, G., UNGER, K., and SCHÜTH, F. (1994). *High-resolution transmission electron microscopy of mesoporous MCM-41 type materials. Journal of the chemical society, Chemical communications*, (8) :921–922.
- ALI, K., HAQ, A., BILAL, S., and SIDDIQI, S. (2006). *Concentration and temperature dependence of surface parameters of some aqueous salt solutions. Colloids and surfaces A : physicochemical and Engineering Aspects*, 272(1-2) :105–110.
- AYYAD, A. and AQRA, F. (2010). *Theoretical consideration of anomalous temperature dependence of the surface tension of pure liquid gallium. Theoretical chemistry accounts*, 127(5-6) :443–448.
- BALL, P. (2008). *Water as an active constituent in cell biology. Chemical reviews*, 108(1) :74–108.
- BARRETT, E., JOYNER, L., and HALENDA, P. (1951). *The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from Nitrogen isotherms. Journal of the American Chemical Society*, 73(1) :373–380.
- BECK, J. (1991). *Method for synthesizing mesoporous crystalline material. Brevet US 5057296*.
- BECK, J., VARTULI, J., ROTH, W., LEONOWICZ, M., KRESGE, C., SCHMITT, K., CHU, C., OLSON, D., SHEPPARD, E., MCCULLEN, S., HIGGIAS, J., and SCHLENKER, J. (1992). *A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. Journal of the American Chemical Society*, 114(27) :10834–10843.
- BELMABKHOUT, Y., SERNA-GUERRERO, R., and SAYARI, A. (2009). *Adsorption of CO<sub>2</sub> from dry gases on MCM-41 silica at ambient temperature and high pressure. 1 : Pure CO<sub>2</sub> adsorption. Chemical engineering science*, 64(17) :3721–3728.
- BERZNITSKI, Y. and JARONIEC, M. (1998). *Characterization of silica-based octyl phases of different bonding density, Part I. Thermal stability. Journal of Chromatography A*, 828 :51–58.
- BERZNITSKI, Y., JARONIEC, M., and GANGODA, M. (1998). *Characterization of silica-based octyl phases of different bonding density, Part II. Studies of surface properties and chromatographic selectivity. Journal of Chromatography A*, 828 :59–73.

## BIBLIOGRAPHIE

- BLAKE, T. and HAYNES, J. (1969). *Kinetics of liquid/liquid displacement. Journal of colloid and interface science*, 30(3) :421–423.
- BOHON, R. and CONWAY, W. (1972). *DTA studies on the glycerol-water system. Thermochimica acta*, 4(3-5) :321–341.
- BONN, D., EGGERS, J., INDEKEU, J., MEUNIER, J., and ROLLEY, E. (2009). *Wetting and spreading. Reviews of modern physics*, 81(2) :739–805.
- BRÜHWILER, D. (2010). *Postsynthetic functionalization of mesoporous silica. Nanoscale*, 2(6) :887–892.
- BROEKHOFF, J. and DE BOER, J. (1967). *Studies on pore systems in catalysts. IX. Calculation of pore distributions from adsorption branch of nitrogen sorption isotherms in the case of open cylindrical pores. A. Fundamental equations. Journal of catalysis*, 9 :8–14.
- BROEKHOFF, J. and DE BOER, J. (1968). *Studies on pore systems in catalysts. XIII. Pore distributions from desorption branch of a Nitrogen sorption isotherm in the case of open cylindrical pores. B. Applications. Journal of catalysis*, 10 :377–390.
- BRUNAUER, S., EMMETT, P., and TELLER, E. (1938). *Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal of the American Chemical Society*, 60(2) :309–319.
- BUX, H., LIANG, F., LI, Y., CRAVILLON, J., WIEBCKE, M., and CARO, J. (2009). *Zeolitic Imidazolate Framework membrane with molecular sieving properties by microwave-assisted solvothermal synthesis. Journal of the American chemical society*, 131(44) :16000–16001.
- CAILLIEZ, F., TRZPIT, M., SOULARD, M., DEMACHY, I., BOUTIN, A., and PATARIN, J. and FUSCHS, A. (2008). *Thermodynamics of water intrusion in nanoporous hydrophobic solids. Physical chemistry chemical physics*, 10(32) :4817–4826.
- CARRILLO, A., LINARES, N., SERRANO, E., and GARCÍA-MARTÍNEZ, J. (2011). *Well-ordered mesoporous interconnected silica spheres prepared using extremely low surfactant concentrations. Materials chemistry and physics*, 129(1-2) :261–269.
- CAVAZZINI, A., MARCHETTI, N., PASTI, L., GRECO, R., DONDI, F., LAGANÀ, A., CIOGLI, A., and GASPARRINI, F. (2013). *A new method to investigate the intrusion of water into porous hydrophobic structures under dynamic conditions. Analytical chemistry*, 85(1).
- CHAPMAN, K., HALDER, G., and CHUPAS, P. (2009). *Pressure-induced amorphization and porosity modification in a Metal-Organic Framework. Journal of the American chemical society*, 131(48) :17546–17547.
- CHEN, C., BURKETT, S., LI, H., and DAVIS, M. (1993a). *Studies on mesoporous materials. II. Synthesis mechanism of MCM-41. Microporous materials*, 2(1) :27–34.
- CHEN, C., LI, H., and DAVIS, M. (1993b). *Studies on mesoporous materials. I. Synthesis and characterization of MCM-41. Microporous materials*, 2(1) :17–26.
- CHEN, H. and WAN, Y. (2002). *Preparation of MCM-41 with high thermal stability and complementary textural porosity. Ceramics international*, 28 :541–547.
- CHOI, M., NA, K., KIM, J., SAKAMOTO, Y., TERASAKI, O., and RYOO, R. (2009). *Stable single-unit-cell nanosheets of zeolite MFI as active and long-lived catalysts. Nature*, 461(7261) :246–250.
- CHOW, B., LU, W., HAN, A., LIM, H., and QIAO, Y. (2011). *Ion repelling effect of nanopores in hydrophobic zeolite. Journal of materials research*, 26(9) :1164–1167.

- CHRISPEELS, M. and MAUREL, C. (1994). *Aquaporins : The molecular basis of facilitated water movement through living cells ? Plant physiology*, 105(1) :9–13.
- COASNE, B., GALARNEAU, A., DI RENZO, F., and PELLENQ, R. (2009). *Intrusion and retraction of fluids in nanopores : Effect of morphological heterogeneity. Journal of physical chemistry C*, 113(5) :1953–1962.
- COIFFARD, L. and EROSHENKO, V. (2006). *Temperature effect on water intrusion/extrusion in grafted silica gels. Journal of colloid and interface science*, 300(1) :304–309.
- COIFFARD, L., EROSHENKO, V., and GROLIER, J. (2005). *Thermodynamics of the variation of interfaces in heterogeneous lyophobic systems. American Institute of Chemical Engineers*, 51(4) :1246–1257.
- COX, R. (1986). *The dynamics of the spreading of liquids on a solid surface. Part 1. Viscous flow. Journal of fluid mechanics*, 168 :169–194.
- DAIGUJI, H. (2010). *Ion transport in nanofluidic channels. Chemical society reviews*, 39(3) :901–911.
- DEMESENCE, A., BOISSIÈRE, C., GROSSO, D., HORCAJADA, P., SERRE, C., FÉREY, G., SOLER-ILLIA, G., and SANCHEZ, C. (2010). *Adsorption properties in high optical quality nanoZIF-8 thin films with tunable thickness. Journal of materials chemistry*, 20(36) :7676–7681.
- DENOYEL, R., BEURROIES, I., and LEFÈVRE, B. (2004). *Thermodynamics of wetting : information brought by microcalorimetry. Journal of petroleum science and engineering*, 45(3-4) :203–212.
- DESBIENS, N., DEMACHY, I., FUSCHS, A., KIRSCH-RODESCHINI, H., SOULARD, M., and PATARIN, J. (2005). *Water condensation in hydrophobic nanopores. Angewandte chemie*, 117 :5444–5447.
- DESCHAMPS, J., AUDONNET, F., BRODIE-LINDER, N., SCHOEFFEL, M., and ALBASIMIONESCO, C. (2010). *A thermodynamic limit of the melting/freezing processes of water under strongly hydrophobic nanoscopic confinement. Physical chemistry chemical physics*, 12(7) :1440–1443.
- DESPLANTIER-GISCARD, D., GALARNEAU, A., DI RENZO, F., and FAJULA, F. (2001). *06-P-27- Swelled micelle-templated silicas (MTS) : structure control and hydrophobic properties. Studies in surface science and catalysis*, 135 :205.
- DESPLANTIER-GISCARD, D., GALARNEAU, A., DI RENZO, F., and FAJULA, F. (2003). *Mechanical strength of nanosized hexagonal silica honeycombs. Materials science and engineering C*, 23(6-8) :727–732.
- DI RENZO, F., TESTA, F., CHEN, J., CAMBON, H., GALARNEAU, A., PLEE, D., and FAJULA, F. (1999). *Textural control of micelle-templated mesoporous silicates : the effects of co-surfactants and alkalinity. Microporous and Mesoporous Materials*, 28 :437–446.
- DRAKE, L. and RITTER, H. (1945). *Macropore-size distributions in some typical porous substances. Industrial and engineering chemistry*, 17(12) :787–791.
- DRELICH, J. (1996). *The significance and magnitude of the line tension in three-phase (solid-liquid-fluid) systems. Colloids and surfaces A : Physicochemical and engineering aspects*, 116(1-2) :43–54.
- EROSHENKO, V. (1982). *Hydrocapillary accumulator. Brevet SU943444*.

## BIBLIOGRAPHIE

- EROSHENKO, V. (1987). *Hydraulic capillary accumulator*. Brevet SU1333870.
- EROSHENKO, V. (1988). *Effect of heat exchange on filling of lyophobic pores and capillaries with liquid*. *Colloid journal of the USSR*, 49(5) :875–880.
- EROSHENKO, V. (2000a). *Heterogeneous structure for accumulating or dissipating energy, methods of such a structure and associated devices*. Brevet SU1333870US 6052992.
- EROSHENKO, V. (2000b). *Structure hétérogène d'accumulation ou de dissipation d'énergie, procédés d'utilisation d'une telle structure, et appareils associés d'accumulation ou de dissipation d'énergie*. Brevet WO 96/18040.
- EROSHENKO, V. (2007a). *A new paradigm of mechanical energy dissipation. Part 1 : Experimental investigation and effectiveness of a novel car damper*. *Proceedings of the institution of mechanical engineers, Part D : Journal of automobile engineering*, 221(3) :301–312.
- EROSHENKO, V. (2007b). *A new paradigm of mechanical energy dissipation. Part 1 : Theoretical aspects and practical solutions*. *Proceedings of the institution of mechanical engineers, Part D : Journal of automobile engineering*, 221(3) :285–300.
- EROSHENKO, V. and GROSU, Y. (2013). *Thermodynamic and operational properties of heterogeneous lyophobic systems*. *International journal of thermodynamics*, 16(1) :1–9.
- EROSHENKO, V. and LAZAREV, Y. (2012). *Rheology and dynamics of repulsive clathrates*. *Journal of applied mechanics and technical physics*, 53(1) :98–112.
- EROSHENKO, V., REGIS, R., SOULARD, M., and PATARIN, J. (2001). *Energetics : a new field of applications for hydrophobic zeolites*. *Journal of the american chemical society*, 123(33) :8129–8130.
- EROSHENKO, V., REGIS, R., SOULARD, M., and PATARIN, J. (2002). *Les systèmes hétérogènes « eau-zéolithe hydrophobe » : de nouveaux ressorts moléculaires*. *Comptes rendus physique*, 3(1) :111–119.
- FADEEV, A. and EROSHENKO, V. (1997). *Study of penetration of water into hydrophobized porous silicas*. *Journal of colloid and interface science*, 187(2) :275–282.
- FLORY, P. (1942). *Thermodynamics of high polymer solutions*. *The journal of chemical physics*, 10(1) :51–61.
- GALARNEAU, A., CAMBON, H., DI RENZO, F., and FAJULA, F. (2001a). *True microporosity and surface area of mesoporous SBA-15 silicas as a function of synthesis temperature*. *Langmuir*, 17(26) :8328–8335.
- GALARNEAU, A., DESPLANTIER, D., DUTARTRE, R., and DI RENZO, F. (1999). *Micelle-templated silicates as a test bed for methods of mesopore size evaluation*. *Microporous and mesoporous materials*, 27 :297–308.
- GALARNEAU, A., DESPLANTIER-GISCARD, D., DI RENZO, F., and FAJULA, F. (2001b). *Thermal and mechanical stability of micelle-templated silica supports for catalysis*. *Catalysis today*, 68(1-3) :191–200.
- GALARNEAU, A., DI RENZO, F., FAJULA, F., MOLLO, L., FUBINI, B., and OTTAVIANI, M. (1998). *Kinetics of formation of Micelle-Templated Silica mesophases monitored by Electron Paramagnetic Resonance*. *Journal of colloid and interface science*, 201(2) :105–117.

- GALARNEAU, A., NADER, M., GUENNEAU, F., DI RENZO, F., and GEDEON, A. (2007). *Understanding the stability in water of mesoporous SBA-15 and MCM-41*. *Journal of physical chemistry C*, 111(23) :8268–8277.
- GETTA, T. and DIETRICH, S. (1998). *Line tension between fluid phases and a substrate*. *Physical review E*, 57(1) :655–671.
- GIBBS, J. (1906). *The scientific papers of J. Willard Gibbs*, volume 1. Longman, Green and co., London, United Kingdom, 2 edition.
- GOMEZ, F., DENOYEL, R., and ROUQUEROL, J. (2000). *Determining the contact angle of nonwetting liquid in pores by liquid intrusion calorimetry*. *Langmuir*, 16(9) :4374–4379.
- GONG, X., CHIAROTTI, G., PARRINELLO, M., and TOSATTI, E. (1993). *Coexistence of monoatomic and diatomic molecular fluid character in liquid Gallium*. *Europhysics letters*, 21(4) :469–475.
- GROSSMANN, F., EHWALD, V., DU FRESNE VON HOHENESCHE, C., and UNGER, K. (2001). *Impact of the post-treatment conditions of parent silica on the silanization of n-octadecyl bonded silica packings in reversed-phase high-performance liquid chromatography*. *Journal of chromatography A*, 910 :223–236.
- GROSU, Y., IEVTUSHENKO, O., EROSHENKO, V., NEDELEC, J., and GROLIER, J. (2014). *Water intrusion/extrusion in hydrophobized mesoporous silica gel in a wide temperature range : Capillarity, bubble nucleation and line tension effects*. *Colloids and surfaces A : physicochemical and engineering aspects*, 441 :549–555.
- GUILLEMOT, L. (2010). *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*. PhD thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- GUILLEMOT, L., BIBEN, T., GALARNEAU, A., VIGIER, G., and CHARLAIX, E. (2012a). *Activated drying in hydrophobic nanopores and the line tension of water*. *Proceedings of the national academy of sciences*, 109(48) :19557–19562.
- GUILLEMOT, L., GALARNEAU, A., VIGIER, G., ABENSUR, T., and CHARLAIX, E. (2012b). *New device to measure dynamic intrusion/extrusion cycles of lyophobic heterogeneous systems*. *Review of scientific instruments*, 83(10) :105105.
- GUSEV, V. (1994). *On thermodynamics of permanent hysteresis in capillary lyophobic systems and interface characterization*. *Langmuir*, 10(1) :235–240.
- HALLER, W. (1965). *Chromatography on glass of controlled pore size*. *Nature materials*, 206(4985) :693–696.
- HALSEY, G. (1952). *The role of surface heterogeneity in adsorption*. *Advances in catalysis*, 4 :259–269.
- HAN, A., CHEN, X., and QIAO, Y. (2008a). *Effects of addition of electrolyte on liquid infiltration in a hydrophobic nanoporous silica gel*. *Langmuir*, 24(25) :7044–7047.
- HAN, A., LU, W., KIM, T., CHEN, X., and QIAO, Y. (2008b). *Influence of anions on liquid infiltration and defiltration in zeolite Y*. *Physical review E*, 78(031408).
- HAN, A., LU, W., KIM, T., PUNYAMURTULA, V., and QIAO, Y. (2009). *The dependence of infiltration pressure and volume in zeolite Y on potassium chloride concentration*. *Smart materials and structures*, 18(2).

## BIBLIOGRAPHIE

- HAN, A., PUNYAMURTULA, V., and QIAO, Y. (2008c). *Effects of cation size on infiltration and defiltration pressures of a MCM-41*. *Applied physics letters*, 92(153117).
- HAN, A. and QIAO, Y. (2007a). *A volume-memory liquid*. *Applied physics letters*, 91(173123).
- HAN, A. and QIAO, Y. (2007b). *Controlling infiltration pressure of a nanoporous silica gel via surface treatment*. *Chemistry letters*, 36(7) :882–883.
- HAN, A. and QIAO, Y. (2007c). *Effect of nanopore size on properties of modified inner surfaces*. *Langmuir*, 23(23) :11396–11398.
- HARKINS, W. (1937). *Linear or edge energy and tension as related to the energy of surface formation and vaporization*. *The journal of chemical physics*, 5(2) :135–139.
- HARTMANN, M. (2005). *Ordered mesoporous materials for bioadsorption and biocatalysis*. *Chemistry of materials*, 17(18) :4577–4593.
- HELMY, R., KAZAKEVICH, Y., NI, C., and FADEEV, Y. (2009). *Wetting in hydrophobic nanochannels : a challenge of classical capillary*. *Journal of the American chemical society*, 127(36) :12446–12447.
- HOFFMAN, R. (1975). *A study of the advancing interface, I. Interface shape in liquid-gas systems*. *Journal of colloid and interface science*, 50(2) :228–241.
- HUANG, D., COTTIN-BIZONNE, C., YBERT, C., and BOCQUET, L. (2008). *Aqueous electrolytes near hydrophobic surfaces : dynamic effects of ion specificity and hydrodynamic slip*. *Langmuir*, 24(4) :1442–1450.
- HUANG, X., LIN, Y., ZHANG, J., and CHEN, X. (2006). *Ligand-directed strategy for zeolite-type Metal-Organic-Frameworks : Zinc(II) imidazolates with unusual zeolitic topologies*. *Angewandte chemie*, 45(10) :1557–1559.
- IAPICHELLA, J. (2006). *Structuration hiérarchique des particules et des monolithes siliciques pour la chromatographie*. PhD thesis, Université de Montpellier 2 et Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier.
- IEVTUSHENKO, O., EROSHENKO, V., GROSU, Y., NEDELEC, J., and GROLIER, J. (2013). *Evolution of the energetic characteristics of silicalite-1 + water repulsive clathrates in a wide temperature range*. *Physical chemistry chemical physics*, 15 :4451–4457.
- ILLER, R. (1955). *The chemistry of silica and silicate*. Cornell University Press, Ithaca, United States of America.
- ISRAELACHVILI, J. (1985). *Intermolecular & Surfaces Forces*. Academic press, London, United Kingdom, 2 edition.
- IWATSUBO, T., SUCIU, C., IKENAGAO, M., and YAGUCHIO, K. (2007). *Dynamic characteristics of a new damping element based on surface extension principle in nanopore*. *Journal of Sound and Vibration*, 308 :579–590.
- JAMES, S. (2003). *Metal-organic frameworks*. *Chemical society reviews*, 32(5) :276–288.
- JAMMAER, J., AERTS, A., D'HAEN, J., SEO, J., and MARTENS, J. (2009). *Convenient synthesis of ordered mesoporous silica at room temperature and quasi-neutral pH*. *Journal of materials chemistry*, 19(44) :8290–8293.
- KARBOWIAK, T., PAULIN, C., BALLANDRAS, A., WEBER, G., and BELLAT, J. (2009). *Thermal effects of water intrusion in hydrophobic nanoporous materials*. *Journal of the American chemical society*, 131(29) :9898–9899.

- KARBOWIAK, T., SAADA, M., RIGOLET, S., BALLANDRAS, A., WEBER, G., BEZVERKHYY, I., SOULARD, M., PATARIN, J., and BELLAT, J. (2010). *New insights in the formation of silanol defects in silicalite-1 by water intrusion under high pressure. Physical chemistry chemical physics*, 12(37) :11454–11466.
- KARBOWIAK, T., WEBER, G., and BELLAT, J. (2014). *Confinement of water in hydrophobic nanopores : Effect of the geometry on the energy of intrusion. Langmuir*, 30(1) :213–219.
- KARCHER, C., KOCOUREK, V., and SCHULZE, D. (2003). *Experimental Investigations of Electromagnetic Instabilities of Free Surfaces in a Liquid Metal Drop. International Scientific Colloquium - Modelling for Electromagnetic Processing*, pages 105–110.
- KHAY, I., DAOU, T., NOUALI, H., RYZHIKOV, A., RIGOLET, S., and PATARIN, J. (2014). *High pressure intrusion-extrusion of LiCl aqueous solutions in Silicalite-1 zeolite : influence on energetic performances. The Journal of physical chemistry C*, 118(8) :3935–3941.
- KIDA, K., OKITA, M., FUJITA, K., TANAKA, S., and MIYAKE, Y. (2013). *Formation of high crystalline ZIF-8 in an aqueous solution. CrystEngCom*, 15(9) :1794–1801.
- KIM, T., LU, W., HAN, A., PUNYAMURTULA, V., CHEN, X., and QIAO, Y. (2009). *Effects of anion concentration on ion-transport pressure in nanopores. Applied physics letters*, 94(013105).
- KIM, T., LU, W., LIM, H., HAN, A., and QIAO, Y. (2011). *Electrically controlled hydrophobicity in a surface modified nanoporous carbon. Applied physics letters*, 98(5).
- KIMURA, T., SAEKI, S., SUGAHARA, Y., and KURODA, K. (1999). *Organic modification of FSM-type mesoporous silicas derived from Kanemite by silylation. Langmuir*, 15(8) :2794–2798.
- KONG, X. and QIAO, Y. (2005). *Improvement of recoverability of a nanoporous energy absorption system by using chemical admixture. Applied physics letters*, 86(151919).
- KONG, X., SURANI, F., and QIAO, Y. (2005). *Effects of addition of ethanol on the infiltration pressure of a mesoporous silica. Journal of Materials Research*, 20(4) :1042–1045.
- KONG, X., SURANI, F., and QIAO, Y. (2006). *Energy absorption of nanoporous silica particles in aqueous solutions of sodium chloride. Physica scripta*, 74(5) :531–534.
- KOYANO, K., TATSUMI, T., TANAKA, Y., and NAKATA, S. (1997). *Stabilization of mesoporous molecular sieves by trimethylsilylation. Journal of physical chemistry B*, 101 :9436–9440.
- LEFÈVRE, B. (2002). *Etude physico-chimique des mécanismes de dissipation d'énergie dans des systèmes solides poreux/liquides non-mouillants*. PhD thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- LEFÈVRE, B., SAUGEY, A., BARRAT, J., BOCQUET, L., CHARLAIX, E., GOBIN, P., and VIGIER, G. (2004a). *Intrusion and extrusion of water in highly hydrophobic mesoporous materials : effect of the pore texture. Colloid and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 241(1-3) :265–272.
- LEFÈVRE, B., SAUGEY, A., BARRAT, J., BOCQUET, L., CHARLAIX, E., GOBIN, P., and VIGIER, G. (2004b). *Intrusion and extrusion of water in hydrophobic mesopores. Journal of Chemical Physics*, 120(10) :4927–4938.
- LEVIN, Y. and FLORES-MENA, J. (2001). *Surface tension of strong electrolytes. Europhysics letters*, 56(2) :187–192.

## BIBLIOGRAPHIE

- LIU, L., CHEN, X., LU, W., HAN, A., and QIAO, Y. (2009). *Infiltration of electrolytes in molecular-sized nanopores. Physical review letters*, 102(184501).
- LU, W., KIM, T., HAN, A., CHEN, X., and QIAO, Y. (2009). *Electrowetting effect in nanoporous silica. Langmuir*, 25(16) :9463–9466.
- LU, W., KIM, T., PUNYAMURTULA, V., HAN, A., and QIAO, Y. (2011). *Effects of addition of potassium chloride and ethylene glycol on nanofluidic behaviors. Journal of materials science*, 46(11) :4053–4057.
- LUO, Y. and ROUX, B. (2010). *Simulation of osmotic pressure in concentrated aqueous salt solutions. Journal of physical chemistry letters*, 1(1) :183–189.
- MANKO, M., CHAL, R., TRENS, P., MINOUX, D., GÉRARDIN, C., and MAKOWSKI, W. (2013). *Porosity of micro-mesoporous zeolites prepared via pseudomorphic transformation of zeolite Y crystals : A combined isothermal sorption and thermodesorption investigation. Microporous and mesoporous materials*, 170 :243–250.
- MARCUS, Y. (2000). *Some thermodynamic and structural aspects of mixtures of glycerol with water. Physical chemistry chemical physics*, 2(21) :4891–4896.
- MARTIN, T., GALARNEAU, A., BRUNEL, D., IZARD, V., HULEA, V., BLANC, A., ABRAMSON, S., DI RENZO, F., and FAJULA, F. (2001). *Towards total hydrophobisation of MCM-41 type silica surface. Studies in surface science and catalysis*, 135(29-O-02) :4621–4628.
- MARTIN, T., GALARNEAU, A., DI RENZO, F., BRUNEL, D., FAJULA, F., HEINISCH, S., CRÉTIER, G., and ROCCA, J. (2004). *Great improvement of chromatographic performance using MCM-41 spheres as stationary phase in HPLC. Chemistry of materials*, 16(9) :1725–1731.
- MARTIN, T., GALARNEAU, A., DI RENZO, F., FAJULA, F., and PLEE, D. (2002a). *Morphological control of MCM-41 by pseudomorphic synthesis. Angewandte chemie international edition*, 41(14) :2590–2592.
- MARTIN, T., LEFEVRE, B., BRUNEL, D. and GALARNEAU, A., DI RENZO, F., FAJULA, F., GOBIN, P., QUINSON, J., and VIGIER, G. (2002b). *Dissipative water intrusion in hydrophobic MCM-41 type materials. Chemical communications*, (1) :24–25.
- MENG, Y., DONG, G., ZHANG, F., SHI, Y., CHENG, L., FENG, D., WU, Z., CHEN, Z., WAN, Y., STEIN, A., and ZHAO, D. (2006). *A family of highly ordered mesoporous polymer resin and carbon structures from organic-organic self-assembly. Chemistry of Materials*, 18(18) :4447–4464.
- MONNIER, A., SCHUTH, F., HUO, Q., KUMAR, D., MARGOLESE, D., MAXWELL, R., STUCKY, G., KRISHNAMURTY, M., PETROFF, P., FIROUZI, A., JANICKE, M., and CHMELKA, B. (1993). *Cooperative formation of inorganic-organic interfaces in the synthesis of silicate mesostructures. Science*, 261(5126) :1299–1303.
- MORLEY, N., BURRIS, J., CADWALLADER, L., and NORNBERG, M. (2008). *GaInSn usage in the research laboratory. The Review of scientific instruments*, 79(5) :056107.
- NAIDICH, J. and CHUVASHOV, J. (1983). *Wettability and contact interaction of gallium-containing melts with non-metallic solids. Journal of materials science*, 18(7) :2071–2080.
- NAVASCUÉS, G. and TARAZONA, P. (1981). *Line tension effects in heterogeneous nucleation theory. Journal of chemical physics*, 75 :2441–2446.

- ORTIZ, G., NOUALI, H., MARICHAL, C., CHAPLAIS, G., and PATARIN, J. (2013). *Energetic performances of the metal-organic framework ZIF-8 obtained using high pressure water intrusion-extrusion experiments. Physical chemistry chemical physics*, 15(14) :4888–4891.
- ORTIZ, G., NOUALI, H., MARICHAL, C., CHAPLAIS, G., and PATARIN, J. (2014). *Versatile energetic behavior of ZIF-8 upon high pressure intrusion-extrusion of aqueous electrolyte solutions. The journal of physical chemistry C*, 118(14) :7321–7328.
- PADIAL, N., PROCOPIO, E., MONTORO, C., LÓPEZ, E., OLTRA, J., COLOMBO, V., MASPERO, A., MASCIOCCHI, N., GALLI, S., SENKOVSKA, I., KASKEL, S., BAREA, E., and NAVARRO, J. (2013). *Highly hydrophobic isorecticular porous metal-organic frameworks for the capture of harmful volatile organic compounds. Angewandte chemie*, 52(32) :8290–8294.
- PARK, K., NI, Z., CÔTÉ, A., CHOI, J., HUANG, R., URIBE-ROMO, F., CHAE, H., O'KEEFFE, M., and YAGHI, O. (2006). *Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. Proceedings of the national academy of sciences*, 103(27) :10186–10191.
- PAULY, T. and PINNAVAIA, T. (2001). *Pore size modification of mesoporous HMS molecular sieve silicas with wormhole framework structures. Chemistry of materials*, 13(3) :987–993.
- PETROV, J., RALSTON, J., SCHNEEMILCH, M., and HAYES, R. (2003). *Dynamics of partial wetting and dewetting of an amorphous fluoropolymer by pure liquids. Langmuir*, 19 :2795–2801.
- POMPE, T. and HERMINGHAUS, S. (2000). *Three-phase contact line energetics from nanoscale liquid surface topographies. Physical review letters*, 85 :1930–1933.
- PÉREZ-PELLITERO, J., AMROUCHE, H., SIPERSTEIN, F., PIRNGRUBER, G., NIETO-DRAGHI, C., CHAPLAIS, G., SIMON-MASSERON, A., BAZER-BACHI, D., PERALTA, D., and BATS, N. (2010). *Adsorption of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and N<sub>2</sub> on Zeolitic Imidazolate Frameworks : Experiments and simulations. Chemistry - A European journal*, 16(5) :1560–1571.
- PRICKETT, R., ELLIOTT, J., HAKDA, S., and MCGANN, L. (2008). *A non-ideal replacement for the Boyle van't Hoff equation. Cryobiology*, 57 :130–136.
- RITTER, H. and DRAKE, L. (1945). *Pressure porosimeter and determination of complete macropore-size distribution. Industrial and engineering chemistry*, 17(12) :782–786.
- ROLLEY, E. and GUTHMANN, C. (2007). *Dynamics and hysteresis of the contact line between liquid hydrogen and cesium substrates. Physical review letters*, 98.
- ROSI, N., ECKERT, J., EDDAOUDI, M., VODAK, D., KIM, J., O'KEEFFE, M., and YAGHI, O. (2003). *Hydrogen storage in microporous Metal-Organic Frameworks. Science*, 300(5622) :1127–1129.
- ROUQUEROL, F., LUCIANI, L., LLEWELLYN, P., DENOYEL, R., and ROUQUEROL, J. (2001). *Caractérisation de la texture des matériaux pulvérulents ou poreux (aire spécifique et distribution de taille des pores), I. Adsorption physique des gaz. Techniques de l'ingénieur*.
- SAADA, M., RIGOLET, S., PAILLAUD, J., BATS, N., SOULARD, M., and PATARIN, J. (2010). *Investigation of energetic performance of pure silica ITQ-4 (IFR) zeolite under high pressure water intrusion. Journal of physical chemistry C*, 114(26) :11650–11658.

## BIBLIOGRAPHIE

- SAADA, M., SOULARD, M., MARLER, B., GIES, H., and PATARIN, J. (2011). *High-pressure water intrusion investigation of pure silica RUB-41 and S-SOD zeolite materials. Journal of physical chemistry C*, 115(2) :425–430.
- SAUGEY, A. (2004). *Etudes des systèmes matériaux nanoporeux-liquides non mouillants, Applications aux contrôles des structures*. PhD thesis, Ecole Centrale de Lyon.
- SAUGEY, A., BOCQUET, L., and BARRAT, J. (2005). *Nucleation in hydrophobic cylindrical pores : a lattice model. Journal of physical chemistry B*, 109(14) :6520–6526.
- SAYARI, A. (1996). *Catalysis by cristalline mesoporous molecular sieves. Chemistry of materials*, 8(8) :1840–1852.
- SCHIMMELE, L. and DIETRICH, S. (2009). *Line tension and the shape of nanodroplets. The European physical journal E*, 30(4) :427–430.
- SCHIMMELE, L., NAPIORKOWSKI, M., and DIETRICH, S. (2007). *Conceptual aspects of line tensions. The journal of chemical physics*, 127 :164715.
- SGHAIER, N., PRAT, M., and BEN NASRALLAH, S. (2006). *On the influence of sodium chloride concentration on equilibrium contact angle. Chemical Engineering Journal*, 122 :47–53.
- SING, K. (1982). *Reporting physisorption data for gas/solid systems. Pure and Applied Chemistry*, 54(11) :2201–2218.
- SIRIWARDANE, R., SHEN, M.-S., and FISHER, E. (2003). *Adsorption of CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> on natural zeolites. Energy and fuels*, 17(3) :571–576.
- SLOWING, I., VIVERO-ESCOTO, J., WU, C., and LIN, V. (2008). *Mesoporous silica nanoparticles as controlled release drug delivery and gene transfection carriers. Advanced drug delivery reviews*, 60(11) :1278–1288.
- SMIRNOV, S., VLASSIOUK, I., TAKMAKOV, P., and RIOS, F. (2010). *Water confinement in hydrophobic nanopores. Pressure-induced wetting and drying. ACSNano*, 4(9) :5069–5075.
- SPECKBROCK, G., KAMITZ, S., ALT, M., and SCHMITT, H. (2000). *Low melting Gallium, Indium and Tin eutectic alloys, and thermometers employing same*. Brevet US6019509.
- SUCIU, C., IWATSUBO, T., and DEKI, S. (2003). *Investigation of a colloidal damper. Journal of Colloid and Interface Science*, 259(1) :62–80.
- SUCIU, C., IWATSUBO, T., YAGUCHI, K., and IKENAGA, M. (2005). *Novel and global approach of the complex and interconnected phenomena related to the contact line movement past a solid surface from hydrophobized silica gel. Journal of Colloid and Interface Science*, 283 :196–214.
- SUCIU, C., TANI, S., and MIYOSHI, K. *Experimental study on the thermal characteristics of a colloidal damper. Journal of System Design and Dynamics*, 4(6).
- SUCIU, C., TANI, S., and YAGUCHI, K. (2010). *On the fatigue fracture at adsorption/desorption of water in/from liquid-repellent nanoporous silica. Acta Mechanica*, 214 :195–203.
- SUCIU, C. and YAGUCHI, K. (2009). *Endurance tests on a colloidal damper destined to vehicle suspension. Experimental Mechanics*, 48(3) :383–393.
- SURANI, F., KONG, X., PANCHAL, D., and QIAO, Y. (2005a). *Energy absorption of a nanoporous system subjected to dynamic loadings. Applied Physics Letters*, 87(16).

- SURANI, F., KONG, X., and QIAO, Y. (2005b). *Two-staged sorption isotherm of a nanoporous energy absorption system. Applied Physics Letters*, 87(25).
- SURANI, F. and QIAO, Y. (2006). *Infiltration and defiltration of an electrolyte solution in nanopores. Journal of Applied Physics*, 100(3).
- TAN, J., BENNETT, T., and CHEETHAM, A. (2010). *Chemical structure, network topology, and porosity effects on the mechanical properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks. Proceedings of the national academy of sciences*, 107(22) :9938–9943.
- TANEV, P. and PINNAVAIA, T. (1996). *Mesoporous silica molecular sieves prepared by ionic and neutral surfactant templating : a comparison of physical properties. Chemistry of materials*, 8(8) :2068–2079.
- TEYMOURI, M., SAMADI-MAYBODI, A., and VAHID, A. (2011). *A rapid method for synthesis of highly ordered MCM-41. International nano letters*, 1(1) :34–37.
- THOMMES, M., KÖHN, R., and FRÖBA, M. (2002). *Sorption and pore condensation behavior of pure fluids in mesoporous MCM-48 silica, MCM-41 silica, SBA-15 silica and controlled-pore glass at temperatures above and below the bulk triple point. Applied surface science*, 196(1-4) :239–249.
- TRZPIT, M., RIGOLET, S., PAILLAUD, J., MARICHAL, C., SOULARD, M., and PATARIN, J. (2008). *Pure silica Chabazite molecular spring : a structural study on water intrusion-extrusion processes. Journal of physical chemistry B*, 112(24) :7257–7266.
- TRZPIT, M., SOULARD, M., and PATARIN, J. (2007a). *The pure silica Chabazite : a high volume molecular spring at low pressure for energy storage. Chemistry letters*, 36(8) :980–981.
- TRZPIT, M., SOULARD, M., PATARIN, J., DESBIENS, N., CAILLIEZ, F., BOUTIN, A., DEMACHY, I., and FUCHS, A. (2007b). *The effect of local defects on water adsorption in Silicalite-1 zeolite : a joint experimental and molecular simulation study. Langmuir*, 23(20) :10131–10139.
- TZANIS, L., NOUALI, H., DAOU, T., SOULARD, M., and PATARIN, J. (2014). *Influence of the aqueous medium on the energetic performances of Silicalite-1. Materials letters*, 115 :229–232.
- VALLET-REGI, M., BALAS, F., and ARCOS, D. (2007). *Mesoporous materials for drug delivery. Angewandte chemie International edition*, 46(40) :7548–7558.
- VAN BRAKEL, J., MODRY, S., and SVATA, M. (1981). *Mercury porosimetry : state of the art. Powder technology*, 29(1) :1–12.
- VAN GAUWBERGEN, D., BAEYENS, J., and CREEMERS, C. (1997). *Modeling osmotic pressures for aqueous solutions for 2-1 and 2-2 electrolytes. Desalination*, 109 :57–65.
- VAN'T HOFF, J. (1995). *The role of osmotic pressure in the analogy between solutions and gases. Journal of membrane science*, 100 :39–44.
- VENNA, S., JASINSKI, J., and CARREON, M. (2010). *Structural evolution of Zeolitic Imidazolate Framework-8. Journal of the American chemical society*, 132(51) :18030–18033.
- WAN, K., LIU, Q., and ZHANG, C. (2003). *Thermal stability of Si-MCM-41 in gaseous atmosphere. Materials letters*, 57 :3839–3842.
- WANG, B., CÔTÉ, A., FURUKAWA, H., O'KEEFFE, M., and YAGHI, O. (2008). *Colossal cages in zeolitic imidazolate frameworks as selective carbon dioxide reservoirs. Nature*, 453 :207–211.

## BIBLIOGRAPHIE

- WARNOCK, J., AWSCHALOM, D., and SHAFER, M. (1986). *Geometrical supercooling of liquids in porous glass*. *Physical review letters*, 57(17) :1753–1756.
- WEETALL, H. (1993). *Preparation of immobilized proteins covalently coupled through silane coupling agents to inorganic supports*. *Applied biochemistry and biotechnology*, 41(3) :157–188.
- WEIJS, J., MARCHAND, A., ANDREOTTI, B., LOHSE, D., and SNOEIJER, J. (2010). *Origin of line tension for a Lennard-Jones nanodroplet*. *Physics of fluids*, 23(022001).
- WEISSENBORN, P. and PUGH, R. (1996). *Surface tension of aqueous solutions of electrolytes : relationship with ion hydration, oxygen solubility, and bubble coalescence*. *Journal of colloid and interface science*, 184 :550–563.
- WIDOM, B. (1995). *Line tension and the shape of a sessile drop*. *Journal of physical chemistry*, 99(9) :2803–2806.
- ZHAO, D., FENG, J., HUO, Q., MELOSH, N., FREDRICKSON, G., CHMELKA, B., and STUCKY, G. (1998). *Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 Angstrom pores*. *Science*, 279(5350) :548–552.
- ZHAO, X. and LU, G. (1998). *Modification of MCM-41 by surface silylation with trimethylchlorosilane and adsorption study*. *Journal of physical chemistry B*, 102(9) :1556–1561.
- ZHAO, X., LU, G., and MILLAR, G. (1996). *Advances in mesoporous molecular sieves MCM-41*. *Industrial and engineering chemistry research*, 35(7) :2075–2090.
- ZHAO, X., LU, G., WHITTAKER, A., MILLAR, G., and ZHU, H. (1997). *Comprehensive study of surface chemistry of MCM-41 using  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS NMR, FTIR, Pyridine-TPD and TGA*. *Journal of physical chemistry B*, 101(33) :6525–6531.

## Annexe A

# Influence de la présence d'air sur les caractéristiques d'un SHL gel de silice silanisé/eau

Afin de vérifier l'influence de la présence d'air dans un SHL, deux séries de mesures ont été menées. Dans la première, le SHL en question (gel de silice/eau) est dégazé et ensaché sous vide selon le protocole de la partie 3.1. Dans la seconde, le même SHL est directement scellé dans le sachet sans dégazage préalable.

L'écart relatif entre les pressions d'intrusion et d'extrusion des systèmes dégazés et non dégazés,  $\epsilon(\%) = \frac{P_{\text{dégazé}} - P_{\text{non dégazé}}}{P_{\text{dégazé}}} \cdot 100$ , a été calculé. La figure A.1 représente l'évolution de cette indicateur pour différentes températures.

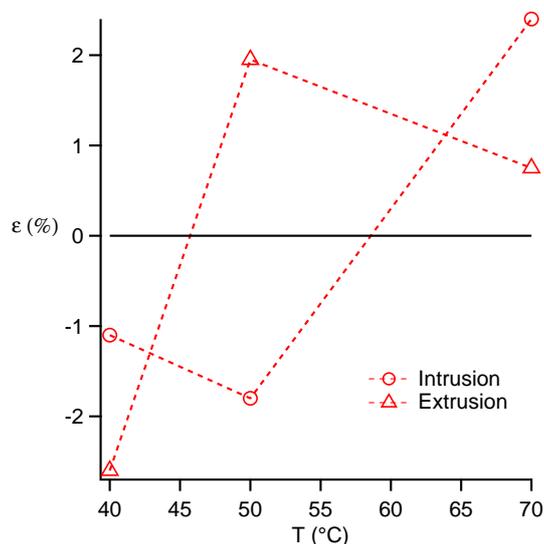


FIGURE A.1 – Evolution de l'écart relatif entre les pressions d'intrusion et d'extrusion des systèmes dégazés et non dégazés. Les lignes en pointillés sont un guide pour les yeux.

On voit que ce paramètre ne semble pas suivre une tendance. Il reste en outre de faible valeur et change de signe. L'écart observé entre les courbes des systèmes dégazés et non dégazés est probablement dû à des imprécisions de mesure. En particulier, le système non

dégazé a été ensaché avec une faible masse de poudre ce qui augmente l'imprécision des données.

Les phases de compression et de détente demandant beaucoup plus de course pour le système non dégazé, les SHL ont été systématiquement dégazés dans cette étude, afin d'augmenter la course disponible pour les étapes d'intrusion et d'extrusion. Aucune étude n'a été faite sur la qualité du vide utilisé pour l'étape d'ensachage dans la mesure où celle-ci ne semble pas influencer sur les valeurs de pressions d'intrusion et d'extrusion.

## Annexe B

# Nucléation d'une bulle asymétrique dans un pore sphérique

La figure B.1 représente la bulle de vapeur dans le pore sphérique. Celle-ci se présente sous la forme d'une double calotte sphérique de rayon  $r$ .

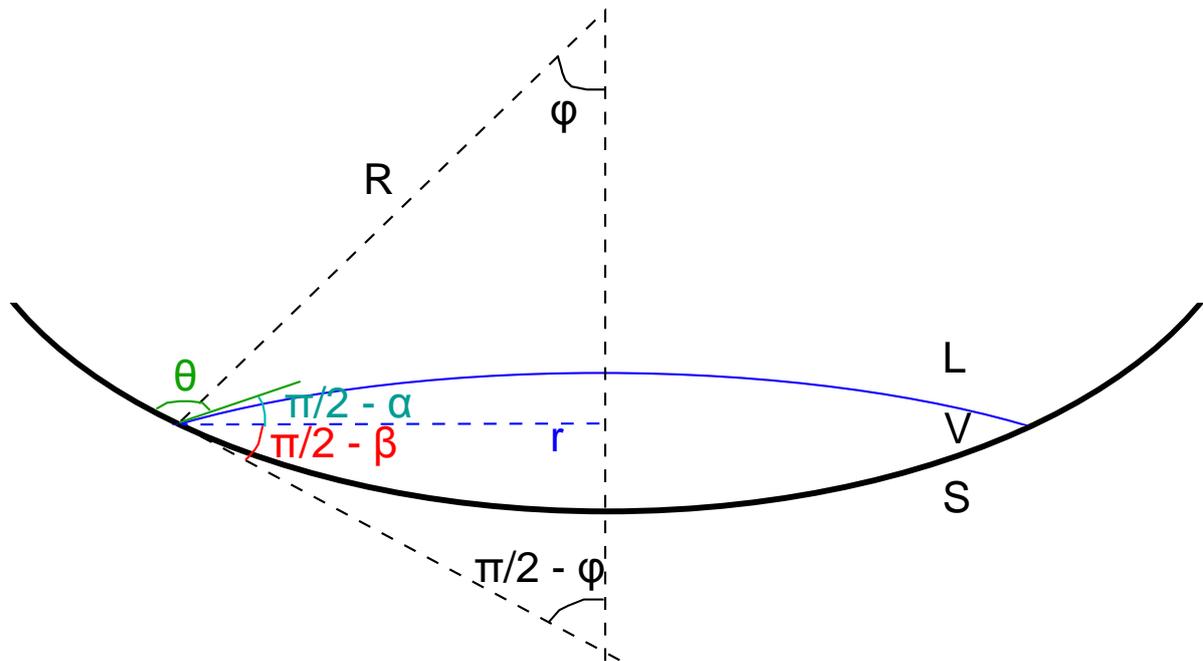


FIGURE B.1 – Schéma de la nucléation d'une bulle asymétrique dans un pore sphérique.

Le volume de vapeur  $V_V$  est donné par le volume des deux calottes sphériques :

$$V_V = \frac{\pi r^3 (2 + \sin \alpha) \cos \alpha}{3(1 + \sin \alpha)^2} + \frac{\pi r^3 (2 + \sin \beta) \cos \beta}{3(1 + \sin \beta)^2} \quad (\text{B.1})$$

Les aires de contact entre solide et vapeur et entre liquide et vapeur sont quant à elles données par la surface des calottes sphériques :

$$\begin{cases} A_{SV} = 2\pi r^2 \frac{1 - \sin \beta}{\cos \beta} \\ A_{LV} = 2\pi r^2 \frac{1 - \sin \alpha}{\cos \alpha} \end{cases} \quad (\text{B.2})$$

En remplaçant  $r$  par  $R \sin \phi$  et en exprimant  $\alpha$  et  $\beta$  en fonction de  $\theta$  et  $\phi$  on arrive aux expressions :

$$\begin{cases} V_V = \frac{\pi R^3 \sin^3 \phi}{3} \left[ \frac{(2 - \cos(\theta + \phi)) \sin(\theta + \phi)}{(1 - \cos(\theta + \phi))^2} + \frac{(2 + \cos \phi) \sin \phi}{(1 + \cos \phi)^2} \right] \\ A_{SV} = 2\pi R^2 \sin \phi (1 - \cos \phi) \\ A_{LV} = 2\pi R^2 \sin^2 \phi \frac{1 + \cos(\theta + \phi)}{\sin(\theta + \phi)} \end{cases} \quad (\text{B.3})$$

# Annexe C

## Résolution des équations du chapitre 8

### C.1 Résolution des équations différentielles du modèle mécanique du chapitre 8

L'équation différentielle est  $\ddot{x} + 2q\dot{x} + (x - \mu) = a_{exc}$ .

#### C.1.1 Cas du choc

Dans le cas du choc, on a  $a_{exc} = 0$  et  $q = 0$ . L'équation se réduit donc à :

$$\ddot{x} + (x - \mu) = 0 \quad (\text{C.1})$$

Pendant les phases de compression/détente,  $\mu$  reste constant. Les solutions de l'équation différentielle ci-dessus sont alors :

$$\begin{cases} x(t) = A \cos(t) + B \sin(t) + \mu \\ \dot{x}(t) = -A \sin(t) + B \cos(t) \end{cases} \quad (\text{C.2})$$

où  $A$  et  $B$  sont des constantes déterminées à partir des conditions initiales de la phase de compression considérée.

Lors des phénomènes d'intrusion/extrusion,  $H = x - \mu$  reste constante et égal à  $H_i$  ( $i = int$  à l'intrusion et  $i = ext$  à l'extrusion). Le déplacement et la vitesse sont :

$$\begin{cases} x(t) = -H \frac{t^2}{2} + At + B \\ \dot{x}(t) = -Ht + A \end{cases} \quad (\text{C.3})$$

#### C.1.2 Excitation sinusoïdale en force

L'équation différentielle est ici :

$$\ddot{x} + 2q\dot{x} + (x - \mu) = a_0 \cos(\Omega t) \quad (\text{C.4})$$

## C.1. RÉOLUTION DES ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES DU MODÈLE MÉCANIQUE DU CHAPITRE 8

Pendant les phases de compression, les solutions de cette équation différentielle sont :

$$x(t) = e^{-qt} \left[ A \cos \left( \sqrt{1 - q^2} t \right) + B \sin \left( \sqrt{1 - q^2} t \right) \right] + \frac{a_0}{(1 - \Omega^2)^2 + 4q^2\Omega^2} \left[ (1 - \Omega^2) \cos(\Omega t) + 2q\Omega \sin(\Omega t) \right] + \mu \quad (\text{C.5})$$

et

$$\dot{x}(t) = -qe^{-qt} \left[ A \cos \left( \sqrt{1 - q^2} t \right) + B \sin \left( \sqrt{1 - q^2} t \right) \right] + e^{-qt} \left[ -A\sqrt{1 - q^2} \sin \left( \sqrt{1 - q^2} t \right) + B\sqrt{1 - q^2} \cos \left( \sqrt{1 - q^2} t \right) \right] + \frac{a_0}{(1 - \Omega^2)^2 + 4q^2\Omega^2} \left[ -\Omega(1 - \Omega^2) \sin(\Omega t) + 2q\Omega^2 \cos(\Omega t) \right] \quad (\text{C.6})$$

Pour les phases d'intrusion/extrusion, le déplacement et la vitesse deviennent :

$$\begin{cases} x(t) = -\frac{A}{2q} e^{-2qt} + B - \frac{H}{2q} t + \frac{a_0}{\Omega^2 + 4q^2} \left[ -\cos(\Omega t) + \frac{2q}{\Omega} \sin(\Omega t) \right] \\ \dot{x}(t) = Ae^{-2qt} - \frac{H}{2q} + \frac{a_0}{\Omega^2 + 4q^2} [\Omega \sin(\Omega t) + 2q \cos(\Omega t)] \end{cases} \quad (\text{C.7})$$

### C.1.3 Conditions de transition

La figure C.1 représente les différentes branches de cycle pouvant être parcourues lors du mouvement pour  $x > 0$ .

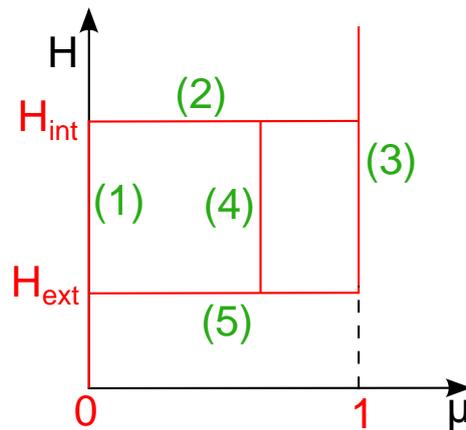


FIGURE C.1 – Cycle  $(H, \mu)$  pour  $x > 0$ .

La phase (1) est une phase de compression qui se caractérise par  $\mu = 0$ . Celle-ci se termine lorsque  $x = H_{int}$  et commence alors (2) ou lorsque  $x = -H_{int}$  et commence alors la phase d'intrusion pour  $x < 0$ .

La phase (2) est une phase d'intrusion qui se caractérise par  $H = H_{int}$ . Celle-ci se termine lorsque  $\mu = 1$  et commence alors (3) ou lorsque  $\dot{x} = 0$  et commence alors (4).

La phase (3) est une phase de compression qui se caractérise par  $\mu = 1$ . Celle-ci se termine lorsque  $x = H_{ext} + 1$  et commence alors (5).

La phase (4) est une phase de compression qui se caractérise par  $\mu = \mu_L$  constant et  $0 < \mu_L < 1$ .  $\mu_L$  est obtenu à partir des conditions initiales de cette phase. Celle-ci se termine lorsque  $x = H_{int} + \mu_L$  et commence alors (2) ou lorsque  $x = H_{ext} + \mu_L$  et commence alors (5).

La phase (5) est une phase d'extrusion qui se caractérise par  $H = H_{ext}$ . Celle-ci se termine lorsque  $\mu = 0$  et commence alors (1) ou lorsque  $\dot{x} = 0$  et commence alors (4).

## C.2 Résolution analytique du système mécanique sous asservissement sinusoïdal en déplacement de la partie 8.4

Pour l'indexation des phases, on pourra se référer à la figure C.1. Le mouvement est  $\frac{2\pi}{\Omega}$ -périodique et  $x\left(t + \frac{\pi}{\Omega}\right) = -x(t)$ . On ne l'étudiera donc que sur une durée de  $\frac{\pi}{\Omega}$ . Choisissons par exemple la partie du mouvement où  $x > 0$ .

### C.2.1 Phase (1) : $\mu = 0$

La force associée est alors :

$$F(t) = \ddot{x}(t) + x(t) = b(1 - \Omega^2) \sin(\Omega t) \quad (\text{C.8})$$

Cette phase se termine en  $t_1$  lorsque  $x = H_{int}$ . Cette condition implique :

$$t_1 = \frac{1}{\Omega} \arcsin\left(\frac{H_{int}}{b}\right) \quad (\text{C.9})$$

### C.2.2 Phase (2) : $H = H_{int}$

Dans ce cas la force associée est :

$$F(t) = \ddot{x}(t) + H_{int} = -b\Omega^2 \sin(\Omega t) + H_{int} \quad (\text{C.10})$$

Cette phase se termine soit en  $t_{2II}$  lorsque  $\dot{x} = 0$ , soit en  $t_{2III}$  lorsque  $\mu = 1$ . Ces deux conditions amènent aux valeurs de  $t_{2II}$  et  $t_{2III}$  suivantes :

$$\begin{cases} t_{2II} = \frac{\pi}{2\Omega} \\ t_{2III} = \frac{1}{\Omega} \arcsin\left(\frac{1 + H_{int}}{b}\right) \end{cases} \quad (\text{C.11})$$

## C.2. RÉOLUTION ANALYTIQUE DU SYSTÈME MÉCANIQUE SOUS ASSERVISSEMENT SINUSOÏDAL EN DÉPLACEMENT DE LA PARTIE 8.4

Tant que la fonction arcsinus de  $t_{2III}$  est définie, c'est-à-dire tant que  $1 + H_{int} < b$ , on a toujours  $t_{2III} < t_{2II}$ . La transition se fait donc en  $t_2$  tel que :

$$t_2 = \begin{cases} \frac{\pi}{2\Omega} & \text{si } 1 + H_{int} > b \\ \frac{1}{\Omega} \arcsin\left(\frac{1 + H_{int}}{b}\right) & \text{si } 1 + H_{int} < b \end{cases} \quad (\text{C.12})$$

### C.2.3 Phase (3) et (4) : $\mu$ constant

#### C.2.3.1 Phase (4) : $0 < \mu < 1$ si $1 + H_{int} > b$

Dans ce cas, la phase (2) se termine en  $t_{2II}$  la valeur de  $\mu$  est alors  $\mu = b \sin\left(\Omega \frac{\pi}{2\Omega}\right) - H_{int} = b - H_{int}$ .

La force associée est donc :

$$F(t) = \ddot{x}(t) + x(t) - \mu = b \left[ (1 - \Omega^2) \sin(\Omega t) - 1 \right] + H_{int} \quad (\text{C.13})$$

Cette phase se termine en  $t_{3II}$  tel que  $x - \mu = H_{ext}$ . Cette condition mène à :

$$t_{3II} = \frac{1}{\Omega} \arcsin\left(1 + \frac{H_{ext} - H_{int}}{b}\right) \quad (\text{C.14})$$

#### C.2.3.2 Phase (3) : $\mu = 1$ si $1 + H_{int} < b$

La force associée est dans ce cas :

$$F(t) = \ddot{x}(t) + x(t) - \mu = b (1 - \Omega^2) \sin(\Omega t) - 1 \quad (\text{C.15})$$

Cette phase se termine en  $t_{3III}$  tel que  $x - \mu = H_{ext}$ . Cette condition mène à :

$$t_{3III} = \frac{1}{\Omega} \arcsin\left(\frac{H_{ext} + 1}{b}\right) \quad (\text{C.16})$$

#### C.2.3.3 Conclusion

On a donc :

$$F(t) = \begin{cases} b \left[ (1 - \Omega^2) \sin(\Omega t) - 1 \right] + H_{int} & \text{si } 1 + H_{int} > b \\ b (1 - \Omega^2) \sin(\Omega t) - 1 & \text{si } 1 + H_{int} < b \end{cases} \quad (\text{C.17})$$

et

$$t_3 = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} \arcsin\left(1 + \frac{H_{ext} - H_{int}}{b}\right) & \text{si } 1 + H_{int} > b \\ \frac{1}{\Omega} \arcsin\left(\frac{H_{ext} + 1}{b}\right) & \text{si } 1 + H_{int} < b \end{cases} \quad (\text{C.18})$$

**C.2.4 Phase (5) :  $H = H_{ext}$** 

Dans ce cas la force associée est :

$$F(t) = \ddot{x}(t) + H_{ext} = -b\Omega^2 \sin(\Omega t) + H_{ext} \quad (\text{C.19})$$

Cette phase se termine en  $t_4$  lorsque  $\mu = 0$ , c'est-à-dire lorsque  $x = H_{ext}$ . Cette condition implique :

$$t_4 = \frac{1}{\Omega} \arcsin\left(\frac{H_{ext}}{b}\right) \quad (\text{C.20})$$

# Annexe D

## Vieillessement des SHL

### D.1 Introduction

Le vieillissement des SHL est un réel problème. En effet, des variations de propriétés de surface, par oxydation ou perte de molécules greffées, peuvent mener à des variations très importantes, voire à la disparition, des capacités dissipatives de ce système. Le but de cette étude est de mettre en évidence les effets de vieillissement sur les SHL utilisés dans cette thèse et de prévenir celui-ci dans le cas d'une application industrielle.

### D.2 Système CPG/Galinstan

Comme nous l'avons vu dans la partie 6, le système CPG/Galinstan ne présente pas de variations de ses capacités dissipatives au bout d'une semaine. A l'issue de ces expériences, le sachet est stocké dans l'eau afin de minimiser son contact avec l'air. En effet, le polyéthylène composant le sachet est faiblement perméable à l'air mais imperméable à l'eau. Dans le cas du Galinstan, la pénétration d'air dans le sachet est très dommageable. L'oxydation du gallium par le dioxygène mène à la création d'oxyde de gallium solide à température ambiante. Le SHL se solidifie alors complètement, ce qui le rend inutilisable. Malgré ces précautions, après trois mois de stockage, le sachet a durci ce qui indique une oxydation du Galinstan. Le sachet n'étant pas parfaitement imperméable à l'air, le Galinstan s'est dégradé au fil du temps. L'utilisation à long terme des SHL CPG/Galinstan est donc limitée par la probabilité de rencontre entre le Galinstan et une molécule oxydante telle que le dioxygène de l'air. L'utilisation de sachet étanche à l'air reste néanmoins envisageable (sachet PE/Al/PE par exemple).

### D.3 Système ZIF-8/eau

Sur une période de six mois, les SHL ZIF-8/eau n'ont pas présenté de variations significatives de leurs pressions d'intrusion et d'extrusion. Une diminution de 3 bar (respectivement de 1 bar) a été observée pour  $P_{int}$  (respectivement  $P_{ext}$ ). Ceci est très proche de la précision des mesures. Il n'est donc pas possible de conclure à une détérioration du SHL.

## D.4 Systèmes MTS/eau

### D.4.1 Effet de la température

Des essais en température ont été menés sur des systèmes HMS silanisés/eau. Chaque jour les essais sont faits par ordre de température croissant. La figure D.1 représente l'évolution des pressions d'intrusion et d'extrusion pour chaque jour d'expérience. Sur cette courbe une nette évolution de  $P_{int}$  et  $P_{ext}$  avec le temps est observée pour les premiers jours. Cette tendance reflète une variation des propriétés de surface du matériau menant à une perte d'hydrophobie. Les HMS ayant été silanisés afin de les rendre hydrophobes, cette perte d'hydrophobie est certainement liée au départ de certains silanes en surface moins bien accrochés (par des liaisons physiques par exemple). Ce décrochement peut être dû soit à la température, soit aux efforts créés par la pénétration et la rétraction du fluide, soit par la combinaison de ces deux facteurs.

Afin de vérifier ceci, une nouvelle série d'expériences a été menée sur des HMS issus du même lot de silanisation. Cette fois, seuls des essais à 30 ° C ont été effectués et aucune variation de  $P_{int}$  et  $P_{ext}$  n'a été observée sur une période d'une semaine. La température semble donc jouer un rôle primordial dans le décrochement des silanes mal greffés.

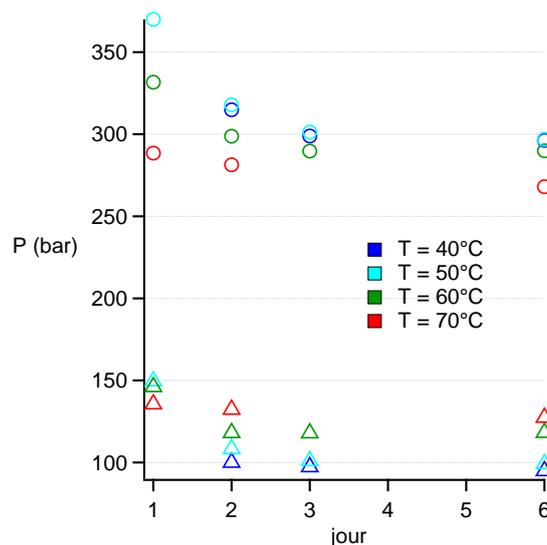


FIGURE D.1 – Evolution des pressions d'intrusion et d'extrusion d'un SHL HMS/eau avec le temps sous une sollicitation de 0,5 cm.min<sup>-1</sup>.

Bien que d'amplitude moins importante, le même phénomène a été observé sur des MCM-41 silanisés. Ainsi, en fonction de la température d'utilisation et de la qualité de greffage, une période de rûdage peut éventuellement être nécessaire afin d'atteindre un régime stable pour les caractéristiques d'un système hétérogène lyophile utilisant des silices nanoporeuses silanisées.

### D.4.2 Effet du temps de stockage

L. Guillemot a largement étudié les SHL MCM-41/eau lors de sa thèse soutenue en 2010 (GUILLEMOT, 2010). Des SHL ensachés à cette période ont été réutilisés afin de

## D.5. CONCLUSION

mettre en évidence le vieillissement de ceux-ci avec le temps de stockage. La figure D.2 représente l'évolution de la pression d'intrusion pour les différents essais. Bien que cette pression diminue avec le temps, il est à noter que cette diminution est lente. En effet, après un stockage de 37 mois à température ambiante (entre 15 et 35 ° C),  $P_{int}$  a diminué de seulement 4% environ. Au contraire, la pression d'extrusion ne semble pas avoir varié en dehors des précisions de mesure. Ceci va dans le sens d'une variation de la densité de greffage dû au vieillissement de celui-ci.

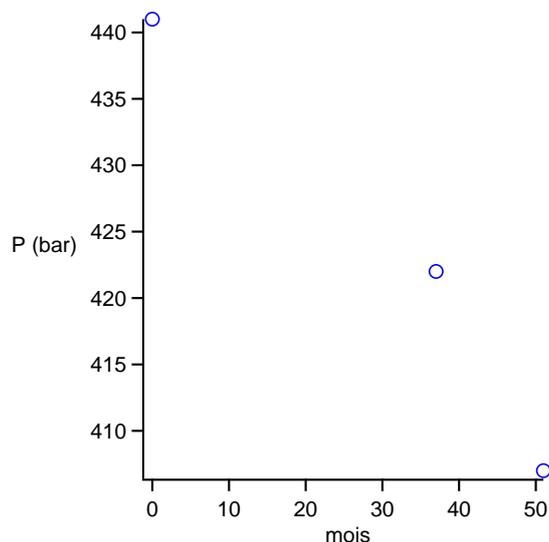


FIGURE D.2 – Evolution de la pression d'intrusion avec le temps de stockage d'un SHL MCM-41/eau sous une sollicitation de 0,5 cm.min<sup>-1</sup>. Les essais d'intrusion ont été menés à 30 ° C.

## D.5 Conclusion

L'applicabilité de chaque SHL en terme de vieillissement dépend de l'application recherchée. En effet, le couple CPG/Galinstan se dégradant facilement à l'air, il ne peut être utilisé que dans des applications où le SHL est parfaitement isolé du dioxygène ou pour des applications de courte durée. Les SHL MTS silanisés/eau présentent une relativement bonne stabilité dans le temps. Néanmoins leur vieillissement existe, ce qui mène à une diminution de leurs pressions d'intrusion et d'extrusion. Ils peuvent être utilisés dans des applications où le contrôle précis de ce paramètre n'est pas nécessaire. Enfin les systèmes naturellement hydrophobes, comme les ZIF-8, ne semblent pas présenter de vieillissement, celui-ci n'étant pas dû au départ d'une molécule liée en surface contrairement aux matériaux de type MTS silanisés.

Toutes ces caractéristiques et ces restrictions doivent être prises en compte avant de dimensionner un système d'amortissement basé sur la technologie SHL afin d'éviter une dégradation trop rapide de ses capacités dissipatives.

# Annexe E

## Extension du domaine de vitesse

### E.1 Introduction

L'application des systèmes hétérogènes lyophobes au confort des charges utiles requiert la conservation des capacités dissipatives jusqu'à une quarantaine de hertz. La vérification de la validité du modèle de nucléation a pu être réalisée en utilisant une machine de traction Instron® 8561 (pour les faibles vitesses) jusqu'à  $30 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$  et un vérin Schenck Hydropuls PL160K (pour les hautes vitesses) jusqu'à  $1500 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ . Cette annexe présente succinctement ces résultats pour des couples MCM-41/eau.

### E.2 Résultats

Les courbes de la figure E.1 présentent les résultats obtenus. Pour rappel, les équivalences temps/vitesse/fréquence sont données dans le tableau 3.1 du chapitre 3. Les deux séries d'essais ont été réalisées avec des lots de MCM-41 différents. Des variations du taux de silanisation d'un échantillon à l'autre peuvent expliquer l'écart (néanmoins réduit) entre les pressions d'extrusion des deux séries de résultats. Aux basses vitesses, le modèle de nucléation semble valable jusqu'à des vitesses de sollicitation de l'ordre de  $30 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ . Au contraire, lorsque la vitesse augmente, une transition de régime semble avoir lieu aux alentours de  $500 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ . Aux hautes vitesses, le modèle de nucléation ne permet plus de décrire le comportement des SHL. Néanmoins, il est à noter que jusqu'à des vitesses de l'ordre de  $1500 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$  les variations de pression d'extrusion avec la fréquence restent faibles.

### E.3 Conclusion

Le modèle de nucléation ne semble pas s'appliquer aux hautes vitesses. Les variations de pressions d'extrusion avec le temps s'inversant alors par rapport aux essais à plus basse vitesse. Les variations de pression d'extrusion avec la vitesse reste néanmoins faibles jusqu'à des vitesses de  $1500 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$  ce qui est tout à fait en accord avec les critères nécessaires à l'application des SHL au confort des charges utiles. Le changement de tendance n'est à l'heure actuelle pas compris. Celui-ci peut être dû à l'apparition d'un nouveau phé-

### E.3. CONCLUSION

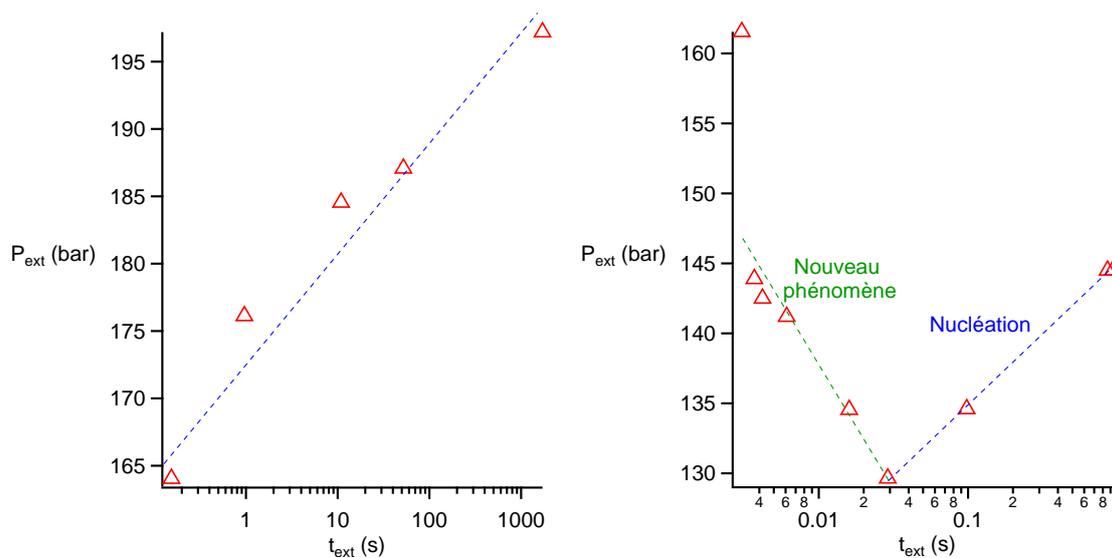


FIGURE E.1 – Pression d’extrusion en fonction de la durée d’extrusion aux faibles vitesses (à gauche) et aux fortes vitesses (à droite) pour un couple MCM-41/eau à 30 ° C.

nomène dans la physique des SHL (effets visqueux, d’ancrage/désancrage...) ou au moyen d’essai (viscoélasticité du glycérol, déformation inhomogène du soufflet métallique...).

## FOLIO ADMINISTRATIF

### THESE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

NOM : MICHELIN-JAMOIS

DATE de SOUTENANCE : 03 décembre 2014

Prénom : Millán

TITRE : APPLICATION DES SYSTEMES HETEROGENES LYOPHOBES (SHL) AU CONFORT DES CHARGES UTILES

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2014 ISALO 113

Ecole doctorale : Ecole doctorale matériaux de Lyon

Spécialité : Physique et matériaux

#### RESUME :

L'existence de concurrence dans l'industrie aérospatiale obligé à une évolution continue des technologies en lien avec une diminution des coûts de lancement et une fiabilité accrue. Ceci passe, entre autre, par l'amélioration des moyens de protection des charges utiles. Le but de cette thèse est de vérifier l'applicabilité des systèmes hétérogènes lyophobes (association d'un matériau nanoporeux et d'un liquide non-mouillant) dans l'amortissement des vibrations pour le confort de celles-ci. L'intrusion de liquide dans des SHL demande une énergie mécanique importante sous forme de pression. En fonction des propriétés du couple solide/liquide cette énergie peut être partiellement dissipée. Cette dissipation, de l'ordre de quelques dizaines de joules par gramme de matériau est bien supérieure à celle des systèmes conventionnels (élastomères, amortisseurs visqueux...) et montre une grande stabilité vis-à-vis de la fréquence, d'où leur intérêt dans l'amortissement des vibrations.

Bien que l'eau soit un liquide courant et déjà très largement étudié dans le cadre de la recherche sur les SHL, elle ne peut être utilisée que pour des températures comprises entre 0 et 100°C (à pression atmosphérique). Dans le but d'élargir cette gamme de températures jusqu'à -50°C, des mélanges ont été utilisés. L'ajout d'électrolytes dans l'eau permet de baisser la température de solidification du liquide. L'étude des solutions d'électrolytes a permis de mettre en évidence deux phénomènes différents menant à des augmentations de pressions d'intrusion et d'extrusion dans les SHL. Dans les matériaux microporeux (comme les ZIF-8 étudiés dans ce travail), un phénomène d'exclusion totale des ions de la matrice poreuse peut être observé. Cet effet est accompagné de l'apparition d'un terme de pression osmotique menant aux augmentations importantes de pressions d'intrusion et d'extrusion mises en évidence. Dans le cas où les ions peuvent pénétrer les pores, les variations de pressions d'intrusion et d'extrusion sont beaucoup plus faibles et ont été attribuées à des changements dans les propriétés de surface du liquide. Les matériaux mésoporeux (comme les MCM-41 étudiés au cours de ce travail) semblent se comporter de cette manière quels que soient les ions considérés.

L'extension de la gamme d'application des SHL vers les hautes températures a été faite grâce à l'utilisation du Galinstan, alliage de gallium, d'indium et d'étain, non-toxique et liquide entre -20 et 1300°C environ. Ce liquide, associé à des verres mésoporeux rendus chimiquement inertes, a permis l'obtention de cycles de dissipation d'énergie reproductibles.

Enfin, une étude numérique d'un amortisseur SHL simplifié dans un système mécanique a été menée. La variété des comportements a mis en évidence la complexité de ces systèmes qui nécessitent un dimensionnement très précis. Si cette condition est vérifiée, les amortisseurs SHL s'avèrent très efficaces et adaptables du fait de la grande variété des couples solide/liquide utilisables.

MOTS-CLES : Systèmes hétérogènes lyophobes (SHL), pression osmotique, électrolytes, intrusion de liquide, hydrophobie, matériau nanoporeux.

Laboratoires de recherche : MATEIS et LIPHY

Directeurs de thèse: VIGIER Gérard et CHARLAIX Elisabeth

Président de jury : GALARNEAU Anne

#### Composition du jury :

ABENSUR Thierry (invité), BOCQUET Lydéric (examinateur), CHARLAIX Elisabeth (directrice de thèse), COASNE Benoit (rapporteur), EROSHENKO Valentin (rapporteur), GALARNEAU Anne (examinatrice), PICARD Cyril (invité) et VIGIER Gérard (directeur de thèse).