



**HAL**  
open science

# Caractérisation des propriétés texturales et de transport de supports de catalyseurs : apport de la RMN du $^{129}\text{Xe}$

Erika Weiland

## ► To cite this version:

Erika Weiland. Caractérisation des propriétés texturales et de transport de supports de catalyseurs : apport de la RMN du  $^{129}\text{Xe}$ . Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015. Français. NNT : 2015PA066642 . tel-01490408

**HAL Id: tel-01490408**

**<https://theses.hal.science/tel-01490408v1>**

Submitted on 15 Mar 2017

**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.



**THESE DE DOCTORAT  
DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE (PARIS VI)**

Présentée par **Erika WEILAND**

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'UNIVERSITE PARIS VI  
Spécialité : Physique et Chimie des Matériaux

Sujet de la thèse

**Caractérisation des propriétés texturales et de  
transport de supports de catalyseurs :  
Apport de la RMN du  $^{129}\text{Xe}$**

Soutenue le 20 octobre 2015 devant le jury composé de :

Anne GALARNEAU, Directrice de Recherche, CNRS	Rapporteur
Patrick BERTHAULT, Directeur de Recherche, CEA	Rapporteur
Franck LAUNAY, Professeur, UPMC	Examinateur
Didier ESPINAT, Directeur Expert, IFP Energies Nouvelles	Examinateur
Marie-Anne SPRINGUEL, Chargée de Recherche, CNRS	Co-encadrante
Anne-Agathe QUOINEAUD, Ingénieur de Recherche, IFP Energies Nouvelles	Co-encadrante
Antoine GEDEON, Professeur, UPMC	Directeur de thèse



## Remerciements

*Le travail présenté dans ce manuscrit s'est déroulé au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP) de l'Université Paris-VI, sous la direction du Professeur Antoine Gédéon et avec le soutien d'IFP Energies Nouvelles.*

*Je tiens d'abord à remercier les docteurs Anne Galarneau, Directrice de recherche à l'Université de Montpellier et Patrick Berthault, Directeur de recherche au CEA, pour avoir accepté d'évaluer ces travaux de recherche en tant que rapporteur. Je remercie également Franck Launay, Professeur à l'Université Paris-VI ainsi que Monsieur Didier Espinat, Directeur expert à IFP Energies Nouvelles, pour leur présence dans le jury en qualité d'examineur.*

*Je remercie particulièrement Antoine Gédéon, pour la confiance qu'il m'a accordée et pour ces 3 années qu'il a consacré à diriger cette thèse.*

*Je remercie également toute l'équipe avec qui j'ai eu la chance de travailler et qui m'a encadrée au quotidien : Merci Marie-Anne, Andrei, Flavien, Agnieszka pour votre aide, votre patience et pour tout ce que vous m'avez appris. Merci de m'avoir accueillie dans votre équipe. J'espère que le prochain déménagement se passera bien et que ces travaux et le nouveau spectro permettront à l'équipe de développer de nombreux projets.*

*Je remercie les directeurs de laboratoire Clément Sanchez et Florence Babonneau de m'avoir permis de travailler au LCMCP et tous les permanents et non-permanents du LCMCP pour leur accueil.*

*Je remercie également Anne-Agathe Quoineaud pour avoir co-encadré cette thèse et m'avoir aidé tout au long de ce projet pour le mener à bien. Je remercie Thierry Becue, Christophe Pichon, Cécile Barrère-Tricca et Arnaud Baudot pour avoir cru en ce projet et l'avoir soutenu. Merci également à toutes les personnes de Solaize que j'ai eu plaisir à rencontrer.*

*Enfin, je tiens à remercier ma famille et tous mes amis. Où que vous soyez, merci pour votre soutien durant toutes ces années et d'avoir fait de cette vie parisienne une belle aventure.*



# Sommaire

Sommaire .....	5
Table des illustrations .....	7
Introduction.....	13
Chapitre 1: Rappels bibliographiques.....	17
1. Alumines de transitions.....	19
1.1. Introduction .....	19
1.2. La porosité des alumines .....	20
1.3. Caractérisation du réseau poreux.....	22
1.4. Impact de l'état de surface de l'alumine- $\gamma$ sur la caractérisation de la porosité.....	26
2. La RMN du $^{129}\text{Xe}$ à une dimension .....	29
2.1. Principe de la RMN du xénon .....	29
2.2. Le déplacement chimique du xénon .....	30
2.3. Relation entre le déplacement chimique $\delta$ et la taille de pore .....	34
2.4. Hyperpolarisation par pompage optique.....	38
2.5. Application de la RMN $^{129}\text{Xe}$ aux systèmes microporeux et mésoporeux.....	41
3. Dynamique moléculaire par RMN.....	44
3.1. La RMN 2D-Echange pour l'étude de la connectivité des pores .....	44
3.2. Apport de la RMN à gradient de champ pulsé (PFG) pour l'étude de la diffusion et des propriétés de transport .....	50
Chapitre 2 : Conditions expérimentales et dispositifs techniques utilisés.....	57
1. Conditions de mesure RMN et dispositif d'hyperpolarisation par pompage optique....	59
2. Acquisition des spectres à une dimension et mesure de $T_1$ et $T_2$ .....	62
2.1. Spectres à une dimension .....	62
2.2. Mesure du temps de relaxation longitudinale $T_1$ .....	62
2.3. Mesure du temps de relaxation transversale $T_2$ .....	63
3. Acquisition des spectres à deux dimensions.....	63
4. Acquisition des spectres à gradient de champ pulsé.....	64
5. Prétraitement thermique des alumines .....	64
6. Adsorption de xénon et de n-hexane.....	66

Chapitre 3 : Adsorption de N <sub>2</sub> et de Xe sur différentes alumines : Résultats expérimentaux .....	69
1. Classification des échantillons .....	71
2. Détermination du volume poreux et de la porosité .....	76
3. Détermination de la surface spécifique et de la taille de pores .....	77
4. Isothermes d'adsorption de xénon .....	78
Chapitre 4 : Evaluation spectroscopique de la taille de pores : apport de la RMN Xe .....	81
1. Introduction .....	85
2. Experimental section .....	86
3. Results and discussion .....	87
4. Conclusion .....	90
5. Effet de la température sur les spectres RMN <sup>129</sup> Xe des alumines .....	94
Chapitre 5 : RMN PFG <sup>129</sup> Xe et <sup>1</sup> H: Comprendre les processus diffusionnels dans les alumines .....	103
1. Détermination du coefficient d'autodiffusion du n-hexane .....	105
2. Détermination du coefficient d'autodiffusion du xénon .....	107
3. Détermination de la tortuosité .....	110
Chapitre 6 : Interconnectivité de la porosité des alumines par RMN 2D-Echange	113
1. Echanges entre porosités en fonction du temps de mélange t <sub>m</sub> .....	115
2. Quantification des échanges pour un système à deux environnements .....	117
3. Impact de la température sur les échanges .....	122
Conclusions et perspectives .....	127
Références bibliographiques .....	131
Annexes .....	137

## Table des illustrations

Figure 1 : Transformation topotactique de plaquettes de boehmite en alumine- $\gamma$ .....	21
Figure 2 : Tortuosité d'un matériau poreux .....	23
Figure 3 : Différents types d'isothermes d'adsorption avec $N_2$ à 77 K et boucles d'hystérèse .....	24
Figure 4 : Perte massique d'une alumine en fonction de la température de traitement.....	27
Figure 5 : Energies de surface des faces a) (100), b) (110) et c) (111) en fonction de la température, pour différents taux d'hydroxyles $\theta$ .....	28
Figure 6 : Gamme de déplacement chimique du xénon.....	32
Figure 7: Variation schématique du déplacement chimique en fonction de la taille du pore..	32
Figure 8 : Représentation schématique de la variation du déplacement chimique en fonction la concentration en xénon .....	34
Figure 9 : Relation empirique entre le déplacement chimique et le libre parcours moyen du xénon adsorbé dans des zéolithes classiques et à rapports Si/Al élevés .....	35
Figure 10 : Schéma du modèle à deux sites.....	35
Figure 11 : Relation entre le déplacement chimique isotrope du $^{129}\text{Xe}$ et la taille de pore .....	37
Figure 12 : Principe du pompage électronique du rubidium.....	40
Figure 13 : Spectre RMN $^{129}\text{Xe}$ de la zéolithe ferrièreite.....	42
Figure 14 : Déplacement chimique en fonction de la quantité de xénon dans une zéolithe HY contenant différentes quantités de coke .....	43
Figure 15 : Séquence d'impulsion RMN 2D-Echange .....	45
Figure 16 : Représentation schématique d'un spectre à deux dimensions, représentatif d'environnements connectés A et B.....	46
Figure 17 : Etude de la connectivité des pores dans une zéolithe délaminiée ITQ-6 à l'aide d'une séquence 2D-Echange (RMN $^{129}\text{Xe}$ avec rotation à l'angle magique (MAS)).....	47

Figure 18: Evolution des signaux RMN A et B en fonction du temps de mélange $t_m$ .....	48
Figure 19 : Evolution de l'intensité de chaque signal A et B en fonction du temps de mélange $t_m$ .....	48
Figure 20 : Spectre 2D-Echange et schéma représentant le réseau poreux de silicium déduit de l'expérience RMN.....	49
Figure 21 : Mécanismes de diffusion dans un micropore, un mésopore et un macropore.....	50
Figure 22: Transfert de masse.....	51
Figure 23: Autodiffusion.....	51
Figure 24: Séquence d'écho de spin et représentation schématique de l'évolution des spins nucléaires .....	52
Figure 25: Séquence d'écho de spin avec gradients de champ.....	53
Figure 26: Séquence bipolaire à 13 intervalles .....	55
Figure 27 : Equipement de RMN $^{129}\text{Xe}$ hyperpolarisé.....	60
Figure 28 : Montage d'hyperpolarisation du xénon.....	61
Figure 29 : Tubes pour xénon hyperpolarisé et xénon thermique .....	61
Figure 30 : Protocole de prétraitement thermique des alumines.....	65
Figure 31 : Dispositif expérimental d'adsorption de xénon et de n-hexane.....	67
Figure 32 : Isothermes d'adsorption d'azote de type H1.....	72
Figure 33 : Isothermes d'adsorption d'azote de type intermédiaire.....	73
Figure 34 : Isothermes d'adsorption d'azote de type H2.....	74
Figure 35 : Isotherme d'adsorption et de désorption d'azote pour Al_C.....	76
Figure 36 : Tracé de $P/V_a(P_0-P)$ en fonction de $P/P_0$ (modèle BET) pour Al_C.....	77
Figure 37 : Distribution de taille de pores (modèle BJH) pour un échantillon à porosité monomodale et porosité bimodale.....	77
Figure 38 : Isothermes d'adsorption de xénon pour une sélection d'alumine.....	78

Figure 39 : Distribution de taille de pores (modèle BJH) et spectre $^{129}\text{Xe}$ pour un échantillon à porosité monomodale et porosité bimodale.....	83
Figure 40 : Spectres obtenus en xénon thermique avec une alumine en poudre, comprimée sous 1 T et comprimée sous 2 T.....	93
Figure 41 : Isotherme d'adsorption/désorption d'azote (77 K) pour une alumine en poudre, comprimée sous 1 T et comprimée sous 2 T.....	93
Figure 42 : Spectres RMN $^{129}\text{Xe}$ hyperpolarisé à différentes températures pour Al_A .....	95
Figure 43 : Spectres RMN $^{129}\text{Xe}$ hyperpolarisé à différentes températures pour Al_Q.....	96
Figure 44 : Spectres RMN $^{129}\text{Xe}$ hyperpolarisé à différentes températures pour Al_J.....	97
Figure 45 : Comparaison des spectres RMN Xe obtenus avec lasers allumés et lasers éteints (Al_A, 173 K).....	98
Figure 46 : Comparaison des spectres RMN Xe obtenus avec courant direct et courant inversé (Al_Q, 173 K).....	99
Figure 47 : Comparaison des spectres RMN Xe obtenus avec lasers allumés et lasers éteints (Al_J, 153 K).....	99
Figure 48 : Représentations schématiques des hypothèses proposées pour décrire les domaines poreux identifiés par RMN $^{129}\text{Xe}$ HP.....	100
Figure 49 : Représentation schématique de domaines de températures différentes lors de mesures RMN $^{129}\text{Xe}$ HP.....	101
Figure 50 : Variations de $\ln\psi$ en fonction de $g^2$ du n-hexane.....	106
Figure 51 : Variations de $\ln\psi$ en fonction de $g^2$ du xénon dans Al_Q.....	108
Figure 52 : Variations de $\ln\psi$ en fonction de $g^2$ du xénon dans Al_O.....	109
Figure 53 : Spectres 2D-Echange pour un échantillon à porosité bimodale à différents temps de mélange.....	116
Figure 54 : Spectres 2D-Echange pour un échantillon à porosité monomodale à différents temps de mélange.....	117
Figure 55 : Evolution du rapport $I_{AB}/I_{BB}$ de Al_O en fonction de $t_m$ (T=293 K).....	119
Figure 56 : Evolution du rapport $I_{AB}/I_{BB}$ de Al_J en fonction de $t_m$ (T=293 K).....	120

Figure 57 : Spectres RMN 2D-Echange Al_O à 263 K, 293 K et 313 K ( $t_m=100$ ms).....	122
Figure 58 : Variation du rapport $I_{AB}/I_{BB}$ en fonction de $t_m$ pour Al_O à 263, 293, 313 K....	123
Figure 59 : Variation de la constante d'échange en fonction de la température.....	124
Figure 60 : Spectres à une dimension acquis pour tous les échantillons à $P_{Xe}=80$ kPa, $T=293$ K.....	138





## Introduction

Les évolutions économiques mondiales et la diversification des ressources de pétrole ont pour conséquence directe la nécessité pour l'industrie pétrolière d'améliorer les procédés de raffinage existants et de développer de nouvelles voies de transformation des coupes lourdes vers les coupes plus légères à plus haute valeur ajoutée utilisées principalement dans la pétrochimie et le transport.

Un enjeu majeur pour IFPEN est de développer de nouveaux procédés et catalyseurs capables de convertir les produits peu valorisables en produits légers entrant dans le pool carburant (essence, kérosène ou gazole). Les réactions catalytiques hétérogènes alors mises en jeu font souvent intervenir une phase métallique (fonction hydrogénante), supportée sur un matériau poreux (le support) présentant ou non des propriétés acides. L'activité et la sélectivité d'un catalyseur résident à la fois dans l'adaptation des propriétés des sites actifs aux réactions chimiques considérées et dans l'ajustement des propriétés texturales du support.

Plusieurs leviers peuvent être identifiés pour l'amélioration et le développement des catalyseurs parmi lesquels, la compréhension de la réactivité de surface et des mécanismes réactionnels ainsi que la description et la rationalisation des phénomènes de transport des réactifs et des produits.

L'enjeu de cette thèse réside dans la compréhension et la description des propriétés texturales des supports mésoporeux de type alumine, en termes de taille de pores, de distribution poreuse et de connectivité des pores.

Il s'agit de relier des temps caractéristiques de diffusion des réactifs et des produits à l'intérieur des pores aux propriétés texturales du support. L'objectif est alors de contrôler l'accessibilité aux sites actifs en s'affranchissant des limitations diffusionnelles internes.

Les techniques analytiques classiquement utilisées pour caractériser la texture d'un matériau reposent sur l'adsorption d'une molécule sonde (cas de la physisorption d'azote) ou sur l'intrusion de mercure (cas de la porosimétrie). Ces techniques simples à mettre en œuvre donnent accès à des mesures moyennes du volume poreux et de la taille des pores. A partir de ces caractérisations, la distribution poreuse et la tortuosité sont accessibles en appliquant des modèles reposant sur une géométrie des pores cylindriques. La transposition de cette géométrie au réseau poreux des aluminés reste discutée. Il est primordial de disposer de techniques alternatives (ne nécessitant pas de modèle géométrique des pores) et complémentaires.

Au cours de la dernière décennie, les progrès technologiques ont permis l'émergence de nouvelles méthodes de caractérisation des matériaux poreux comme, les techniques d'imagerie qui permettent une cartographie en 3 dimensions du réseau poreux. On peut citer par exemple la micro-tomographie X, la technique de sonde ionique focalisée couplée à la

microscopie électronique à balayage (FIB-SEM), la tomographie électronique, l'imagerie par résonance magnétique et plus récemment la microscopie rayons X (TXM).

Néanmoins, ces techniques sont délicates à mettre en œuvre pour la caractérisation de nombreux échantillons (accès aux équipements, coût important). Elles présentent quelques limitations importantes : (i) la taille des objets observables est limitée à 250-300  $\mu\text{m}$ , (ii) le nombre d'objets caractérisés est également limité en raison d'une durée acquisition élevée, (iii) le domaine poreux accessible est de quelques nanomètres à quelques micromètres et (iv) le traitement mathématique du signal est complexe.

Les études rapportées dans la littérature [Bonardet, 1999; Raftery, 2006] montrent que la RMN du xénon est une technique particulièrement efficace pour décrire la texture de solides poreux dans une large gamme de porosité de quelques angströms (micropores des zéolithes) à 40 nm environ (mésopores de solides hiérarchiquement organisés). Cette technique permet de caractériser la taille (reliée au déplacement chimique isotrope), la distribution poreuse (forme des pics RMN et impact de la quantité de xénon dans les pores), la connectivité (à l'aide d'expériences 2D-Echange) et les propriétés de transport (mesure des coefficients de diffusion). Cette technique a donc déjà permis d'obtenir des résultats concluants avec des solides à porosité organisée mais n'a jamais été utilisée pour explorer une porosité complexe telle que celle des alumines de transition.

L'objectif de la thèse est de développer une méthodologie basée sur la RMN du Xe permettant de caractériser la porosité de supports mal-organisés, mésoporeux présentant ou non de la macroporosité, tels que les alumines avec une distribution de pores plus ou moins large.

Trois axes sont plus particulièrement explorés:

- Description fine de la taille des pores et de la distribution poreuse. Pour cela, nous envisageons d'utiliser les techniques « classiques » de RMN du xénon et du xénon hyperpolarisé (HP) afin de suivre l'évolution du déplacement chimique du xénon en fonction de la taille des pores et la mise en place d'une relation empirique.
- Caractérisation de la connectivité des pores en utilisant des techniques RMN bidimensionnelles.
- Caractérisation de la diffusion de molécules modèles dans la mésoporosité par RMN à gradient de champ pulsé.

Dans ce travail, il s'agit de relever de nouveaux challenges techniques dans le domaine de la caractérisation de matériaux complexes par RMN  $^{129}\text{Xe}$ . En particulier, la RMN du  $^{129}\text{Xe}$  à une ou deux dimensions est appliquée de façon à caractériser le plus finement possible la distribution poreuse, avec l'utilisation ou non, de xénon hyperpolarisé. Par ailleurs, nous proposons une utilisation originale de la RMN à gradient de champs pulsés pour caractériser la diffusion moléculaire du xénon dans la porosité.

L'ensemble des résultats de cette étude est organisé dans ce manuscrit en plusieurs chapitres. Le **chapitre 1** est un rappel bibliographique concernant la préparation des alumines, leur porosité et l'impact éventuel de leur état de surface. Les techniques usuelles de caractérisation de la porosité y sont également décrites.

La seconde partie est consacrée aux principes de la RMN du xénon et de l'hyperpolarisation du xénon par pompage optique du rubidium. Les techniques de RMN à une dimension, à deux dimensions et à gradient de champs pulsés seront également décrites et illustrées par différents exemples de la littérature.

Les différents protocoles expérimentaux sont présentés dans le **chapitre 2**. Le dispositif d'acquisition des spectres de RMN Xe et le montage d'hyperpolarisation sont décrits dans la première partie. Le dispositif de prétraitement et d'adsorption du xénon sont décrits dans la seconde. Le **chapitre 3** résume l'ensemble des résultats obtenus grâce aux techniques de caractérisation usuelles, de la porosité de nos échantillons d'alumine et publiés dans « Journal of Physical Chemistry C »

L'évaluation de la taille de pore des alumines par le déplacement chimique du xénon est décrite dans le **chapitre 4**. L'application de la RMN PFG au xénon ou au proton, permettant de mesurer la diffusion à l'intérieur de la porosité est décrite dans le **chapitre 5**. La méthodologie des mesures d'échange réalisées par RMN 2D-Echange et l'étude de la connectivité des réseaux poreux sont détaillés dans le **chapitre 6**. Les conclusions de cette étude et les perspectives de recherches sont détaillées dans le dernier chapitre.



# ***C**hapitre 1 :*

## *Rappels bibliographiques*



## 1. Alumines de transitions

### 1.1. Introduction

Les réactions catalytiques hétérogènes généralement mises en jeu par les procédés de raffinage font souvent intervenir une phase métallique (fonction hydrogénante), supportée sur un matériau poreux (le support) présentant ou non des propriétés acides. Les alumines sont des matériaux inorganiques poreux très largement utilisées [Euzen, 2002]. Afin de comprendre et de caractériser la porosité des alumines, il est important de comprendre son origine et les conditions de synthèse pouvant entrer en jeu.

Les alumines, ou oxyde d'aluminium, sont obtenues selon différentes méthodes [Le Bihan, 1997] et différents procédés de traitements hydrothermaux afin d'obtenir la forme cristallographique souhaitée. Il est alors possible de préparer plus d'une quinzaine de phases identifiées et répertoriées selon trois grandes familles [Euzen, 2002] :

- **Les hydrates d'alumine :**

Trihydroxydes d'aluminium $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Al}(\text{OH})_3$	Monohydroxydes d'aluminium $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Al}(\text{OOH})$
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ la gibbsite : <math>\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3</math></li> <li>▪ la bayerite : <math>\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3</math></li> <li>▪ la nordstantite : <math>\beta\text{-Al}(\text{OH})_3</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <b>la boehmite : <math>\gamma\text{-Al}(\text{OOH})</math></b></li> <li>▪ la diaspore : <math>\alpha\text{-Al}(\text{OOH})</math></li> </ul>

- **Les alumines de transition** : alumines métastables, synthétisées à des températures inférieures à 1200°C, elles possèdent une grande porosité, des surfaces spécifiques élevées (quelques centaines de  $\text{m}^2$ ), et des propriétés acido-basiques qui leur confèrent des propriétés catalytiques intéressantes.

Il existe sept formes cristallographiques d'alumines de transition symbolisées par une lettre de l'alphabet grec:  $\eta$ ,  $\kappa$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\theta$  et les moins employées sont :  $\chi$  et  $\rho$ .

- **L'alumine  $\alpha$**  (le corindon) : alumine stable, synthétisée à une température supérieure à 1200°C, elle présente une faible surface spécifique (une dizaine de mètre carrés par gramme). Cette phase est thermiquement plus résistante que les précédentes. L'alumine  $\alpha$  est donc plus utilisée comme matériau réfractaire.

Les supports catalytiques d'hydrotraitement de notre étude appartiennent à la famille des alumines de transition obtenues à partir de boehmite. Leurs porosités et leurs propriétés texturales sont décrites dans les parties suivantes.

## 1.2. La porosité des alumines

La boehmite, utilisée pour synthétiser les alumines de transition, cristallise sous forme de plaquettes non poreuses. Les dimensions des cristallites varient entre 8 et 20 nm pour la plus grande dimension et de 3 à 6 nm pour la plus petite (Figure 1).

Les plaquettes s'agrègent de façon non-organisée créant un réseau mésoporeux. Ces agrégats s'agglomèrent ensuite entre eux par des liaisons de van der Waals pour former des agglomérats de diamètre de quelques micromètres (Tableau 1).

Les phénomènes d'agrégation et d'agglomération sont à l'origine de la porosité. La taille des pores des alumines de transition est généralement comprise entre 2 et 50 nm, domaine des mésopores et supérieure à 50 nm, domaine des macropores, selon l'IUPAC [Haber, 1991].

Le domaine macroporeux ne sera pas étudié dans le cadre de ce travail, le xénon n'étant pas adapté pour la caractérisation de pores de grande taille. En effet, le déplacement chimique du xénon adsorbé dans les macropores est assimilé à celui du xénon dans la phase gaz, (Chapitre 2.2).

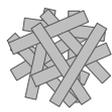
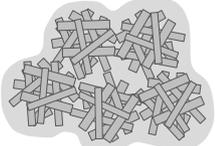
	Plaquette	Agrégat	Agglomérat
Définition	Plus petite entité identifiable dans le système	Assemblage de plaquettes. Un agrégat ne peut pas être facilement redispersé par agitation mécanique ou traitement chimique	Dans une suspension, ensemble d'agrégats tenu par des forces physiques ou électrostatiques
Taille des particules	 3 nm-20 nm	 30 nm-500 nm	 5 µm-10 µm
Taille de pores	Mésopore : 2 à 50 nm		Macropore : supérieur à 50 nm

Tableau 1: Entités constituantes de l'alumine- $\gamma$  (adapté de [Euzen, 2002]).

Les alumines de transition sont obtenues par traitement thermique du gel de boehmite. La décomposition thermique des hydroxydes s'effectue sans modification des dimensions des particules, mais avec une perte de masse importante et une densification de l'alumine, d'où l'apparition d'une porosité et d'une structure différente pour chaque hydroxyde de départ. La structure des formes de transition dépend de la température de décomposition. Au-dessous de 800 °C environ, la structure découle directement de celle de l'hydroxyde de départ du fait de

la faible mobilité des atomes. Au-dessus de 800 °C la mobilité accrue permet un réarrangement atomique.

Ainsi lors de la calcination sous air de la boehmite, des caractérisations par microscopie électronique à transmission [Nortier, 1990] et de diffraction des rayons X [Euzen, 2002] montrent que la morphologie plaquettaire ainsi que la structure et la taille des particules sont conservées : cette transformation est dite topotactique [Digne, 2004] (Figure 1). Il n'y a pas de nouvelle porosité formée. La nature de l'alumine dépend directement des caractéristiques intrinsèques de la boehmite de départ : morphologie [Tijburg, 1991], cristallinité, porosité interne [Wilson, 1979]. La porosité de l'alumine- $\gamma$  peut être contrôlée à l'étape de la synthèse de la boehmite et de la mise en forme.

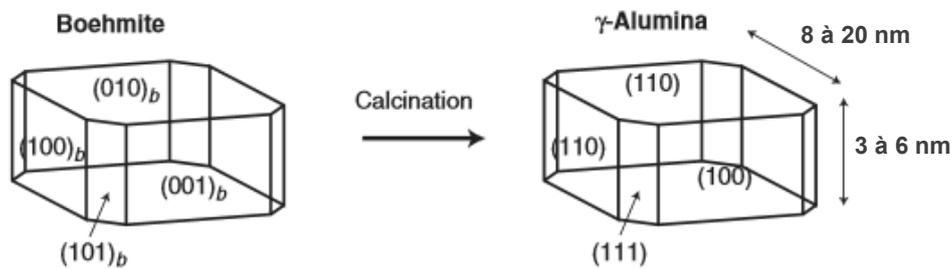


Figure 1 : Transformation topotactique de plaquettes de boehmite en alumine- $\gamma$  [Corral Valero, 2006].

*Remarque : Les noms des faces d'une cristallite d'alumine étant fonction du réseau CFC des atomes d'oxygène, ils ne correspondent pas à ceux utilisés pour décrire la cristallite de boehmite. Pour ne pas les confondre, les faces de la boehmite sont toutes suivies de l'indice  $b$ .*

L'agencement des plaquettes de boehmite conduit à la formation d'un réseau poreux organisé qui se caractérise par sa distribution poreuse. Si la distribution poreuse est centrée autour d'une taille de pores, on parle d'un réseau poreux monomodal. Lorsque deux maxima sont observés, le réseau poreux est dit bimodal. **L'un des enjeux majeurs de la thèse est de caractériser la taille et la distribution poreuse des alumines de transition.**

Après calcination, l'alumine est sous forme de poudre que l'on redisperse en présence d'eau et d'additifs pour former un mélange homogène, pouvant être mis en forme (extrudé ou bille). Les paramètres de mise en forme et de traitement thermique sont ajustés pour obtenir une texture ciblée en termes de surface spécifique, de volume poreux et de diamètre de pores. Néanmoins, la morphologie des plaquettes et la porosité des agrégats ne sont pas modifiées [Karouia, 2013; Koerin, 2014]. Dans les extrudés, l'espace entre les agglomérats (macroporosité) est réduit par rapport à l'alumine en poudre. Il est possible que l'accessibilité

au cœur de la porosité soit différente. **Un autre enjeu de la thèse est de comprendre l'agencement du réseau poreux et de caractériser la connectivité des pores.**

La préparation d'un catalyseur d'hydrotraitement nécessite une étape d'imprégnation d'une phase active. Plusieurs méthodes d'imprégnation sont possibles : le support mis en forme est immergé dans un volume de solution de sels métalliques supérieur (imprégnation en excès) ou égal (imprégnation à sec) au volume poreux. Le but de cette phase est d'apporter les sites actifs des réactions dans la porosité sans en réduire l'accessibilité. **Des problématiques de limitations physiques (limitations diffusionnelles internes) ou chimiques (adsorption en surface) peuvent être présentes. Comprendre l'organisation de la porosité et la diffusion des espèces dans cette porosité constitue également un enjeu particulièrement important.**

### 1.3. Caractérisation du réseau poreux

Les propriétés texturales et de transport dans les pores proviennent de l'agencement statistique des plaquettes, mais également des grandeurs surfacique et volumique des alumines dont les principales sont :

- La porosité (sans unité ou en pourcentage): proportion de vide dans un solide.
- La surface (ou aire) spécifique, (en  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ) : étendue de la surface interne et externe accessible à un adsorbat rapportée à un gramme de solide.
- Le volume poreux, (en  $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ ) : volume de pores accessibles à un adsorbat rapporté à un gramme de solide.
- La répartition poreuse ou distribution en taille de pores ( $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}.\text{nm}^{-1}$ ) : répartition du volume poreux en fonction du diamètre ou du rayon des pores.
- La connectivité : nombre moyen de connexions entre les pores.
- La tortuosité (sans unité) (Figure 2): facteur géométrique, notée  $\tau$ , traduisant « la résistance » d'un matériau à la diffusion. Pour aller d'un point A vers un point B, la distance (L) parcourue par un atome ou une molécule à l'intérieur d'un solide poreux est supérieure à celle parcourue lorsque la molécule est à l'extérieur ( $L_0$ ). La tortuosité peut être exprimée par le rapport des distances.

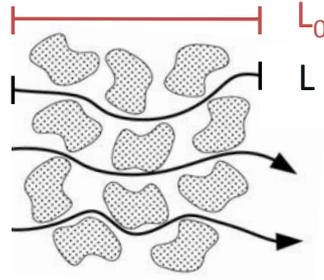


Figure 2 : Tortuosité d'un matériau poreux.

Afin de caractériser ces grandeurs, les isothermes d'adsorption de l'azote sont usuellement utilisées. Cette méthode ainsi que les modèles de traitement des données utilisés sont décrits dans les paragraphes suivants.

L'adsorption d'azote est la technique la plus couramment employée en routine au laboratoire. Elle est basée sur le phénomène physique d'adsorption qui a lieu lorsque les molécules d'une phase gazeuse (adsorbat, ici l'azote) viennent se fixer à la surface d'un solide (adsorbant, ici l'alumine) par des interactions faibles de type van der Waals. Elle permet la caractérisation de domaines poreux de tailles inférieures à 50 nm environ. En revanche, elle ne permet pas de déterminer la porosité occluse.

Expérimentalement on mesure le volume de gaz adsorbé par le solide  $V_a$  en fonction de la pression d'équilibre  $P$ , de la température et du couple adsorbant/adsorbat. Pour un couple gaz-solide donné, à une température d'expérimentation fixée, le volume adsorbé ne dépend plus que de la pression finale  $P$ . Expérimentalement, ce volume est fonction du rapport  $P/P_0$  (appelé également pression relative) où  $P_0$  est la pression de vapeur saturante du gaz choisi pour l'expérience, à la température fixée, généralement la température de changement d'état ou proche de celle-ci dans les conditions standard.

En augmentant la pression relative, donc  $P/P_0$  jusqu'à saturation ( $P/P_0 \approx 1$ ) on décrit l'isotherme d'adsorption. Lorsque la pression diminue, on obtient l'isotherme de désorption. L'allure de ces isothermes mesurées à la température de liquéfaction de l'adsorbat (77 K pour l'azote) est caractéristique de la texture du matériau. Les différentes formes d'isothermes d'adsorption et de désorption sont décrites suivant 6 types, notés de I à VI. Pour les solides mésoporeux, telles que les alumines, les isothermes obtenues sont généralement de types IV (Figure 3a). Ces isothermes sont caractérisées par la présence d'une condensation capillaire aux valeurs élevées de  $P/P_0$ . Il s'agit d'une transition de phase au cours de laquelle l'azote présent dans le pore se condense brutalement. Ce phénomène de condensation capillaire n'étant pas réversible, on observe une hystérésis entre les courbes d'adsorption et de désorption. Les isothermes présentant des boucles d'hystérésis (VI et V) sont elles-mêmes décrites par 4 modèles, notés de H1 à H4 (Figure 3b).

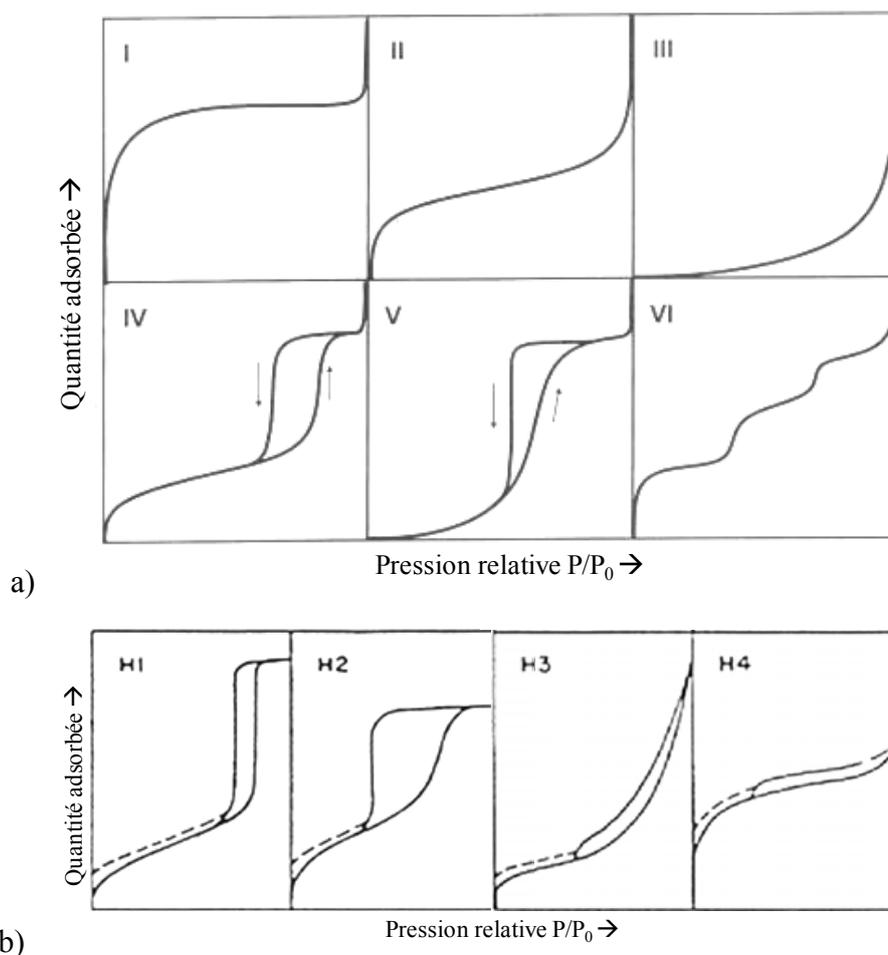


Figure 3 : a) Différents types d'isothermes d'adsorption avec  $N_2$  à 77 K (I à VI)  
 b) Boucles d'hystérèse (H1 à H4) correspondant aux isothermes IV et V.

Le type H1 est souvent associé à des solides présentant une distribution de tailles de pores étroite. Le type H2 correspond à des solides poreux dont la distribution de taille de pores et la forme ne sont pas uniformes et pour lesquels les effets de réseau jouent un rôle important. C'est le cas d'agrégats où les particules sont peu liées entre elles.

Les types H3 et H4 sont obtenus pour des solides où les agrégats génèrent des pores en fente de taille non-uniforme (H3) ou uniforme (H4).

Après avoir acquis ces données, il est possible d'obtenir des informations complémentaires en utilisant des modèles adaptés aux données d'adsorption d'azote.

#### ▪ **Modèle BET**

Ce modèle mis au point par Brunauer, Emmett et Teller [Brunauer, 1938] repose sur le principe d'une adsorption multicouche localisée sur des sites de même énergie, chacun d'eux n'admettant qu'une seule molécule adsorbée. Les interactions latérales entre les molécules d'azote adsorbées ne sont pas considérées et on admet qu'au-delà de la première couche, les

interactions entre le solide et la phase adsorbée sont négligeables. L'énergie d'adsorption est alors égale à la chaleur de liquéfaction de l'azote. Il y a un équilibre permanent entre les molécules qui s'adsorbent et se désorbent.

La méthode B.E.T est utilisée comme méthode de référence pour la caractérisation de solide poreux, notamment pour les isothermes de type II et IV, car elle permet d'obtenir rapidement une valeur de surface spécifique. En revanche elle n'est pas adaptée pour des isothermes de type III, V et VI, les valeurs calculées sont souvent faussées par les interactions gaz-solides faibles et aux isothermes de type I car la taille des pores étant proche de celles de l'adsorbat, l'adsorption est majoritairement gouvernée pas la condensation capillaire.

L'ensemble des hypothèses du modèle B.E.T. permet, par une transformée linéaire de l'isotherme, d'établir une équation des phénomènes d'adsorption pour le domaine de pressions relatives compris entre 0,05 et 0,35.

Le nombre de molécules adsorbées  $N_m$  et la surface spécifique  $S_{BET}$  sont obtenus à partir des équations suivantes :

$$\frac{P}{V_a \left( \frac{P}{P_0} - 1 \right)} = \frac{C-1}{v_m C} \frac{P}{P_0} + \frac{1}{v_m C} \quad \text{Équation 1}$$

$$S_{BET} = N_m \cdot \sigma \quad \text{Équation 2}$$

Avec :  $v_m$  : Volume de la monocouche

$$N_m = v_m * (N_a / 22,4 \cdot 10^3)$$

$N_a$  : Nombre d'Avogadro

$\sigma$  : Surface d'une molécule de diazote,  $\sigma=0,162 \text{ nm}^2$

Le coefficient C, présent dans l'Equation 1, est une constante relative aux interactions d'adsorption et permet d'évaluer la force des interactions entre l'azote et la surface de l'alumine. Il est relié aux énergies d'adsorption et de condensation de l'adsorbat par l'Équation 3 :

$$C \propto \exp\left(\frac{E_{ads} - E_{cond}}{RT}\right) \quad \text{Équation 3}$$

Avec : Energie d'adsorption  $E_{ads} \gg$  Energie de condensation  $E_{cond}$

## ▪ **Modèle BJH**

Ce modèle, mis au point par Barrett-Joyner-Halenda en 1951, permet de déterminer la répartition du volume poreux en fonction de la taille des mésopores à partir des isothermes d'adsorption ou de désorption d'azote dans la zone de condensation capillaire ( $0,40 \leq P/P_0 \leq 0,95$ ). Adapté aux pores ayant une taille supérieure à 3 nm, il se base sur l'équation de Kelvin (avec quelques modifications) et repose également sur deux hypothèses :

- La géométrie du pore est cylindrique
- La quantité d'adsorbat en équilibre avec la phase gazeuse est régie par deux mécanismes : la physisorption à la paroi du pore et la condensation capillaire.

Les matériaux étudiés au cours de ce travail n'ayant pas de porosité bien définie, l'utilisation de ces modèles est intéressante mais reste contrainte à des hypothèses géométriques mal adaptées à la description d'une porosité complexe.

## **1.4. Impact de l'état de surface de l'alumine- $\gamma$ sur la caractérisation de la porosité**

### **1.4.1. Evolution de l'état de surface en fonction de la température**

L'alumine- $\gamma$  présente une structure cristallographique cubique face centrée (CFC), où les atomes d'oxygène occupent les sites d'un réseau CFC régulier et les atomes d'aluminium occupent de façon irrégulière des sites octaédriques (coordination 6,  $Al^{VI}$ ) et tétraédriques (coordination 4,  $Al^{IV}$ ).

Lorsque l'alumine est portée à haute température, les groupements -OH présents à la surface, assimilés à une monocouche de groupements hydroxyles, se condensent et forment des ponts oxygène entre deux atomes d'aluminium voisins. La densité de groupements OH, varie alors en fonction de la température de traitement. Pour des températures comprises entre 500 et 650 K, la densité de groupements OH varie peu, environ 2% de la masse est éliminée. Puis la masse éliminée devient beaucoup plus importante puisque, pour des températures comprises entre 650 et 850 K, 8% sont éliminés (Figure 4) [Knözinger, 1978].

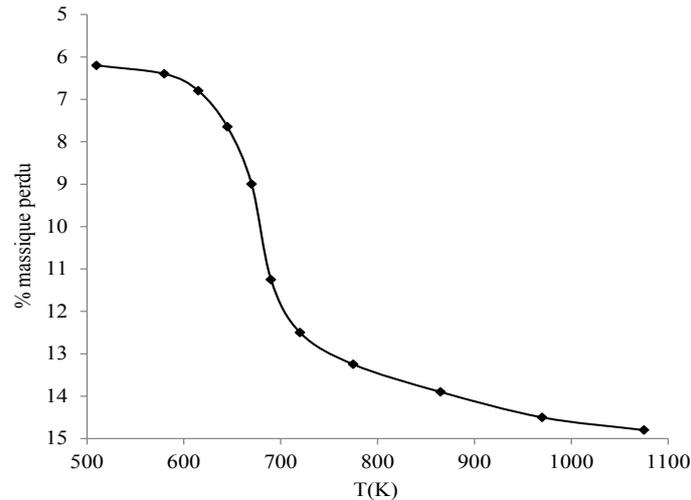


Figure 4 : Perte massique d'une alumine en fonction de la température de traitement (adaptée de [Knözinger, 1978]).

Plus récemment, l'état de la surface de l'alumine- $\gamma$  a été modélisé par une approche thermodynamique DFT. Ainsi la densité d'hydroxyle en fonction du taux d'hydratation de la surface a été théoriquement déterminée [Digne, 2002a; b, 2004](Figure 5). Ces études thermodynamiques montrent que, lors de la deshydroxylation, des sites d'adsorption forte sont créés sur toutes les faces quelle que soit leur nature. L'énergie de surface augmente avec la température de prétraitement pour toutes les faces. Cela peut jouer un rôle important lors de l'adsorption de molécules, en particulier lors de l'adsorption de xénon.

Cependant, les faces des plaquettes ne sont pas équivalentes. La face basale (110) conserve un fort degré d'hydroxylation à haute température alors que la surface (100) se déshydrate dès les basses températures [Corral Valero, 2006] jusqu'à un degré d'hydroxylation nul, mesuré à 600 K. L'énergie d'adsorption de molécules d'eau obtenue par calcul est également plus importante pour la face (110) ( $240\text{-}87\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) que pour la (100) ( $105\text{-}65\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) [Digne, 2003; Corral Valero, 2006].

Lorsque l'on chauffe une alumine- $\gamma$  pour l'activer, sans qu'il n'y ait de transformation cristallographique, le degré d'hydroxylation de la surface varie mais n'altère pas les caractéristiques du réseau poreux. Il n'y a donc pas de modification de la surface spécifique ni de la taille de pore et de la distribution poreuse [Das, 2009]. La déshydratation est dite pseudomorphique. Toutefois ce modèle ne tient pas compte des éventuelles déformations (contraction de la structure, migration d'aluminium [Krokidis, 2001]) et des défauts de la structure dus à la déshydratation. Les proportions des faces peuvent varier selon les aluminés qui présentent alors des propriétés d'adsorption différentes.

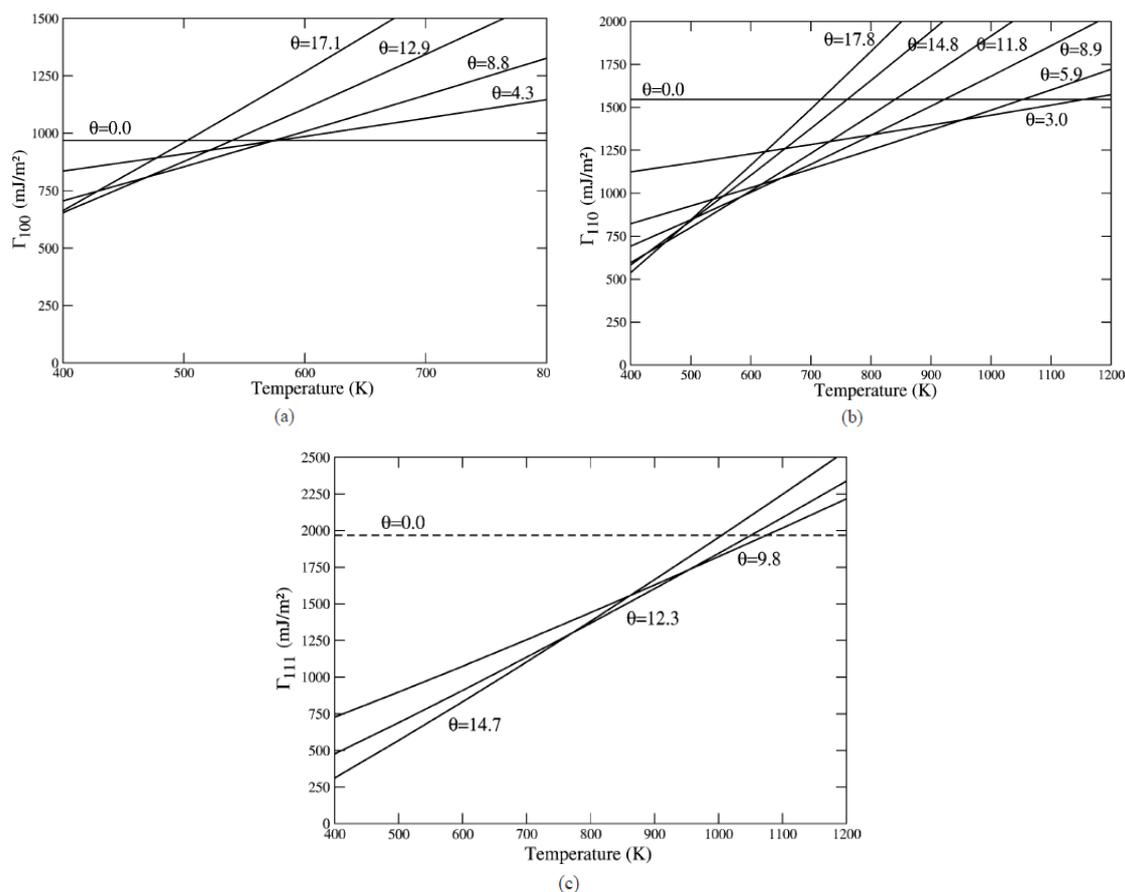


Figure 5 : Energies de surface des faces a) (100), b) (110) et c) (111) en fonction de la température, pour différents taux d'hydroxydes  $\theta$  [Digne, 2004].

#### 1.4.2. Acido-basicité de la surface et modèles proposés

L'acido-basicité de l'alumine est liée à la nature des atomes situés à sa surface :

- les atomes d'aluminium insaturés constituent des sites acides de Lewis
- les oxygènes constituent des bases de Lewis
- les groupes hydroxyles constituent des sites acides de Brønsted.

La description de la surface et de la nature des sites actifs est le sujet de nombreuses études. Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire l'alumine- $\gamma$ .

Des mesures en adsorption/infrarouge [Peri, 1965; Tsyganenko, 1972, 1973; Pearson, 1977] montrent que la coordination de l'hydroxyle a un rôle plus important dans le caractère acide de l'aluminium que le nombre d'oxygènes voisins. Comme Peri [Peri, 1965], Morterra et

Busca considèrent plutôt que la coordination [Morterra, 1976] ou les lacunes [Busca, 1993] de Al prédominent sur les propriétés catalytiques.

Le modèle empirique le plus connu sur la densité et la nature de groupements hydroxyle à la surface des alumines est celui de Knözinger et Ratsanamy [Knözinger, 1978]. Ils concluent à la présence de cinq types d'hydroxyles différenciés selon leur charge électrostatique, la coordination de l'aluminium auquel ils sont liés et leur caractère acido-basique. Des études complémentaires utilisant la DFT [Digne, 2002b] ont permis d'établir un modèle plus réaliste de la surface des alumines tout en différenciant les faces de l'alumine.

Toutes ces études montrent que la surface d'une alumine présente des atomes d'aluminium de coordinations différentes, qui après déshydratation/deshydroxylation, peuvent constituer des sites d'adsorption forte pour le xénon. Ceci peut jouer un rôle important dans la caractérisation par spectroscopie RMN Xe.

Bien que les alumines de transition, et plus particulièrement l'alumine- $\gamma$ , soient des matériaux communément utilisés, leur porosité et propriétés texturales restent à l'heure actuelle, un sujet de recherche important. Une description de la porosité par les techniques usuelles est possible mais les techniques d'adsorption sont limitées par les hypothèses géométriques utilisées dans les modèles et celles d'imagerie ne représentent qu'une petite partie de l'échantillon et non sa globalité.

La caractérisation fine des propriétés texturales et de transport des alumines de transition fait intervenir trois enjeux majeurs. Le premier réside dans l'évaluation de la taille et la distribution poreuse des alumines de transition, le second consiste à mieux comprendre l'agencement du réseau poreux et le troisième enjeu est de mieux comprendre les connectivités afin de maîtriser et contrôler l'organisation de la porosité et la diffusion des espèces à l'intérieur des pores.

## **2. La RMN du $^{129}\text{Xe}$ à une dimension**

### **2.1. Principe de la RMN du xénon**

Le xénon est un gaz incolore, inodore et noble donc relativement inerte. Il peut néanmoins réagir avec des composés riches en électron tel que le difluore  $\text{F}_2$  pour donner des fluorures  $\text{XeF}_n$  ou des oxyfluorures  $\text{XeOF}_n$ .

Le xénon a un numéro atomique de 54, une configuration électronique  $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^6$  et un rayon atomique de 220 pm. Il est naturellement présent dans l'air à hauteur de 0,09 ppm. C'est lors de l'analyse spectrale du résidu obtenu après élimination de l'oxygène et de l'azote de l'air, qu'en 1898, Sir William Ramsay et Morris William Travers ont découvert son existence. Sa production actuelle se fait par distillation cryogénique de l'air et nécessite environ un million de litre d'air pour un litre de xénon pur [Air Liquide].

Le xénon est utilisé dans différents domaines tels que l'éclairage (tubes et ampoules à luminescence appelés « tubes néon » et les lasers), l'automobile (phares), la médecine (anesthésiant [Delhay, 2010]), et plus récemment dans l'aérospatial (carburant pour moteurs ioniques de satellites) et la fabrication d'écrans plats [Air Liquide].

Le xénon compte huit isotopes stables dont seulement deux ont un spin nucléaire non nul, détectable par RMN :  $^{129}\text{Xe}$  et  $^{131}\text{Xe}$  (Tableau 2)

L'isotope largement utilisé en RMN est l'isotope 129 de spin  $\frac{1}{2}$ . Son temps de relaxation longitudinal spin-réseau  $T_1$  très long peut être de plusieurs heures pour le xénon pur.

Dans un tube RMN dont les parois ont été greffées de groupements silanols, le temps de relaxation  $T_1$  du xénon à température ambiante et à  $3 \cdot 10^4$  Pa est d'au moins 5 heures [Desvaux, 2000] en ayant pris soin d'éliminer toute trace d'élément paramagnétique (11,75 T). En présence d'impuretés ou d'espèces paramagnétiques, le phénomène de relaxation est accéléré, et le  $T_1$  du xénon adsorbé est alors plus court.

Lorsqu'il est adsorbé à la surface de matériaux poreux purs, le temps de relaxation  $T_1$  est de l'ordre de quelques dizaines de millisecondes à quelques secondes.

## 2.2. Le déplacement chimique du xénon

La RMN du xénon appliquée à l'étude de matériaux a été initiée par l'équipe du Pr. Jacques Fraissard au début des années 80. L'idée était de trouver une nouvelle technique de caractérisation de solides poreux par spectroscopie RMN. Pour cela, une molécule facilement observable en RMN et étant très sensible à l'environnement physique et chimique qui l'entoure devait servir de sonde et permettre de recueillir des informations sur cet environnement. La molécule adsorbée pourrait alors sonder les différents sites d'adsorption et la déformation du nuage électronique traduirait les variations locales d'environnement. Parmi les isotopes de gaz rares observables en RMN, plusieurs sont envisageables et avec son important nuage électronique fortement polarisable, le xénon fait partie des éléments les plus appropriés (Tableau 2). La moindre modification de la symétrie sphérique de son nuage électronique modifie le champ magnétique ressenti par le noyau et, par conséquent, est observable par l'intermédiaire d'un déplacement chimique. Il est donc possible d'associer à chaque environnement une fréquence de résonance caractéristique.

Gaz nobles	Hélium	Néon	Argon	Krypton	Xénon	Radon
Nombre d'électrons dans le nuage électronique (Z)	2	10	18	36	<b>54</b>	86
Mode d'extraction	Distillation fractionnée	<b>distillation cryogénique</b>				Radioactif
Abondance dans l'atmosphère terrestre (fraction volumique en ppm)	5,20	18,20	9340,0	1,10	<b>0,09</b>	0,16 à 18.10 <sup>-19</sup>
Isotopes stables, spin nucléaire (abondance)	<sup>3</sup> He I= 1/2+ (0.0001%) <sup>4</sup> He I=0	<sup>20</sup> Ne 0 <sup>21</sup> Ne 3/2+ (0.27%) <sup>22</sup> Ne 0	<sup>36</sup> Ar 0 <sup>38</sup> Ar 0 <sup>40</sup> Ar 0	<sup>78</sup> Kr 0 <sup>80</sup> Kr 0 <sup>82</sup> Kr 0 <sup>83</sup> Kr 9/2 (11.3%) <sup>84</sup> Kr 0 <sup>86</sup> Kr 0	<sup>124</sup> Xe 0 <sup>126</sup> Xe 0 <sup>128</sup> Xe 0 <sup>129</sup> Xe 1/2 <b>(26.4%)</b> <sup>130</sup> Xe 0 <sup>131</sup> Xe 3/2 <b>(21.2%)</b> <sup>132</sup> Xe 0 <sup>134</sup> Xe 0	/
Prix (Dollars/m <sup>3</sup> ) Tarifs 2004	Industriel 4,2-4,9 Laboratoire 22,3-44,9	60-120	2,7-8.5	400-500	<b>4000-5000</b>	/

Tableau 2 : Quelques données des gaz rares

Bien que le temps de relaxation spin-réseau puisse donner des informations sur la structure et la dynamique locale du xénon, cette grandeur n'est généralement pas exploitable pour des systèmes réels qui peuvent contenir des impuretés paramagnétiques. Dans ce cas, le déplacement chimique en RMN constitue la grandeur de choix pour décrire ces systèmes.

La grande polarisabilité du nuage électronique du xénon conduit à une large gamme de déplacements chimiques qui s'étend sur environ 7000 ppm si on inclut les composés chimiques que peut former le xénon [Pietraß, 1995] (Figure 6). Si l'on considère le xénon adsorbé dans les systèmes poreux, les valeurs du déplacement chimique s'étendent sur quelques centaines de ppm.

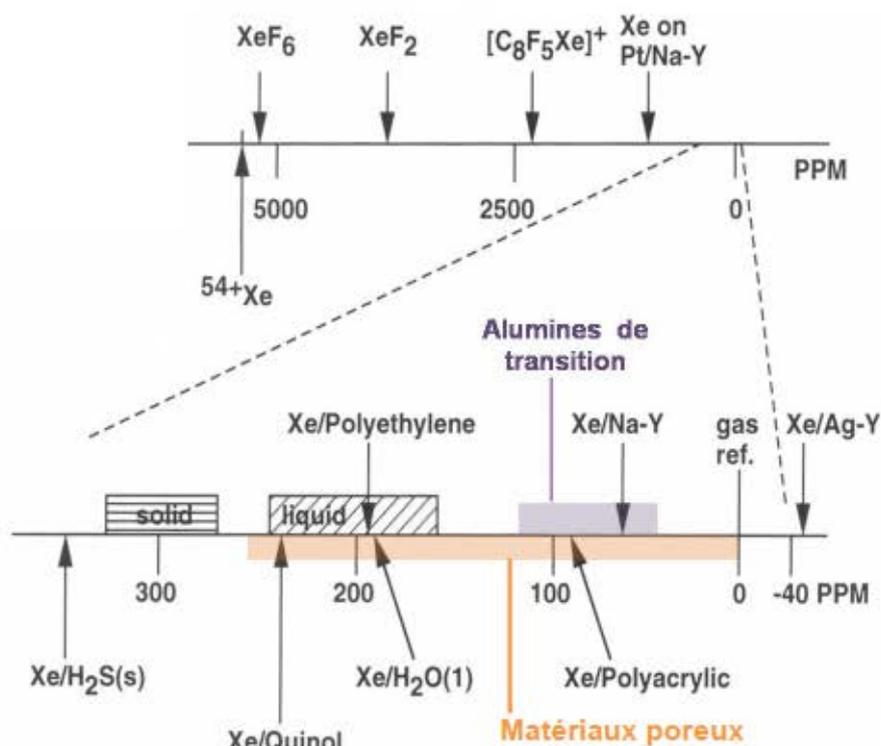


Figure 6 : Gamme de déplacement chimique du xénon (adapté de [Pietraß, 1995]).

Lorsque le xénon est physisorbé dans un solide poreux, les atomes subissent différentes interactions. Ils interagissent tout d'abord avec la surface des pores et ce, d'autant plus que les pores sont petits. On observe donc une augmentation du déplacement chimique lorsque la taille du pore diminue (schématisée dans la Figure 7).

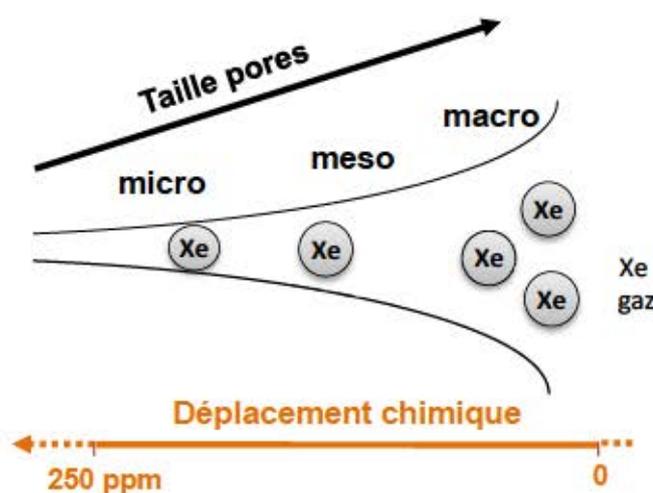


Figure 7 : Variation schématique du déplacement chimique en fonction de la taille du pore.

L'interaction mutuelle des atomes de xénon à l'intérieur des pores peut contribuer également au déplacement chimique observé. Enfin, les atomes de xénon peuvent interagir avec d'autres espèces présentes dans la porosité: cations compensateurs dans le cas des zéolithes ou des argiles, particules métalliques déposées, molécules co-adsorbées ...

Le déplacement chimique mesuré peut être considéré comme la résultante des différentes interactions. Il est alors possible de le décrire comme la somme de termes correspondant à chacune des perturbations.

Fraissard *et al.* [Ito, 1982] ont ainsi proposé la relation suivante (Équation 4) :

$$\delta = \delta_0 + \delta_S + \delta_{Xe} + \delta_{SAF} + \delta_E + \delta_M \quad \text{Équation 4}$$

Avec :  $\delta_0$  : Déplacement chimique du gaz à pression nulle = référence de déplacement chimique ( $\delta_0 = 0$ )

$\delta_S$  : Déplacement chimique dû aux interactions des atomes avec la surface. Ce terme est relié à la taille des pores.

$\delta_{Xe}$  : Déplacement chimique dû aux interactions entre les atomes de xénon, il augmente avec la concentration en xénon adsorbé et dépend également de la taille des pores.

$\delta_{SAF}$  : Déplacement chimique dû aux interactions avec des sites d'adsorption forte (SAF) éventuellement présents dans la porosité, particules métalliques, aluminium extra-réseau ...

$\delta_E$  et  $\delta_M$  : Déplacements chimiques dûs aux champs électrique et magnétique créés par des cations très chargés et/ou paramagnétiques éventuellement présents.

Dans la plupart des cas, les interactions se limitent à celles avec la surface du pore et aux interactions mutuelles. L'Equation 4 se réduit alors à deux termes :  $\delta = \delta_S + \delta_{Xe}$

Lorsque la concentration en xénon, notée [Xe], augmente, les interactions entre atomes augmentent également et le terme  $\delta_{Xe}$  croît.  $\delta$  est alors une fonction croissante de la pression ou de la quantité adsorbée. Dans ce cas, la valeur de  $\delta_S$  est déterminée par extrapolation de la courbe à pression/concentration nulle (Figure 8).

S'il y a des sites d'adsorption forte (SAF), sites de surface ou espèces extra-réseau, les variations de déplacement chimique en fonction de la concentration de xénon adsorbé présentent une courbure vers les valeurs élevées quand la concentration diminue. En effet, à faible quantité adsorbée, les atomes de xénon interagissent principalement avec ces SAF et possèdent un déplacement chimique,  $\delta_{SAF}$ , plus élevé que  $\delta_S$ . Lorsque la quantité de xénon adsorbée augmente, il y a échange entre les atomes fortement adsorbés ( $\delta_{SAF}$ ) et ceux adsorbés à la surface ( $\delta_S$ ). Le déplacement chimique est alors une moyenne de  $\delta_S$  et  $\delta_{SAF}$  pondérée par les populations respectives,  $n_S$  et  $n_{SAF}$ . Le nombre de sites forts étant limité,  $n_{SAF}$  est également limité alors que  $n_S$  augmente avec la concentration de xénon adsorbé. Par conséquent le déplacement chimique moyen observé diminue quand la concentration

augmente. Dans le domaine des fortes pressions, les interactions entre atomes de xénon deviennent prédominantes et le déplacement chimique augmente avec la pression (Figure 8).

Dans le cas de solides mésoporeux, comme les alumines, les interactions Xe-Xe à l'intérieur des pores sont habituellement négligeables, tout du moins semblables à celles existant en phase gaz, dans les domaines de pression usuellement étudiés (0 à 1-2 atmosphères). Le déplacement chimique ne dépend alors pas de la pression et l'Equation 4 se réduit au seul terme  $\delta_s$ .

Enfin, si un solide mésoporeux possède des sites d'adsorption forte, le déplacement chimique montre, comme précédemment, une augmentation quand la concentration de Xe diminue. Cette courbure, observée aux faibles concentrations de xénon, est caractéristique de la présence de tels sites. Les différentes variations de déplacement chimique sont schématisées sur la Figure 8.

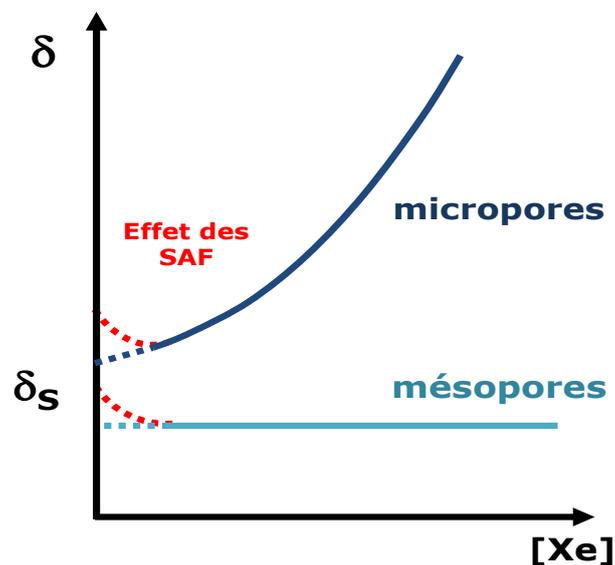


Figure 8 : Représentation schématique de la variation du déplacement chimique en fonction de la concentration en xénon.

### 2.3. Relation entre le déplacement chimique $\delta$ et la taille de pore

Nous avons vu que le terme  $\delta_s$  dépend de la taille des pores. Plus les pores sont petits, plus la valeur de  $\delta_s$  est élevée. Pour établir une relation quantitative entre  $\delta_s$  et la taille des pores, Fraissard *et al.* ont utilisé le libre parcours moyen,  $\lambda$ , d'un atome de Xe dans les structures zéolithiques étudiées ( $\lambda$  étant défini comme la distance moyenne parcourue par un atome de xénon entre deux chocs successifs contre les parois des pores) [Fraissard, 1986; Demarquay, 1987].

En effet, le libre parcours moyen dépend non seulement de la taille des pores (qui peut être variable pour un même pore, comme dans le cas de pores en forme de tonneaux) mais aussi

de leur connectivité qui joue un rôle évident dans la diffusion des atomes de Xe. Quand les pores d'une zéolithe peuvent être assimilés à un cylindre (infini) ou une sphère (fermée),  $\lambda$  peut être aisément calculé; dans les autres cas, il a été déterminé par simulation. Une relation de type hyperbolique a été obtenue entre  $\delta$  et  $\lambda$  (Figure 9).

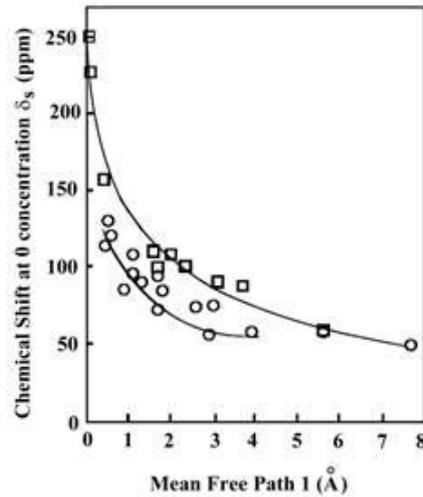


Figure 9 : Relation empirique entre le déplacement chimique et le libre parcours moyen du xénon adsorbé dans des zéolithes classiques ( $\square$ ) (mordenite (cavité), Rho (prisme), ferrierite (canaux c), ferrierite (canaux b), erionite, Rho (cavité), offerite, L, A, Y) et à rapports Si/Al élevés ( $\circ$ ) (ZSM-23, Nu-10, SAPO-11, SAPO-31, SAPO-41, ZSM-48,  $AlPO_4$ -17, EU-1, SAPO-34, ZSM-12, MAPO-36, SAPO-5, omega,  $AlPO_4$ -8, ZSM-20, SAPO-37, VPI-5) [Springuel-Huet, 1995].

Cette relation hyperbolique peut être rationalisée à l'aide d'un modèle d'échange à deux sites où l'on considère qu'un atome de Xe est soit en interaction avec la surface où il a un déplacement chimique  $\delta_a$ , soit dans le volume du pore où il a un déplacement chimique  $\delta_v$  comme schématisé sur la Figure 10 :

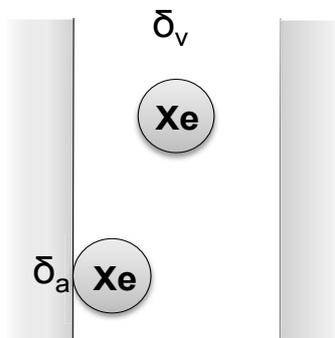


Figure 10 : Schéma du modèle à deux sites.

Le déplacement chimique  $\delta_S$  est alors une moyenne de  $\delta_a$  et  $\delta_v$ , pondérée par les concentrations respectives,  $n_a$  et  $n_v$  :

$$\delta_S = \frac{n_a \delta_a + n_v \delta_v}{n_a + n_v} \quad \text{Équation 5}$$

En assimilant  $\delta_v$  au déplacement chimique du gaz, donc  $\delta_v = 0$ , et en exprimant  $n_a$  et  $n_v$  à l'aide, respectivement, de la loi d'adsorption de Henry ( $n_a = K_{ads} \cdot S \cdot P$ ) et de l'équation des gaz parfaits. On obtient alors l'Équation 6:

$$\delta_S = \frac{\delta_a}{1 + \frac{V}{K_{ads} \cdot S \cdot R \cdot T}} \quad \text{Équation 6}$$

Avec :  $\delta_a$  : Déplacement chimique du xénon en interaction avec la surface (ppm)

$K_{ads}$  : Constante d'adsorption (mol.g.m.J<sup>-1</sup>)

V et S : respectivement le volume poreux et la surface spécifique du solide, proportionnel au diamètre D (m)

T : Température (K)

R : Constante des gaz parfaits

En considérant que le rapport V/S est proportionnel au libre parcours moyen utilisé par Fraissard *et al.* [Demarquay, 1987] on obtient effectivement l'équation d'une hyperbole.

L'étude ultérieure de zéolithes désaluminées (à rapport Si/Al élevé) a montré une déviation par rapport à la relation initiale (Figure 9). La charpente peu ou pas chargée de ces solides conduit à une interaction Xe/surface plus faible et l'on observe alors des déplacements chimiques un peu plus faibles.

La RMN <sup>129</sup>Xe a été appliquée plus tard à des silices mésoporeuses amorphes de différentes origines (gel de silice, Vycor, CPG, MCM-41, SBA-15...) [Conner, 1989; Ripmeester, 1991; Terskikh, 1993b]. Les résultats ont montré que la relation établie pour les zéolithes n'est pas applicable à ces solides. En effet, à tailles de pore comparables, les déplacements chimiques sont plus élevés dans les silices mésoporeuses. Une nouvelle relation a été alors établie [Terskikh, 1993a; Galarneau, 2002; Haddad, 2004] (Figure 11). En fonction de la nature des différentes silices étudiées, de légères variations sont observées rendant compte de la différence des interactions du xénon avec la surface de ces solides (différence du terme  $\delta_a$ ).

L'origine des valeurs élevées du déplacement chimique a été attribuée à la rugosité de surface que présentent des solides amorphes par rapport aux solides cristallisés. [Springuel-Huet, 1997]

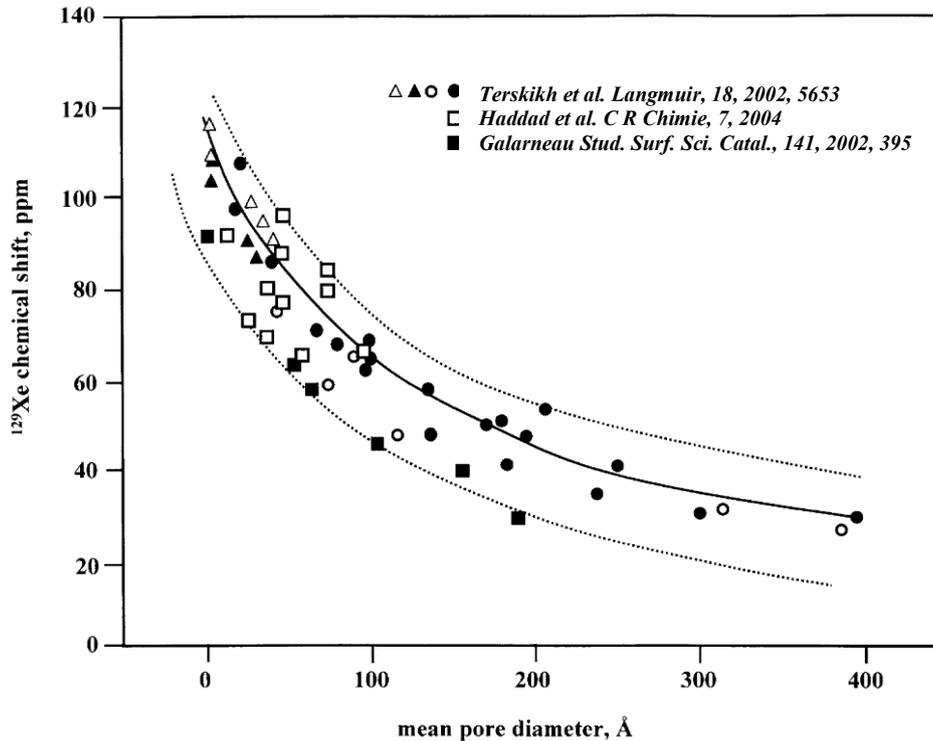


Figure 11 : Relation entre le déplacement chimique isotrope du  $^{129}\text{Xe}$  et la taille de pore. (hypothèse de pores cylindriques) [Haddad, 2004]

On voit donc que la RMN  $^{129}\text{Xe}$  permet de caractériser la porosité des solides dans une large gamme de taille de pores.

Pour les solides microporeux cristallisés, la relation  $\delta_s - \lambda$  établie pour les zéolites permet de déterminer des tailles de pores allant du diamètre de l'atome de xénon (0,44 nm) à 1,2 nm environ. On notera toutefois que, le xénon étant très polarisable, les atomes peuvent s'adsorber dans des pores dont la section présente une dimension inférieure à 0,44 nm. Par exemple, le xénon diffuse dans les pores cylindriques de l'aluminophosphate,  $\text{AlPO}_4\text{-11}$  de dimension  $0,40 \times 0,65$  nm ou pénètre dans les poches latérales de la zéolithe mordénite de dimensions  $0,26 \times 0,57$  nm [Springuel-Huet, 1992; Ripmeester, 1995].

Pour les silices mésoporeuses amorphes, la relation  $\delta - D$  peut être utilisée pour déterminer des tailles de pore allant de 0,1 à 40 nanomètres environ. Au-delà de 40 nm, on voit que le déplacement chimique n'est plus très sensible à la taille de pore (Figure 11).

**Dans le cadre de notre étude, un des objectifs est de caractériser la taille des pores d'alumines mésoporeuses par RMN  $^{129}\text{Xe}$  soit en utilisant la relation précédente, établie à partir de silices amorphes, si elle convient, soit en établissant une nouvelle relation ( $\delta$ -taille de pore) propre à ce type de matériau.**

## 2.4. Hyperpolarisation par pompage optique

### 2.4.1. Du xénon thermique au xénon hyperpolarisé

La détection du signal RMN peut s'avérer difficile si la quantité de xénon est faible. Cela peut être le cas lorsque la pression de xénon, la quantité d'échantillon (cas des films) et/ou la surface spécifique sont faibles. La valeur du temps de relaxation spin-réseau du xénon peut également être élevée et conduire à des temps d'acquisition longs.

Pour contourner ces difficultés, on peut utiliser non plus du xénon thermiquement polarisé dit « thermique » (RMN classique) mais du xénon hyperpolarisé. Cette technique particulière permet d'augmenter la sensibilité de détection couramment d'un facteur mille à dix mille.

La RMN est une technique très peu sensible. En effet, la différence de population entre les niveaux de spins nucléaires, qui suit une loi de Boltzmann, est très faible. De plus, l'observation de la résonance est particulièrement peu aisée dans le cas de noyaux ayant un faible rapport gyromagnétique ( $\gamma$ ). La polarisation d'un système de spins (non nuls) et par conséquent l'intensité du signal détecté étant proportionnelles à  $\gamma$ , il est souvent difficile de détecter un signal. Par exemple, dans un champ magnétique de 4,3 T et à 300 K la polarisation du spin nucléaire  $^{129}\text{Xe}$  n'est que de l'ordre de  $4 \cdot 10^{-6}$ .

Pour augmenter considérablement cette polarisation, il existe des techniques dites de « forces brutes ». La polarisation étant proportionnelle au rapport (champs  $B_0$  / température), il est alors possible de l'augmenter en augmentant le champ magnétique statique  $B_0$  et/ou diminuant la température. Pour augmenter d'un facteur 1000 la polarisation du  $^{129}\text{Xe}$ , il faut un champ  $B_0$  de 20 T environ et que l'échantillon soit refroidi à l'hélium liquide à une température proche de 4 K [Mansson, 2002]. Mais ces méthodes sont coûteuses et atteignent rapidement leurs limites. Il est alors possible d'utiliser une technique alternative qui consiste en l'hyperpolarisation électronique d'un métal alcalin qui est ensuite transférée aux systèmes des spins nucléaires du xénon. On parle alors de pompage optique du métal alcalin.

Depuis 2001, le laboratoire LCMCP dispose d'un système de pompage optique couplé au spectromètre RMN travaillant sous flux gazeux continu.

### 2.4.2. Hyperpolarisation électronique du rubidium

Le pompage optique – invention qui valut à Alfred Kastler le prix Nobel de Physique en 1966 – est une méthode permettant d'induire une polarisation des électrons de valence d'atomes de métaux alcalins tels que le rubidium.

En présence d'un champ magnétique, les niveaux d'énergie  $E$ , dits « Zeeman », des spins électroniques sont distincts (levée de la dégénérescence). A l'équilibre thermique, l'occupation de ces niveaux électroniques par les spins est décrite par la loi de Boltzmann (Équation 7) :

$$N_{\beta} = N_{\alpha} \exp\left(-\frac{E_{\beta} - E_{\alpha}}{k_B T}\right) \quad \text{Équation 7}$$

Avec :  $N_{\alpha}$  et  $N_{\beta}$  : Populations des niveaux  $\alpha$  et  $\beta$ . Pour un spin électronique ( $I=1/2$ ).

L'indice  $\alpha$  correspond au niveau d'énergie le plus bas ( $-1/2$ )

$k_B$  : Constante de Boltzmann

$T$  : Température (K)

En irradiant une vapeur de métal alcalin, comme le rubidium, à l'aide d'une lumière polarisée circulairement à une fréquence appropriée, on peut modifier l'équilibre de Boltzmann entre les niveaux Zeeman de l'état fondamental.

D'un point de vue pratique, une vapeur de rubidium est placée dans un champ magnétique et irradiée par une lumière polarisée circulairement dont la longueur d'onde correspond à la transition  $D_1$  (transition entre l'état fondamental  $5S_{1/2}$  ( $m=-1/2$ ) et le premier état excité  $5P_{1/2}$  ( $m=+1/2$ ) (Figure 12). L'utilisation d'une lumière polarisée circulairement droite ( $\sigma^+$ ) impose la règle de sélection  $\Delta m=+1$ . Seuls les atomes de rubidium gazeux à l'état électronique  $5S_{1/2}$  ( $m=-1/2$ ) absorbent ce rayonnement et passent à l'état électronique excité  $5P_{1/2}$  ( $m=1/2$ ).

Alors qu'il est possible de sélectionner une transition électronique particulière, le retour à l'état fondamental peut se faire sur les deux niveaux Zeeman. Ce retour est rapide (le premier état excité a une durée de vie de l'ordre de 30 ns) et se fait par émission spontanée. Ainsi, tous les niveaux de l'état fondamental sont repeuplés par émission (transition non radiative spontanée) alors que seuls ceux de  $S_{-1/2}$  autorisant une transition vers un état excité de  $P_{+1/2}$  sont dépeuplés par absorption de la lumière polarisée. Le temps de relaxation de l'état fondamental étant relativement long ( $\approx 1$  s), il en résulte à terme un déséquilibre de population des niveaux Zeeman dans l'état fondamental, c'est-à-dire une polarisation des spins électroniques.

Le pompage optique a alors puisé les spins du niveau inférieur de l'état fondamental au profit du niveau supérieur par l'intermédiaire de l'état excité  $P_{1/2}$ . Le moment magnétique global des atomes de rubidium est alors augmenté.

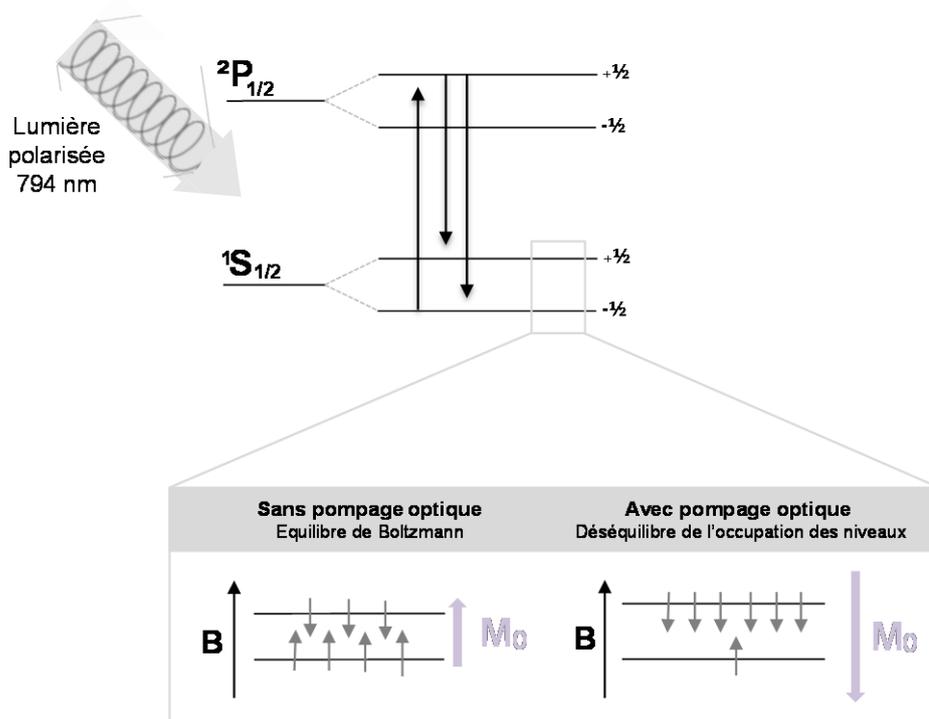


Figure 12 : Principe du pompage électronique du rubidium.

Bien qu'il soit impossible de vider totalement un niveau électronique, l'efficacité du pompage optique est variable et dépend de l'irradiation lumineuse utilisée. S'ajoutent plusieurs contraintes expérimentales (collisions des atomes Rb avec les parois de la cellule, chocs entre atomes, décroissance linéaire de la puissance du laser en traversant le volume de la cellule, etc.) qui limitent la polarisation.

### 2.4.3. Hyperpolarisation nucléaire du $^{129}\text{Xe}$

Après l'observation de Bouchiat *et al.* [Bouchiat, 1960] d'une augmentation de la polarisation des spins nucléaires des atomes de gaz rare utilisés comme tampons dans des cellules de pompage, Happer décrivit le principe du pompage optique par échange de spin (Spin Exchange Optical Pumping, transfert de polarisation électronique du rubidium aux spins nucléaires d'un gaz monoatomique (Xe)) [Grover, 1978; Bhaskar, 1982; Happer, 1984]. Puis, en 1991, l'équipe d'A. Pines [Raftery, 1991] a appliqué l'expérience à l'étude de solides poreux.

Les collisions entre les atomes de rubidium et ceux du xénon peuvent conduire à la formation d'une molécule de van der Waals. Le transfert de polarisation s'effectue au cours de cette liaison temporaire. Ainsi, le signal RMN du xénon trouve son origine dans une polarisation optique et non plus thermique, ce qui augmente considérablement sa sensibilité (facteur

$10^4$  !). La polarisation du  $^{129}\text{Xe}$  via le pompage optique du rubidium est donc susceptible de pallier le manque de sensibilité de la RMN.

Le taux de polarisation dépend de la pression de rubidium, de la pression de xénon, de l'intensité de l'irradiation et des différents phénomènes de relaxation. L'efficacité du pompage peut être expérimentalement contrôlée avec l'absorption de la lumière que l'on peut détecter à l'aide d'un photomètre placé derrière la cellule.

La partie suivante présente différents exemples de la RMN du xénon appliquée aux systèmes microporeux et mésoporeux.

## **2.5. Application de la RMN $^{129}\text{Xe}$ aux systèmes microporeux et mésoporeux**

Comme nous l'avons montré, la RMN du xénon permet de caractériser des matériaux ayant des tailles de pores allant de quelques angströms (micropores) à quelques dizaines de nanomètres (mésopores).

La grande sensibilité du xénon permet de distinguer différents environnements. Si un matériau comporte différents types de pores, le spectre RMN peut présenter autant de signaux que de pores différents, à condition toutefois qu'il n'y ait pas d'échange rapide des atomes de xénon entre les différents pores. Auquel cas, il y a coalescence des signaux en un seul signal.

La RMN du xénon peut également donner des informations sur l'encombrement partiel des pores par une espèce chimique.

La technique a été appliquée à de nombreux matériaux inorganiques, hybrides organiques-inorganiques, organiques (polymères), cristaux liquides. [Domenici, 2011]

Parmi les matériaux inorganiques, on peut citer les zéolithes, les argiles [Tsiao, 1998; Sozzani, 2006], les gels de silices [Terskikh, 1993a], les silices mésoporeuses à porosité organisée comme les SBA-15 ou MCM-41 [Springuel-Huet, 1999], les films siliciques [Nossov, 2002].

Parmi les matériaux hybrides de type MOF (Metal Organic Frameworks) de synthèse plus récente, la RMN du xénon a été appliquée aux MIL-53 (matériaux « respirants ») et aux ZIF-8.

Les récentes applications de la RMN du xénon ont fait l'objet d'une revue soumise au journal « Microporous and Mesoporous Materials » donnée en annexe.

Dans les paragraphes suivants, nous décrivons deux exemples. Le premier est celui d'une zéolithe présentant deux types de pores. Le second concerne l'encombrement des pores d'une zéolithe par cokage au cours d'une réaction de craquage catalytique.

### **2.5.1. Matériau microporeux avec différents types de pores**

La zéolithe ferrière [Ito, 1989] présente un réseau poreux constitué de pores cylindriques parallèles de section  $0,54 \times 0,42$  nm connectés perpendiculairement via des canaux en forme

de tonneaux s'ouvrant sur deux canaux adjacents par des fenêtres de dimensions  $0,48 \times 0,35$  nm. Les petites dimensions des fenêtres ne permettent pas un échange rapide des atomes de xénon entre les canaux et le spectre montre deux signaux correspondant aux deux types de pores (Figure 13).

Le signal le plus déplacé ( $\delta \approx 150$  ppm) a été attribué aux canaux cylindriques et le moins déplacé ( $\delta \approx 110$  ppm) aux canaux perpendiculaires. En effet, ces derniers ont un diamètre interne plus grand (environ 0,7 nm) dans leur partie centrale et le déplacement chimique du xénon adsorbé dans ces canaux est plus faible [Ito, 1989]. On notera l'existence d'un signal de faible intensité, vers 55 ppm, dû à la présence de mésopores dans cet échantillon.

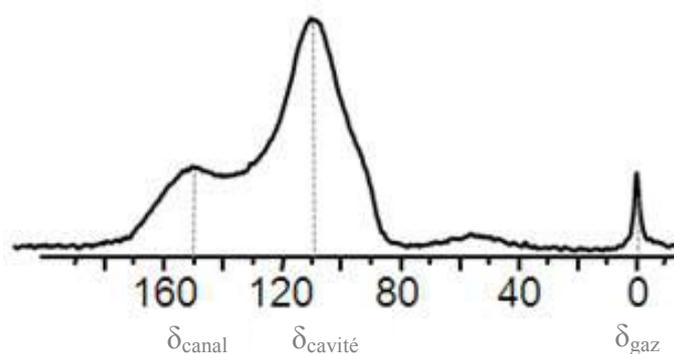


Figure 13 : Spectre RMN  $^{129}\text{Xe}$  de la zéolithe ferriérite

### 2.5.2. Matériau microporeux avec un seul type de pores en présence d'espèce encombrante

Nous avons vu que le xénon permet de sonder différentes porosités, mais cette molécule sonde peut être utilisée pour localiser des espèces présentes dans un matériau comme des ions [Gedeon, 1989], des espèces extra-réseau [Chen, 1991], des molécules adsorbées ou du coke [Barrage, 1990].

Dans l'exemple suivant, les auteurs ont mesuré le déplacement chimique de quatre échantillons de zéolithe Y, contenant des taux de coke différent (0%, 3%, 10,5% et 15%) en fonction de la quantité de xénon adsorbée. Les variations du déplacement chimique en fonction de la quantité d'atomes de xénon adsorbés ont été rapportées dans la Figure 14.

Les variations sont essentiellement linéaires dans le domaine de concentration étudié. Pour l'échantillon à faible taux de coke (3%), la valeur de  $\delta_s$  est plus élevée que celle de l'échantillon non coké mais la pente de la courbe est identique. Ceci montre que les interactions Xe-Xe sont similaires dans les deux échantillons, et par conséquent, que le

volume des cavités est similaire. En revanche, la valeur plus élevée de  $\delta_S$  traduit un libre parcours moyen du xénon plus faible dans l'échantillon coké. Ceci peut s'expliquer par une localisation du coke au niveau des fenêtres des cavités qui limite la diffusion du xénon entre les cavités mais ne change pas le volume de la cavité. A taux plus élevés de coke, la pente des courbes augmente également, montrant que le coke se dépose ensuite à l'intérieur des cavités et réduit, de ce fait, leur volume libre.

Avec ces exemples, on voit que cette technique est appliquée à de nombreux matériaux et que seules les tailles des pores par rapport à la taille de l'atome de xénon, limitent les mesures.

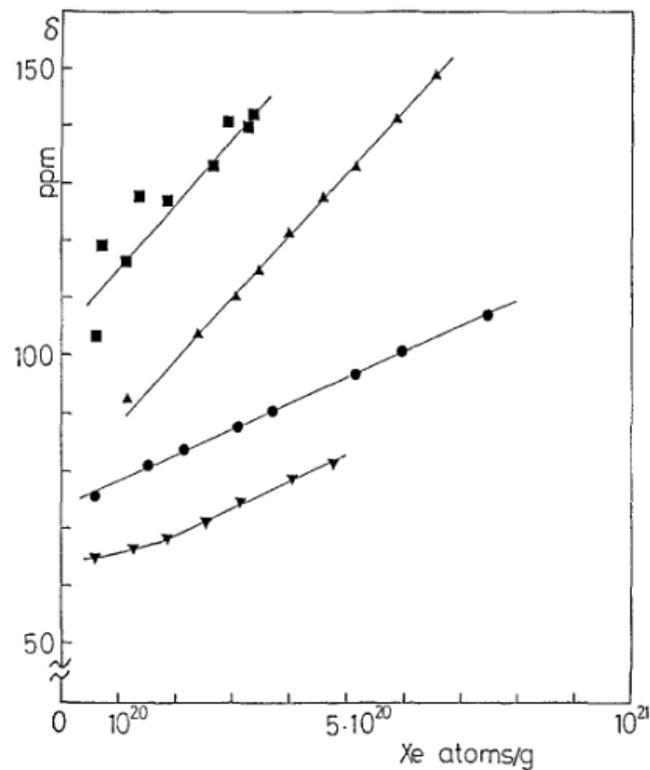


Figure 14 : Déplacement chimique en fonction de la quantité de xénon dans une zéolithe HY contenant différentes quantités de coke (▼HY-R, ●HY-3, ▲HY-10,5 ■HY-15). [Barrage, 1990]

Cette bibliographie montre l'étendue du domaine d'application pour les matériaux poreux. Toutefois ces résultats sont obtenus pour des échantillons dont la porosité est connue ou maîtrisée. En revanche, bien que la forme des plaquettes d'alumine soit définie, leur agencement n'est pas parfaitement maîtrisé et reste difficile à caractériser. **Ces exemples d'application de la RMN  $^{129}\text{Xe}$  montrent le potentiel de cette technique pour étudier la porosité complexe de matériaux tels que les alumines- $\gamma$ . Le challenge est alors d'optimiser les conditions expérimentales afin de détecter un signal RMN et de corréler le déplacement chimique aux propriétés texturales du matériau.**

### 3. Dynamique moléculaire par RMN

Expérimentalement, la dynamique des molécules adsorbées peut être étudiée par RMN sur une large gamme d'échelles de temps et de distances. Alors que la RMN multidimensionnelle permet de caractériser les échanges il est également possible de remonter à la dynamique et à la diffusion d'espèces. A l'échelle macroscopique, la RMN à gradients de champ pulsés (PFG) permet de suivre la diffusion à longue échelle de distance et de temps. Pour les coefficients de diffusion usuels ( $10^{-9}$ - $10^{-10}$   $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ) les déplacements moléculaires correspondants sont de l'ordre de quelques microns. Dans les matériaux mésoporeux les molécules sondes couvrent donc des distances englobant de nombreux pores mais leur mobilité macroscopique résulte de processus diffusionnels se produisant à l'échelle du nanomètre.

#### 3.1. La RMN 2D-Echange pour l'étude de la connectivité des pores

Alors que les spectres à une dimension nous informent sur l'environnement des atomes, la RMN 2D-Echange (ou EXSY pour EXchange SpectroscopY) est une technique de caractérisation très intéressante pour les matériaux poreux [Jeener, 1979]. Lorsque la diffusion du xénon est suffisamment lente et que l'on peut observer autant de signaux que de types de pores, la RMN 2D-Echange permet de quantifier les échanges entre les pores.

Elle est la seule technique à mettre en évidence et caractériser efficacement la connectivité d'un matériau présentant plusieurs types de pores. Cette technique nécessite l'utilisation de séquences RMN-Echange à deux dimensions. De telles séquences comportent, en plus des temps d'évolution et d'acquisition, un temps de mélange  $t_m$ , pendant lequel les atomes peuvent éventuellement changer d'environnement, par exemple, de diffuser d'un type de pores à un autre ou entre la porosité et l'extérieur du solide.

##### 3.1.1. Acquisition des spectres RMN 2D-Echange

Les séquences des expériences 2D-Echange se composent de trois d'impulsions  $\pi/2$  (Figure 15). La première place l'aimantation dans le plan orthogonal xy. Durant un premier temps d'évolution  $t_1$ , le déphasage des spins varie selon fréquence de résonance. Une seconde impulsion permet d'amener l'aimantation dans le plan longitudinal. Les durées du temps d'évolution  $t_m$  sont choisies de façon à observer les processus d'échange. La troisième impulsion permet de ramener l'aimantation dans le plan de détection xy. Le signal est enregistré durant le temps d'acquisition  $t_2$ . La durée totale d'acquisition d'un spectre 2D est donc la somme de ces trois délais, plus un délai complémentaire assurant le retour à l'équilibre complet du système.

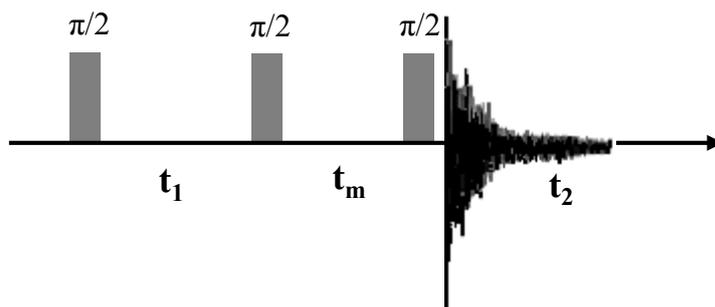


Figure 15 : Séquence d'impulsion RMN 2D-Echange.

Chaque environnement est caractérisé par une fréquence de précession  $\omega$ . Lorsqu'un atome de xénon se trouve dans un environnement A, précessant à une fréquence  $\omega_A$  durant  $t_1$ , il contribue au signal de A. Si durant le temps de mélange, il change d'environnement et se retrouve dans l'environnement B, sa fréquence de précession est alors  $\omega_B$ . Durant le temps d'acquisition  $t_2$  et il contribue au signal de B. De même pour les atomes se trouvant en B et changeant d'environnement au profit du A. Pour les atomes n'ayant pas le temps de diffuser, leur contribution est inchangée et est observée pour leur environnement « d'origine ».

Les paramètres d'acquisition sont adaptés en fonction de la résolution du spectre et du temps de mesure souhaitable. La résolution du spectre dépend de la largeur des signaux. Pour des raisons de durée d'expérience, le nombre de points dans la dimension  $t_1$  est souvent inférieur à celui dans la dimension  $t_2$  et on peut procéder à un remplissage dit « zero-filling » (ajout de points nuls) pour améliorer la résolution. Malgré ces aménagements, la sensibilité du xénon étant faible, la durée d'acquisition reste importante en RMN Xe et peut prendre plusieurs heures pour un spectre 2D.

### 3.1.2. Allure des spectres à deux dimensions

Après une double transformée de Fourier, le spectre obtenu se présente sous la forme d'une carte à deux dimensions. Après la transformée de Fourier, le signal ne dépend plus du temps mais de la fréquence (ou du déplacement chimique). On retrouve alors sur la diagonale le spectre à une dimension, avec les pics caractérisant les environnements A et B, aux déplacements chimiques  $\delta_A$  et  $\delta_B$ . Les pics de corrélation hors-diagonale correspondent à la fraction d'atomes de xénon changeant de fréquence de précession au cours de la séquence RMN. Leur présence montre donc l'existence d'un échange d'un environnement à l'autre (Figure 16).

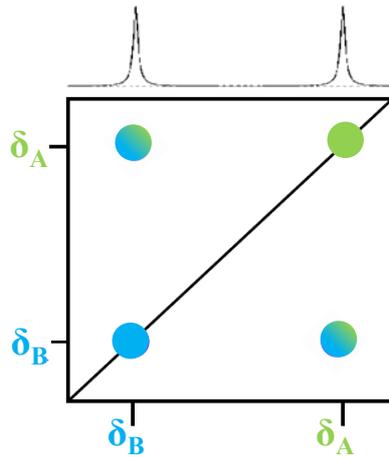


Figure 16 : Représentation schématique d'un spectre à deux dimensions, représentatif d'environnements connectés A et B.

L'intensité  $I$  des pics est mesurée par intégration du volume présent sous le signal. Elle est décrite par l'équation :

$$I(t_m) = M_0 \exp(-Lt_m) \quad \text{Équation 8}$$

Avec  $M_0$  : Magnétisation initiale du xénon

$L$  : Matrice d'évolution (décrite dans le chapitre 6)

L'évolution de l'intensité des signaux diagonaux et hors-diagonale, en fonction du temps de mélange, permet de déterminer la vitesse d'échange entre les sites.

Différents exemples de la littérature montrent la puissance et la singularité de cette technique. l'ITQ-6 est un matériau obtenu par délaminage d'une zéolithe ferrière [Springuel-Huet, 2007]. La délaminage consiste à séparer les feuillets, à l'aide d'ultra-sons, d'un précurseur lamellaire d'une zéolithe, de façon à augmenter de façon importante la surface spécifique externe et par là même l'accessibilité des sites catalytiques de la zéolithe.

Le spectre de ITQ-6 montre trois signaux,  $a$ ,  $b$  et  $c$  (Figure 17). Les signaux  $b$  et  $c$  correspondent aux pores de la ferrière. Le signal  $a$ , moins déplacé est attribué au xénon adsorbé dans des mésopores formés au cours de la délaminage. La présence de trois signaux distincts prouve que l'échange des atomes de xénon entre ces pores n'est pas extrêmement rapide (supérieur à la milliseconde) mais ne renseigne pas sur la connectivité des différents pores. Pour obtenir des informations sur celle-ci, des expériences RMN 2D-Echange ont été réalisées.

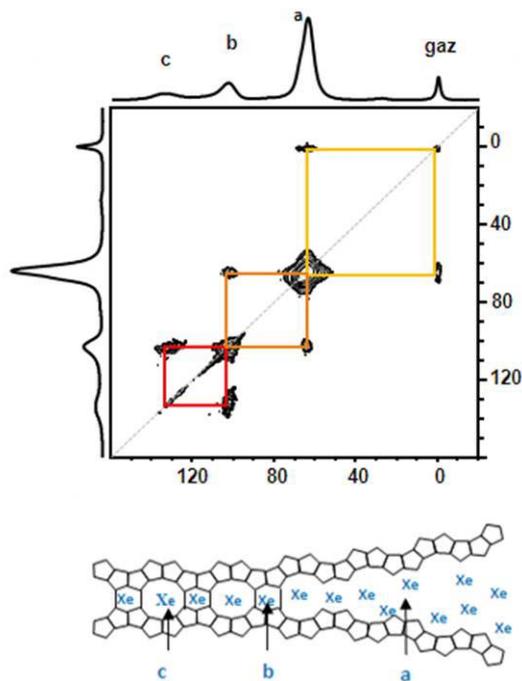


Figure 17 : Etude de la connectivité des pores dans une zéolithe délaminiée ITQ-6 à l'aide d'une séquence 2D-Echange (RMN  $^{129}\text{Xe}$  avec rotation à l'angle magique (MAS)).

Les signaux hors-diagonale indiquent plusieurs échanges: i) entre le xénon gaz (phase gazeuse externe) et les mésopores, ii) entre les mésopores et les cavités de la ferriérite, iii) entre les cavités et les canaux. En revanche, il n'y a pas d'échange entre les mésopores et les canaux, ni entre le gaz et les canaux et cavités de la zéolithe. Ces observations ont permis de conclure que la délamination n'avait pas conduit à la formation de feuillets simples mais plutôt d'un ensemble de feuillets présentant les pores caractéristiques de la ferriérite. D'autre part, la délamination ne se fait pas sur toute la dimension des particules mais procède de l'extérieur vers l'intérieur comme schématisé dans la Figure 17. Pour cet exemple la quantification des échanges entre porosité n'a pas été étudiée.

### 3.1.3. Quantification des échanges du xénon entre ses différents environnements

Lorsque que le temps de mélange est court, il n'y a pas d'échange visible entre les environnements A et B. En augmentant  $t_m$ , on laisse de plus en plus de temps au xénon pour se déplacer entre A et B. La proportion de xénon en échange devient donc plus importante. Les intensités des pics hors-diagonale, notées  $I_{AB}$  et  $I_{BA}$ , augmentent aux dépens de celles des pics diagonaux,  $I_{AA}$  et  $I_{BB}$  (Figure 18).

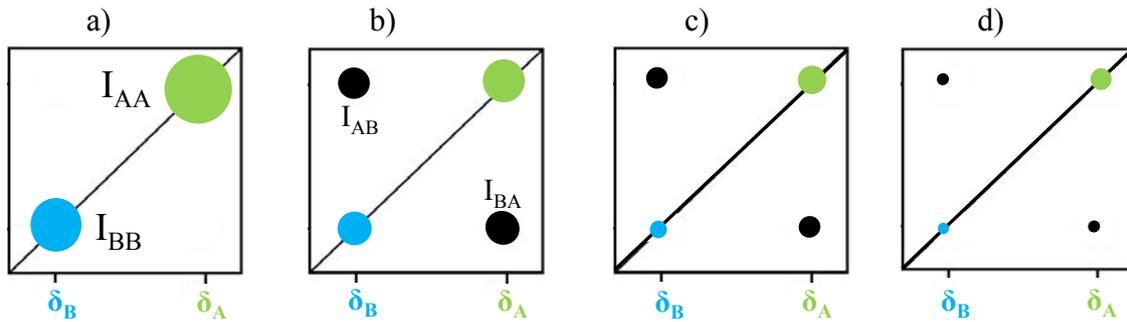


Figure 18: Evolution des signaux RMN A et B en fonction du temps de mélange  $t_m$  qui augmente de a) à d).

Une représentation schématique de l'évolution des intensités des pics diagonaux et hors-diagonale en fonction de  $t_m$  est donnée dans la Figure 19. L'Equation 8 décrivant cette évolution peut être résolue dans le cas d'un système à deux sites. On obtient l'expression des intensités des pics diagonaux et hors-diagonale en fonction de  $t_m$ .

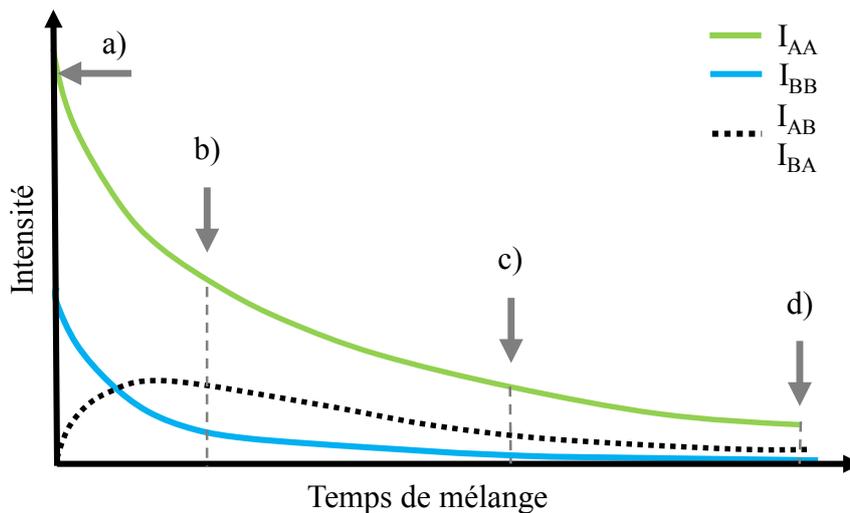


Figure 19 : Evolution de l'intensité de chaque signal A et B en fonction du temps de mélange  $t_m$ .

Différentes expressions mathématiques ont été proposées dans la littérature [Jeener, 1979; Tomaselli, 1993; Moudrakovski, 1995]. En général, la valeur de la vitesse d'échange est déterminée en ajustant la courbe, obtenue en traçant le rapport des intensités d'un pic hors-diagonale et d'un pic diagonal mesurées sur le spectre, par l'expression mathématiques correspondantes. Plusieurs travaux de recherche ont été réalisés pour quantifier l'échange entre les différents environnements d'un matériau, notamment dans les polymères ou les zéolithes.

L'utilisation de la RMN  $^{129}\text{Xe}$  2D-Echange a permis de mettre en évidence les échanges entre des zéolithes NaX et NaY dans un mélange [Moudrakovski, 1995] et de déterminer des constantes d'échange ainsi que l'énergie d'activation liée au déplacement des atomes Xe dans les différents environnements du matériau par des expériences à différentes températures.

La quantification des constantes des échanges en utilisant le xénon hyperpolarisé est plus ardue puisque l'intensité du signal RMN n'est plus proportionnelle à la concentration de xénon. Le signal RMN du xénon hyperpolarisé trouve son origine dans une polarisation optique et non plus thermique. C'est pour cette raison que la quantification en 2D est particulièrement rare dans la littérature. Mais il est possible, à l'aide d'une séquence d'impulsions particulière, de différencier le xénon HP présent dans la porosité avant la première impulsion, du xénon arrivant à l'intérieur des pores après la première impulsion. Par exemple, l'échange du xénon dans du silicium présentant des pores de 9 à 18 nm environ a été réalisé à l'aide de xénon hyperpolarisé [Knagge, 2006].

L'échange entre la porosité A et B est plus rapide que celui entre ces deux porosités et la phase gaz. Knagge propose une représentation schématique de l'organisation des différents types de pores à l'intérieur de ce matériau.

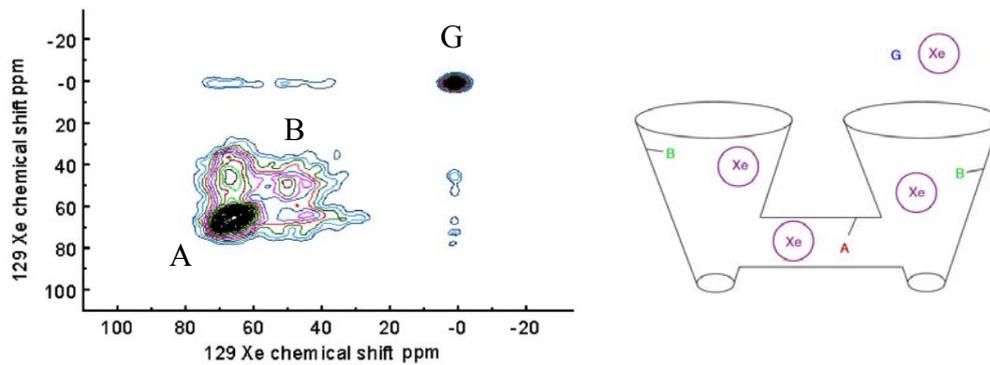


Figure 20 : Spectre 2D-Echange et schéma représentant le réseau poreux de silicium déduit de l'expérience RMN [Knagge, 2006].

Jusqu'à présent aucune étude n'a été réalisée sur des alumines dont la porosité complexe est mal définie. Notre objectif est de mettre en évidence et de quantifier les phénomènes d'échange entre différents types de pores ou entre les pores et la phase gazeuse externe. Ces échanges montrent l'existence d'une connectivité entre les pores.

## 3.2. Apport de la RMN à gradient de champ pulsé (PFG) pour l'étude de la diffusion et des propriétés de transport

### 3.2.1. Introduction

La connaissance des propriétés de transport est très importante en catalyse hétérogène [Ernst, 1995; Kärger, 1995]. La sélectivité et l'activité du catalyseur dépendent de manière significative de la diffusion des solutions d'imprégnation, des réactifs et des produits de la réaction dans le réseau poreux.

La diffusion est définie comme la migration de matière de façon à éliminer les variations de concentrations locales afin d'établir un état d'équilibre.

Dans un réseau poreux, différents mécanismes contrôlent la diffusion:

- La diffusion à la surface (Figure 21a): Présente dans les micropores, elle est dominée par les interactions molécules/paroi.
- La diffusion de Knudsen [Knudsen, 1995] (Figure 21b): Elle prédomine dans les mésopores. Les collisions molécules/paroi sont plus fréquentes que les collisions intermoléculaires. Ce processus stochastique rend la diffusivité dépendante de la taille de pore et de la vitesse moyenne des molécules.
- La diffusion moléculaire (Figure 21c) : Elle s'exerce dans les macropores. Les collisions entre molécules sont prépondérantes, la diffusion est assimilée à celle d'un gaz.

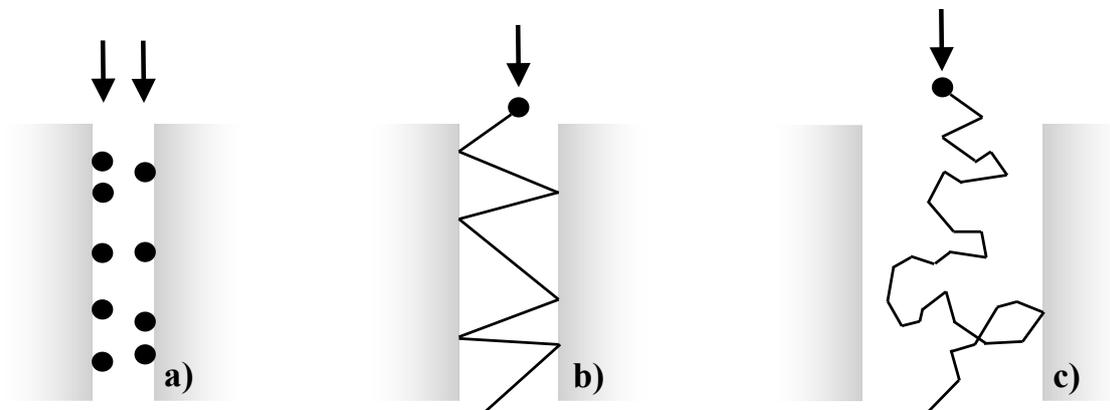


Figure 21 : Mécanismes de diffusion dans a) un micropore, b) un mésopore et c) un macropore.

Dans un mésopore, on distingue également deux types de diffusion [Kärger, 1992] :

- Le transport ou transfert de masse (Figure 22) : diffusion résultant de la présence d'un gradient de concentration dans le milieu (système hors équilibre). On mesure alors un coefficient de transport  $D_t$

- L'autodiffusion (Figure 23) : diffusion régie par le mouvement brownien en l'absence de gradients de concentration dans un système à l'équilibre. On mesure alors un coefficient d'autodiffusion  $D$

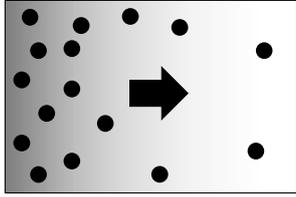


Figure 22: Transfert de masse

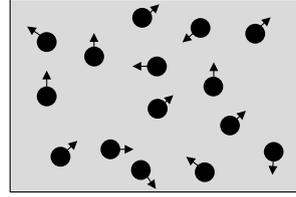


Figure 23: Autodiffusion [Kärger, 1992]

Les mécanismes de microdynamique mis en jeu dans ces deux types de diffusion sont les mêmes et les coefficients de diffusion sont liés par la relation de Darken (Equation 9).

$$D_t = D \frac{d \ln p}{d \ln q} \quad \text{Équation 9}$$

Avec  $p$  et  $q$  respectivement la pression et la concentration de la phase adsorbée.

Pour des systèmes où la diffusion est indépendante de la concentration et/ou  $q$  n'est pas trop grand, on peut assimiler  $D$  et  $D_t$ .

### 3.2.2. Principe de la RMN PFG

La possibilité d'utiliser la RMN pour mesurer la diffusion des molécules a d'abord été décrite en 1965 par Stejskal et Tanner [Stejskal, 1965]. Ces techniques de RMN à gradients de champ sont extrêmement utiles à la compréhension du lien entre les propriétés de transport et les interactions des molécules diffusantes avec les supports poreux (présentant différents types de porosité). Les gradients de champ sont utilisés en RMN pour obtenir un marquage spatial de l'échantillon. Dans le cas de l'utilisation d'un champ statique variant selon la direction  $z$  (gradients  $B_0$ ), la fréquence de précession dépend directement de la position dans l'espace du spin considéré : on obtient ainsi un marquage spatial en fréquence de l'échantillon. Cette différence de fréquence se traduit également, au bout d'un temps donné, par une différence de phase entre les aimantations individuelles, ce qui conduit alors à un marquage spatial en phase. Ces gradients permettent ainsi de cartographier l'échantillon à un instant donné (IRM) mais aussi d'étudier le déplacement des spins dans le temps par des séquences de diffusion (RMN PFG).

### 3.2.3. Séquences d'impulsions et acquisition des spectres

#### 3.2.3.1. La séquence d'écho de spin (séquence d' Hahn)

La séquence d'écho de spin a été développée par Hahn *et al.* [Hahn, 1950] pour s'affranchir de l'inhomogénéité du champ  $B_0$  qui se manifestent par une distribution de fréquences de résonance. Cette inhomogénéité est responsable de la décroissance rapide de la composante transversale dans les expériences de RMN classiques. Cette séquence débute par une impulsion de  $\pi/2$  (Figure 24a) qui projette l'aimantation macroscopique dans le plan transversal xy perpendiculaire à  $B_0$ . En raison de différentes contributions (interactions spin-spin, inhomogénéité de champ), on assiste ensuite à un déphasage des spins appelé défocalisation (Figure 24b). Au bout d'un temps  $t_e/2$ , on applique une impulsion de  $\pi$  (Figure 24c) entraînant la refocalisation totale des spins après un temps  $t_e$  (Figure 24d). On obtient alors un signal « d'écho de spin ». [Canet, 1991]

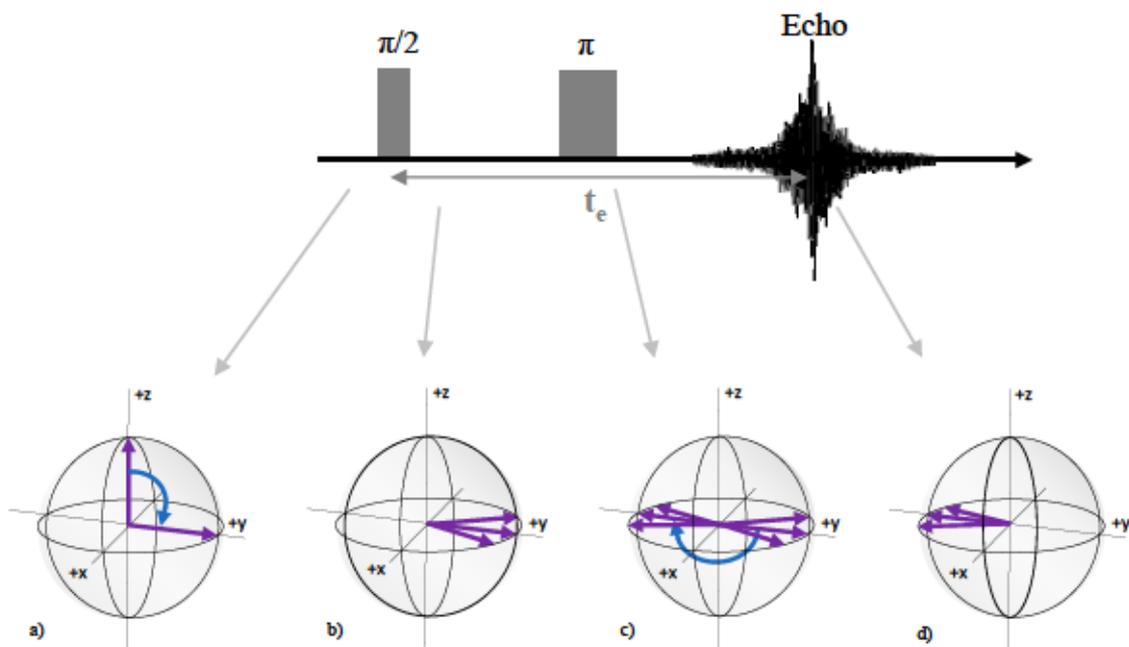


Figure 24: Séquence d'écho de spin et représentation schématique de l'évolution des spins nucléaires.

#### 3.2.3.2. Séquence d'écho de spin avec gradients de champ magnétique

La mesure de la diffusion moléculaire par RMN a été proposée par E. Stejskal et J. Tanner [Stejskal, 1965] sous la forme d'une expérience d'écho de spins à gradients de champs pulsés (aussi appelée PGSE pour Pulsed Gradient Spin Echo)(Figure 25). Le principe est le même

que celui de la séquence d'écho de spin à laquelle on ajoute des impulsions de gradients  $g$  selon la direction  $z$ , ce qui rend le champ ressenti par l'échantillon croissant dans cette direction. Pendant ces impulsions la fréquence de précession des spins nucléaires dépend alors de la position  $z$  de la molécule.

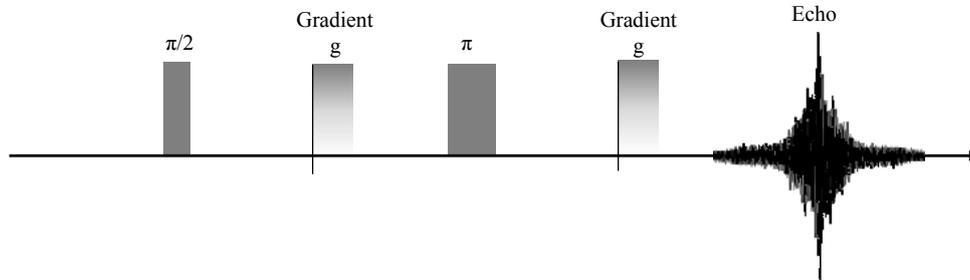


Figure 25: Séquence d'écho de spin avec gradients de champ [Kärger, 1988].

Après une impulsion d'excitation à  $\pi/2$ , un gradient de champ pulsé (PFG) de durée  $\delta$  est appliqué pendant la première période de l'expérience. Le gradient introduit un déphasage de l'aimantation globale lié au codage spatial de la phase des spins en fonction de leur position le long de l'axe du gradient appliqué. L'impulsion à  $\pi$  de refocalisation au temps  $t_e/2$  renverse la précession. Un second gradient, identique au premier, inverse le codage spatial des phases avant l'enregistrement de l'écho de spin au temps  $t_e$ . Si les atomes sont stationnaires durant la période qui sépare les deux gradients (temps d'observation) le codage et le décodage spatial des phases se compensent et l'écho de spin est maximum avec une amplitude  $I_0$  gouvernée uniquement par la relaxation transversale  $T_2$ . Si les molécules subissent des mouvements de diffusion translationnelle, (position des spins selon l'axe du gradient modifiée au cours du temps d'observation), il y aura un décalage des phases codées et décodées par les deux impulsions de gradient. Ce décalage de phase est détecté et déterminé par l'atténuation de l'intensité  $I$  de l'écho de spin résultant.

L'atténuation est dépendante du chemin parcouru par les molécules ou plus précisément de la projection de ce chemin sur la direction du gradient ( $z$ ) [Kärger, 1988]. Sous l'effet de l'autodiffusion, durant le temps d'observation  $\Delta$ , les atomes se déplacent d'une position initiale  $z_1$  à une position  $z_2$ , représentant alors une distance parcourue  $Z$ . Pendant l'impulsion du gradient, la phase des spins devient dépendante de leur position. Pour l'ensemble de la séquence, la phase résultante  $\Phi$  est alors :  $\Phi = \gamma g \delta (z_1 - z_2) = \gamma g \delta Z$

Chaque spin contribuant au signal RMN par la composante cosinus de sa phase, le signal obtenu est la somme de ces dernières sur l'ensemble de l'échantillon. Pour obtenir l'atténuation du signal, notée  $\psi$ , il faut donc prendre l'intégrale de ces composantes en les pondérant par la probabilité pour un spin donné capable de se déplacer sur une distance  $Z$  pendant le temps  $\Delta$  :  $P(Z, \Delta)$  (propagateur moyen). L'atténuation équivaut également au rapport de l'intensité mesurée après application de gradients ( $I$ ) par celle mesurée initialement, en l'absence de gradients ( $I_0$ ) (Equation 10).

Durant une impulsion la phase, l'atténuation s'écrit [Kärger, 1992]:

$$\Psi(g\delta, \Delta) = \frac{I(g\delta, \Delta)}{I_0(\Delta)} = \int \bar{P}(Z, \Delta) \cos(\gamma \delta g Z) dZ \quad \text{Équation 10}$$

Dans le cas d'un système homogène infini  $P(Z, \Delta)$  prend une forme gaussienne :

$$P(Z, \Delta) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D\Delta}} \exp\left(\frac{-Z^2}{4D\Delta}\right) \quad \text{Équation 11}$$

En intégrant le second membre de l'Equation 10 on obtient:

$$\Psi(g\delta, \Delta) = \exp\left(-(\gamma\delta g)^2 D\Delta\right) \quad \text{Équation 12}$$

Il convient toutefois de tenir compte des mouvements des spins durant les impulsions de gradient. L'atténuation s'écrit alors :

$$\Psi(g\delta, \Delta) = \exp\left(-(\gamma\delta g)^2 D\left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right)\right) \quad \text{Équation 13}$$

Expérimentalement, selon l'information recherchée, l'intensité est mesurée en variant le temps d'observation ( $\Delta$ ), la durée ou l'intensité ( $g$ ) du gradient de champ.

### 3.2.3.3. Séquences bipolaires à 13 intervalles

La performance de la technique RMN PFG pour déterminer les diffusivités est fortement liée à l'homogénéité du champ magnétique appliqué. Le champ magnétique ressenti par les molécules dépend non seulement du champ magnétique externe  $B_0$ , du champ additionnel créé par l'application du gradient de champ mais aussi des gradients parasites. Ces derniers proviennent de la variation locale des susceptibilités magnétiques dans l'échantillon. Leurs effets peuvent être éliminés par l'utilisation de séquences bipolaires (application d'impulsions de gradients de signes opposés) séparées par une impulsion de radiofréquence  $\pi$  au lieu de la simple séquence d'écho. Parmi cette famille de séquences, la séquence à 13 intervalles (aussi appelée PGSTEBP pour Pulsed Gradient STimulated Echo BiPolar) (Figure 26) présente un bon compromis entre le temps d'observation minimum et l'efficacité de la suppression des effets des gradients internes [Cotts, 1989].

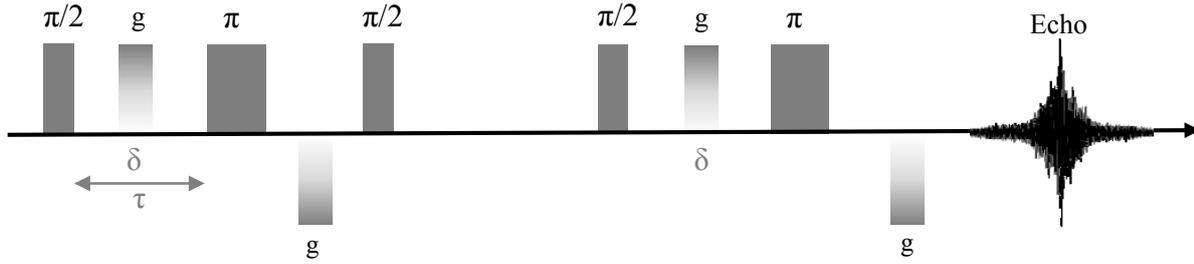


Figure 26: Séquence bipolaire à 13 intervalles [Cotts, 1989].

Pour cette séquence, l'atténuation du signal d'écho s'écrit:

$$\Psi(g\delta, \Delta) = \exp\left(- (2\gamma\delta g)^2 D \left( \Delta - \frac{\tau}{2} - \frac{\delta}{6} \right)\right) \quad \text{Équation 14}$$

Avec  $\tau$  : temps d'écho de spin.

La séquence d'écho de spin est historiquement la première qui a permis de mesurer la diffusion par RMN PFG. De nombreuses améliorations apportées à l'acquisition du signal ont été développées et aujourd'hui la séquence à 13 intervalles est la plus utilisée. Toutefois, l'ajout d'impulsions de radiofréquences et de gradients de champ allonge la durée de la séquence or dans les équations ci-dessus l'effet de la relaxation a été omis alors qu'il peut conduire à une atténuation particulièrement importante dans le cas des matériaux ayant un temps de relaxation très courts.

### 3.2.3.4. Détermination du coefficient d'autodiffusion et de la tortuosité

Le coefficient d'autodiffusion  $D$  des molécules est obtenu à partir de l'atténuation  $\Psi$  du signal en fonction du carré de l'intensité  $g$  du gradient de champ.

En observant l'évolution de  $\ln\Psi$  en fonction du carré du gradient de champ, deux cas sont possibles :

- Les points sont tous alignés, l'évolution suit une équation monoexponentielle et la pente nous donne la valeur du coefficient d'autodiffusion.
- Les points ne sont pas alignés. L'évolution ne suit donc pas les Equation 13 et 14. Plusieurs phénomènes peuvent être à l'origine de ce comportement, tels qu'un propagateur non-gaussien, une anisotropie de la diffusion, une diffusion dans un système complexe inhomogène (échanges avec l'extérieur, matériaux ayant différentes porosités par exemple).

Avec les valeurs déterminées des coefficients, il est possible de déterminer la tortuosité du matériau. Ce facteur empirique est calculé à partir du rapport des coefficients d'autodiffusion déterminés à l'intérieur ( $D$ ) et à l'extérieur ( $D_0$ ) de la porosité (Équation 15) :

$$\tau = \frac{D_0}{D} \quad \text{Équation 15}$$

Comme pour les mesures d'échange, les séquences utilisées en RMN PFG sont longues. Lorsque les temps de relaxation des noyaux observés sont faibles, il est difficile d'obtenir un signal d'écho d'intensité suffisamment importante. Pour pallier cet inconvénient les conditions expérimentales et/ou les paramètres d'acquisition devront être mis en place et adaptés à l'étude des alumines.

## Conclusion

Dans la première partie de cette étude bibliographique, nous avons introduit les alumines de transition et rappelé l'origine de leur structure poreuse. Les méthodes classiques de caractérisation de réseaux poreux ont été développées. Nous avons également montré l'évolution de l'état de surface et des propriétés acido-basiques en fonction de la température d'activation.

Cette étude bibliographique nous permet de comprendre l'origine de la mésoporosité des alumines- $\gamma$  et la difficulté de décrire avec précision l'agencement non-organisé des plaquettes aussi bien à l'échelle de l'agrégat qu'à celle de l'agglomérat. On comprend donc l'importance de disposer de plusieurs techniques de caractérisation afin de les corrélérer, de confronter les résultats respectifs afin de proposer une description précise de ces matériaux.

La deuxième partie est consacrée à la RMN du xénon. Après un rappel du principe de cette technique et du procédé de pompage optique permettant de produire du xénon hyperpolarisé, nous avons illustré le potentiel de la technique par quelques exemples d'application sur des solides micro- et mésoporeux. L'ensemble des applications de la RMN  $^{129}\text{Xe}$  publiées depuis 2005 sur une large gamme de matériaux poreux a fait l'objet d'une revue détaillée.

Enfin, le principe et les applications de la RMN 2D-Echange et RMN PFG ont été développés. Nous avons montré que la RMN 2D-Echange permet de quantifier les échanges entre divers environnements mettant ainsi en évidence la connectivité des pores. La tortuosité de la porosité peut être obtenue à partir des coefficients d'autodiffusion déterminés par RMN PFG.

# ***C**hapitre 2 :*

*Conditions expérimentales et dispositifs  
techniques utilisés*



Dans cette partie, nous décrivons le matériel, les protocoles et les dispositifs utilisés pour l'acquisition de spectres RMN (xénon thermique et hyperpolarisé) et l'adsorption de xénon.

## 1. Conditions de mesure RMN et dispositif d'hyperpolarisation par pompage optique

Au laboratoire, nous avons mis en place un montage expérimental constitué de différentes parties (Figure 27).

- La partie RMN : Cette partie est composée d'un spectromètre Bruker Avance 300 opérant à 83,02 MHz, d'un aimant Bruker Ultrashield 300WB (7,1 T) pour lequel nous disposons de deux sondes. La première est une sonde statique 10 mm  $^{129}\text{Xe}$ , Bruker (Z32v HP). C'est une sonde haute puissance, à température variable et équipée d'une bobine en forme de selle de cheval permettant d'utiliser des tubes porte-échantillon munis d'un ou deux robinets. Une unité de contrôle de température et un réservoir d'azote liquide sont adaptables au système pour les mesures à basses températures. La seconde est une sonde MAS, 7 mm adaptée pour être utilisée sous flux.

L'ensemble est contrôlé depuis une station de travail.

- La partie hyperpolarisation (Figure 28) : Elle est composée d'une cellule en Pyrex contenant du rubidium et d'un dispositif de chauffage (ruban chauffant enroulé autour du réservoir de rubidium) placés à l'intérieur de deux bobines de Helmholtz. La cellule est chauffée à 130°C pour vaporiser le Rb solide à température ambiante. Un réfrigérant placé après la cellule, permet de recondenser le rubidium afin qu'il ne soit pas entraîné dans le circuit par le flux gazeux. La cellule est placée dans l'axe des polariseurs, reliés par fibre optique à deux générateurs qui émettent chacun un rayonnement laser de longueur d'onde 794 nm avec une puissance de 30 W. Pour contrôler l'efficacité du phénomène d'hyperpolarisation, un récepteur photoélectrique USB 2000 (Ocean Optics Inc.), placé derrière la cellule de rubidium mesure l'absorption de la lumière polarisée par la transition  $D_1$  du rubidium.
- La partie gaz, vide, accessoires : Le vide dans le circuit est assuré par une pompe primaire ( $10^{-1}$  Pa) et une pompe secondaire ( $10^{-4}$ - $10^{-5}$  Pa) de type Turbotronik NT10. Le circuit est connecté à des bouteilles de gaz (Xe, He, mélange He/N<sub>2</sub>/1%Xe). Pour les mesures, le mélange He/N<sub>2</sub>/1%Xe est utilisé avec un flux de 300 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>. En flux perdu, la pression partielle de xénon est alors de 10<sup>3</sup> Pa. L'alimentation et le contrôle des pressions se font par des vannes fixées sur un tableau où se trouvent les jauges, les pièges à eau/oxygène et les manomètres. Le flux de gaz est également contrôlé par une pompe et un débitmètre, fixé sur le montage d'hyperpolarisation (Figure 28). Les gaz utilisés sont fournis par la société Air Liquide.

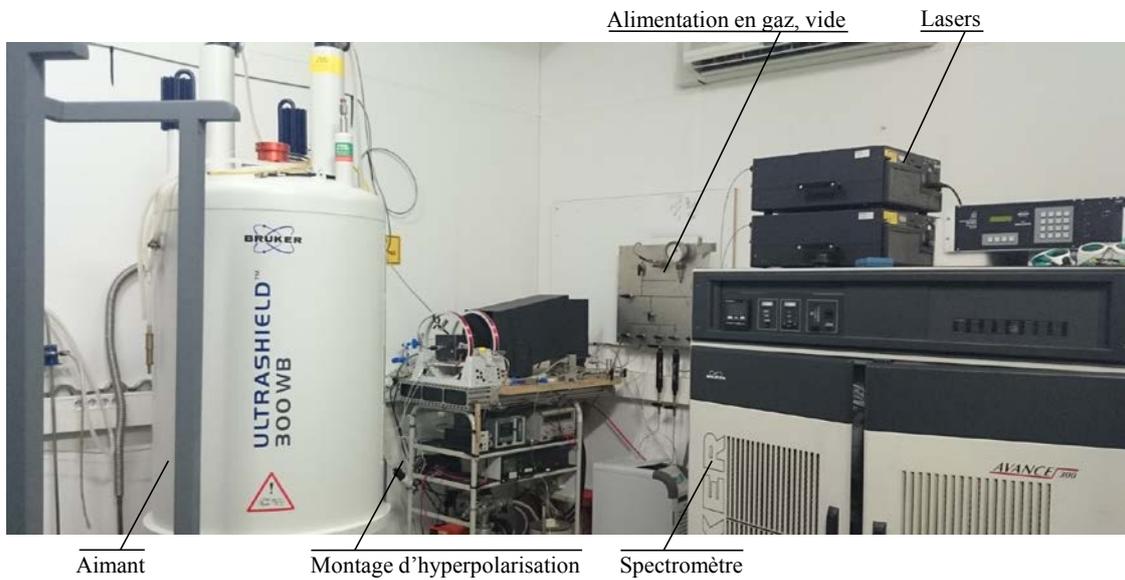
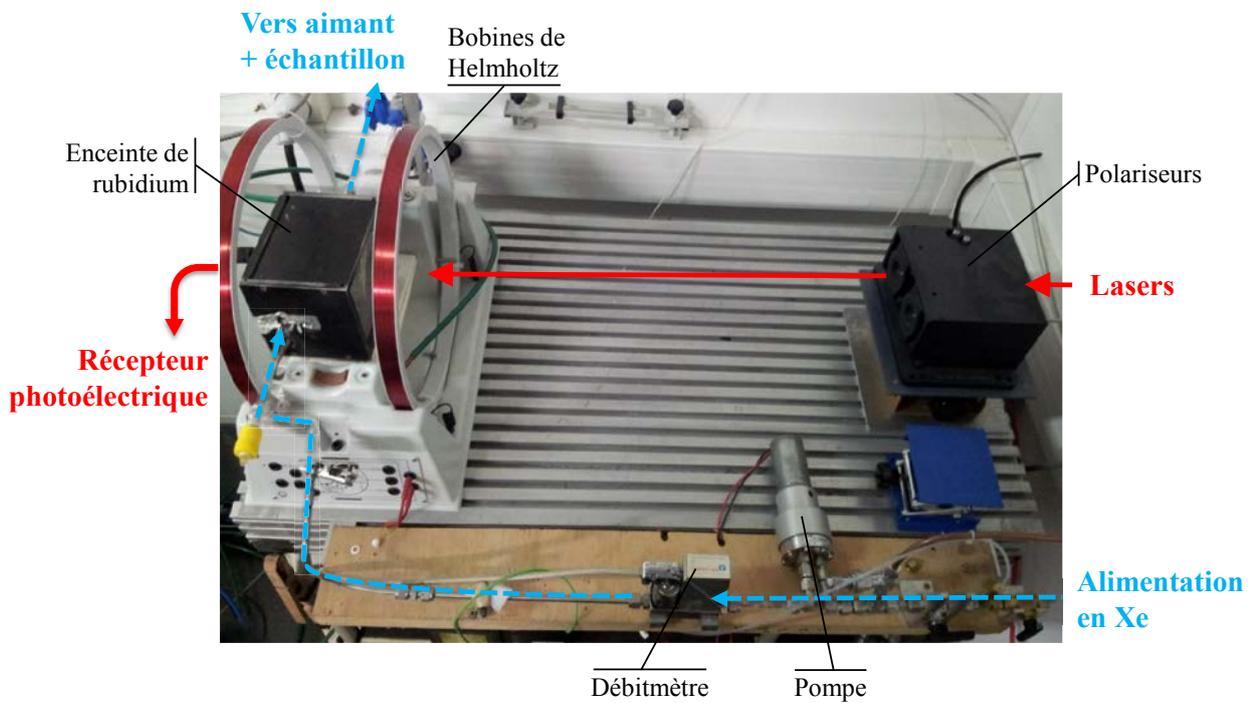
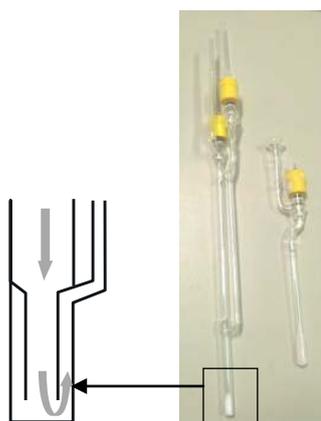


Figure 27 : Equipement de RMN  $^{129}\text{Xe}$  hyperpolarisé.



*Figure 28 : Montage d'hyperpolarisation du xénon (sans protection).*

Lors d'un enregistrement de spectre avec du xénon hyperpolarisé, après avoir traversé le montage d'hyperpolarisation, le gaz est envoyé vers l'échantillon préalablement prétraité selon le protocole décrit page 64, dans un tube adéquat. Ce dernier a été spécialement conçu au laboratoire et est constitué de deux tubes de verre concentriques, d'une arrivée et d'une sortie de gaz connectées au montage d'hyperpolarisation par des tuyaux en PFA (1/8 pouce). Pour un enregistrement de spectres avec du xénon thermique, un tube simple muni d'une vanne Young et d'une sortie Rotulex est utilisé (Figure 29).



*Figure 29 : Tubes pour xénon hyperpolarisé (à gauche) et pour xénon thermique (à droite).*

Pour une expérience avec du xénon hyperpolarisé, nous disposons de deux montages expérimentaux possibles :

- Montage en « flux perdu » : Le tuyau de sortie du tube RMN n'est pas connecté au montage d'hyperpolarisation et le flux de gaz est relâché dans la pièce. Ce protocole permet de maintenir la pression de Xe constante au cours d'expériences à température variables mais il a l'inconvénient de « perdre » le xénon (à éviter dans la mesure du possible en raison du coût du xénon).
- Montage en circuit fermé : Le tuyau de sortie du tube RMN est alors connecté au montage d'hyperpolarisation et le mélange gazeux circule dans le montage à l'aide d'une pompe. Avec cette alternative, nous pouvons non seulement contrôler le débit du flux de xénon, mais également faire varier la pression de xénon dans le montage.

## 2. Acquisition des spectres à une dimension et mesure de $T_1$ et $T_2$

### 2.1. Spectres à une dimension

L'acquisition des spectres à une dimension est faite par une séquence à une impulsion. Une impulsion  $\pi/2$  de 40 dB durant 10  $\mu$ s permet le basculement de l'aimantation dans le plan de mesure. L'aimantation revient à l'équilibre selon un processus monoexponentiel de constante de temps  $T_1$ . On observe un signal qui est une sinusoïde amortie ou FID (free induction decay). Pour augmenter le rapport signal/bruit, les impulsions ont été répétées avec un temps de recyclage de 0,25 à 10 s pour les expériences avec du xénon thermique et un temps de 1 s pour les expériences avec du xénon hyperpolarisé.

Pour les expériences avec du xénon thermique, le nombre de répétitions ou nombre de scans varie de 1000 scans pour les hautes pressions de xénon, à 100 000 scans (un weekend d'accumulation) pour une pression de  $10^3$  Pa.

Pour les expériences avec du xénon hyperpolarisé, le nombre de scans varie de 512 à 1024. Le signal du xénon gaz sert de référence de déplacement chimique,  $\delta_{Xe\text{ gaz}} = 0$  ppm.

Pour l'acquisition des spectres à différentes températures, la sonde RMN est refroidie par un courant d'azote gazeux froid jusqu'à 130 K ou chauffée par une résistance chauffante sous un flux d'air, par palier de 20 K. Avant chaque enregistrement, on laisse l'équilibre thermique de l'échantillon s'établir pendant 20 min. L'équilibre thermique est vérifié, par acquisition de spectres jusqu'à l'obtention d'un déplacement chimique constant.

Les paramètres de relaxation sont déterminés selon le même schéma : le système de spins (en l'occurrence spin  $1/2$ ) est placé hors équilibre puis on le laisse évoluer selon les phénomènes de relaxation durant une période  $t$ . L'aimantation est ensuite amenée dans le plan de détection pour être mesurée. Ce schéma est répété pour plusieurs valeurs de  $t$  afin de suivre l'évolution temporelle du système et d'en déduire les temps de relaxation.

### 2.2. Mesure du temps de relaxation longitudinale $T_1$

Le temps de relaxation  $T_1$  est mesuré par une séquence inversion-récupération [Vold, 1968] consistant à inverser l'aimantation, c'est-à-dire l'amener selon  $-z$  par une impulsion  $\pi$ , puis à laisser le système relaxer durant un temps  $t$ . L'aimantation résultante,  $M_z$ , est ensuite basculée de  $\pi/2$  pour être détectée. Une série de mesures est réalisée pour différentes valeurs de  $t$ . La courbe expérimentale  $M_z=f(t)$  est ajustée avec l'équation ci-dessous:

$$M_z = M_0 \left( 1 - 2 \cdot \exp\left(\frac{-t}{T_1}\right) \right) \quad \text{Équation 16}$$

Avec :  $M_0$ : aimantation initiale du système

Pour s'assurer que 99% de l'aimantation s'est reconstruite selon z, le délai entre deux séquences successives doit être au minimum de cinq fois  $T_1$ .

### 2.3. Mesure du temps de relaxation transversale $T_2$

Le temps de relaxation  $T_2$  est mesuré avec une séquence CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill) [Carr, 1954; Meiboom, 1958] qui amène l'aimantation dans le plan orthogonal xy par une impulsion  $\pi/2$ . Après un délai t, l'aimantation résultante  $M_{xy}$  est renversée par une impulsion  $\pi$ . On laisse au système un second délai avant la détection du signal. L'acquisition des spectres correspondant aux échos acquis permet de tracer l'intensité du signal ( $M_{xy}$ ) en fonction du temps et de déterminer  $T_2$ , à partir de l'équation :

$$M_{xy} = A \cdot \exp\left(\frac{-2nt}{T_2}\right) \quad \text{Équation 17}$$

Avec A : facteur pré-exponentiel  
n : nombre d'impulsions  $\pi$

## 3. Acquisition des spectres à deux dimensions

L'acquisition des spectres d'échange à deux dimensions est faite avec la sonde Z32v HP (déjà utilisée pour les spectres à une dimension). Cette sonde peut être couplée à une unité de régulation de la température permettant de travailler à différentes températures. Le dispositif de résistance chauffante/réserve d'azote liquide permet de maintenir une température constante comprise entre 153 et 293 K pendant plusieurs heures.

Les spectres à deux dimensions, dont le principe est décrit page 44, ont été enregistrés à l'aide d'une séquence d'impulsions  $\pi/2-t_1-\pi/2-t_m-\pi/2-t_2$  (Figure 15) avec une fenêtre spectrale de 15 kHz de largeur. Les temps de mélange sont choisis adéquatement pour observer les pics d'échange de façon optimale (la valeur maximale est imposée par le temps de relaxation  $T_1$ ). Les dimensions  $t_1$  et  $t_2$  comportent respectivement 64 et 1024 points dans la dimension  $t_1$ . Un « zero-filling » est nécessaire avant la transformée de Fourier, pour obtenir autant de points dans les deux dimensions. Enfin, la symétrie du spectre est corrigée pour pallier aux éventuelles distorsions dues au faible rapport signal/bruit.

Lors des expériences à différentes températures, l'échantillon est maintenu 20 min à une température donnée pour assurer l'équilibre thermique du système.

#### **4. Acquisition des spectres à gradient de champ pulsé**

L'acquisition des spectres avec gradients de champs pulsés est réalisée à l'aide d'une sonde Bruker Diff50 alimentée en permanence par un courant d'eau afin d'évacuer la chaleur produite par les impulsions de gradient et de maintenir la température de l'échantillon constante à 298 K. La sonde est constituée d'une bobine selle de cheval et du dispositif Diff50 permettant de délivrer un gradient de  $50 \text{ G.cm}^{-1}.\text{A}^{-1}$  selon l'axe z.

Les gradients sont produits par circulation d'un courant continu d'intensité moyenne dans les bobines. La commutation des courants n'est pas instantanée, il existe alors deux délais incompressibles dépendants du système :

- Délai de montée des gradients : temps au début des impulsions nécessaire pour atteindre l'intensité souhaitée. Il est de l'ordre de 300  $\mu\text{s}$ .
- Délai de stabilisation des gradients : temps après les impulsions dû aux courants oscillants dans les circuits et pouvant perturber l'acquisition du signal. Il est de l'ordre de 1 ms.

Après avoir mesuré les temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$ , on adapte le choix et la durée de la séquence d'acquisition au système. Pour des systèmes ayant des temps de relaxation courts, il faut que la séquence ne soit pas trop longue afin de ne pas perdre l'aimantation avant la détection du signal. Des mesures préliminaires permettent de déterminer la valeur maximale du gradient,  $g_{\text{max}}$ , à partir de laquelle le signal devient indétectable. La valeur minimale est choisie pour valoir environ 5% de la valeur maximale. Puis les valeurs intermédiaires sont placées à intervalle régulier afin de décrire au mieux l'évolution de l'atténuation du signal au cours de l'expérience. Cette évolution peut être ajustée par l'équation exponentielle.

Pour le temps d'observation  $\Delta$ , le principe est le même. La valeur maximale est la plus longue permettant de garder suffisamment d'aimantation pour que le signal soit détecté. Les valeurs varient donc selon l'échantillon. En revanche la valeur minimale est imposée par la séquence. Elle ne peut être inférieure à la somme des durées des différentes impulsions nécessaires avant l'observation.

#### **5. Prétraitement thermique des alumines**

Avant toute mesure RMN il est nécessaire d'activer l'échantillon par prétraitement thermique pour éliminer les gaz et les molécules d'eau présents dans la porosité du matériau afin de la rendre accessible au xénon.

Le montage de prétraitement est composé de deux parties :

- La partie prétraitement : Elle est constituée d'un montage en verre relié à un système de pompage, doté de sorties Rotulex male 19/9 permettant d'y connecter le tube RMN contenant l'échantillon. Un four cylindrique réglable en hauteur est commandé par un programmeur de température relié à un thermocouple Chromel/Alumel placé contre la paroi du tube à l'intérieur du four.
- La partie pompage : Le système de pompage est composé d'une pompe à palettes et d'une pompe turbo moléculaire Alcatel montées en série et qui nous permettent d'obtenir un vide de l'ordre de  $10^{-3}$  Pa. Le vide est contrôlé par une jauge à faible pression.

L'échantillon est d'abord activé sous vide secondaire à température ambiante pendant 30 minutes avant d'être chauffé jusqu'à la température choisie. La montée en température est lente pour que l'élimination soit progressive et limiter les modifications de la structure cristallographique du matériau. Si l'élimination était trop rapide elle pourrait créer des fissures dans le matériau. Dans notre protocole, la rampe de chauffage est de 100 K/h. La durée de prétraitement thermique de l'échantillon est de 17 h (Figure 30).

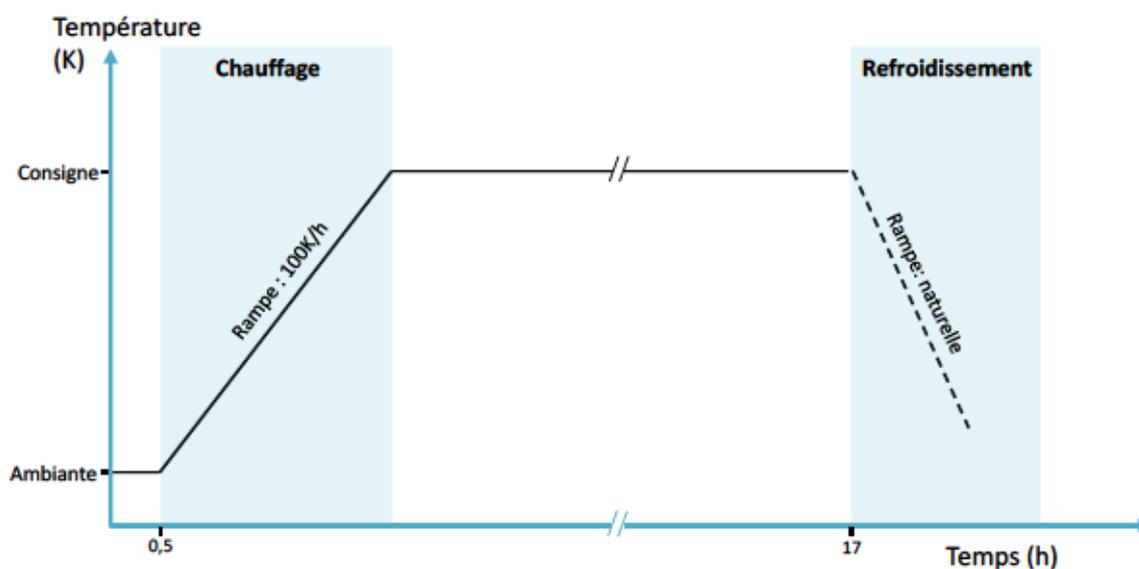


Figure 30 : Protocole de prétraitement thermique des alumines.

Nous avons utilisé le même protocole de traitement des échantillons avant les mesures RMN et avant les mesures d'isothermes d'adsorption de xénon et d'azote (mesure de la surface spécifique BET).

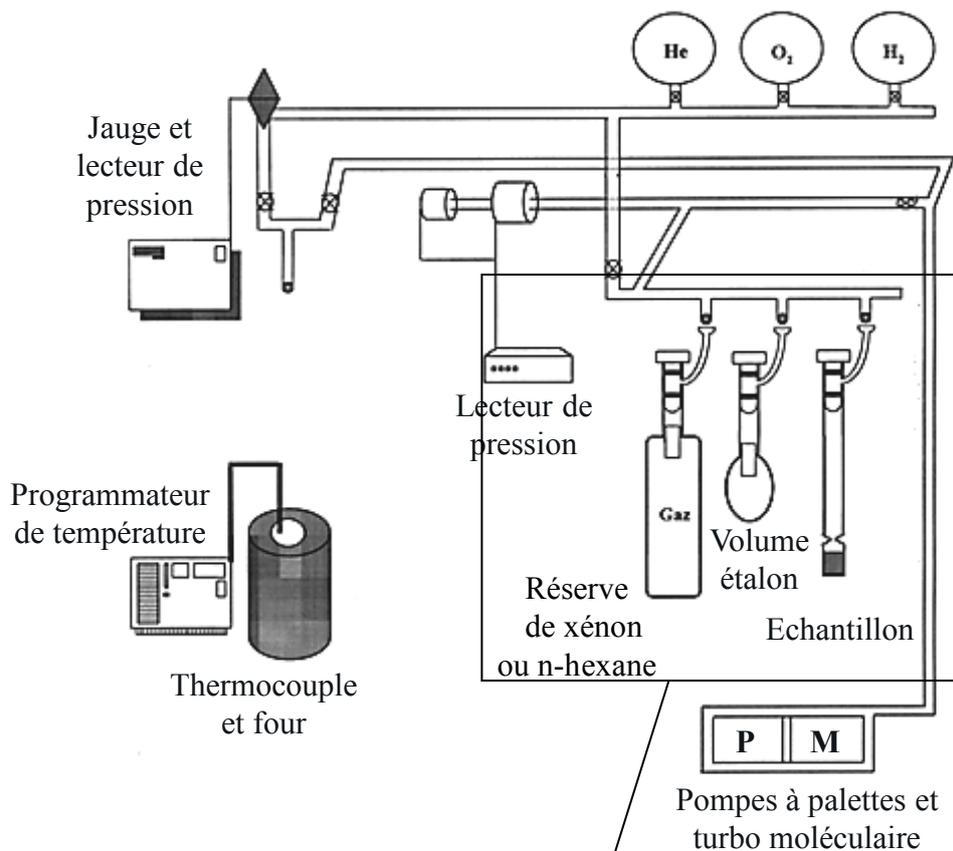
Comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique, le taux d'hydratation de la surface de l'alumine peut avoir un impact direct sur la proportion de sites d'adsorption forte (SAF) qui peuvent perturber l'adsorption du xénon dans la porosité. Nous avons vu que le déplacement chimique du xénon est la somme de différentes contributions, en particulier de l'interaction de la molécule avec les sites d'adsorption forte.

Différentes études de l'état de surface de l'alumine ont montré que les proportions de groupements hydroxyles, de sites acides de Lewis et de molécules dissociées en surface varient avec les températures de traitement de l'alumine [Knözinger, 1978; Digne, 2004].

## **6. Adsorption de xénon et de n-hexane**

L'adsorption du xénon est réalisée à l'aide d'une rampe d'adsorption reliée au même système de pompage que celui utilisé dans la partie « traitement des échantillons ». Elle est constituée d'une rampe en verre, comportant trois sorties Rotulex mâle 19/9, permettant la connexion du réservoir de xénon ou de n-hexane, du volume étalon et de l'ampoule contenant l'échantillon (Figure 31). La pression est mesurée par un capteur de pression. L'ensemble du montage n'est pas placé dans une enceinte thermostatée, la salle de manipulation étant climatisée à 20°C.

La mesure du volume mort de la rampe est réalisée par détente de xénon ou d'air à partir d'un volume étalon. Plusieurs robinets métalliques à soufflet permettent de relier ou de séparer les différentes parties. Le gaz utilisé est fourni par la société Air Liquide.



Réserve de xénon ou n-hexane    Volume étalon    Echantillon

Figure 31 : Dispositif expérimental d'adsorption de xénon et de n-hexane.



# ***Chapitre 3 :***

***Adsorption de N<sub>2</sub> et de Xe sur différentes alumines : Résultats expérimentaux***



## 1. Classification des échantillons

Pour ce travail, nous avons choisi 19 supports de type alumine nommés chacun par une lettre de l'alphabet. Ces alumines sont obtenues par une synthèse de type sol – gel en présence de sels d'aluminium sulfurique. Les conditions de synthèse de la boehmite de départ et le protocole de mise en forme sont optimisés pour obtenir une texture ciblée en termes de surface spécifique, de volume poreux et de taille de pores. Ces alumines ont fait l'objet de nombreuses études concernant les supports seuls [Caillot, 2013; Karouia, 2013; Koerin, 2014] ou les catalyseurs [Guichard, 2007; Baubet, 2013; Labruyère, 2014]. Leurs propriétés texturales sont généralement caractérisées par les techniques classiques d'adsorption de N<sub>2</sub> ou de porosimétrie mercure et de nombreuses questions restent ouvertes concernant leur distribution poreuse et surtout la connectivité des pores. L'ensemble des supports choisis pour cette étude offre une large gamme de mésoporosité et de distribution poreuse, constituant une bibliothèque modèle sur laquelle nous nous appuyerons lors du développement de la méthodologie.

Tous les supports sont caractérisés par adsorption d'azote (Chapitre 1). Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77 K permettent de classer les échantillons selon leur type d'isotherme (page 22). Elles sont représentées Figure 32 à 34.

Nous pouvons ainsi distinguer trois familles d'alumines:

- Les alumines qui présentent des isothermes de type H1 caractéristiques d'une distribution de taille de pore étroite (Figure 32),
- Les alumines pour lesquelles on observe, après un quasi-plateau, une légère augmentation du volume de N<sub>2</sub> adsorbé pour des valeurs de  $P/P_0$  proche de 1. Les isothermes correspondant à ces échantillons sont dites de type intermédiaire (Figure 33). Les courbes de désorption présentent un changement de pente mettant en évidence les différentes tailles de pores.
- Les alumines qui montrent des isothermes de type H2 (Figure 34) caractéristiques de matériaux ayant une distribution large de taille de pores non-uniformes où les effets de réseau sont importants.

*Remarque : Par souci de lisibilité, les isothermes de type H1 et de type intermédiaire sont représentés sur quatre graphiques au lieu de deux.*

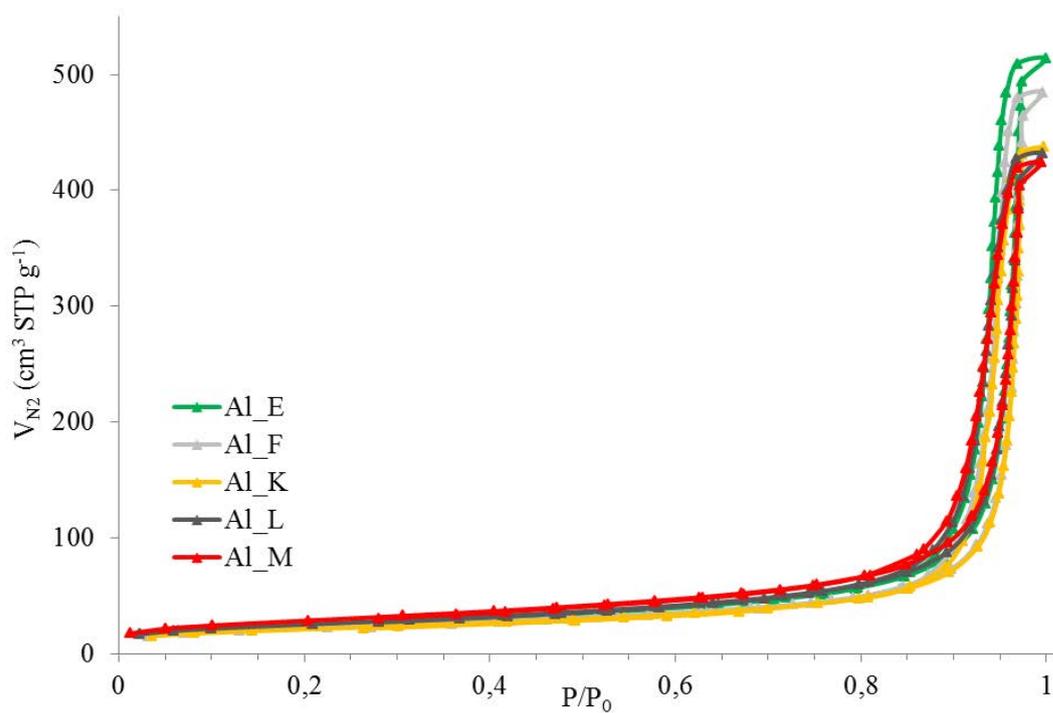
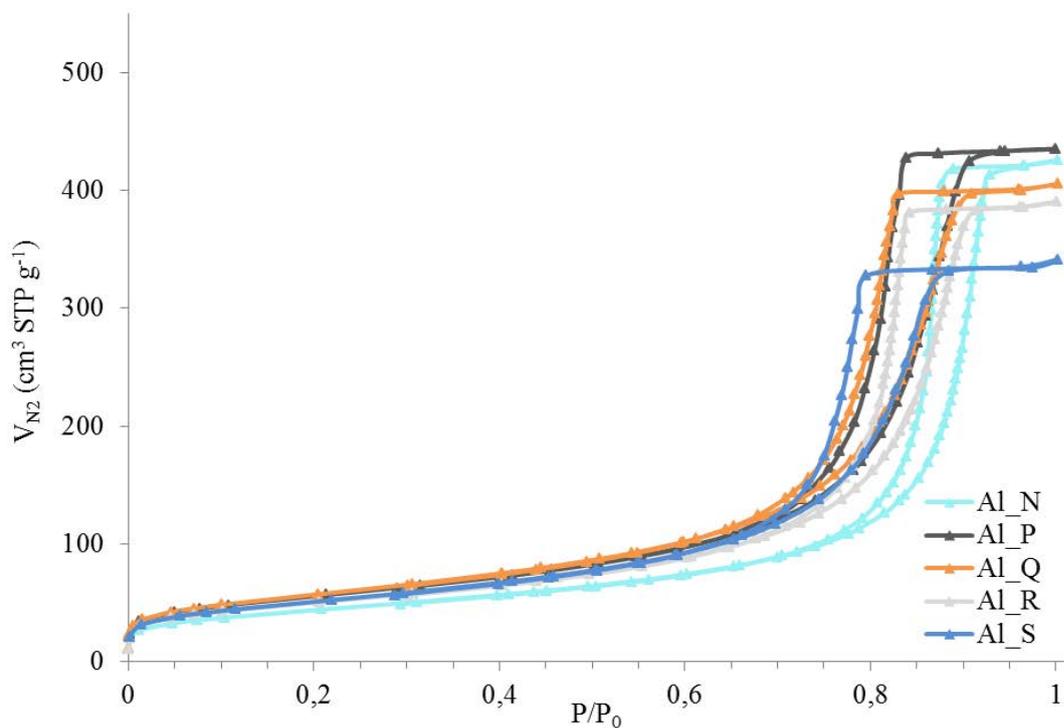


Figure 32 : Isothermes d'adsorption d'azote de type H1.

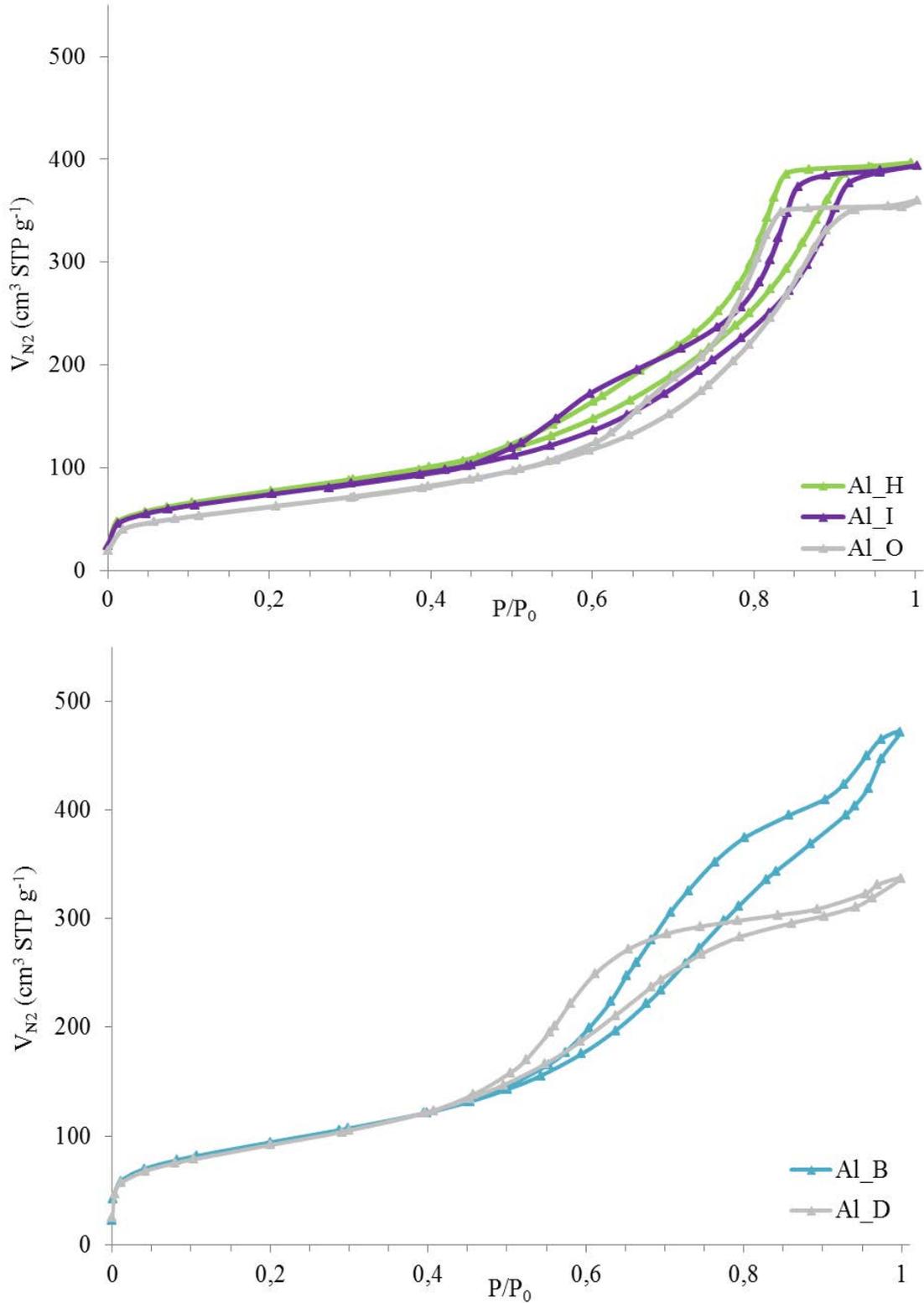


Figure 33 : Isothermes d'adsorption d'azote de type intermédiaire.

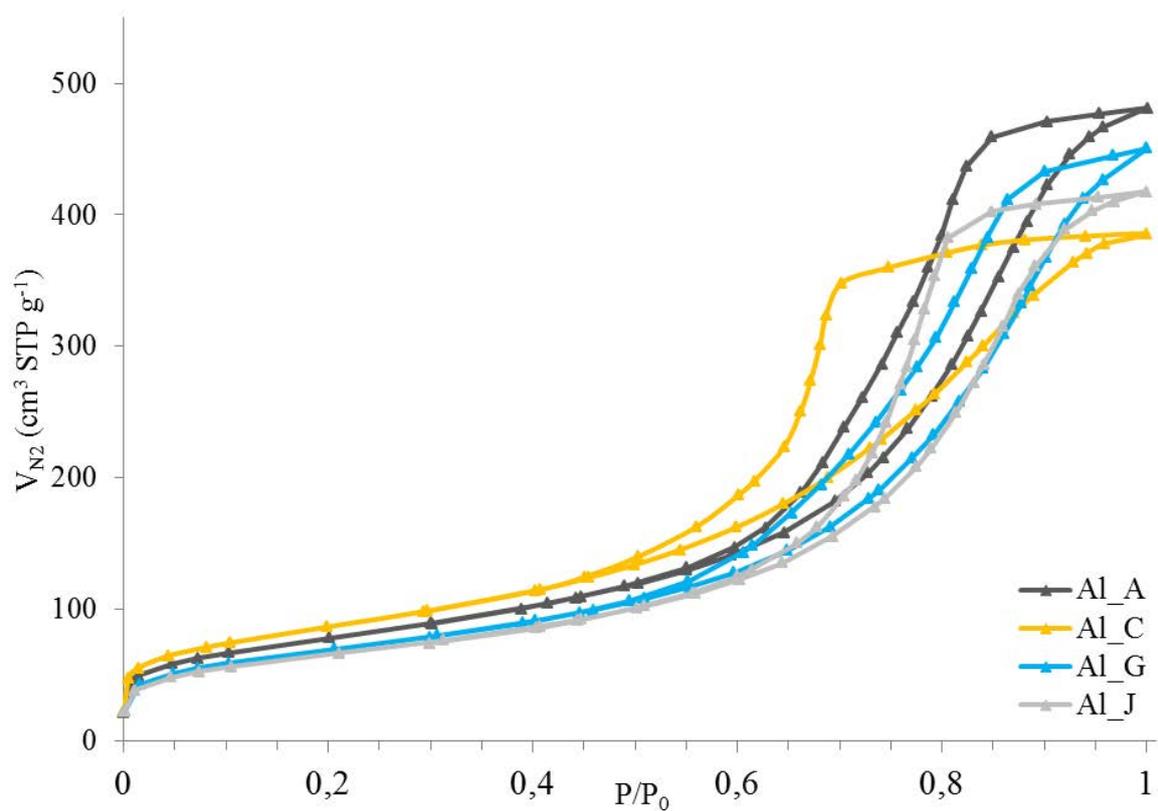


Figure 34 : Isothermes d'adsorption d'azote de type H2.

Le Tableau 3 résume l'ensemble des échantillons d'alumine étudiés ainsi que leurs principales caractéristiques texturales. Les surfaces spécifiques, les volumes poreux ainsi que les distributions de taille de pore sont obtenus à partir des isothermes à l'aide de modèles qui sont détaillés dans les parties suivantes pour l'alumine Al\_C. Les méthodes de caractérisation sont identiques pour toutes les alumines.

		$S_{\text{BET}}^{(a)}$ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$C^{(a)}$	$V_{\text{N}_2}^{(b)}$ $\text{cm}^3 \text{ STP} \cdot \text{g}^{-1}$	$V_p^{(b)}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$\epsilon$ %	$d_{\text{BJH}}^{(c)}$ nm
Type H2	Al_A	282	124	481,1	0,735	69	8,3
	Al_C	309	152	385,5	0,589	64	6,4
	Al_G	250	111	450,5	0,688	67	5,5
							10,4
	Al_J	237	117	417,4	0,638	66	8,9
Type intermédiaire	Al_B	332	186	471,3	0,720	68	5,7
	Al_D	326	147	337,1	0,515	61	4,7
	Al_H	276	139	396,7	0,606	65	4,6
							10,9
	Al_I	263	153	393,9	0,602	64	4,2
							12,2
	Al_O	224	108	360,3	0,550	62	5,7
							9,9
Type HI	Al_E	89	133	513,9	0,785	70	29,1
	Al_F	78	145	484,7	0,740	69	35,2
	Al_K	73	212	437,3	0,668	67	32,6
	Al_L	90	125	431,5	0,659	67	27,5
	Al_M	100	169	423,9	0,647	66	26,6
	Al_N	156	145	425,6	0,650	66	15,1
	Al_P	198	153	435,0	0,664	67	11,3
	Al_Q	204	132	405,5	0,619	65	10,9
	Al_R	179	143	390,5	0,597	64	12,2
	Al_S	183	118	341,4	0,521	61	9,4

<sup>(a)</sup> : Résultats obtenus par adsorption d'azote et modèle BET

<sup>(b)</sup> : Résultats obtenus par adsorption d'azote

<sup>(c)</sup> : Résultats obtenus par adsorption d'azote et modèle BJH

*Tableau 3 : Récapitulatif des résultats de caractérisation obtenus par adsorption d'azote*

## 2. Détermination du volume poreux et de la porosité

Le volume poreux total,  $V_p$ , est obtenu en convertissant le volume d'azote  $V_{N_2}$  adsorbé à saturation ( $P/P_0 \approx 1$ ) (Figure 35), exprimé en volume de gaz dans les conditions standard, en volume d'azote liquide à partir de la densité du liquide.

$$V_p = V_{N_2} \cdot \frac{\rho_{N_2 \text{ gaz}}}{\rho_{N_2 \text{ liquide}}}$$

$$\text{Avec : } \rho_{N_2 \text{ gaz}} = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$\rho_{N_2 \text{ liquide}} = 0,81 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$V_p = 385,5 \cdot 1,547 \cdot 10^{-3}$$

$$= 0,589 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$$

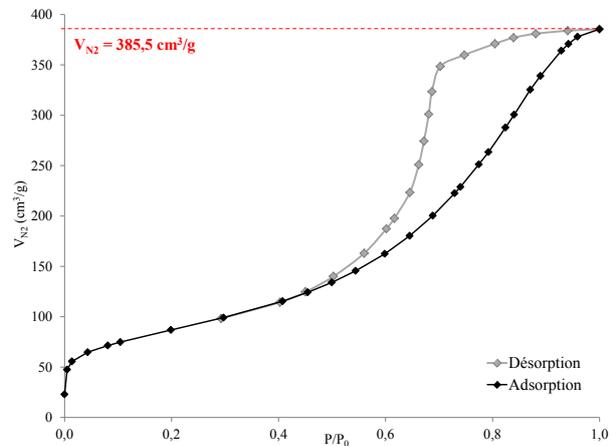


Figure 35 : Isotherme d'adsorption et de désorption d'azote pour Al\_C.

Pour cette mesure, les échantillons sont prétraités dans des conditions identiques à celles utilisées pour les mesures RMN. Les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote ont été mesurées à 77 K à l'aide d'un appareil automatique BelsorpMax. Après l'acquisition des mesures, les résultats sont traités avec le logiciel BelMaster. Ce logiciel comprend différents modèles applicables aux isothermes.

A partir des volumes poreux, il est possible de déterminer la porosité  $\varepsilon$  de chaque échantillon. Cette grandeur est le rapport entre le volume poreux  $V_p$  du matériau et le volume total qu'occupe l'échantillon,  $V_t$  :

$$\varepsilon = \frac{V_p}{V_t} \tag{Équation 18}$$

$$\text{Avec } V_t = V_p + V_{\text{solide}} = V_p + \frac{m_{\text{solide}}}{d_{Al_2O_3}}$$

$$\text{Avec } d_{Al_2O_3} = 3,8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}.$$

$$\text{Pour 1 gramme de solide, on a alors : } \varepsilon = \frac{V_p}{\frac{1}{d_{Al_2O_3}} + V_p} = 0,64 \text{ soit } 64\% \text{ pour Al}_C$$

L'ensemble des résultats est donné dans le Tableau 3.

### 3. Détermination de la surface spécifique et de la taille de pores

En ajustant l'isotherme d'adsorption d'azote pour des valeurs de  $P/P_0$ , comprises entre 0,05 et 0,35, avec une droite décrite par l'Equation 1, la pente permet de déterminer facilement le volume de la monocouche  $V_m$  et le coefficient  $C$  (Figure 36). A partir de la valeur de  $V_m$  obtenue et de l'Equation 2, on obtient la surface BET. Pour Al\_C, on a  $S_{BET} = 309 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et  $C = 152$ . L'ensemble des résultats est donné dans le Tableau 3.

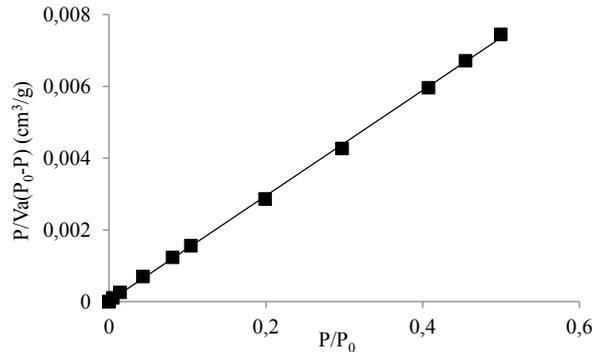


Figure 36 : Tracé de  $P/V_a(P_0-P)$  en fonction de  $P/P_0$  (modèle BET) pour Al\_C.

La distribution poreuse est déterminée en utilisant le modèle BJH (pores cylindriques) et en traçant la dérivée du volume d'azote adsorbé en fonction du diamètre de pore,  $d_{BJH}$ . Nous avons choisi d'appliquer le modèle BJH à la branche de désorption de l'isotherme. La valeur du diamètre moyen des pores est prise au maximum de la courbe. Pour les échantillons à porosité bimodale, la courbe présente deux maxima, représentant les deux tailles de pores (Figure 37).

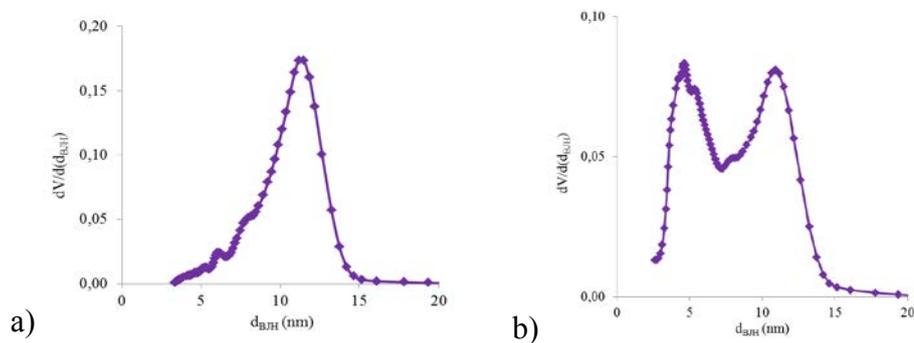


Figure 37 : Distribution de taille de pores (modèle BJH) pour un échantillon à a) porosité monomodale et b) porosité bimodale.

#### 4. Isothermes d'adsorption de xénon

Les isothermes d'adsorption de xénon ont été mesurées à l'aide de la rampe d'adsorption (Figure 31). Elles sont linéaires pour un domaine de pression allant de 0 à 80 kPa environ. Cinq isothermes, correspondant aux différents types d'alumines, sont tracées dans la Figure 38.

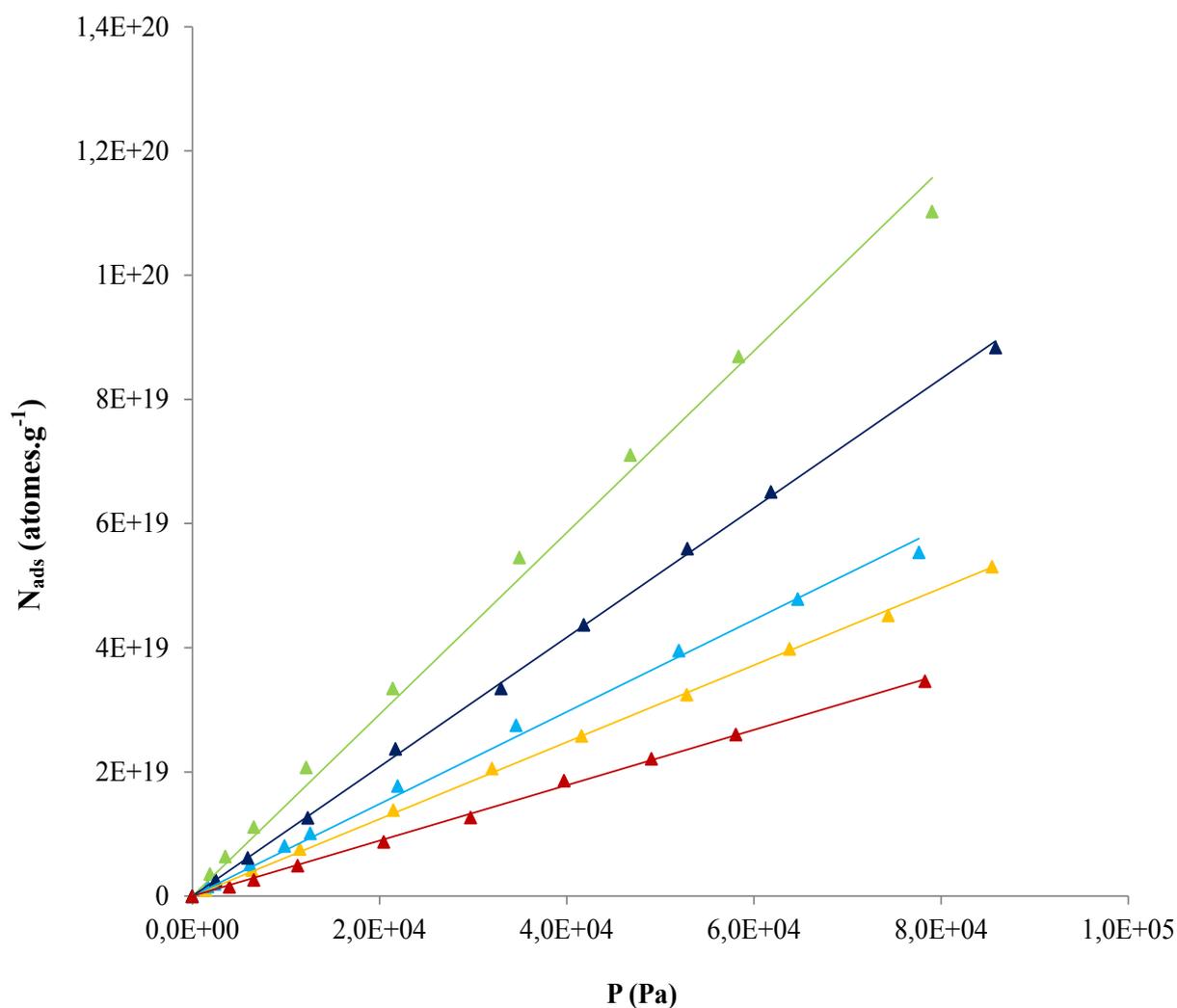


Figure 38 : Isothermes d'adsorption de xénon pour une sélection d'alumine (prétraitées à 573 K) : ▲ Al\_B ; ▲ Al\_G ; ▲ Al\_A ; ▲ Al\_J ; ▲ Al\_F.

Les isothermes sont ajustées avec le modèle de Henry. Dans ce modèle simple on considère qu'une molécule est adsorbée par site et que tous les sites d'adsorption sont équivalents. Cette relation est valable pour tout type de système adsorbant/adsorbat, dans un domaine de

concentrations faibles, où les interactions entre molécules adsorbées sont considérées comme négligeables.

La quantité adsorbée croît linéairement avec la pression :

$$N_{\text{ads}} = K_{\text{ads}} \cdot S \cdot P$$

Avec  $N_{\text{ads}}$  : Quantité de xénon adsorbée (atomes.g<sup>-1</sup>)

$K_{\text{ads}}$  : Constante d'adsorption, de la forme  $K_{\text{ads}} = K_0 \exp(-\Delta H/RT)$   
(atomes.Pa<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>)

S : Surface spécifique de l'échantillon (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)

P : Pression d'équilibre (Pa)

Les pentes des droites correspondant au produit  $K_{\text{ads}} \cdot S$  permettent de déterminer les valeurs de constante d'adsorption, qui sont données dans le Tableau 4.

	$10^{-12} \times K_{\text{ads}} \text{ (atomes. Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}\text{)}$
Al_A	2,6
Al_C	6,2
Al_G	4,2
Al_J	2,6
Al_B	4,6
Al_D	4,0
Al_H	3,7
Al_I	4,5
Al_O	-
Al_E	6,0
Al_F	5,7
Al_K	9,2
Al_L	5,3
Al_M	5,6
Al_N	5,5
Al_P	5,0
Al_Q	6,6
Al_R	6,8
Al_S	5,2

Tableau 4 : Constantes d'adsorption de Xe déterminées à partir des isothermes d'adsorption



# ***Chapitre 4 :***

***Evaluation spectroscopique de la taille  
de pores : apport de la RMN Xe***



L'objectif principal de ce travail est de mettre en œuvre la RMN du  $^{129}\text{Xe}$  pour contribuer à la compréhension et à l'étude des propriétés texturales des supports de catalyseurs d'hydrotraitement (taille de pores, distribution poreuse et connectivité des pores).

Dans cette étude, le déplacement chimique du xénon représente la principale grandeur RMN permettant de décrire ces systèmes complexes. *In fine*, il constitue une mesure spectroscopique de la taille moyenne des pores. Pour des alumines présentant une distribution poreuse monomodale, le spectre RMN  $^{129}\text{Xe}$  présente un seul signal, caractéristique de cette porosité (Figure 39a). En revanche, les alumines bimodales présentent deux signaux RMN caractéristiques des deux porosités (Figure 39b).

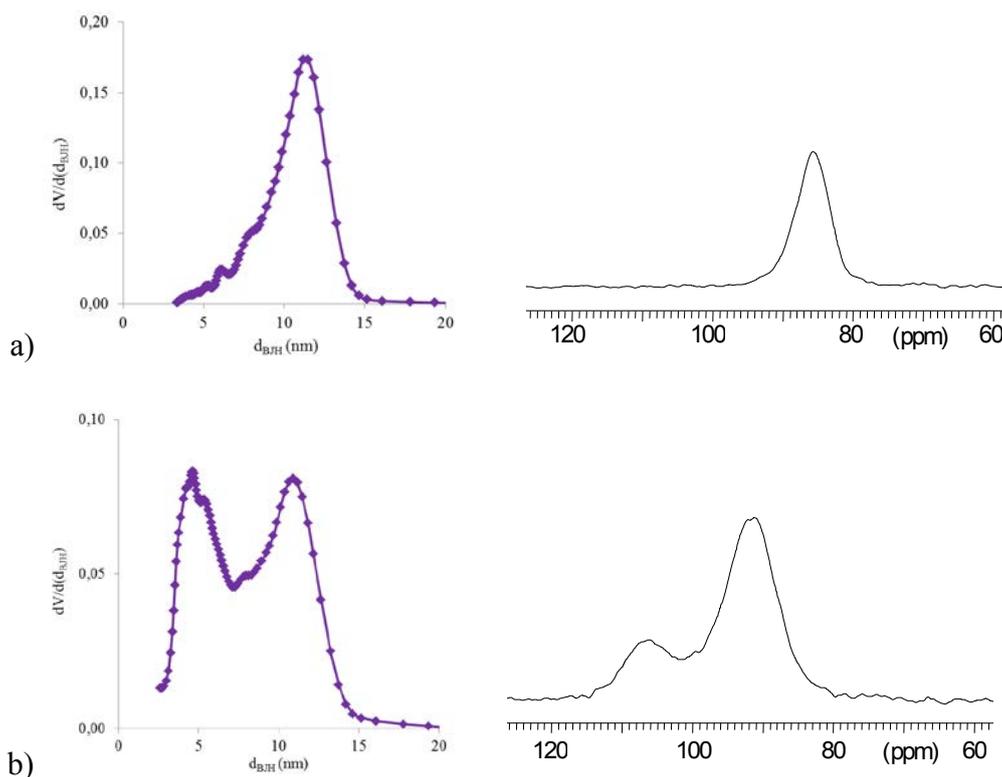


Figure 39 : Distribution de taille de pores (modèle BJH) et spectre  $^{129}\text{Xe}$  (80 kPa, température ambiante) pour un échantillon à a) porosité monomodale et b) porosité bimodale.

Dans la première partie du travail nous avons cherché à :

- comprendre quel était l'impact du prétraitement thermique sur l'état chimique de la surface des alumines et sur le déplacement chimique pour mettre en place un protocole d'activation et de préparation des échantillons permettant de s'affranchir de l'effet des sites d'adsorption forts.
- suivre l'effet de la pression du xénon sur le déplacement chimique afin de mettre en évidence la présence de sites d'adsorption forts (SAF). En effet, il est primordial que le déplacement chimique ne dépende que de la porosité et que cette grandeur soit indépendante

de la composition chimique de la surface, de la présence de groupes hydroxyles ou de sites de Lewis. Ces derniers peuvent jouer le rôle de sites d'adsorption forts et modifier la valeur du déplacement chimique mesuré.

Après avoir judicieusement choisi les paramètres expérimentaux et avoir mis en place le protocole de prétraitement, une corrélation entre le déplacement chimique et la taille de pore de toutes les alumines étudiées a été obtenue. L'ensemble de ces résultats qui a fait l'objet d'une publication récente au « Journal of Physical Chemistry C » est présenté ci-après.

# Publication

**Exploring the Complex Porosity of Transition Aluminas by  $^{129}\text{Xe}$  NMR Spectroscopy**

Weiland et al., J. Phys. Chem. C 2015, 119, 15285-15291

**DOI : [10.1021/acs.jpcc.5b03211](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b03211)**

7 pages



Dans le cadre de ce travail, nous avons également étudié par RMN  $^{129}\text{Xe}$  l'impact de la limitation diffusionnelle sur le déplacement chimique due à la mise en forme des différentes alumines.

Dans l'industrie, les alumines utilisées sont mises sous forme d'extrudés ou de billes. Dans cette mise en forme les espaces entre les grains d'alumine sont réduits par rapport à une poudre. On réduit ainsi les échanges de xénon entre la porosité et la phase gazeuse externe.

Pour évaluer l'impact de ces échanges sur la valeur du déplacement chimique, nous avons mesuré le déplacement chimique du xénon dans une alumine à porosité monomodale sous forme de poudre et comprimée sous des pressions de 1 T et 2 T à l'aide d'une pastilleuse de laboratoire.

Les spectres obtenus sont donnés en Figure 40. Les signaux des échantillons comprimés sont plus déplacés que celui de l'échantillon en poudre. La compression a réduit l'espace entre les grains, l'échange entre la porosité et l'extérieur devient négligeable. Le déplacement chimique observé est alors caractéristique de la porosité seule.

Lorsque l'alumine est comprimée à 2 T, le signal présente deux voire trois signaux. Des mesures d'adsorption d'azote montrent que la distribution poreuse est intacte mais le volume poreux a diminué de moitié (Figure 41). Cette compression à haute pression semble avoir endommagé l'échantillon.

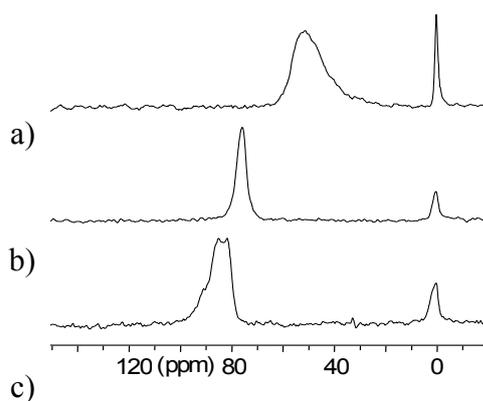


Figure 40 : Spectres obtenus en xénon thermique avec une alumine a) en poudre, b) comprimée sous 1 T et c) comprimée sous 2 T, ( $T=293\text{K}$ ,  $P\approx 80\text{ kPa}$ ).

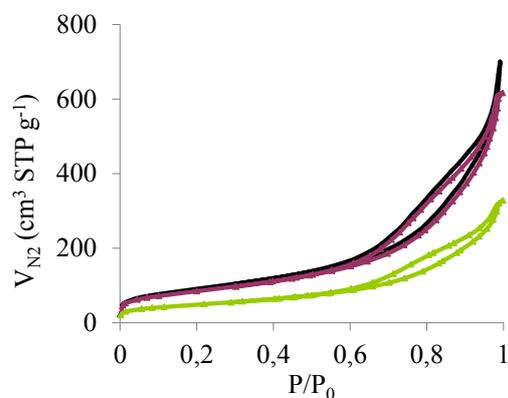


Figure 41 : Isotherme d'adsorption/désorption d'azote (77 K) pour une alumine en poudre ( $\blacktriangle$ ), comprimée sous 1 T ( $\blacktriangle$ ) et comprimée sous 2 T ( $\blacktriangle$ ).

Cette étude montre que les mesures de RMN Xe sont sensibles aux phénomènes d'échange entre la phase adsorbée et la phase gazeuse externe. Pour l'établissement de la relation  $\delta$ -taille de pore, nous n'avons utilisé que des alumines sous forme d'extrudés pour lesquels l'échange entre la porosité et la phase gazeuse externe est considérée comme négligeable.

## 5. Effet de la température sur les spectres RMN $^{129}\text{Xe}$ des alumines

L'exploration fine des propriétés texturales et diffusionnelles d'un matériau passe par l'étude de la variation du déplacement chimique en fonction de la pression et de la température de l'expérience RMN. Lorsque la température d'expérience diminue, le temps de résidence des atomes de xénon sur la surface des pores et, par conséquent, le déplacement chimique augmentent. Dans ces conditions, le xénon sonde plus finement la surface. Dans la partie bibliographique, nous avons montré que la variation du déplacement chimique avec la température permettait d'extraire des paramètres importants tels que le déplacement chimique du xénon adsorbé à la surface,  $\delta_a$ , et la chaleur d'adsorption,  $\Delta H$ . De plus, l'étude en fonction de la température permet de mieux comprendre et contrôler le processus de pénétration du flux du xénon dans les extrudés d'alumines. L'efficacité de cette diffusion est directement liée à la tortuosité de la porosité du matériau étudié. Une tortuosité faible entraîne une diffusion plus aisée dans la porosité.

Comme nous l'avons vu précédemment, lors de la recherche d'une corrélation entre le déplacement chimique et la taille de pores, il est plus judicieux de mesurer le déplacement chimique à une pression élevée de xénon (80 kPa) de façon à s'affranchir de l'effet des sites d'adsorption forts sur le déplacement chimique. Ceci permet d'avoir un signal RMN d'intensité suffisante pour être enregistré avec du xénon thermique sans utiliser le procédé de pompage optique. Cependant, l'intérêt d'utiliser du xénon hyperpolarisé est de réaliser des expériences avec de faibles pressions de xénon ce qui limite les effets des interactions xénon-xénon. Pour sonder plus finement la texture des alumines, nous avons réalisé des expériences à température variable en présence de xénon hyperpolarisé.

Nous avons choisi d'étudier trois échantillons présentant une porosité monomodale mais avec des distributions différentes, Al\_A : distribution monomodale large, Al\_J et Al\_Q : distribution monomodale étroite. Nous avons vu dans le chapitre 4 qu'une partie des alumines contiennent des espèces paramagnétiques. C'est le cas des alumines Al\_A et Al\_J.

Outre le signal de xénon gaz de très grande intensité due à l'hyperpolarisation, les spectres de Al\_A (Figure 42) et Al\_Q (Figure 43) présentent, à 293 K, deux signaux notés *a* et *b*. Le signal *a*, moins déplacé (vers 60 ppm), est large et son intensité relative par rapport au signal *b* (vers 80 ppm) augmente quand la température diminue, passe par une valeur maximum et décroît ensuite. Le signal *b* correspond au signal unique observé dans les spectres obtenus sans hyperpolarisation (ampoule RMN fermée sous pression de xénon).

Pour Al\_J (Figure 44), le signal *a* n'apparaît qu'à basse température (vers 233 K) et un signal supplémentaire, très déplacé apparaît à 173 K.

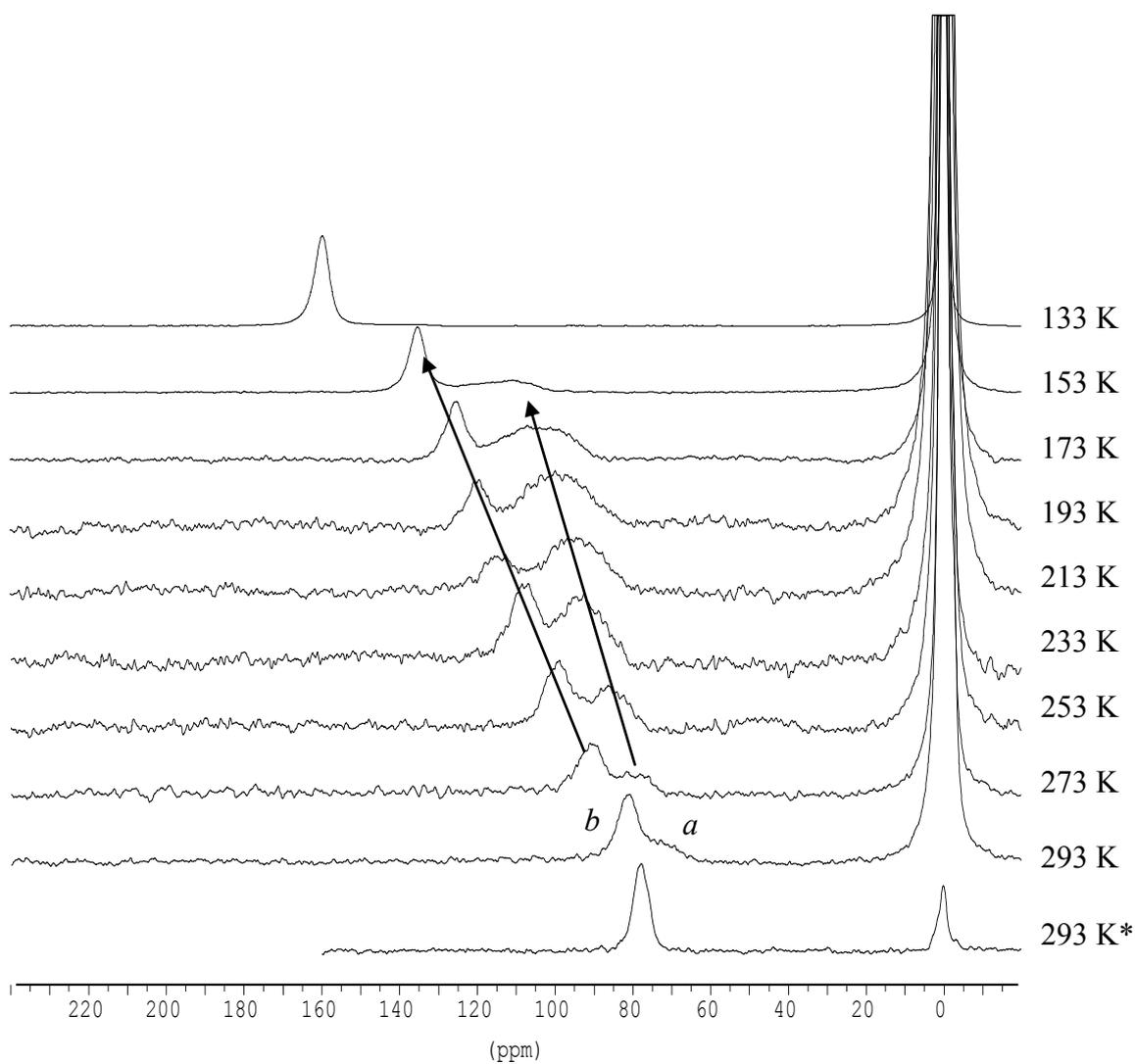


Figure 42 : Spectres RMN  $^{129}\text{Xe}$  hyperpolarisé à différentes températures pour Al\_A.  
(\* ) spectre enregistré avec du xénon thermique ( $P \approx 80$  kPa).

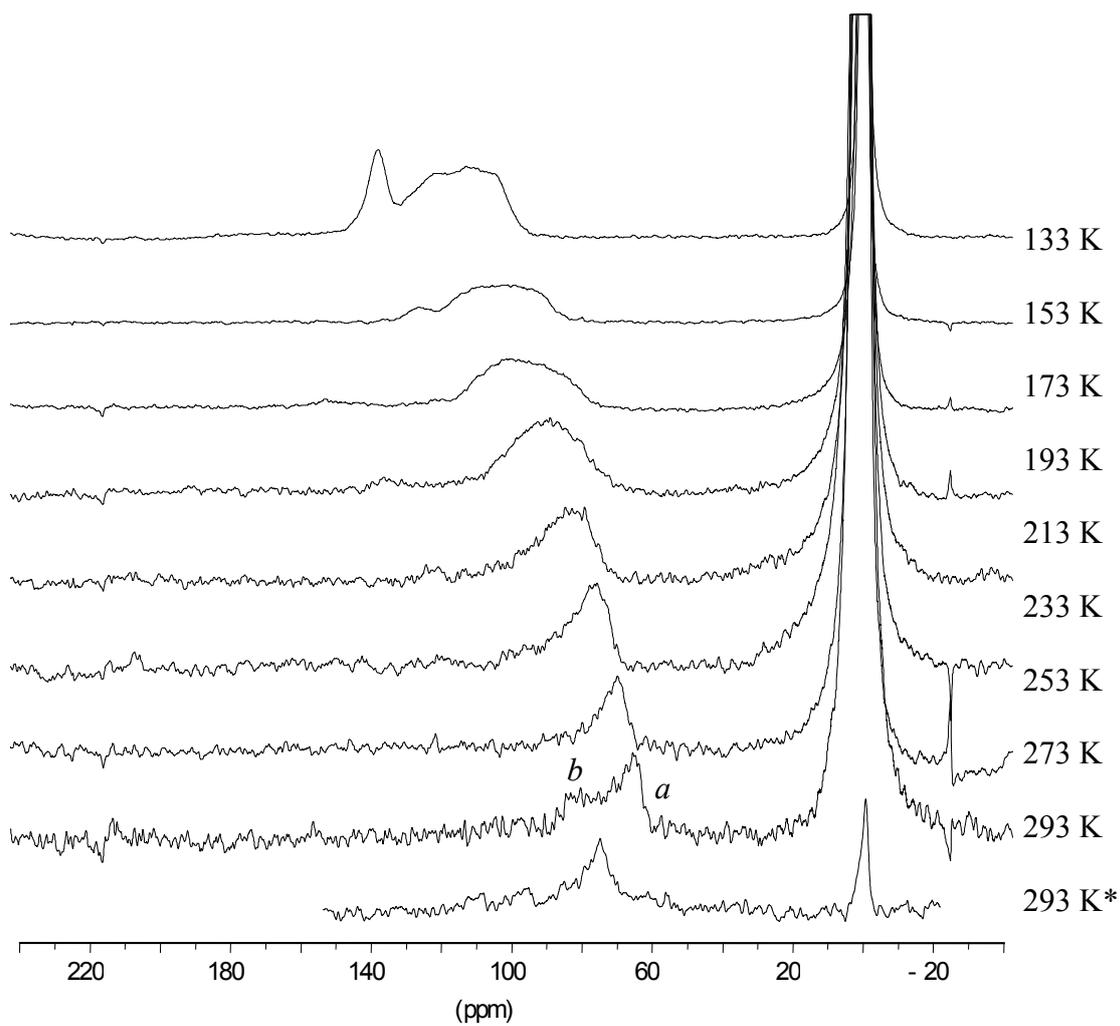


Figure 43 : Spectres RMN  $^{129}\text{Xe}$  hyperpolarisé à différentes températures pour  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . (\*) spectre enregistré avec du xénon thermique ( $P \approx 80$  kPa).

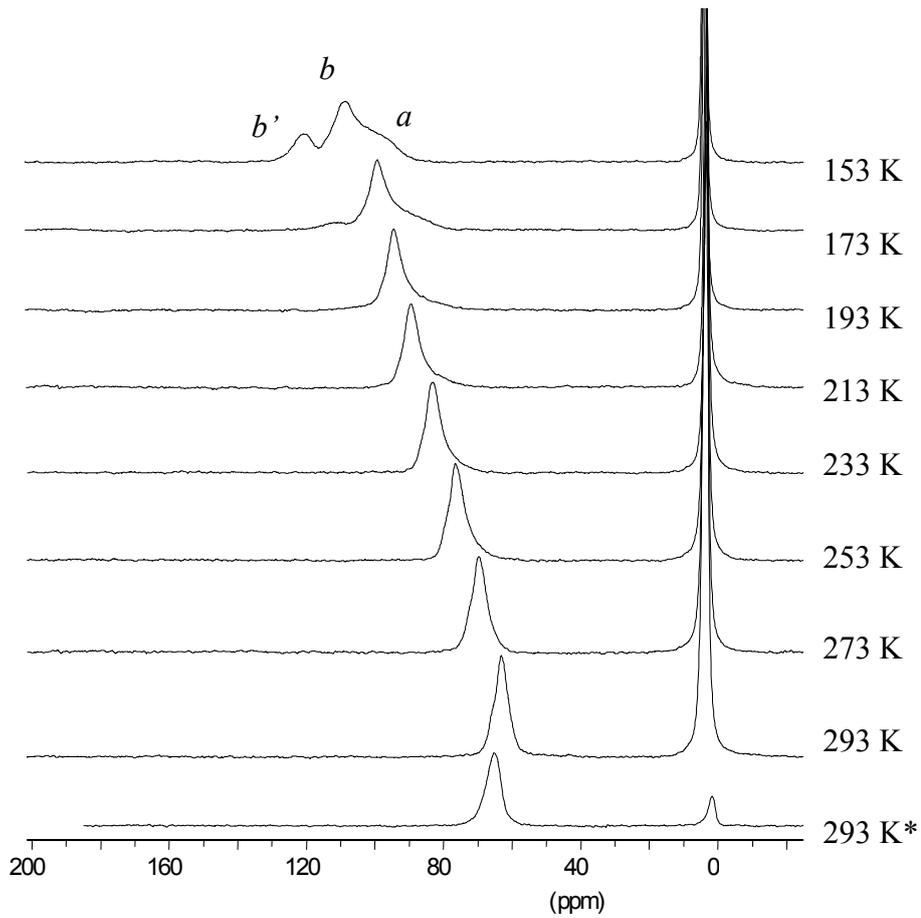


Figure 44 : Spectres RMN  $^{129}\text{Xe}$  hyperpolarisé à différentes températures pour Al\_J.  
(\* ) spectre enregistré avec du xénon thermique ( $P \approx 80$  kPa).

A basse température, la diffusion étant ralentie, le xénon hyperpolarisé peut se dépolariiser avant de diffuser dans l'ensemble de la porosité, en particulier si le temps de relaxation est très court. De plus, l'hyperpolarisation est détruite à chaque impulsion radiofréquence pour les spins situés dans la bobine qui doivent alors être remplacés par du xénon hyperpolarisé avant une nouvelle impulsion. Si le xénon ne diffuse pas suffisamment rapidement et que le temps de séjour à la surface ou que la distance à parcourir sont importants, les atomes de xénon des régions internes ne sont pas remplacés pendant le temps de répétition de la séquence RMN (typiquement 1s). Le signal peut alors être d'origine thermique.

Pour vérifier l'origine thermique ou hyperpolarisée de ces signaux, on peut soit éteindre les lasers et attendre que l'hyperpolarisation disparaisse avant d'enregistrer les spectres (quelques minutes) soit inverser le courant électrique dans les bobines de Helmholtz entourant la cellule de rubidium. On inverse alors le sens du champ magnétique et le sens de l'aimantation électronique du rubidium et par conséquent celui de la polarisation nucléaire du xénon. Dans cette dernière option, le signal de xénon hyperpolarisé apparaît en opposition de phase dans le spectre si on ne change pas la correction de phase. Nous avons utilisé les deux types de procédures.

Pour toutes les alumines, le signal *a* a disparu dans les spectres enregistrés avec les lasers éteints ou est totalement inversé lorsque l'on inverse le courant dans les bobines de Helmholtz. Cela montre ainsi l'origine purement hyperpolarisée de ce signal. Le signal *b* devient essentiellement thermique dès 173 K pour Al\_A (Figure 45) et Al\_Q (Figure 46) et dès 153 K pour Al\_J, température à laquelle un signal, noté b', d'origine purement thermique, apparaît pour cette alumine (Figure 47). La perte de polarisation du signal *b* quand la température diminue explique la diminution initiale de son intensité relative par rapport au signal *a* qui garde son hyperpolarisation jusqu'à des températures très basses. L'intensité relative du signal *b* augmente ensuite car, d'une part, la quantité de xénon adsorbé dans cet environnement augmente fortement avec la température et d'autre part le xénon correspondant au signal *a* commence à perdre son hyperpolarisation à son tour.

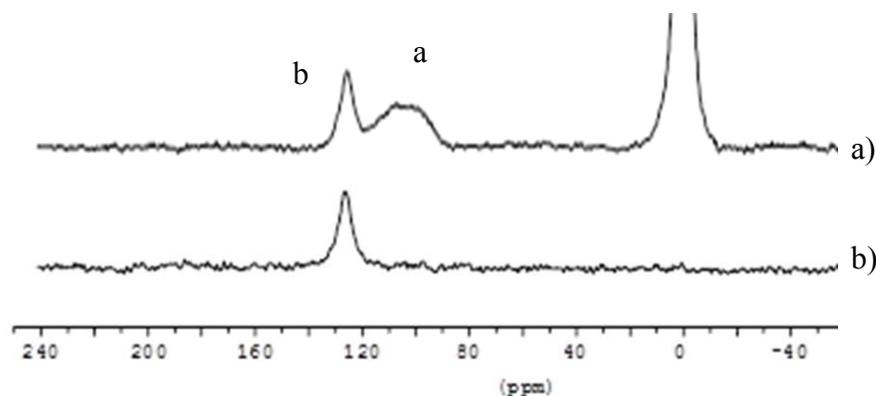


Figure 45 : Comparaison des spectres RMN Xe obtenus avec  
a) lasers allumés et b) lasers éteints (Al\_A, 173 K).

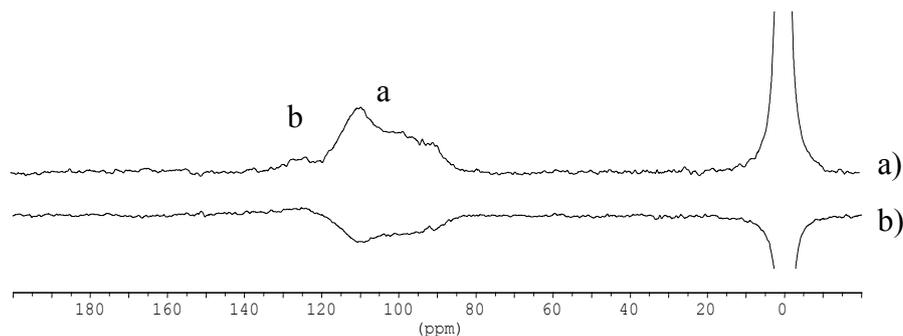


Figure 46 : Comparaison des spectres RMN Xe obtenus avec a) courant direct et b) courant inversé (Al\_Q, 173 K).

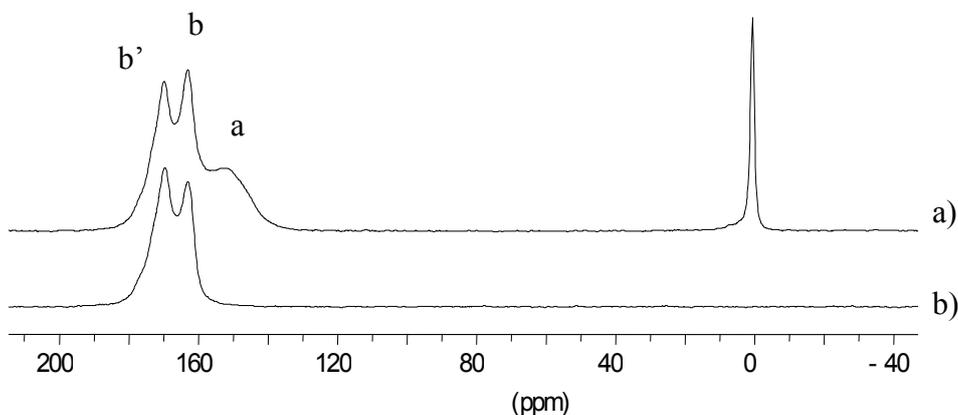


Figure 47 : Comparaison des spectres RMN Xe obtenus avec a) lasers allumés et b) lasers éteints (Al\_J, 153 K).

La perte de polarisation du xénon dans les environnements *b* et *b'* correspond à des régions internes où le xénon ne diffuse pas très rapidement à basse température. L'interprétation la plus simple est alors d'attribuer le signal *b* au xénon adsorbé dans la porosité à l'intérieur des agrégats (B) et le signal *a* à un échange entre les atomes de xénon situés à l'intérieur des agrégats et ceux situés dans les espaces entre les agrégats (A) (Figure 48 I). Ce signal d'échange n'est pas visible dans les spectres thermiques car son intensité est négligeable ce qui montre que cet échange concerne un petit nombre d'atomes. Il est détectable dans les expériences avec du xénon hyperpolarisé car la magnétisation du xénon gaz est très importante grâce à l'hyperpolarisation. On ne peut exclure que cette attribution des signaux *a* et *b* soit proposée à une autre échelle : le signal *b* correspondant aux atomes de xénon à l'intérieur des agglomérats (B) et le signal *a* aux atomes de xénon s'échangeant entre l'intérieur et l'extérieur des agglomérats (A) (Figure 48 II).

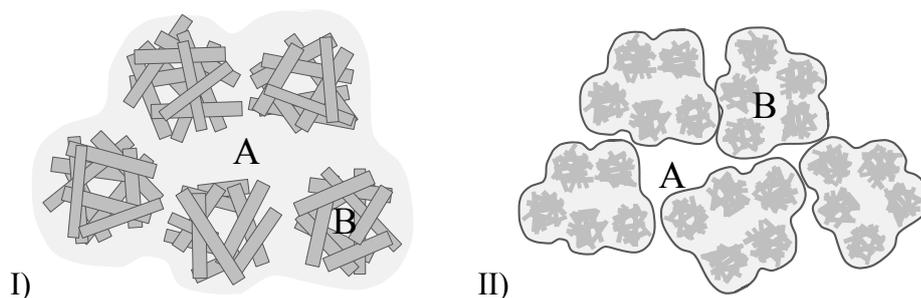


Figure 48 : Représentations schématiques des hypothèses proposées pour décrire les domaines poreux identifiés par RMN  $^{129}\text{Xe}$  HP.

Pour Al\_J, le xénon distingue deux régions internes (signaux  $b$  et  $b'$ ) dans lesquelles il perd son hyperpolarisation à basse température. Plusieurs hypothèses ont été examinées :

- Al\_J contient des espèces paramagnétiques qui pourraient augmenter le déplacement chimique des atomes de xénon proches de ces espèces. Un élargissement du signal  $b$  serait plutôt attendu et Al\_A, contenant également des espèces paramagnétiques devrait présenter un signal  $b'$ , ce qui n'est pas le cas. Cette hypothèse n'a pas été retenue
- Les signaux  $b$  et  $b'$  pourraient être attribués à des pores de tailles différentes mais l'adsorption d'azote ne distingue pas de double porosité et les spectres enregistrés en ampoule fermée ne présentent qu'un seul signal quelle que soit la température. Cette hypothèse a été également rejetée.
- Les signaux  $b$  et  $b'$  pourraient distinguer des zones ayant des températures différentes. En effet, le dispositif utilisé pour les expériences en xénon hyperpolarisé contient deux tubes concentriques (Figure 49). Le flux gazeux (He/N<sub>2</sub>/Xe) apportant le xénon hyperpolarisé à l'échantillon est à température ambiante. Il entre par le tube intérieur du dispositif alors que celui-ci est refroidi par le tube extérieur par un courant d'azote froid arrivant dans la sonde RMN. Ceci peut conduire à des zones distinctes chaudes et froides dans l'échantillon et par conséquent à des déplacements chimiques différents en particulier lorsque les extrudés se répartissent en partie dans le fond du tube externe et en partie à l'intérieur du tube interne.

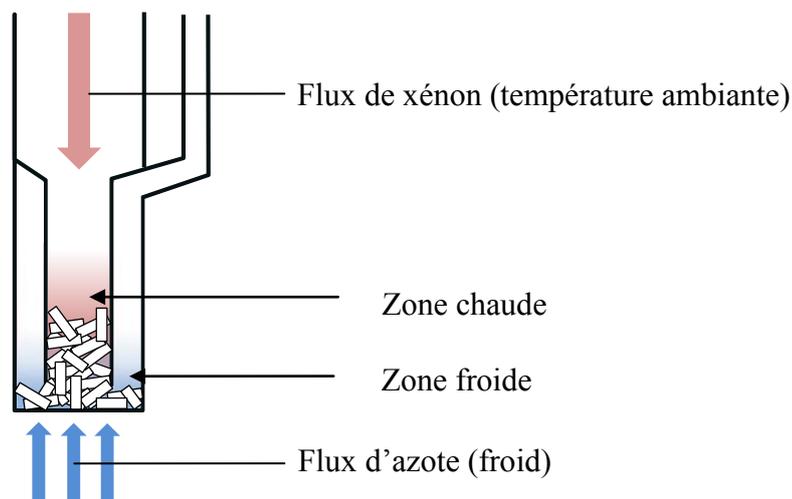


Figure 49 : Représentation schématique de domaines de températures différentes lors de mesures RMN  $^{129}\text{Xe}$  HP

Cette dernière hypothèse n'a pas été écartée. Jusqu'à cette étude de solides mis en forme d'extrudés, toutes les expériences menées à température variable étaient réalisées en maintenant le solide sous forme de poudre à l'intérieur du tube interne à l'aide de laine de verre déposée au fond du tube interne. Ceci a pour but d'éviter que la poudre ne soit entraînée par le courant gazeux et ne pollue tout le système. L'alumine étant mise en forme d'extrudés, nous n'avons pas pris cette précaution.

En conclusion, les expériences RMN réalisées avec du xénon hyperpolarisé donnent des résultats qui peuvent être délicats à interpréter en particulier lorsqu'une fraction des atomes de xénon perdent leur hyperpolarisation dans certains environnements. Cela peut être le cas lorsque les échantillons sont mis en forme compacte comme des extrudés allongeant le temps de diffusion dans la totalité de l'échantillon. Dans ces conditions, les spectres ne reflètent qu'une partie des propriétés texturales du solide. Un environnement très minoritaire peut donner lieu à un signal très intense si les atomes de xénon gardent leur hyperpolarisation dans cet environnement alors que l'environnement principal peut apparaître comme négligeable si les atomes de xénon perdent leur hyperpolarisation dans celui-ci.

Cependant, la comparaison des spectres des alumines Al\_A, Al\_Q et Al\_J permet toutefois d'obtenir des informations sur la texture de ces alumines. En effet, on constate que, pour Al\_J, le signal *b*, signal unique dans les spectres pour des températures comprises entre 293 et 233 K environ (si on exclue le signal de gaz), est un signal hyperpolarisé jusqu'à environ 200 K. Pour Al\_A et Al\_Q, le signal *b* est déjà partiellement thermique dès l'ambiante puisque son intensité relative diminue dès que l'on commence à baisser la température. Le signal *a* (dû à du xénon purement hyperpolarisé) n'apparaît que lorsque le signal *b* devient thermique. Il est détectable vers 233 K pour Al\_J et est très visible dès 293 K pour Al\_A et Al\_Q avec un rapport d'intensité  $I_b/I_a$  plus important pour Al\_A que pour Al\_Q. On peut

conclure que la pénétration du xénon jusqu'au cœur de l'extrudé est la plus aisée dans l'ordre  $Al\_J > Al\_A > Al\_Q$ . En considérant que la taille des extrudés est similaire pour les différentes alumines, on peut conclure que la diffusion du xénon au sein du réseau poreux est directement relié à la connectivité des pores ainsi la pénétration du xénon dans les extrudés est d'autant plus facile que la tortuosité de la porosité est faible.

On peut donc proposer un classement des alumines par ordre de tortuosité croissante  $Al\_J < Al\_A < Al\_Q$  sans pouvoir quantifier cette tortuosité à partir des résultats obtenus des expériences à température variable de RMN  $^{129}\text{Xe}$  hyperpolarisé.

Pour évaluer des coefficients de tortuosité des alumines, nous avons fait appel à d'autres techniques RMN permettant de suivre des processus dynamiques à l'intérieur des matériaux. En particulier nous avons réalisé des expériences RMN à gradients de champ pulsés ( $^1\text{H}$  et  $^{129}\text{Xe}$ ) pour déterminer des coefficients de diffusion du n-hexane et du xénon et en déduire des valeurs de tortuosité.

# ***Chapitre 5 :***

***RMN PFG  $^{129}\text{Xe}$  et  $^1\text{H}$ : Comprendre les processus diffusionnels dans les alumines***



Cette étude a pour objectif d'explorer les propriétés diffusionnelles des matériaux et d'évaluer la tortuosité de leurs porosités. Il est possible de déterminer des coefficients de diffusion de molécules adsorbées dans un système à l'équilibre par RMN à gradients de champ pulsés (RMN PFG).

Dans cette étude nous avons déterminé les coefficients de diffusion de deux molécules de tailles comparables mais de géométries différentes : le xénon (molécule modèle - diamètre = 0,44 nm) et un hydrocarbure, le n-hexane (molécule d'intérêt - diamètre = 0,59 nm). Les tailles de ces molécules sont très inférieures à celles des pores des alumines étudiées.

Nous avons choisi d'étudier les alumines à porosité monomodale Al\_J ( $d_{\text{BJH}} \approx 9$  nm) et Al\_Q ( $d_{\text{BJH}} \approx 11$  nm) et une alumine à porosité bimodale Al\_O ( $d_{\text{BJH}} \approx 6$  et 10 nm). Al\_J contient des espèces paramagnétiques pouvant perturber le signal RMN.

En RMN PFG, l'utilisation d'un gradient de champ pulsé permet de « marquer » les spins d'une molécule que l'on suit pendant le processus d'autodiffusion. L'atténuation de l'aimantation (déterminée à partir de l'intensité d'un signal d'écho de spin) en fonction du gradient de champ  $g$  est caractéristique du phénomène de diffusion. Parmi les différentes séquences pouvant être utilisées nous nous sommes focalisés sur deux d'entre-elles : la séquence d'écho de spin à gradient de champ et la séquence à 13 intervalles (page 54). Contrairement à la séquence d'écho de spin avec gradient, la séquence à 13 intervalles présente l'avantage de corriger les effets de gradients internes grâce à l'ajout de gradients de champ supplémentaires mais a l'inconvénient d'être plus longue.

Pour des échantillons ayant des très courts temps de relaxation la séquence à 13 intervalles ne permet pas toujours de mesurer un signal d'intensité suffisante. Les temps de relaxation longitudinale des alumines étudiées sont mesurés par inversion-récupération (page 62) et sont donnés dans le Tableau 5.

	Al_O Ø 6 et 10 nm	Al_J Ø 9 nm	Al_Q Ø 11 nm
n-hexane ( $6 \cdot 10^3$ Pa)	0,41	0,45	2,51
xénon ( $10^6$ Pa)	0,55 (moy.)	0,29	8,39

Tableau 5 : Valeurs de  $T_1$  (s) pour n-hexane et xénon adsorbés.

## 1. Détermination du coefficient d'autodiffusion du n-hexane

L'utilisation de séquence d'impulsions telle que la séquence à 13 intervalles est possible. Expérimentalement, les échantillons sont placés dans un tube muni d'un robinet et soumis à

une pression de n-hexane de l'ordre de  $6,0-6,7 \cdot 10^3$  Pa, soit environ 40% de la valeur de la pression de vapeur saturante.

Pour un temps d'observation donné ( $\Delta$ ), on mesure l'atténuation du signal d'écho,  $\psi$ , en fonction de l'intensité d'un gradient appliqué,  $g$ , que l'on fait varier. Les valeurs de  $g$  sont choisies dans une gamme adaptée aux échantillons afin de décrire au mieux l'évolution exponentielle de l'atténuation du signal d'écho. La valeur maximale de  $g$  est comprise entre  $90 \text{ G.cm}^{-1}$  (pour  $\Delta = 50 \text{ ms}$ ) et  $250 \text{ G.cm}^{-1}$  (pour  $\Delta = 6,4 \text{ ms}$ ).

Le coefficient d'autodiffusion est obtenu en ajustant les valeurs expérimentales  $\ln \psi = f(g^2)$  (Figure 50) avec l'Équation 14:

$$\Psi(g\delta, \Delta) = \exp\left(- (2\gamma\delta g)^2 D \left(\Delta - \frac{\tau}{2} - \frac{\delta}{6}\right)\right)$$

La pente de la droite permet de déterminer la valeur du coefficient d'autodiffusion.

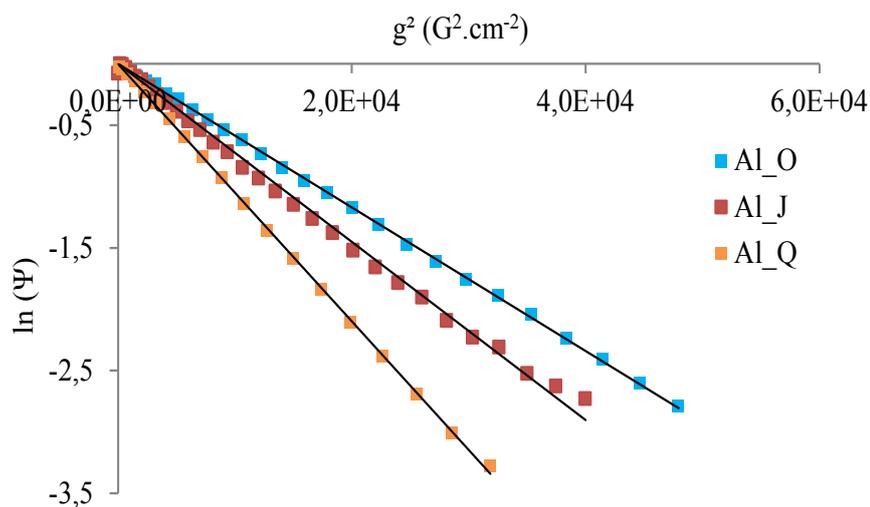


Figure 50 : Variations de  $\ln \psi$  en fonction de  $g^2$  du n-hexane ( $\Delta = 6,4 \text{ ms}$ ).

Les valeurs de  $D$  ainsi obtenues pour les trois alumines sont comprises entre  $1,4 \cdot 10^{-9}$  et  $2,4 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et sont d'autant plus élevées que la taille des pores est grande. Ces valeurs peuvent être comparées à celles déterminées pour d'autres matériaux mésoporeux comme les MCM-41. Une valeur de  $1,14 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  a été obtenue pour des tailles de pore moyennes de  $4,4 \text{ nm}$  [Adem, 2008].

Lors de la diffusion, les molécules peuvent se déplacer de la phase adsorbée dans la porosité vers la phase gaz extérieure, où l'énergie d'adsorption est nulle. Cette différence d'énergie d'adsorption peut perturber la mobilité des atomes (réduire le chemin parcouru) et former des

barrières énergétiques de diffusion à la surface des particules. Des barrières de diffusion peuvent également exister à l'intérieur d'une particule/domaine de diffusion. On parle alors de diffusion restreinte qui est caractérisée par une diminution du coefficient de diffusion quand le temps d'observation augmente. Afin de détecter l'éventuelle présence de ces barrières, les coefficients de diffusion ont été déterminés pour des temps d'observation,  $\Delta$ , variant de 6,4 à 50 ms (Tableau 6). On ne note pas de différences notables ce qui permet de conclure à l'absence de barrière de diffusion dans chacune des alumines étudiées.

$\Delta$ (ms)	$10^9 \times D$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )		
	Al_O Ø 6 et 10 nm	Al_J Ø 9 nm	Al_Q Ø 11 nm
6,4	1,4	1,9	2,4
10	1,5	1,9	2,5
20	1,5	1,9	2,5
50	1,5	1,9	2,5

Tableau 6 : Coefficients d'autodiffusion de *n*-hexane.

## 2. Détermination du coefficient d'autodiffusion du xénon

La sensibilité de détection du xénon étant plus faible que celle du proton, nous avons choisi d'augmenter l'intensité du signal en utilisant une pression élevée de xénon. L'échantillon placé dans un tube muni d'un robinet (Figure 29) est mis sous une pression de Xe de  $10^6$  Pa puis le tube est scellé. Dans ces conditions, le signal est facilement observable lors d'une expérience 1D.

*Remarque : Ces conditions expérimentales nous permettent également d'augmenter le  $T_1$  du xénon adsorbé : pour Al\_J, à  $1,1 \cdot 10^5$  Pa,  $T_1 = 0,07$  s et à  $10^6$  Pa,  $T_1 = 0,29$  s.*

Nous avons utilisé la séquence à 13 intervalles pour les trois échantillons avec un gradient de champ maximum de  $180 \text{ G} \cdot \text{cm}^{-1}$  :

- Pour Al\_Q : Bien que le signal soit « bruité », il est possible d'enregistrer un signal et de mesurer l'atténuation de l'écho en fonction de l'intensité du gradient de champ (Figure 51).

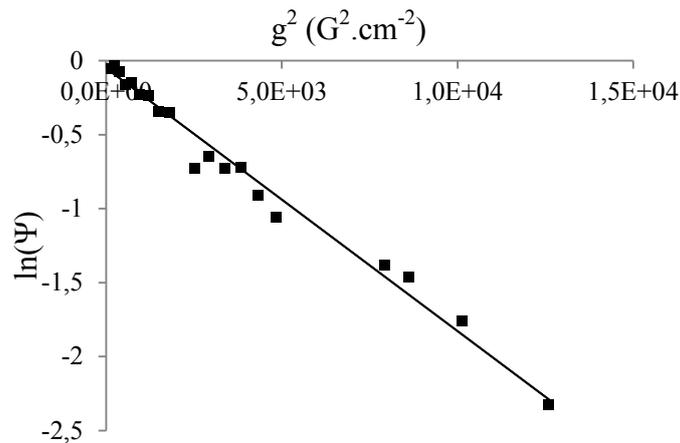


Figure 51 : Variations de  $\ln \psi$  en fonction de  $g^2$  du xénon dans  $Al\_Q$  ( $\Delta=7,4$  ms).

- Pour  $Al\_J$  et  $Al\_O$  : Aucun signal n'a pu être détecté, les temps de relaxation sont très courts et le xénon relaxe beaucoup trop vite pendant les périodes d'évolution transversales.

Les temps de relaxation du xénon sont très faibles pour ces deux échantillons et la séquence à 13 intervalles (temps d'écho=5,38 ms) ne permet pas de détecter le signal d'écho. L'utilisation de la séquence d'écho de spin (temps d'écho=2,25 ms) est donc plus adaptée pour déterminer un coefficient d'autodiffusion pour  $Al\_J$  et  $Al\_O$  dans les mêmes conditions de préparation ( $10^6$  Pa de Xe).

Les résultats obtenus avec la séquence d'écho de spin à gradient de champ (PGSE) sont :

- Pour  $Al\_J$  : Aucun signal n'est observable dû au faible temps de relaxation (présence d'espèces paramagnétiques dans l'échantillon).
- Pour  $Al\_O$  : le signal est observable et permet d'en déduire un coefficient de diffusion (Figure 52).

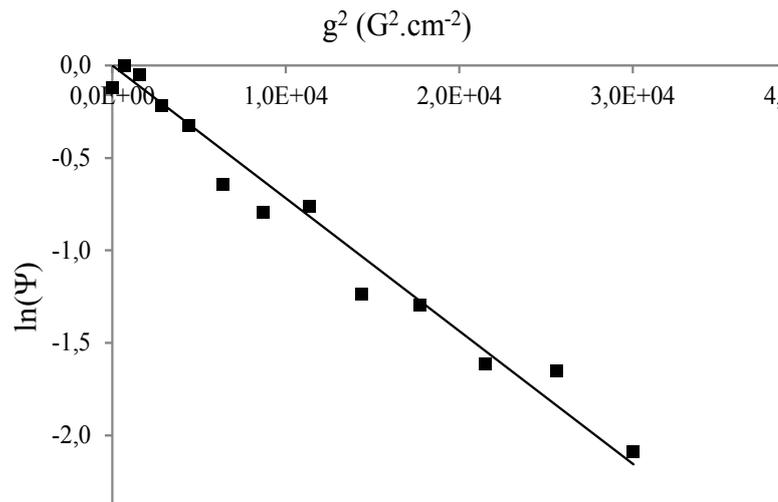


Figure 52 : Variations de  $\ln \psi$  en fonction de  $g^2$  du xénon dans  $\text{Al}_O$  ( $\Delta=7,4$  ms, pore 6 nm).

- Pour  $\text{Al}_Q$  : nous avons déterminé un coefficient de diffusion et ainsi pu comparer les deux séquences.

Les valeurs des coefficients d'autodiffusion déterminés sont données dans le Tableau 7.

	Séquence à 13 intervalles $10^8 \times D$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	Séquence écho de spin $10^8 \times D$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )
$\text{Al}_J$ Ø 9 nm	/	/
$\text{Al}_Q$ Ø 11 nm	6,2	4,9
$\text{Al}_O$ Ø 6 et 10 nm	/	2,0 et 3,8

Tableau 7 : Coefficients d'autodiffusion de xénon.

Pour  $\text{Al}_Q$ , les deux méthodes sont applicables et on constate que les valeurs déterminées sont un peu différentes. Le coefficient de diffusion déterminé avec la séquence d'écho de spin est plus faible qu'avec la séquence à 13 intervalles. Cette dernière permettant de s'affranchir des gradients internes à l'échantillon, l'atténuation du signal est uniquement due à la diffusion. Cependant, on peut considérer que les valeurs obtenues avec les deux séquences sont proches (Tableau 7) et que l'effet des gradients de champ est donc peu important. La valeur obtenue avec la séquence simple d'écho de spin est satisfaisante. En conséquence la valeur obtenue avec la seule séquence d'écho de spin pour  $\text{Al}_O$  peut être considérée comme correcte.

### 3. Détermination de la tortuosité

La tortuosité,  $\tau$ , peut être calculée à partir des coefficients d'autodiffusion de la phase gaz ( $D_0$ ) et de la phase à l'intérieur des pores ( $D$ ) :

$$\tau = \frac{D_0}{D}$$

La tortuosité est une propriété du matériau et ne doit pas dépendre de la molécule utilisée. Il faut donc que l'adsorbat n'interagisse pas avec le matériau et qu'il se comporte comme un gaz parfait. Pour évaluer l'impact de la nature de l'adsorbat sur les valeurs de la tortuosité calculées, les valeurs de tortuosité des alumines sont déterminées à partir des coefficients de diffusion de xénon et de n-hexane et données dans le Tableau 8.

*Remarque : Les valeurs de  $D_0$  sont obtenues par RMN PFG avec un tube ne contenant que du gaz aux pressions utilisées pour les expériences de diffusion avec les alumines. Comme précédemment, elles sont déterminées à partir de l'atténuation de l'intensité du signal du gaz en fonction du gradient de champ.*

$$D_{0(n\text{-hexane})} = 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \text{ avec } P_{(n\text{-hexane})} = 6 \cdot 10^3 \text{ Pa}$$

$$D_{0(x\text{énon})} = 4,7 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \text{ avec } P_{(x\text{énon})} = 10^6 \text{ Pa}$$

	Xénon Séquence à 13 intervalles		Xénon Séquence écho de spin		n-Hexane	
	$10^8 \times D$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$\tau$	$10^8 \times D$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$\tau$	$10^9 \times D$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$\tau$
Al_O Ø 6 et 10 nm	/	/	2,0 3,8	<b>23</b> <b>13</b>	1,5	<b>15500</b>
Al_J Ø 9 nm	/	/	/	/	1,9	<b>12300</b>
Al_Q Ø 11nm	6,2	<b>7</b>	4,9	<b>11</b>	2,5	<b>9100</b>

Tableau 8 : Coefficients d'autodiffusion du xénon et du n-hexane adsorbés sur les alumines Al\_O, Al\_J et Al\_Q et évaluation de leurs tortuosités par RMN PFG  $^{129}\text{Xe}$  et  $^1\text{H}$ .

La pression de xénon utilisée, très élevée ( $10^6$  Pa), représente 15% de la valeur de pression saturante du xénon (environ  $6,6 \cdot 10^6$  Pa à température ambiante). Nous pouvons faire l'hypothèse que, dans ces conditions, il n'y a pas d'adsorption multi-couches du xénon à la surface des pores ni de condensation du xénon. La diffusion du xénon à l'intérieur des pores est peu affectée par la phase adsorbée et les valeurs de tortuosité obtenues, de l'ordre de 7-11 pour Al\_Q (selon la séquence RMN utilisée) et de 13 et 23 pour Al\_O sont proches avec

celles habituellement déterminées pour les alumines (entre 1 et 10) [Seaton, 1991; Liu, 1992, 1994]. La tortuosité d'alumine- $\gamma$  et d'oxydes mésoporeux ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ) a également été déterminée par RMN PFG  $^1\text{H}$  de différentes molécules organiques [D'Agostino, 2012]. Dans le cas de n-hexane liquide une tortuosité de 1,71 a été obtenue pour une alumine présentant des pores de 15 nm et une surface spécifique de  $98 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . Cette valeur est proche de celle attendue pour une alumine.

On constate également que la tortuosité de Al\_O est deux fois plus importante que celle d'Al\_Q. Ce résultat est cohérent avec des tailles de pore inférieures pour l'alumine Al\_O par rapport à celles de l'alumine Al\_Q. La diffusion du xénon est ralentie et la tortuosité mesurée est plus importante.

Avec le n-hexane, le coefficient de diffusion dans la porosité est plus faible que celui mesuré pour le n-hexane en phase gaz. Pour les mesures de coefficient de diffusion de n-hexane, la pression est de  $6.10^3 \text{ Pa}$  soit à 40% de la pression de vapeur saturante  $P_s$  (environ  $1,6.10^4 \text{ Pa}$  à température ambiante). A cette pression relative, il est possible qu'une adsorption multicouches de n-hexane soit présente mais également qu'une petite fraction de n-hexane soit condensée dans les pores les plus petits (taille inférieure à 5 nm). Les molécules de n-hexane sont alors distribuées dans les phases gazeuse, adsorbée et liquide en équilibre. Cet équilibre est à l'origine de l'écart entre les coefficients de diffusion de n-hexane dans la porosité et dans la phase gaz. Ces valeurs de coefficients de diffusion conduisent à des valeurs de tortuosité extrêmement élevées, 15500, 12300 et 9100 respectivement pour Al\_Q, Al\_J et Al\_O pour lesquelles la question du sens physique se pose. Ainsi la « tortuosité » mesurée à l'aide du n-hexane prend en compte non seulement la résistance du matériau poreux au mouvement des molécules due à la géométrie des pores (taille, forme, connexion) mais aussi les interactions de l'adsorbat avec la surface.

L'hypothèse d'un comportement de la molécule suivant l'équation d'un gaz parfait n'est plus vérifiée et le calcul de la tortuosité est donc erroné. Néanmoins, en faisant l'hypothèse d'une condensation du n-hexane comparable pour les trois alumines, nous pouvons proposer un classement relatif des solides selon leur tortuosité. Sur cette base, nous proposons un classement des alumines par ordre de tortuosité croissante Al\_Q, Al\_J et Al\_O. Ce classement correspond à l'ordre décroissant de la taille moyenne des pores, l'alumine bimodale Al\_O est l'alumine présentant le réseau poreux le plus tortueux (du point de vue de la RMN avec le n-hexane comme molécule sonde).

Nous avons vu que les tortuosités déterminées par diffusion de n-hexane gazeux à une pression relative d'environ 40 % sont extrêmement élevées et ne conviennent pas pour caractériser la tortuosité des alumines. Cependant, l'utilisation de n-hexane sous forme liquide peut être envisagée pour déterminer la tortuosité. La diminution du coefficient de diffusion du n-hexane liquide à l'intérieur d'une porosité par rapport à celui d'un liquide hors de la porosité est plus représentative de la tortuosité. En phase liquide, l'influence des interactions des molécules de n-hexane avec la surface des pores est minimisée par rapport à

celle de la phase gaz. Dans ce cas on trouve des valeurs proches des valeurs attendues [D'Agostino, 2012]

On voit donc que la nature de l'adsorbat utilisé pour déterminer une tortuosité est très importante. Bien que le xénon donne des résultats satisfaisants, la mesure d'un coefficient de diffusion par RMN PFG est parfois impossible à cause des faibles valeurs du temps de relaxation en présence d'espèces paramagnétiques. L'impact de ces espèces sur le temps de relaxation est moins important pour les mesures de diffusion de molécules hydrogénées par RMN PFG  $^1\text{H}$ .

# ***Chapitre 6 :***

***Interconnectivité de la porosité des  
alumine par RMN 2D-Echange***



Pour compléter la description de la porosité des alumines de transition, il est intéressant de mettre en évidence la connectivité entre des domaines de pores de tailles différentes, se caractérisant par des déplacements chimiques du xénon distincts, en observant le passage d'atomes de xénon d'un domaine à un autre. Ceci permet de compléter la description des propriétés texturales des alumines de transition issue de l'étude des propriétés de diffusion présentée dans le chapitre précédent. Par RMN, des techniques spécifiques permettent de quantifier les échanges entre les domaines. En effet, on peut déterminer des vitesses d'échange et évaluer des énergies d'activation en réalisant des expériences à différentes températures. Ces grandeurs sont liées à la fois à la taille du domaine poreux sondé en termes de diamètre de pores et de longueur de pore parcourue et à la connectivité des pores. Ces études ont été menées avec les mêmes alumines que celles étudiées par RMN PFG (Chapitre 5), à savoir Al\_J, Al\_Q et Al\_O. Les résultats obtenus pour la diffusion du xénon ont été utilisés pour interpréter les expériences de RMN 2D-Echange.

Pour améliorer la qualité des spectres sans augmenter le nombre d'acquisition et donc le temps d'expérience, nous avons choisi de travailler sous haute pression de xénon. Les échantillons, contenus dans des tubes scellés, sont soumis à une pression de xénon de  $10^6$  Pa. Les spectres 2D sont obtenus après double transformée de Fourier des données acquises à l'aide d'une séquence 2D-Echange décrite page 44.

Nous rappelons que l'on distingue d'une part, les pics de la diagonale, qui correspondent à ceux observés sur les spectres à une dimension, et d'autre part, les pics hors-diagonale, traduisant le passage d'atomes de xénon d'un domaine à un autre. Les intensités des signaux dépendent du temps de mélange ( $t_m$ ) de la séquence pendant lequel les atomes peuvent migrer d'un domaine à l'autre. L'intensité des signaux diagonaux diminue quand le temps de mélange augmente ; celle des signaux hors-diagonale augmente tout d'abord, passe par un maximum puis, peut éventuellement diminuer à cause des phénomènes de relaxation. Pour des matériaux à courts temps de relaxation, les signaux peuvent disparaître lorsque  $t_m$  est long.

## **1. Echanges entre porosités en fonction du temps de mélange $t_m$**

Examinons les spectres 2D-Echange pour Al\_O enregistrés pour différentes valeurs de  $t_m$ . Pour cet échantillon à porosité bimodale ( $d_{BJH}$  6 et 10 nm), le signal du gaz (G) est visible à 0 ppm ainsi que les deux signaux correspondant aux deux types de pores (A et B).

Lorsque la valeur de  $t_m$  est faible (5 ms) les atomes ont peu de temps pour diffuser. Seuls les pics caractéristiques des deux domaines poreux (signaux A et B respectivement à 76,5 et 86,7 ppm) et du gaz (signal G à 0 ppm) sont observables montrant ainsi l'absence d'un échange entre les trois environnements existants (Figure 53). On retrouve alors le spectre à une dimension sur la diagonale du spectre 2D.

Pour  $t_m$  égal à 30 ms, on observe l'apparition de pics hors-diagonale entre le signal du gaz G et le signal A ainsi qu'entre les signaux A (10 nm) et B (6 nm). En revanche aucun pic de corrélation n'est observable entre la porosité B et le gaz. Ceci traduit d'une part que les deux domaines poreux A et B sont connectés et d'autre part que la porosité B semble ne pas être connectée à l'extérieur. Le xénon ne peut y accéder que par l'intermédiaire des grands pores (porosité A). Toutefois le signal B étant moins intense que A, il peut être difficile de détecter un éventuel signal d'échange entre B et la phase gazeuse.

Lorsque la valeur de  $t_m$  est élevée, les intensités des pics d'échange ont augmenté au détriment des pics diagonaux. Le pic correspondant à la petite porosité n'est quasiment plus observable.

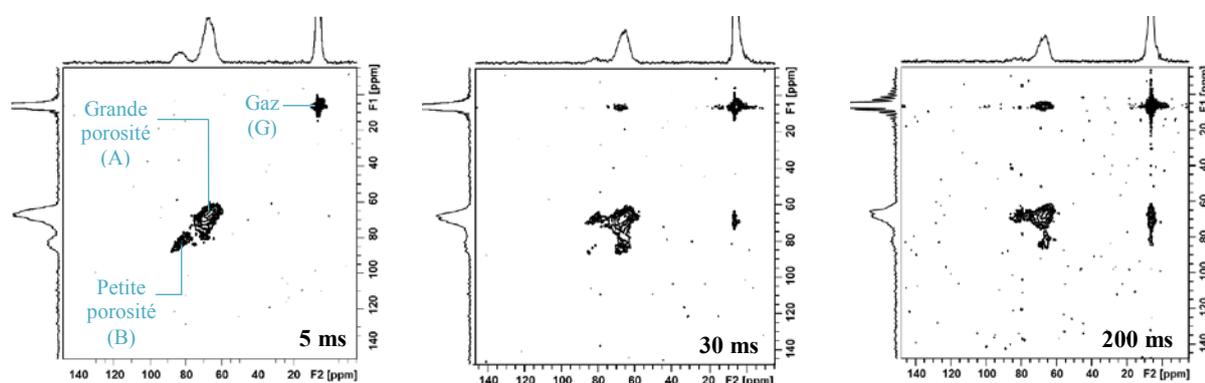


Figure 53 : Spectres 2D-Echange pour un échantillon à porosité bimodale (Al\_O) à différents temps de mélange.

*Remarque : L'intensité des signaux est affectée par la relaxation ; en particulier, le signal B disparaît complètement pour un temps de mélange de 200 ms.*

Pour les alumines Al\_J et Al\_Q, les spectres 1D ne présentent qu'un seul signal de xénon adsorbé. Pour ces solides, les spectres 2D-Echange ne permettent d'étudier que les échanges entre le xénon adsorbé et la phase gazeuse externe. Les spectres de Al\_J et Al\_Q sont similaires. Les spectres de Al\_J obtenus pour des valeurs de  $t_m$  de 5, 30 et 200 ms sont donnés dans la Figure 54. Comme précédemment, on observe une augmentation des intensités des pics hors-diagonale au détriment de celles des pics diagonaux.

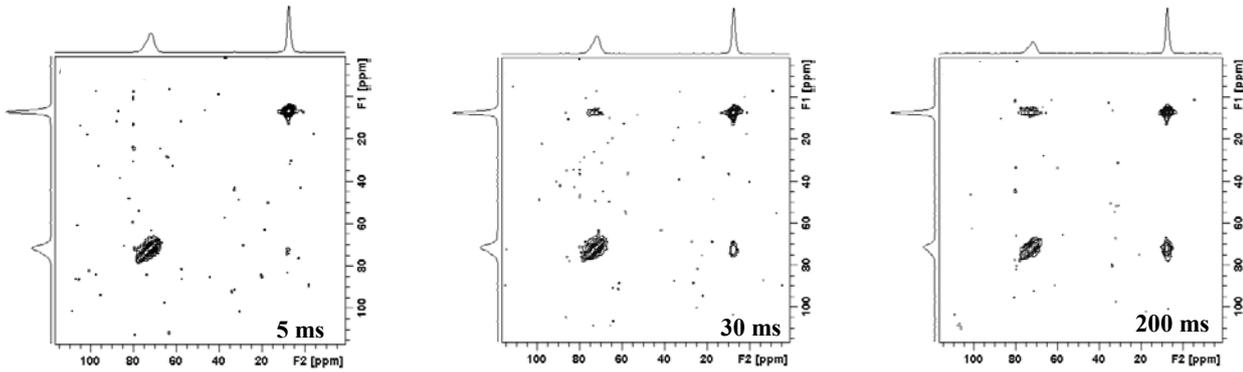


Figure 54 : Spectres 2D-Echange pour un échantillon à porosité monomodale (Al\_J) à différents temps de mélange.

Nous avons cherché à quantifier les échanges observés en déterminant les constantes d'échange entre les divers environnements. Pour cela, nous avons utilisé les expressions mathématiques décrivant les intensités des différents pics en fonction du temps de mélange. Plusieurs expressions ont été publiées [Jeener, 1979; Tomaselli, 1993; Moudrakovski, 1995]. Nous avons utilisé celles publiées par Jeener introduites dans le paragraphe suivant.

## 2. Quantification des échanges pour un système à deux environnements

Considérons un système à deux sites A et B [Jeener, 1979] dont l'échange est décrit par une matrice cinétique K :

$$K = \begin{bmatrix} -k_{AB} & k_{BA} \\ k_{AB} & -k_{BA} \end{bmatrix}$$

Avec  $k_{AB}$  et  $k_{BA}$ , les constantes d'échange proportionnelles aux populations  $x_A$  et  $x_B$ , de xénon adsorbé dans les porosités A et B et à la constante d'échange  $k$ . On écrit alors:  $k_{AB} = x_B k$  et  $k_{BA} = x_A k$ .

Durant l'échange, les spins sont soumis à différents processus de relaxation, les spins relaxent:

- indépendamment avec les constantes de relaxation  $R_{1A}$  et  $R_{1B}$  due à la relaxation longitudinale ( $R_1=1/T_1$ )
- par relaxation croisée, avec la constante de relaxation  $R_D$ . Pour le xénon cette constante est nulle

La matrice de relaxation longitudinale W s'écrit alors:

$$W = \begin{bmatrix} -R_{1A} & 0 \\ 0 & -R_{1B} \end{bmatrix}$$

L'évolution du système est régie par la cinétique d'échange et la relaxation des spins nucléaires. La matrice d'évolution L est alors la somme des matrices d'échange et de relaxation :

$$L=K+W = \begin{bmatrix} -R_{1A} + x_B k & x_A k \\ x_B k & -R_{1B} - x_A k \end{bmatrix}$$

La résolution du système d'équations correspondant donne l'expression des intensités des signaux diagonaux,  $I_{AA}$  et  $I_{BB}$ , et hors-diagonale,  $I_{AB}$  et  $I_{BA}$ .

$$I_{AA}(t_m) = x_A e^{-\sigma t_m} \left[ \cosh(Dt_m) - \frac{\delta}{D} \sinh(Dt_m) \right] \quad \text{Équation 19}$$

$$I_{BB}(t_m) = x_B e^{-\sigma t_m} \left[ \cosh(Dt_m) + \frac{\delta}{D} \sinh(Dt_m) \right] \quad \text{Équation 20}$$

$$I_{AB}(t_m) = I_{BA}(t_m) = -x_A x_B \frac{R_C}{D} e^{-\sigma t_m} \sinh(Dt_m) \quad \text{Équation 21}$$

$$\text{Avec : } \sigma = \frac{1}{2}((x_B + x_A)k + R_{1A} + R_{1B}) \quad \text{Équation 22}$$

$$\bullet \quad \delta = \frac{1}{2}((x_B - x_A)k + R_{1A} - R_{1B}) \quad \text{Équation 23}$$

$$\bullet \quad D = \sqrt{(\delta^2 + x_A x_B k^2)} \quad \text{Équation 24}$$

Expérimentalement, on trace la variation du rapport de l'intensité du signal hors-diagonale sur celle d'un signal diagonal en fonction de  $t_m$ . Les populations  $x_A$  et  $x_B$  sont déterminées à partir des intensités des signaux du spectre 1D. Ce rapport est égal à :

$$\frac{I_{AB}}{I_{AA(BB)}} = \frac{x_{B(A)} k \sinh(Dt_m)}{D \left[ \cosh(Dt_m) \mp \frac{\delta}{D} \sinh(Dt_m) \right]} \quad \text{Équation 25}$$

Ce modèle est adapté aux systèmes à deux environnements. Pour l'alumine à porosité bimodale Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, on observe des échanges entre trois sites (G-A et A-B). Nous avons vu qu'il n'y a pas d'échange visible entre la porosité B et le gaz. On peut donc considérer que l'intensité du signal diagonal B n'est affectée que par l'échange entre B et A. Dans ce cas, le signal B peut servir de référence au contraire du signal A dont l'intensité dépend à la fois d'un échange avec la porosité B et avec le gaz (G). Les intensités I<sub>AB</sub> et I<sub>BB</sub> sont obtenues en intégrant les volumes sous le pic hors-diagonale et le pic B des spectres 2D enregistrés à différents temps de mélanges et nous avons tracé le rapport I<sub>AB</sub>/I<sub>BB</sub> en fonction de t<sub>m</sub> (Figure 55). L'ajustement des points expérimentaux avec l'équation ci-dessous permet d'obtenir la valeur de la constante d'échange k (Tableau 9).

$$\frac{I_{AB}}{I_{BB}} = \frac{x_A k \sinh(Dt_m)}{D \left[ \cosh(Dt_m) + \frac{\delta}{D} \sinh(Dt_m) \right]} \quad \text{Équation 26}$$

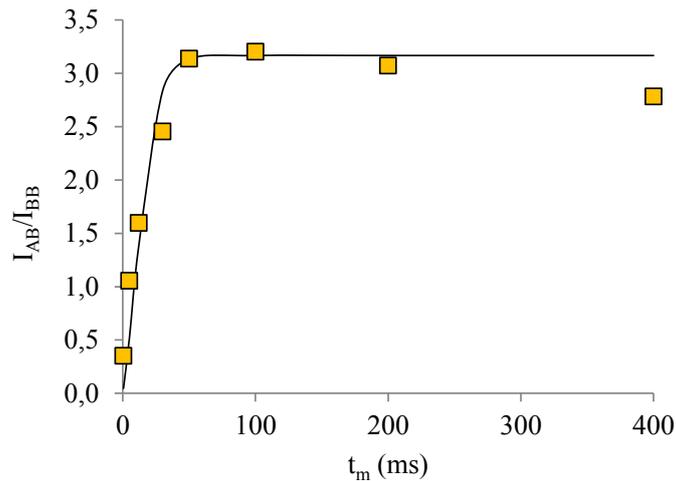


Figure 55 : Evolution du rapport I<sub>AB</sub>/I<sub>BB</sub> de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en fonction de t<sub>m</sub> (T=293 K). La ligne continue représente le meilleur ajustement avec l'Equation 26.

Dans le cas d'alumines à porosité monomodale (Al<sub>2</sub>J et Al<sub>2</sub>Q), on observe l'échange entre les atomes de xénon adsorbé (noté B) et les atomes de xénon non adsorbé (noté A). Le signal de gaz du spectre RMN provient de tous les atomes situés dans le tube RMN au niveau de la bobine. Seule une faible partie, en contact étroit avec le solide, est susceptible de s'échanger avec le xénon adsorbé. L'intensité totale du signal de gaz est moins fortement affectée par l'échange. Comme pour Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nous avons donc choisi le signal B (ici correspondant au signal de xénon adsorbé) comme signal diagonal de référence et utilisé l'Equation 26 pour

ajuster la variation du rapport des intensités,  $I_{AB}/I_{BB}$ , en fonction de  $t_m$  et déterminer la constante d'échange entre la porosité de l'alumine et la phase gazeuse externe (Figure 56).

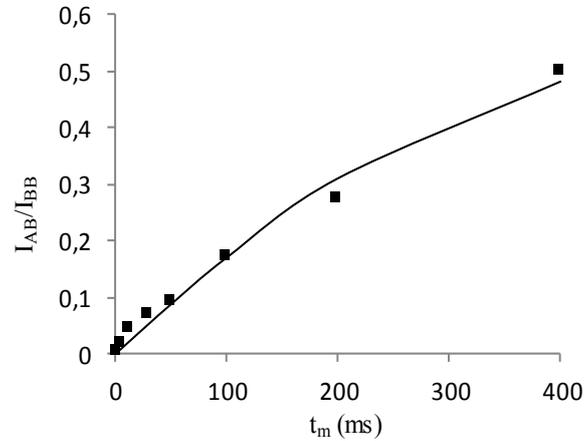


Figure 56 : Evolution du rapport  $I_{AB}/I_{BB}$  de Al\_J en fonction de  $t_m$  ( $T=293$  K). La ligne continue représente le meilleur ajustement des points expérimentaux avec l'Equation 26.

Nous avons procédé de même pour Al\_J et Al\_Q et les valeurs des constantes d'échange entre la porosité et la phase gazeuse externe ( $k_{AG}$ ) sont données dans le Tableau 9.

Echantillon		$k$ ( $s^{-1}$ )
Al_O	Ø 6nm Ø 10 nm	$k_{AB} = 120$
Al_J	Ø 9 nm	$k_{AG} = 6$
Al_Q	Ø 11 nm	$k_{AG} = 130$

Tableau 9 : Valeurs des constantes d'échanges  $k$  à  $T=293$  K.

La valeur de  $x_A$  étant déterminée à partir des intensités des signaux mesurés sur le spectre 1D elle correspond à la totalité des atomes de gaz contenus dans le tube au niveau de la bobine. L'alumine étant sous forme d'extrudés dont la taille est de l'ordre du mm, tous les atomes de xénon non adsorbé situés dans les espaces entre les extrudés ne sont pas susceptibles de s'échanger avec les atomes adsorbés pendant les temps de mélange (de l'ordre de la centaine

de ms) utilisés dans les expériences RMN. La valeur de  $x_A$  est donc surestimée mais difficilement quantifiable. Par conséquent, les valeurs de  $k$  obtenues à l'aide de l'Equation 26 sont donc sous-estimées.

La constante d'échange d'une molécule entre deux environnements dépend de la vitesse de diffusion de cette molécule et de la taille/longueur des environnements considérés. Elle est également égale à l'inverse du temps moyen de résidence de la molécule dans un domaine ( $t_{\text{intra}}$ ). Le temps moyen de résidence d'une molécule dans un environnement donné est lié au coefficient de diffusion de la molécule dans cet environnement ( $D$ ) et à la taille quadratique moyenne de cet environnement ( $\langle R^2 \rangle$ ) selon l'expression [Kärger, 1988] (Equation 27) :

$$k = \frac{1}{t_{\text{intra}}} = \frac{15 D}{\langle R^2 \rangle} \quad \text{Equation 27}$$

Dans le chapitre précédent, les coefficients de diffusion du xénon ont été déterminés par RMN à gradients de champ pulsé. Le coefficient de diffusion moyen du xénon dans les porosités A et B de l'alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est environ  $3.10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ , ce qui donne une longueur moyenne des domaines poreux de l'ordre de 60  $\mu\text{m}$ . Cette valeur suggère que le xénon sonde les agglomérats pendant le temps de l'expérience. On peut cependant estimer une valeur minimale de la longueur des domaines poreux en s'appuyant sur le fait que le spectre RMN présente deux signaux distincts pour les porosités A et B séparés par 10 ppm soit 830 Hz. Pour obtenir un signal de coalescence, il faudrait que la constante d'échange soit au moins égale à 830 Hz. En utilisant l'Equation 27, on obtient une longueur moyenne minimum de 20  $\mu\text{m}$ . On peut donc conclure que la longueur moyenne est de l'ordre de la dizaine de  $\mu\text{m}$  et que les domaines de porosité A et B correspondent à des agglomérats. L'alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> semble donc constituée de deux types d'agglomérats, les uns présentant une taille de pores centrée sur 6 nm et les autres sur 10 nm.

En ce qui concerne les alumines à porosité monomodale, les constantes d'échange entre les pores et la phase gaz externe ont des valeurs très différentes : 6 et  $130 \text{ s}^{-1}$  pour Al<sub>2</sub>J et Al<sub>2</sub>Q respectivement (Tableau 9). Les tailles moyennes des pores de ces alumines sont très proches (9 et 11 nm) et ne peuvent expliquer à elles seules ces différences. Il faut donc en rechercher l'origine dans la longueur des domaines poreux sondée par le xénon. Le coefficient de diffusion du xénon n'a pas pu être déterminé par RMN PFG pour Al<sub>2</sub>J dont les très courts temps de relaxation ( $T_1$  et  $T_2$ ) n'ont pas permis cette mesure. On peut toutefois estimer qu'il est du même ordre de grandeur que celui déterminé pour Al<sub>2</sub>Q, soit environ  $5.10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ . Ceci permet d'évaluer une longueur moyenne du domaine poreux monomodal de l'ordre de 300

$\mu\text{m}$  pour Al\_J et d'environ 80  $\mu\text{m}$  pour Al\_Q. Comme pour Al\_O, ces valeurs ne peuvent correspondre qu'à des agglomérats voire des associations d'agglomérats.

Ces valeurs approximatives doivent également être considérées comme des valeurs maximales. En effet nous avons mentionné que, pour les alumines à porosité monomodale pour lesquelles nous avons étudié l'échange entre la phase adsorbée et la phase gazeuse, les valeurs de la constante d'échange sont sous-estimées et par conséquent conduisent à des tailles de domaines poreux caractéristiques surestimées. Cependant l'erreur commise sur cette valeur doit être du même ordre de grandeur pour les deux alumines et la différence de longueur obtenue doit être significative. Les agglomérats de Al\_Q sont plus petits que ceux de Al\_J.

### 3. Impact de la température sur les échanges

L'énergie d'activation du processus d'échange peut être évaluée à partir des valeurs des constantes d'échange obtenues à différentes températures. Nous avons réalisé des expériences RMN à deux autres températures, 263 K et 313 K pour deux des alumines précédemment étudiées (Al\_O et Al\_J) et pour les mêmes temps de mélange.

Les spectres de Al\_O enregistrés aux différentes températures pour un temps de mélange de 100 ms sont donnés dans la Figure 57.

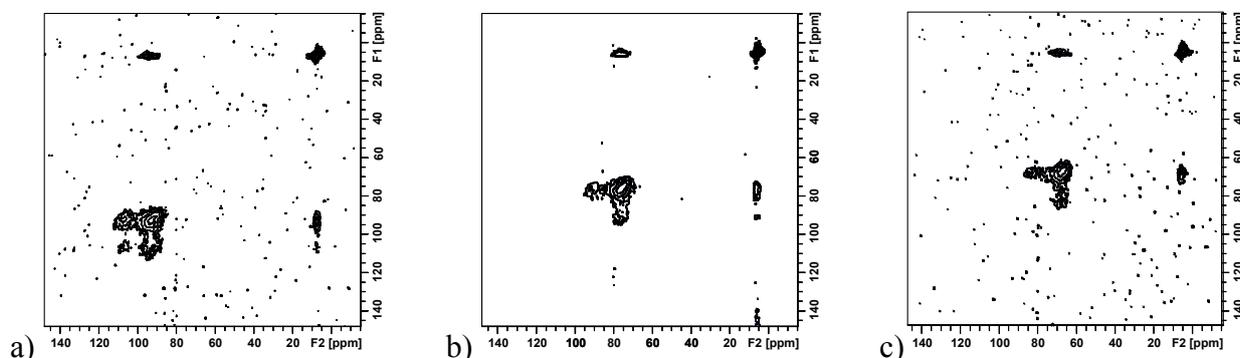


Figure 57 : Spectres RMN 2D-Echange Al\_O à a) 263 K, b) 293 K et c) 313 K ( $t_m=100$  ms).

On peut noter que la position des pics change avec la température. Le déplacement chimique augmente quand la température diminue car la quantité de xénon adsorbé et le temps de résidence des atomes à la surface augmentent. D'autre part, la vitesse de diffusion augmentant avec la température, pour un temps de mélange donné, l'échange des atomes de xénon entre les domaines de porosité A et B est plus important à haute température comme le montre l'intensité relative du pic hors-diagonale qui augmente avec celle-ci.

Les variations du rapport  $I_{AB}/I_{BB}$  en fonction du temps de mélange pour Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est donné pour les trois températures dans la Figure 58.

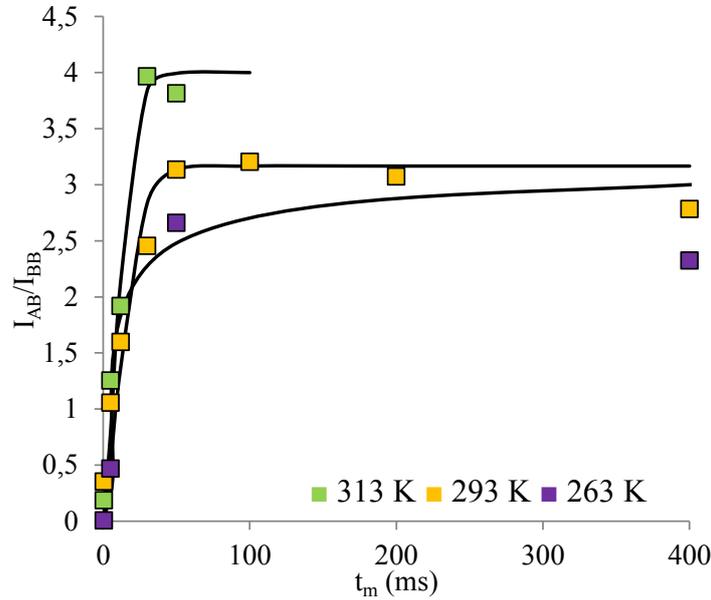


Figure 58 : Variation du rapport  $I_{AB}/I_{BB}$  en fonction de  $t_m$  pour Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 263, 293, 313 K. La ligne continue représente le meilleur ajustement avec l'Equation 25.

Les valeurs des constantes d'échange déterminées pour les différentes températures sont données dans le Tableau 10.

T (K)	k (s <sup>-1</sup> )
313	160
293	120
263	60

Tableau 10 : Valeurs des constantes d'échanges  $k$  évalués à différentes températures pour Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La constante d'échange suit une loi d'Arrhenius et peut s'écrire en fonction de l'énergie d'activation  $E_a$  (Equation 28):

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad \text{Equation 28}$$

Avec : A : Facteur pré-exponentiel ( $s^{-1}$ )  
 R : Constante des gaz parfaits  
 T : Température (K)

Les valeurs d'énergies d'activation déterminées par régression linéaire des variations de  $\ln(k)$  en fonction de  $1/T$  (Figure 59) sont égales à 13,6 et 12,1  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour, respectivement, Al\_O et Al\_J (Tableau 11). Ces valeurs se situent dans la gamme des valeurs obtenues par des mesures analogues sur des zéolithes. Par exemple, en étudiant les échanges entre les cavités de zéolithe AgA, Moudrakovski a obtenu une énergie d'activation de 45  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [Moudrakovski, 1998]. Pour les échanges entre les deux types de pores des mordénites, le même auteur obtient une valeur beaucoup plus faible, 6  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [Moudrakovski, 1995]. Il semble donc difficile de lier la valeur de cette énergie d'activation à un paramètre particulier comme le diamètre ou la longueur des pores. L'effet des interactions avec la surface jouant un rôle important. La faible différence entre les valeurs obtenues pour les alumines n'est pas significative mais traduit en revanche une similarité des processus en jeu au cours de la diffusion et des phénomènes d'échange.

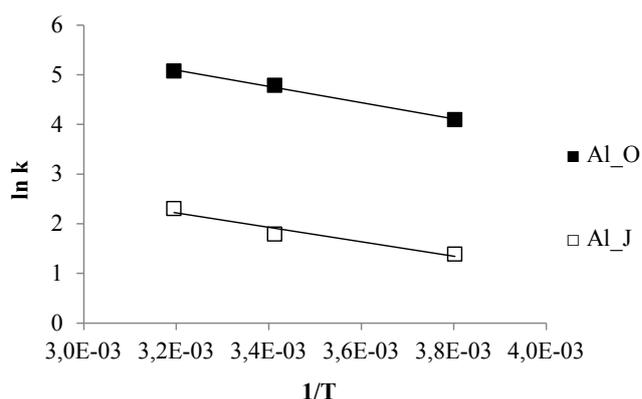


Figure 59 : Variation de la constante d'échange en fonction de la température.

	$E_a$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
Al_O	13,6
Al_J	12,1

Tableau 11 : Energies d'activation du processus d'échange du xénon entre différents domaines poreux.

Alors que la RMN PFG a permis d'évaluer la tortuosité à partir de la mesure des coefficients de diffusion du xénon, la RMN 2D-Echange est la seule technique permettant d'apporter une information sur la connectivité des pores et leur organisation au sein du matériau. A partir des intensités relatives des différents signaux nous avons évalué les échanges entre domaines poreux ou entre la porosité et l'extérieur.

Pour les alumines, elle permet de comprendre l'organisation des porosités des échantillons à porosité bimodale. L'interprétation des spectres 2D nous a conduits à proposer une architecture poreuse basée sur l'association d'agglomérats plus ou moins condensés. Nous avons aussi pu montrer que seule une partie du domaine poreux semble être connectée avec la

macroporosité externe : dans le cas d'une alumine à porosité bimodale, seul le domaine poreux de grande taille est connecté avec la porosité externe. Cette propriété pourrait permettre de comprendre les phénomènes de transport de réactifs dans ce type de matériaux.



## Conclusions et perspectives

Ce travail de thèse s'est inscrit directement dans les actions de recherches menées par *IFP Energies nouvelles* qui ont pour objectif de développer de nouveaux procédés et catalyseurs capables de convertir les produits peu valorisables en produits légers entrant dans le pool carburant (essence, kérosène ou gazole). Ces challenges scientifiques sont d'autant plus importants qu'ils se situent dans un contexte économique dynamique marqué à la fois par une grande diversité de l'approvisionnement en ressources fossiles (pétrole conventionnel, gaz de schiste, sables bitumineux...) et de montée en puissance des énergies alternatives à partir de biomasse par exemple.

Plusieurs leviers peuvent être identifiés pour l'amélioration et le développement des catalyseurs parmi lesquels, la description et la rationalisation des phénomènes de transport des réactifs et des produits. C'est dans cette thématique particulière que s'inscrit plus spécifiquement cette thèse.

Dans cette optique, les recherches que nous venons de présenter montrent l'intérêt de la RMN  $^{129}\text{Xe}$  dans l'étude des propriétés texturales et de transport de supports catalytiques de type alumine.

La majeure partie de ce travail avait pour objectif de décrire les propriétés texturales des supports mésoporeux de type alumine par RMN  $^{129}\text{Xe}$ . Nous avons utilisé cette technique pour suivre l'évolution du déplacement chimique du xénon utilisé comme sonde en fonction de la taille de pores. La mise en évidence de la présence de sites d'adsorption forts perturbant la valeur du déplacement chimique nous a conduits à établir un protocole d'activation thermique des alumines et des conditions d'expériences RMN optimisées afin de s'affranchir de leurs effets. Dans ces conditions favorables, le déplacement chimique du xénon mesuré devient une grandeur RMN de choix reflétant uniquement la porosité ce qui permet de décrire des systèmes complexes. Ainsi, il constitue une mesure spectroscopique de la taille moyenne des pores.

En dépit de la porosité complexe des alumines, due à l'assemblage de nanocristaux à différentes échelles (agrégats et agglomérats), il a été possible d'obtenir pour une grande série d'alumines une corrélation directe entre le déplacement chimique et la taille des pores, obtenue à partir des isothermes d'adsorption d'azote à 77 K.

A l'aide d'un modèle simple décrivant l'échange entre les atomes de xénon adsorbés à la surface et ceux situés dans le volume du pore, nous avons évalué la constante d'adsorption du xénon sur l'alumine ainsi que le déplacement chimique,  $\delta_a$ , caractéristique de l'interaction entre un atome de xénon et la surface. Cette dernière est comparable à la valeur obtenue pour d'autres matériaux mésoporeux de type silice.

Dans cette première partie, les conditions d'expériences n'ont pas nécessité l'utilisation de xénon hyperpolarisé, technique qui permet un gain de sensibilité de détection de l'ordre de  $10^4$ . Cependant, dans le but de sonder plus finement le matériau, des expériences de RMN à basses températures ont été réalisées avec cette technique. La complexité des spectres obtenus, due particulièrement à la mise en forme des alumines (extrudés), rend l'interprétation difficile et nécessiterait une étude plus approfondie. En conclusion, **la RMN  $^{129}\text{Xe}$  s'est montrée une technique unique permettant de sonder la porosité de l'alumine à une échelle micrométrique à l'aide du déplacement chimique.**

Dans la deuxième partie, nous avons cherché à relier les propriétés de transport des alumines (taille de pores, porosité accessible, monomodale ou plus complexe, tortuosité) aux coefficients de diffusion de molécules adsorbées. Nous avons tout d'abord montré, par RMN  $^1\text{H}$  à gradients de champ pulsés, que le n-hexane adsorbé en phase gaz diffuse dans la mésoporosité des alumines avec des coefficients de l'ordre de  $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , en bon accord avec ceux obtenus pour d'autres solides mésoporeux siliciques. Ces mesures de diffusivité devraient permettre d'évaluer la tortuosité du matériau. Cependant, les valeurs excessives obtenues montrent que celles-ci prennent en compte non seulement la résistance du matériau poreux au mouvement des molécules mais aussi les interactions de l'adsorbat avec la surface. Ces dernières sont particulièrement importantes lorsque l'expérience est réalisée pour des pressions relatives élevées, telles que celles utilisées avec le n-hexane. Le recours à une molécule inerte ayant une pression de vapeur saturante élevée est nécessaire pour déterminer de façon plus réaliste la tortuosité du matériau. Des mesures de diffusion par RMN PFG  $^{129}\text{Xe}$  ont alors été réalisées avec du xénon adsorbé et ont permis de déterminer les coefficients de diffusion du xénon pour quelques alumines. Les tortuosités, qui rendent compte du trajet physique réel parcouru lors de la diffusion, ont pu être obtenues à partir de ces mesures et sont tout à fait en accord avec celles publiées pour ce type de matériaux. Le xénon se révèle donc beaucoup plus adapté que le n-hexane pour évaluer la tortuosité. Alors que le déplacement chimique du xénon a constitué une méthode de choix pour déterminer la taille des pores, **la RMN PFG  $^{129}\text{Xe}$  a permis d'évaluer la tortuosité à partir de la mesure des coefficients de diffusion du xénon.**

Dans le dernier chapitre, nous avons utilisé la RMN 2D-Echange (RMN 2D-EXSY) pour mettre en évidence des connectivités et quantifier les échanges entre divers environnements en utilisant un modèle d'échange à deux sites. Alors que la RMN PFG a permis d'évaluer la tortuosité à partir de la mesure des coefficients de diffusion du xénon, la RMN 2D-Echange est la seule technique permettant d'apporter une information sur la connectivité des pores et leur organisation au sein du matériau. A partir des intensités relatives des différents signaux nous avons évalué les constantes d'échange entre domaines poreux ou entre la porosité et la phase gazeuse externe. **Ces constantes ont permis d'obtenir le temps de résidence moyen des atomes de xénon dans chacun des sites et d'estimer la longueur moyenne des domaines poreux. Celle-ci, de l'ordre de la dizaine de micromètres, correspond à la taille des agglomérats dans l'alumine.** Des énergies d'activation de ces échanges ont été déterminées à partir d'expériences RMN 2D menées à différentes températures.

L'interprétation des spectres 2D nous a donc conduits à proposer une architecture poreuse basée sur l'association d'agglomérats plus ou moins condensés. Nous avons aussi pu mettre en évidence que seule une partie du domaine poreux semble être connectée avec la macroporosité ou la phase gazeuse externe. Dans le cas d'une alumine à porosité bimodale, seul le domaine poreux de grande taille est connecté avec la phase gazeuse. Cette propriété pourrait permettre de mieux comprendre les phénomènes de transport de réactifs dans ce type de matériaux.

L'ensemble des résultats présentés dans cette étude montre que la RMN  $^{129}\text{Xe}$  (à une dimension, 2D-Echange et PFG) est une technique très performante, permettant de résoudre la majorité des interrogations qui se posent pour la compréhension des propriétés texturales et de transport de matériaux à porosité complexe. Il faut cependant noter que la résolution des problèmes posés et l'interprétation des spectres demandent la mise en œuvre de séquences impulsionnelles spécifiques, ainsi qu'une modélisation fine des processus mis en jeu afin d'interpréter les phénomènes chimiques ou/et texturaux observés. Il est aussi important de souligner que la technique de RMN  $^{129}\text{Xe}$  a pris un grand essor, ces dernières années, avec l'utilisation du pompage optique qui ouvre la perspective de pouvoir étudier des solides plus complexes. Cependant, il devient primordial de modéliser les systèmes étudiés pour une meilleure compréhension de leurs propriétés texturales et diffusionnelles.

Les résultats intéressants obtenus sur des alumines mésoporeuses par RMN  $^{129}\text{Xe}$  2D-Echange permettent d'envisager l'application de cette technique à d'autres matériaux plus complexes tels que des mélanges alumines/zéolithes ou des mélanges de zéolithes.

Enfin, pour développer la stratégie de caractérisation de l'architecture poreuse de matériaux, on peut envisager d'étendre à d'autres molécules la méthodologie mise en place à partir de la RMN  $^{129}\text{Xe}$  pour caractériser les alumines mésoporeuses. En particulier, on pourra choisir des molécules organiques, qui auront l'avantage d'être plus simples à mettre en œuvre et moins coûteuses que le xénon, par exemple des alcanes plus ou moins ramifiés ou des molécules avec des noyaux aromatiques.



## Références bibliographiques

Adem, Z. (2008). Etude de la diffusion des hydrocarbures dans des matériaux à porosité contrôlée par RMN à gradients de champ pulsés. Thèse de doctorat. Université Paris VI.

D'Agostino, C., Mitchell, J., Gladden, L. F., & Mantle, M. D. (2012). *J. Phys. Chem. C*. **116**, 8975–8982.

Air Liquide Les applications des gaz rares.

Air Liquide Les gaz rares.

Barrage, M. C., Bonardet, J. L., & Fraissard, J. (1990). *Catal. Lett.* **5**, 143–154.

Baubet, B. (2013). Influence de la morphologie 2D de la phase active sur la sélectivité des catalyseurs sulfures en HDS des essences. Thèse de doctorat. Université de Lyon.

Bhaskar, N. D., Happer, W., & McClelland, T. (1982). *Phys. Rev. Lett.* **49**, 25–28.

Bonardet, J.-L., Fraissard, J., Gédéon, A., & Springuel-Huet, M.-A. (1999). *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **41**, 115–225.

Bouchiat, M. A., Carver, T. R., & Varnum, C. M. (1960). *Phys. Rev. Lett.* **5**, 373–375.

Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309–319.

Busca, G., Lorenzelli, V., Ramis, G., & Willey, R. J. (1993). *Langmuir*. **9**, 1492–1499.

Caillot, M. (2013). Relation between surface properties and catalytic behaviour of a specific family of aluminosilicate materials: towards the rational design of new aluminosilicate solids. Thèse de doctorat. Université de Zurich.

Canet, D. (1991). La RMN : concepts et méthodes Paris, France: InterEditions.

Carr, H. Y. & Purcell, E. M. (1954). *Phys. Rev.* **94**, 630–638.

Chen, Q. J., Guth, J. L., Seive, A., Caullet, P., & Fraissard, J. (1991). *Zeolites*. **11**, 798–803.

Conner, W. C., Weist, E. L., Ito, T., & Fraissard, J. (1989). *J. Phys. Chem.* **93**, 4138–4142.

Corral Valero, M., Digne, M., Sautet, P., & Raybaud, P. (2006). *Oil Gas Sci. Technol. - Rev. IFP*. **61**, 535–545.

Cotts, R. M., Hoch, M. J. R., Sun, T., & Markert, J. T. (1989). *J. Magn. Reson.* **83**, 252–266.

Das, S. K., Kapoor, S., Yamada, H., & Bhattacharyya, A. J. (2009). *Microporous Mesoporous Mater.* **118**, 267–272.

- Delhaye, O., Robin, E., Bazin, J.-E., Ripart, J., Lebuffe, G., & Vallet, B. (2010). *Ann. Fr. Anesthésie Réanimation*. **29**, 635–641.
- Demarquay, J. & Fraissard, J. (1987). *Chem. Phys. Lett.* **136**, 314–318.
- Desvaux, H., Gautier, T., Le Goff, G., Petro, M., & Berthault, P. (2000). *Eur. Phys. J. At. Mol. Opt. Phys.* **12**, 289–296.
- Digne, M. (2003). Des hydroxydes d'aluminium aux propriétés chimiques de l'alumine  $\gamma$  et catalyse : une étude théorique ab initio. Thèse de doctorat. Université de Lyon.
- Digne, M., Sautet, P., Raybaud, P., Euzen, P., & Toulhoat, H. (2002a). *J. Catal.* **211**, 1–5.
- Digne, M., Sautet, P., Raybaud, P., Euzen, P., & Toulhoat, H. (2004). *J. Catal.* **226**, 54–68.
- Digne, M., Sautet, P., Raybaud, P., Toulhoat, H., & Artacho, E. (2002b). *J. Phys. Chem. B.* **106**, 5155–5162.
- Domenici, V. (2011). *Pure Appl. Chem.* **83**, 67–94.
- Ernst, H., Ernst, S., Kaerger, J., Roeser, T., Schwarz, H. B., Snurr, R. Q., & Weitkamp, J. (1995). *Stud. Surf. Sci. Catal.* **94**, 748–755.
- Euzen, P., Raybaud, P., Krokidis, X., Toulhoat, H., Le Loarer, J.-L., Jolivet, J.-P., & Froidefond, C. (2002). *Handbook of Porous Solids*, F. Schüth, K.S.W. Sing, & J. Weitkamp, edited by, pp. 1591–1677. Wiley-VCH Verlag GmbH.
- Fraissard, J., Ito, T., Springuel-Huet, M., & Demarquay, J. (1986). *Stud. Surf. Sci. Catal.* **28**, 393–400.
- Galarneau, A., Cambon, H., Martin, T., De Menorval, L.-C., Brunel, D., Di Renzo, F., & Fajula, F. (2002). *Stud. Surf. Sci. Catal.* **141**, 395–402.
- Gedeon, A., Bonardet, J. L., Ito, T., & Fraissard, J. (1989). *J. Phys. Chem.* **93**, 2563–2569.
- Grover, B. C. (1978). *Phys. Rev. Lett.* **40**, 391–392.
- Guichard, B. (2007). Vieillissement des catalyseurs d'hydrodésulfuration : méthodologie d'étude et simulation de l'évolution du site actif. Thèse de doctorat. Université de Lyon.
- Haber, J. (1991). *Pure Appl. Chem.* **63**, 1227–1246.
- Haddad, E., Nossov, A., Guenneau, F., & Gédéon, A. (2004). *Comptes Rendus Chim.* **7**, 305–310.
- Hahn, E. L. (1950). *Phys. Rev.* **80**, 580–594.
- Happer, W., Miron, E., Schaefer, S., Schreiber, D., Vanwijngaarden, W. A., & Zeng, X. (1984). *Phys. Rev. A.* **29**, 3092–3110.
- Ito, T. & Fraissard, J. (1982). *J. Chem. Phys.* **76**, 5225–5229.

- Ito, T., Springuel-Huet, M. A., & Fraissard, J. (1989). *Zeolites*. **9**, 68–73.
- Jeener, J., Meier, B. H., Bachmann, P., & Ernst, R. R. (1979). *J. Chem. Phys.* **71**, 4546–4553.
- Kärger, J. (1995). *Access Nanoporous Mater.* 175–193.
- Kärger, J., Pfeifer, H., & Heink, W. (1988). *Advances in Magnetic Resonance*, J. Waugh, edited by, pp. 1–89. Academic Press Inc.
- Kärger, J. & Ruthven, D. M. (1992). *Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids* New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Karouia, F. (2013). Impact du traitement thermique sur les propriétés de supports de catalyseur en alumine. Thèse de doctorat. Université de Toulouse.
- Knagge, K., Smith, J. R., Smith, L. J., Buriak, J., & Raftery, D. (2006). *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **29**, 85–89.
- Knözinger, H. & Ratsanamy, P. (1978). *Catal Rev. - Sci. Eng.* p. 31.
- Knudsen, M. (1995). *J. Membr. Sci.* **100**, 23–25.
- Koerin, R. (2014). Influence du mode de synthèse de la boehmite sur l'état de surface de l'alumine-g mise en forme; application au reformage catalytique. Thèse de doctorat. Université de Caen Basse-Normandie.
- Krokidis, X., Raybaud, P., Gobichon, A.-E., Rebours, B., Euzen, P., & Toulhoat, H. (2001). *J. Phys. Chem. B.* **105**, 5121–5130.
- Labruyère, V. (2014). Structure des sites sulfures des catalyseurs d'hydrotraitement: Approche combinée par spectroscopie IR et modélisation moléculaire. Thèse de doctorat. Université de Caen Basse-Normandie.
- Le Bihan, L. (1997). Synthèses par méthode sol-gel de catalyseurs d'hydrotraitement. Thèse de doctorat. Université de Lille.
- Liu, H. & Seaton, N. A. (1994). *Chem. Eng. Sci.* **49**, 1869–1878.
- Liu, H., Zhang, L., & Seaton, N. A. (1992). *Chem. Eng. Sci.* **47**, 4393–4404.
- Mansson, S. (2002). Hyperpolarized Nuclei for NMR Imaging and Spectroscopy – Methodology and model studies of lung and vascular function. Thèse de doctorat. Malmö University, Sweden.
- Meiboom, S. & Gill, D. (1958). *Rev. Sci. Instrum.* **29**, 688–691.
- Morterra, C., Ghiotti, G., Garrone, E., & Boccuzzi, F. (1976). *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases.* **72**, 2722–2734.
- Morterra, C. & Magnacca, G. (1996). *Catal. Today.* **27**, 497–532.

- Moudrakovski, I. L., Ratcliffe, C. I., & Ripmeester, J. A. (1995). *Appl. Magn. Reson.* **8**, 385–399.
- Moudrakovski, I. L., Ratcliffe, C. I., & Ripmeester, J. A. (1998). *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 3123–3132.
- Nortier, P., Fourre, P., Saad, A. B. M., Saur, O., & Lavalley, J. C. (1990). *Appl. Catal.* **61**, 141–160.
- Nossov, A., Haddad, E., Guenneau, F., Mignon, C., Gédéon, A., Grosso, D., Babonneau, F., Bonhomme, C., & Sanchez, C. (2002). *Chem. Commun.* 2476–2477.
- Pearson, R. M. (1977). *J. Catal.* **46**, 279–288.
- Peri, J. B. (1965). *J. Phys. Chem.* **69**, 220–230.
- Pietraß, T. & Gaede, H. C. (1995). *Adv. Mater.* **7**, 826–838.
- Raftery, D. (2006). *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **57**, 205–270.
- Raftery, D., Long, H., Meersmann, T., Grandinetti, P. J., Reven, L., & Pines, A. (1991). *Phys. Rev. Lett.* **66**, 584–587.
- Ripmeester, J. A. & Ratcliffe, C. I. (1991). *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **233**, 281–286.
- Ripmeester, J. A. & Ratcliffe, C. I. (1995). *J. Phys. Chem.* **99**, 619–622.
- Seaton, N. A. (1991). *Chem. Eng. Sci.* **46**, 1895–1909.
- Sozzani, P., Bracco, S., Comotti, A., Mauri, M., Simonutti, R., & Valsesia, P. (2006). *Chem. Commun.* 1921–1923.
- Springuel-Huet, M. A., Bonardet, J. L., & Fraissard, J. (1995). *Appl. Magn. Reson.* **8**, 427–456.
- Springuel-Huet, M. A. & Fraissard, J. P. (1992). *Zeolites.* **12**, 841–845.
- Springuel-Huet, M. A., Fraissard, J., Schmidt, R., Stocker, M., & Conner, W. C. (1997). *Spec. Publ. - R. Soc. Chem.* **213**, 452–459.
- Springuel-Huet, M.-A., Guenneau, F., Gédéon, A., & Corma, A. (2007). *J. Phys. Chem. C.* **111**, 5694–5700.
- Springuel-Huet, M.-A., Nossov, A., Adem, Z., Guenneau, F., Volkringer, C., Loiseau, T., Férey, G., & Gédéon, A. (2010). *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 11599–11607.
- Springuel-Huet, M.-A., Sun, K., & Fraissard, J. (1999). *Microporous Mesoporous Mater.* **33**, 89–95.
- Stejskal, E. O. & Tanner, J. E. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 288–292.

- Terskikh, V. V., Mudrakovskii, I. L., & Mastikhin, V. M. (1993a). *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **89**, 4239–4243.
- Terskikh, V. V., Mudrakovskii, I. L., Mastikhin, V. M., & Simonova, L. G. (1993b). *React. Kinet. Catal. Lett.* **49**, 13–20.
- Tijburg, I. I. M., Bruin, H. D., Elberse, P. A., & Geus, J. W. (1991). *J. Mater. Sci.* **26**, 5945–5949.
- Tomaselli, M., Meier, B. H., Robyr, P., Suter, U. W., & Ernst, R. R. (1993). *Chem. Phys. Lett.* **214**, 1–4.
- Tsiao, C. J., Carrado, K. A., & Botto, R. E. (1998). *Microporous Mesoporous Mater.* **21**, 45–51.
- Tsyganenko, A. A. & Filimonov, V. N. (1972). *Spectrosc. Lett.* **5**, 477–487.
- Tsyganenko, A. A. & Filimonov, V. N. (1973). *J. Mol. Struct.* **19**, 579–589.
- Vold, R. L., Waugh, J. S., Klein, M. P., & Phelps, D. E. (1968). *J. Chem. Phys.* **48**, 3831–3832.
- Wilson, S. J. (1979). *Mineral. Mag.* **43**, 301–306.



# *Annexes*

- Spectres à une dimension acquis pour tous les échantillons à  $P_{Xe}=80$  kPa,  $T=293$  K
- « Supporting Information » de la publication “Exploring the Complex Porosity of Transition Aluminas by  $^{129}Xe$  NMR Spectroscopy” (Chapitre 4)
- Revue « Review of Recent Insights into Porous Materials »



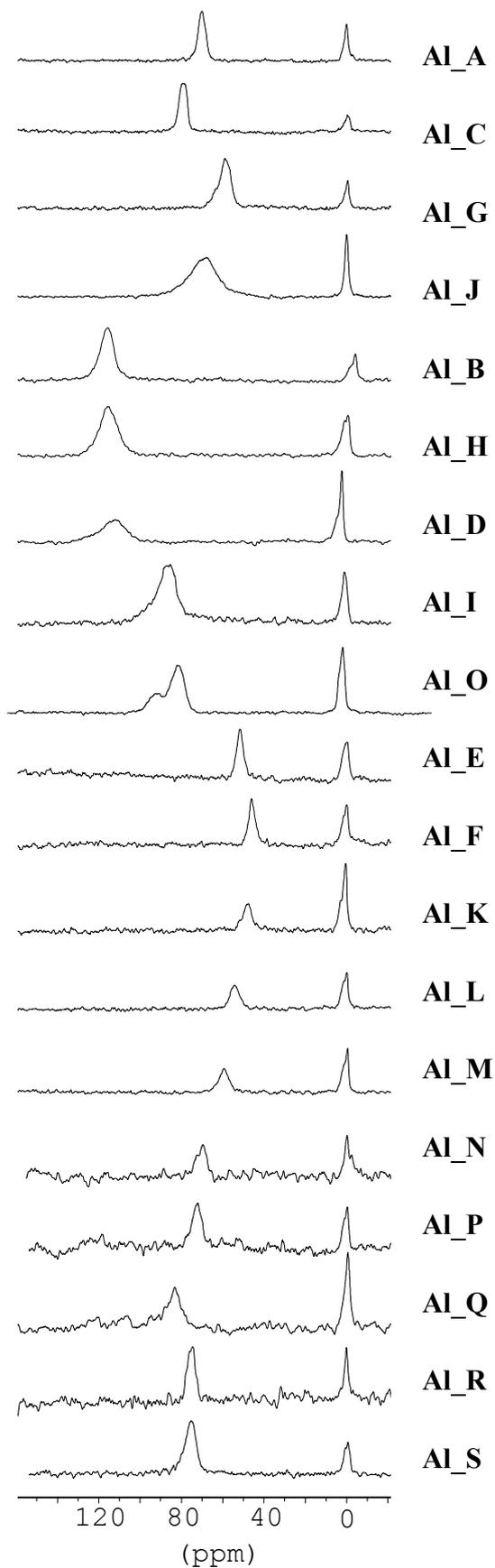
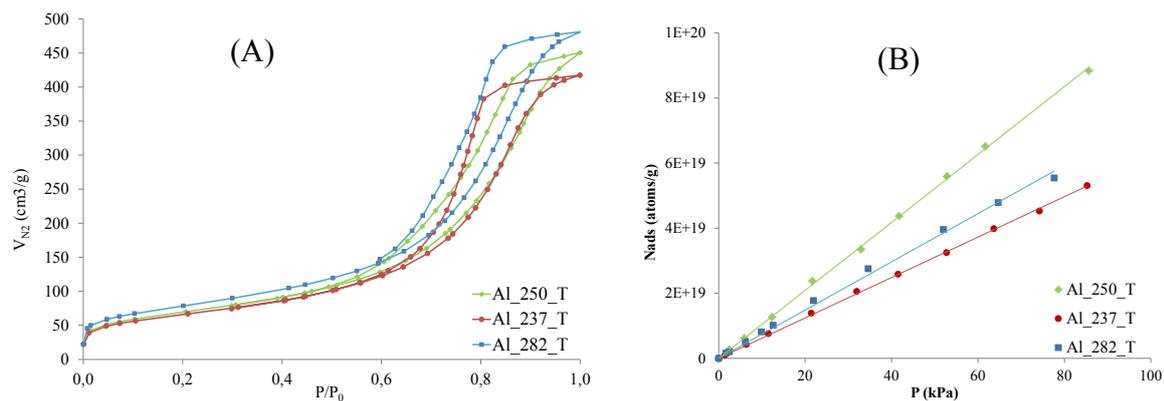


Figure 60 : Spectres à une dimension acquis pour tous les échantillons à  $P_{Xe}=80$  kPa,  $T=293$  K

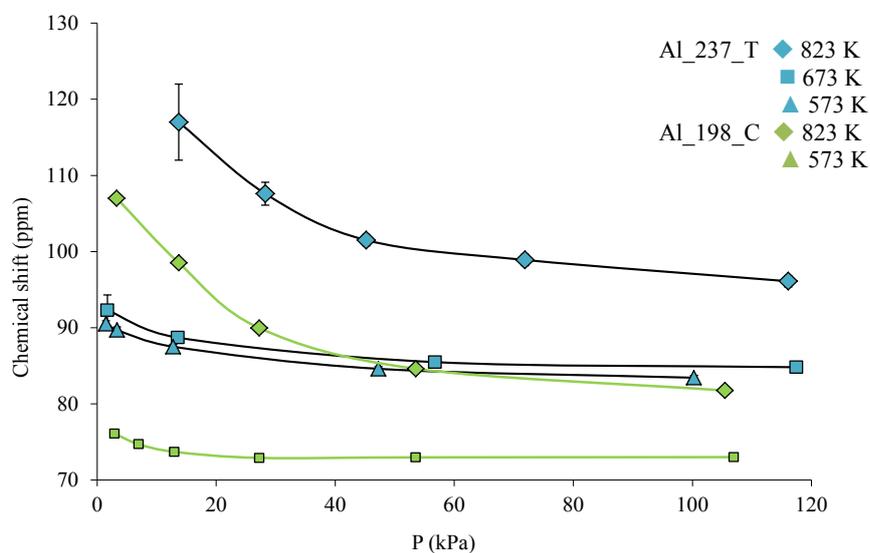
## Supporting Information

### Exploring the complex porosity of transition aluminas by $^{129}\text{Xe}$ NMR spectroscopy

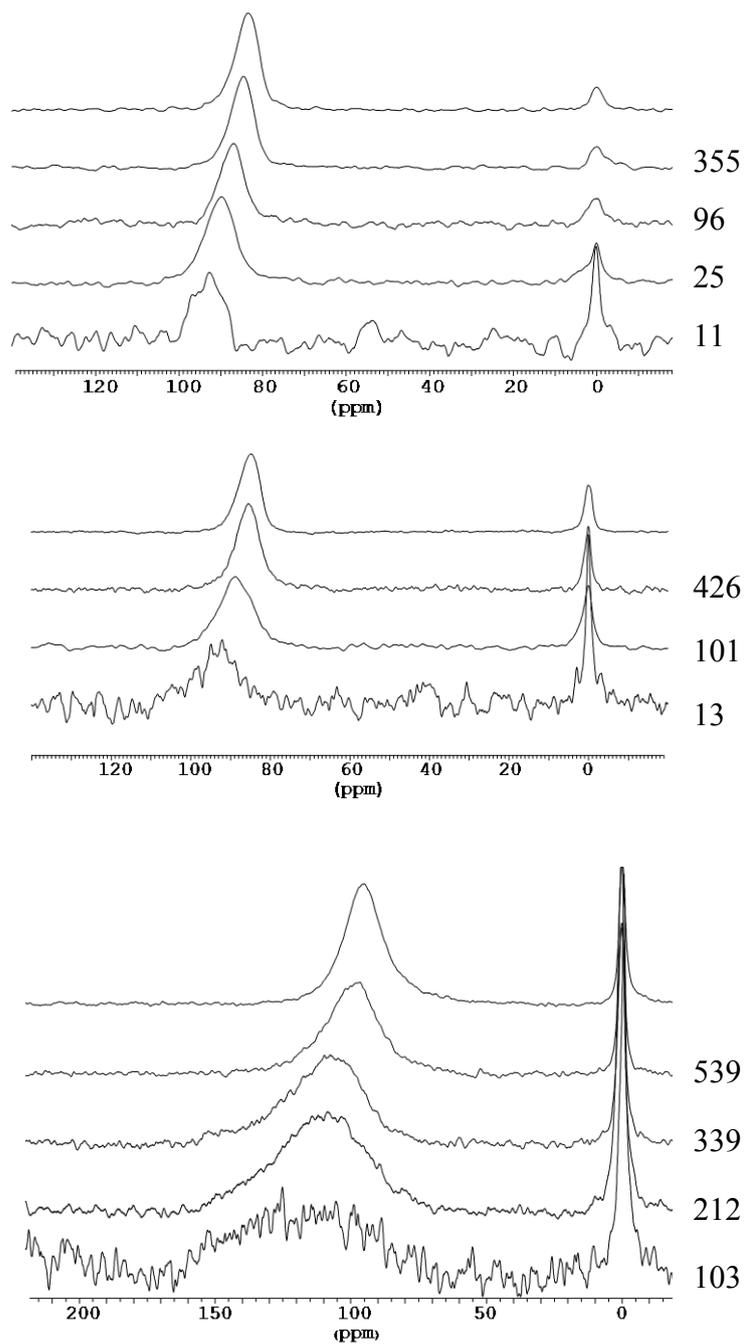
Weiland, E., Springuel-Huet M.-A., Nossov A., Guenneau F., Quoineaud A.-A., Gédéon A., *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119 (27), pp 15285–15291



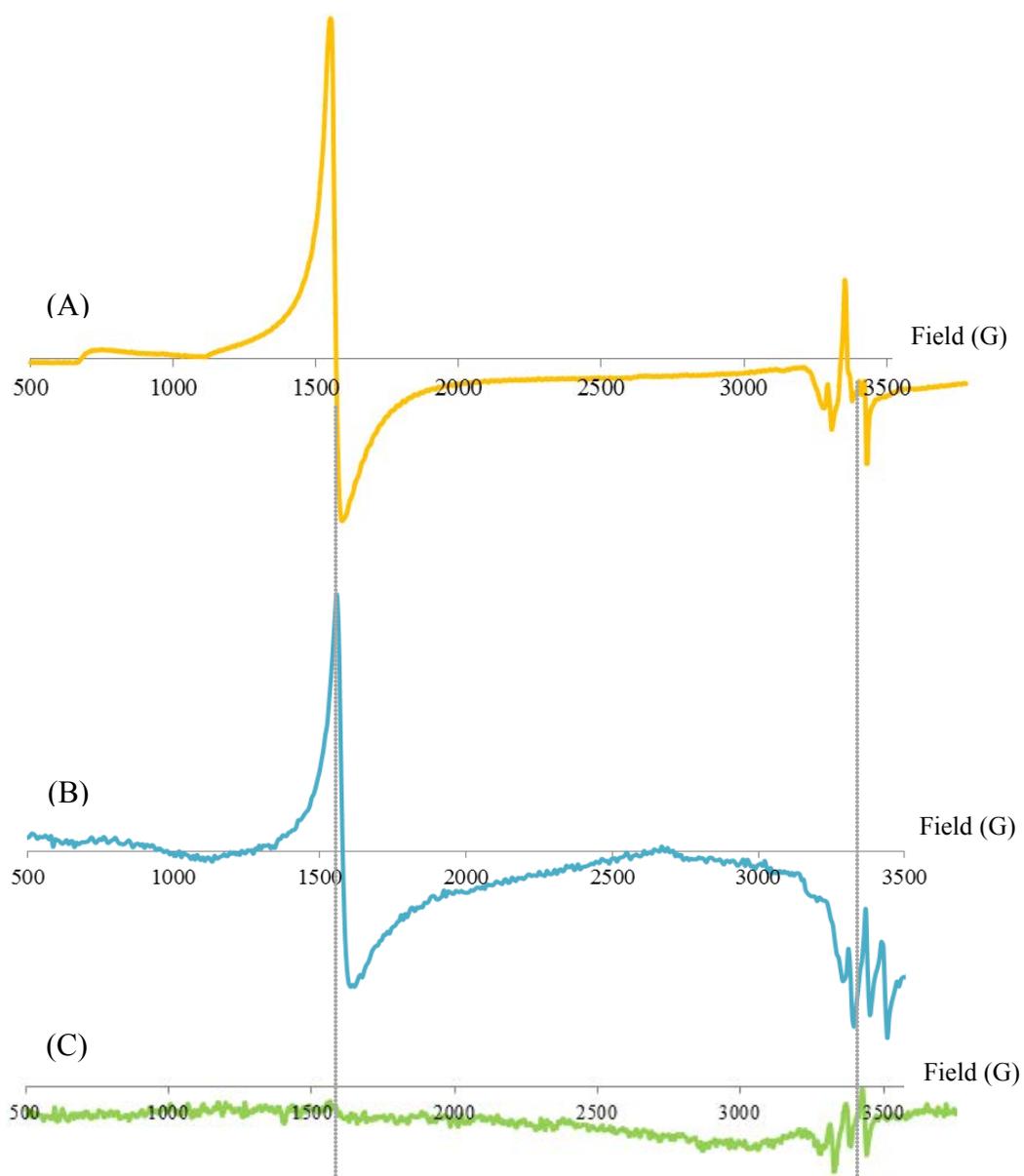
**Figure S1.**  $N_2$  (A) and Xe (B) adsorption isotherms for a selection of aluminas



**Figure S2.**  $^{129}\text{Xe}$  chemical shift versus xenon pressure at 295 K for Al\_237\_T (containing paramagnetic species) and ultra-pure (no paramagnetic species) Al\_198\_C treated at various temperatures.



**Figure S3.**  $^{129}\text{Xe}$  NMR spectra as a function of Xe pressure of sample Al\_237\_T treated at 573 (A), 673 (B) and 823 K (C), arbitrary intensities.



**Figure S4.** ESR spectra of samples Al\_282\_T (A), Al\_237\_T (B) and ultra-pure Al\_198\_C (C) samples, arbitrary intensities. Signals at 1500 and 3400 G are due to  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$ , respectively

T=296K	P(bar)	T <sub>1</sub> adsorbed Xe (ms)	T <sub>1</sub> gaseous Xe (ms)
Al_237_T <sup>(a)</sup>	1.10	69	286
Al_237_T <sup>(b)</sup>	1.13	15	69
Al_237_T <sup>(b)</sup>	0.61	9	55
Al_237_T <sup>(c)</sup>	1.15	3	39
Al_224_C <sup>(a)</sup>	1.05	120	920
Al_224_C <sup>(a)</sup>	10	490	>4000
Al_179_C <sup>(a)</sup>	1.45	2300	4500
Al_179_C <sup>(a)</sup>	10	~7000	-
Puralox <sup>(a)*</sup>	1.16	276	1769
Puralox <sup>(a)*</sup>	0.57	186	1249

(a) treated under vacuum at 573 K

(b) treated under vacuum at 673 K

(c) treated under vacuum at 823 K

\*commercial product from Sasol Company (Merck ref.101077)

**Table S1.** Values of T<sub>1</sub> NMR relaxation time of adsorbed and gaseous xenon measured at different pressures for Al\_237\_T, ultra-pure Al\_224\_C and Al\_179\_C, and a commercial product from Sasol company (Puralox).

# <sup>129</sup>Xenon NMR: Review of Recent Insights into Porous Materials

(Review submitted to "Microporous and Mesoporous Materials", September 2015)

Erika Weiland<sup>1,2</sup>, Marie-Anne Springuel-Huet<sup>1</sup>, Andrei Nossov<sup>1</sup>, Antoine Gédéon<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, CNRS-UMR 7574, Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris, 11 place Marcelin Berthelot, F-75005, Paris, France

<sup>2</sup> IFP Energies nouvelles, Etablissement de Lyon – Rond-point de l'échangeur de Solaize- BP3, -69360 Solaize – France

---

This paper presents a comprehensive review of the recent advances in xenon -129 nuclear magnetic resonance (NMR) measurements.

In the past thirty years, <sup>129</sup>Xe NMR has proved to be an efficient technique to investigate the structure of porous solids and several extensive reviews on the subject are available in the literature. The main advantage of <sup>129</sup>Xe NMR is the high sensitivity of the xenon atom to its local environment. Using optical pumping techniques for the production of hyper- polarized (HP) xenon has led to an increase in sensitivity of several orders of magnitude. This development has opened the way to explore the internal structure and the porosity of a wide range of new advanced materials.

This review which covers the period, 2005 up to now, starts with a description of the basic theory of xenon- NMR. It presents a basic overview of thermally and polarized xenon NMR technique followed by the recent NMR developments on various classes of porous materials

---

**Keywords :** <sup>129</sup>Xe NMR, hyperpolarized xenon, porous materials

## Contents

1. Introduction
2. Basic principle of <sup>129</sup>Xe NMR spectroscopy of xenon adsorbed on porous materials
  - 2.1. Experimental observations
  - 2.2. Fast exchange model
  - 2.3. Impact of xenon diffusion and the presence of strong adsorption sites on <sup>129</sup>Xe NMR chemical shift
3. Hyperpolarization of xenon nuclei
  - 3.1. Spin exchange optical pumping
  - 3.2. Other <sup>129</sup>Xe polarizer designs
  - 3.3. Alternative methods to produce HP-Xenon
  - 3.4. Cryogenic or brute force method
4. Xenon as a probe of microporous solids
  - 4.1. Xenon NMR applied on zeolites
  - 4.2. Pore size and connectivity
  - 4.3. Monitoring zeolite nucleation / collapse
  - 4.4. Delamination of zeolites
  - 4.5. Location of extraframework species
  - 4.6. Xenon capture on silver-loaded zeolites
  - 4.7. Pillared clays
  - 4.8. Other microporous solids
5. Mesoporous solids: towards spectroscopic correlation "xenon – pore size"
  - 5.1. Xenon adsorbed on mesoporous silica
  - 5.2. Porosity measurement of alumina catalysts
  - 5.3. Xenon porosimetry
6. Hierarchical solids
7. Organic porous materials
  - 7.1. Molecular porous crystals
  - 7.2. Xenon adsorbed on single crystal structure
  - 7.3. Probing polymers by <sup>129</sup>Xe NMR
8. Hybrid porous materials
  - 8.1. Multifunctional mesoporous silica materials
  - 8.2. Metal organic framework materials
  - 8.3. Periodic mesoporous organosilicas
9. Miscellaneous : carbone, soil and stones
10. Supramolecular compounds
11. Conclusion

## 1. Introduction

The xenon element, named after ξένον, a Greek word meaning « foreign », was discovered by Ramsay and Travers on July 12, 1898 during their experiments of fractionating liquid air. Xenon is more reactive and much rarer than the other noble gas. It is colourless, odourless and non-flammable.

In 1916 and 1932, Kossel and Pauling, respectively predicted that xenon can react with strong oxidants. This was confirmed in 1962, when Neil Bartlett observed that xenon reacted with vapours of platinum hexafluoride ( $\text{PtF}_6$ ) to form a yellow–orange solid compound. This discovery was recognized as one of the most significant inorganic chemistry advances of the twentieth century.

Xenon can form various fluorides, oxides and perxenates ( $\text{XeO}_6^{4-}$  salts), bonds to carbon and nitrogen, and can also coordinate metal ions, as shown by the recent synthesis of a compound with gold ( $\text{AuXe}_4^{2+}$ ) [1]. Xenon now finds uses in fields as various as lasers and incandescent lamps, plasma display panels, silicon etching in semiconductor manufacturing and medicine. In 2008, twelve million liters of xenon were extracted from the atmosphere and the production is growing to meet technological needs. One of the most exciting new applications is the xenon-ion propulsion of spacecraft engines for space travel. Initially deemed unreactive, xenon is now finding ways to come out of its shell [2].

The first  $^{129}\text{Xe}$  NMR experiments were realized in 1951 when Proctor and Yu reported the magnetic moment of the isotope [3]. In the early 80s,  $^{129}\text{Xe}$  NMR spectroscopy of adsorbed xenon was proposed as an approach to study the pore structure of zeolites and clathrates [4,5]. The main concept of this technique is that the chemical shift of the Xe atom is extremely sensitive to the local environment and to chemical factors such as the composition of the

material, the nature and concentration of co-adsorbed molecules, and the shape and size of host void spaces. The historical development of  $^{129}\text{Xe}$  NMR, in particular the first contributions on porous materials, is summarized in Figure 1.

During the last 35 years,  $^{129}\text{Xe}$  NMR spectroscopy has been applied on various systems, such as porous materials, systems with supported metals [6–11], polymers [12–18], biomolecules [19–23], liquid crystals [24–28] etc. Important theoretical developments have been performed for a better understanding of the NMR chemical shift and line shapes of  $^{129}\text{Xe}$  [28–34].

Unlike conventional  $^{129}\text{Xe}$  NMR in which the nuclear spin polarization is governed by Boltzmann equilibrium [35,36], laser-polarized so-called hyperpolarized (HP)  $^{129}\text{Xe}$  NMR became feasible thanks to a polarization transfer from alkali-metal electronic spins to  $^{129}\text{Xe}$  nucleus by the spin-exchange optical-pumping method (SEOP), thus capable of enhancing signal sensitivity by a factor of  $10^3$ – $10^5$  folds even at dilute Xe loading. This enhancement has allowed an extension of the xenon NMR experiments to novel applications of NMR and MRI in chemistry, materials science and biomedicine. 2D exchange spectroscopy (EXSY) of CF (continuous flow) HP  $^{129}\text{Xe}$  NMR were also used in order to obtain a better understanding of the pore structure, the distribution of the adsorption sites and the pore network interconnectivity between different adsorption regions [37–39].

The use of  $^{129}\text{Xe}$  NMR spectroscopy to study porous materials is now a well-established method that has been reviewed several times [40–46]. In this comprehensive review which covers essentially more recent literature, we first describe the theory and the

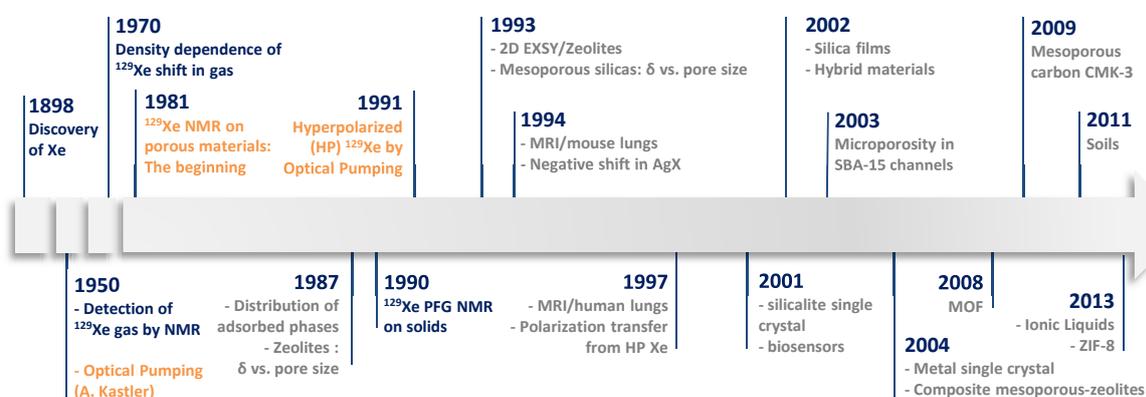


Figure 1 : Historical timeline of  $^{129}\text{Xe}$  NMR with important dates and events

basic idea behind xenon NMR in porous materials, then the pathways used to produce hyperpolarized xenon and, finally, highlight the applications of xenon adsorbed in different types of innovative porous materials.

## 2. Basic principle of $^{129}\text{Xe}$ NMR spectroscopy of xenon adsorbed on porous materials

Xenon is a monoatomic inert gas with a van der Waals diameter of 4.4 Å. It has more than 50 isotopes, including nine stable ones. NMR experiments can exploit two isotopes of xenon,  $^{129}\text{Xe}$  ( $I=1/2$ ) and  $^{131}\text{Xe}$  ( $I=3/2$ ) with a natural abundance of 26.4% and 26.2%, respectively. However, for most NMR experiments  $^{129}\text{Xe}$  is more frequently used mainly because of the complexity of spectra due to the high quadrupolar moment of the  $^{131}\text{Xe}$  isotope. Any distortion of the large highly-polarizable electron cloud of the xenon atom is directly transmitted to the nucleus, affecting the chemical shift. This high polarizability is reflected in a wide chemical shift range (about 7,000 ppm). The range goes from -40 ppm for Xe adsorbed in AgX to almost 1000 ppm in CoY zeolites or is much wider if chemical compounds of xenon are considered (from -740 ppm for the  $\text{Re}(\text{iPrCp})(\text{CO})(\text{PF}_3)\text{Xe}$  complex to 6200 ppm for the  $\text{XeO}_2\text{F}^+$  cation [47–50]).

### 2.1. Experimental observations

In their first pioneering NMR studies of xenon adsorbed on different kinds of zeolites, Fraissard and coworkers have shown that the chemical shift of adsorbed xenon is highly influenced by the size of the cavities and the nature of metal ions into the zeolite framework. Furthermore, they have shown that the chemical shift of xenon strongly depends on the surface heterogeneity, the structure defects, and the distribution of coadsorbed phases. Actually, the measured  $^{129}\text{Xe}$  NMR shifts reflect the lifetime of the xenon atoms on each adsorption site.

In the absence of strong adsorption sites, the chemical shift,  $\delta$ , of a xenon atom adsorbed in a pore can be presented as the sum of terms corresponding to the different perturbations to which the atom is subjected:

$$\delta = \delta_0 + \delta_s + \delta_{\text{Xe}} \quad \text{Equation 1}$$

where  $\delta_0$  is the chemical shift of xenon gas at zero pressure (reference),  $\delta_s$  is the contribution due to interaction with the pore surface. This term can reflect the geometry of the xenon environment on the surface. The contribution  $\delta_{\text{Xe}}$  is due to xenon – xenon collisions inside the pore. This term is proportional to

xenon density and, thus, increases with the xenon concentration.

This increase in chemical shift with the xenon pressure is typical for microporous solids. For zeolites, the chemical shift increases because of important Xe–Xe interactions due to confinement inside the micropores (pore size below 20 Å). In the usual pressure range studied, the influence of the pressure on  $\delta$  is however negligible for purely mesoporous solids (pore size above 20 Å) because the Xe–Xe interactions inside the mesopores are similar to that in the gas phase. In gas phase, the increase in chemical shift with pressure is rather weak: 0.55 ppm/amagat (1 amagat being the concentration of Xe under standard conditions) [51].

### 2.2. Fast exchange model

Under fast exchange conditions between Xe adsorbed on the surface and xenon gas inside the pore, and assuming that the adsorption isotherms of xenon on mesoporous materials obey Henry's law (at least when the xenon pressure is not too high), the  $^{129}\text{Xe}$  chemical shift of xenon adsorbed on mesoporous materials is expressed as [52]:

$$\delta = \frac{\delta_a}{1 + \frac{V}{KSRT}} \quad \text{Equation 2}$$

where  $\delta_a$  is the chemical shift of xenon in the adsorbed phase,  $V$  is the mesoporous volume,  $S$  the mesopore surface area,  $T$  the temperature and  $K$  the Henry constant. This relationship shows that the observed chemical shift does not depend upon the equilibrium pressure. Knowing  $K$  and  $\delta_a$ , it is possible to obtain the volume-to-surface ratio,  $V/S$ . This relation between  $\delta$  and the local volume-to-surface ratio can also be written as a function of pore size:

$$\delta = \frac{\delta_a}{1 + \frac{D}{b}}$$

where the pore diameter  $D = \eta V/S$ ,  $b = \eta KRT$  and  $\eta$  depends on the geometry model adopted for the pores. In this case the dimensions of the pore can then be deduced.

The Henry constant  $K$ , which is temperature dependent, can be written as:

$$K = \frac{K_0}{\sqrt{T}} e^{-\frac{\Delta H}{RT}}$$

where  $K_0$  is the pre-exponent factor which does not depend on the temperature. Equation 2 becomes [52]:

$$\delta = \frac{\delta_a}{1 + \frac{D}{\eta K_0 R \sqrt{T}}} e^{-\frac{\Delta H}{RT}}$$

Measuring the chemical shift as a function of temperature allows obtaining the effective heat of adsorption,  $\Delta H$ , or enthalpy of xenon adsorption for the solids under consideration. However, the temperature should not be too low in order that the adsorption of xenon and hence, xenon-xenon interactions in the adsorbed layer remain negligible.

### 2.3. Impact of xenon diffusion and the presence of strong adsorption sites on $^{129}\text{Xe}$ NMR chemical shift

The intra- and intercrystallite diffusion of xenon may also play a role and must be taken into account. If, on the NMR time scale (typically of the order of ms), Xe diffuses within several crystallites, it does not only report on its sampling of the inside environment of a single crystal but also of that of many crystallites as well as that of the interparticle space. The chemical shift is then averaged and may be not truly characteristic of the porosity of the solid studied. The influence of intercrystallite diffusion depends on the size and morphology of the crystallites, the pore size, the crystallite packing, the Xe gas pressure and the temperature [53,54].

Porous catalysts containing additional phases (e.g. metal particles [55]), highly charged cations [56], may present strong adsorption sites on their surface. These latter can specifically interact with Xe. The presence of such species is revealed in the chemical shift variations with Xe concentration. At low xenon loadings, the corresponding curves show a typical hyperbolic shape. As the concentration decreases, the chemical shift increases since, at low concentration, the Xe atoms mainly interact with these species. Then, one should write an additional term,  $\delta_{\text{SAS}}$ , in Equation 1 which becomes:  $\delta = \delta_0 + \delta_s + \delta_{\text{Xe}} + \delta_{\text{SAS}}$ .

Generally speaking, the equation contains as many terms as there are different kinds of interaction between the Xe atoms and the material.

If all interactions of the Xe atoms with the materials are essentially anisotropic, the NMR signals are nevertheless isotropic most of the time due to rapid exchange of the Xe atoms between different sites. In small pores presenting anisotropic environments (small channels or oblate cavities), in which the xenon

atoms undergo anisotropic interactions, the shape of the signals reflects the symmetry of the pores. For example, it is the case for the aluminophosphate ALPO-11 which presents unidimensional channels with elliptical cross section ( $4.0 \times 6.5 \text{ \AA}$ ) [57,58], clathrate cages [5], or even tri-dimensional channel system in ZSM-5 macro-crystals [54,59].

### 3. Hyperpolarization of Xenon nuclei

At the beginning of the use of  $^{129}\text{Xe}$  NMR to study porous solids in the late 70s and then, during the 80s, the experiments were performed with conventional NMR (that is with thermally-polarized spin nuclei). As long as microporous solids (such as zeolites or clathrates) with high adsorption capacity of xenon were studied, the low sensitivity of NMR was not a huge handicap. Nevertheless, the extension of this technique to other materials was limited due to the low spin polarization of the  $^{129}\text{Xe}$  nuclei.

Successful attempt of Pines and coworkers to polarize  $^{129}\text{Xe}$  nuclei via optical pumping of gaseous Rb atoms [60] revolutionized the area of xenon spectroscopy and imaging, greatly extending the use of  $^{129}\text{Xe}$  NMR to study materials with low surface area, long relaxation time or in very small quantity (films). The rather long-living van der Waals Xe-Rb pairs formed in gas phase allow the transfer of the Rb electronic polarisation to the  $^{129}\text{Xe}$  nuclei. The magnetization of  $^{129}\text{Xe}$  in such experiments can easily reach several percent (even tens of percent with high-end devices) versus ca.  $10^{-5}$  values, typical for experiments with thermally polarized at ambient temperature.

#### 3.1. Spin Exchange optical Pumping (SEOP)

The two most common approaches to HP- $^{129}\text{Xe}$  via Spin-Exchange Optical Pumping (SEOP) are named continuous flow and batch modes [61,62]. The first polarizing systems were operating in batch mode, when a certain amount of polarized gas was admitted to a sample tube containing the absorbent. Prompt implementation of continuous flow systems greatly improved the convenience and productivity of HP experiments regardless the fact that polarization levels in batch systems were much higher than those obtained under flow conditions. In such systems a Xe-He mixture is passed first through the pressurized polarizing cell containing Rb vapor and then through the sample. The mixture containing ca. 1% of xenon can be conveniently released into atmosphere or can be forced to circulate in the system, which is more rational in experiments with higher partial Xe pressure in the mixture. A schematic representation of continuous flow setup is given in Figure 2.

The glass cell containing a small amount of Rb is heated to 100-150 °C and placed in a fringe field of NMR magnet or in Helmholtz coils. The cell is irradiated by a circularly-polarized light from laser diode arrays with a wave length of 794.7 nm corresponding to the D<sub>1</sub> transition of Rb. A water refrigerant is connected to the cell to prevent Rb vapor to be dragged along the PFA tubing connecting the cell with the sample tube. A near-IR spectrophotometer is placed behind the Rb cell with respect to the laser source in order to check the polarization process by analysis of the transmitted light.

The system described above can be easily accommodated for flow NMR spectroscopy (including magic angle spinning, MAS, experiments) as well as for cryo collecting of polarized gas for purposes of xenon MRI. However, to perform MAS experiments with hyperpolarized <sup>129</sup>Xe under continuous flow, MAS probes can be adapted. One example is the following. Starting from a standard Bruker 7 mm MAS probe, a PFA capillary tube is accommodated inside the probe to ensure the injection of the gas mixture [63].

It is connected to a glass tube which delivers the gas mixture to the sample, carefully packed inside a 7 mm rotor, through a hole drilled in the rotor cap. The gas mixture is not collected after passing through the powder and, under this lost-flow condition; the rotors can spin at speeds up to 3.5 kHz.

### 3.2. Other <sup>129</sup>Xe polarizer designs

One of the first design for a spin-exchange optical pumping system to produce large amount of HP xenon was reported by Ruset *et al.* [64]. Working at low pressure in batch [64] or in continuous flow [65] modes, the systems allow having a large spin-exchange rate between Rb and <sup>129</sup>Xe resulting in short residence times for the Xe/Rb gas mixture and large HP xenon production. Then, other <sup>129</sup>Xe polarizer designs have been developed [66,67] over the past decades, including an open-source clinical-scale prototype [66,68] and the 3D-printed hyperpolarizer [69,70]. These systems can deliver near-unity <sup>129</sup>Xe polarization levels. However, the polarizations obtained via spin-exchange are limited at high xenon concentration in the pumping cell. Volume holographic grating, VHGs, have been intensively investigated and developed for applications in spectroscopy. By narrowing the spectral output of high-power laser-diode arrays (LDA), it was possible to reach a 3-fold improvement in <sup>129</sup>Xe nuclear polarization even at high in-cell xenon densities [71,72]. In addition to the utility of VHG narrowed lasers, it was reported that there is an inverse relationship between the xenon partial pressure and the optimal cell temperature of the Rb/Xe SEOP. This interdependence was exploited to obtain a very high <sup>129</sup>Xe polarization in high in-cell xenon densities [71]. An automated hyperpolarizer has been designed by Nikolaou *et al.* to be readily implementable in a lab for MRI measurements. This device runs with a 20 W laser at the Rb D<sub>1</sub> line and up to 1800 Torr of Xe in

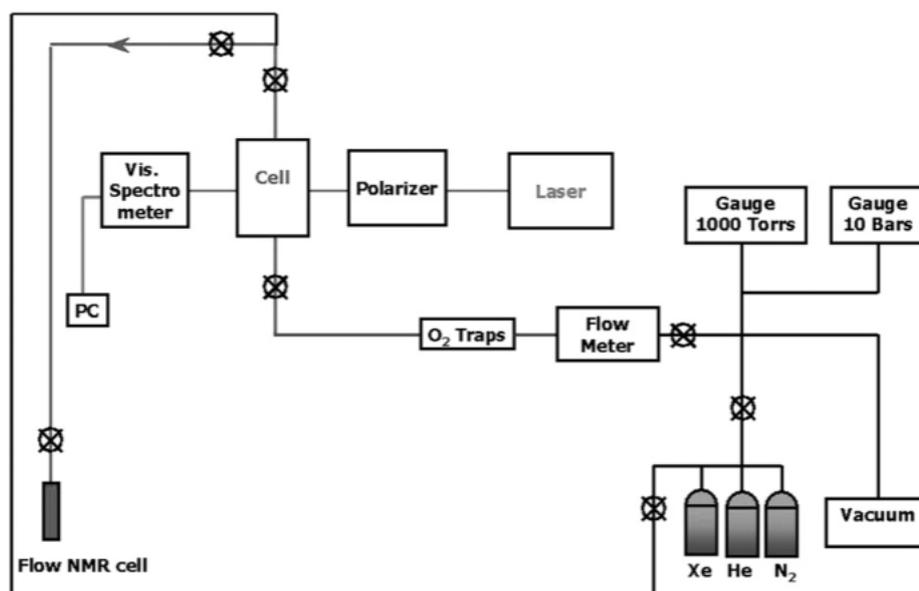


Figure 2. Schematic representation of continuous flow system for production of hyperpolarized <sup>129</sup>Xe. From reference [37] with permission.

50 cm<sup>3</sup> in batch or continuous flow modes [66]. A temperature-ramped SEOP in batch mode was also performed in order to have quick increase in spin polarization, high level of Xe polarization and low Rb gas content [73].

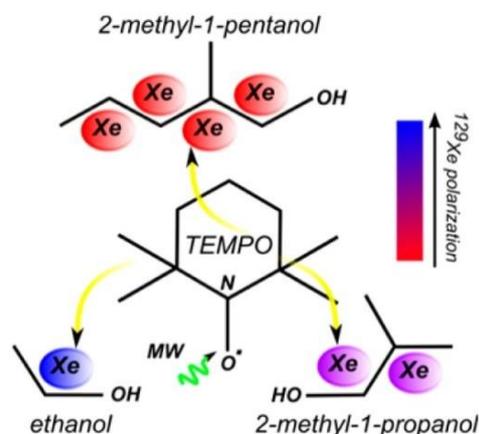
In 2013, Korchak *et al.* developed a <sup>129</sup>Xe polarizer housed in a mobile frame [74]. This polarizer can be used in batch or flow modes for spectroscopic or small animal applications.

### 3.3. Alternative methods to produce HP-Xenon

#### (a) DNP method

In addition to the spin exchange optical pumping (SEOP) technique, an alternative method to produce hyperpolarized xenon gas uses dynamic nuclear polarization (DNP) [75]. This technique, performed at very low temperature, allows enhancing the polarization of nuclei in samples containing paramagnetic centers. The large electron spin polarization is transferred to the nuclear spin system by irradiation with microwaves at or near the electron Larmor frequency.

Recently, Capozzi *et al.* [76] has proposed a DNP method to hyperpolarize Xe nuclei, at very low temperature, using different organic solvents and TEMPO radical (Figure 3). The polarization is maintained after the sublimation of the medium and can be subsequently used for MRI applications. The intrinsic advantage of DNP over SEOP is that the volume of xenon which can be produced in a single experiment is potentially much larger due to higher density of solid xenon as compared to the xenon gas phase.



**Figure 3.** Schematic representation of polarization transfer from TEMPO radical to Xe nuclei. From reference [76] with permission.

#### b) Cryogenic or brute force method

Cryogenic or brute force method proposed by Krjukov *et al.* can also be used for producing hyperpolarized [77]. According to this latter, xenon was held at very low temperature (below 25 mK) in a high magnetic field (14.7 T). The main barrier for the brute force method is the very long spin lattice relaxation time for xenon solid at very low temperature. To overcome this obstacle, Honig *et al.* have used oxygen as a relaxant molecule which leads to an effective relaxation of xenon at low temperatures [78,79]. Helium (<sup>3</sup>He) was also used a relaxant agent [80]. The advantage of <sup>3</sup>He is that it could be easily removed from the sample without much loss of xenon polarization. In their experiments on silica gel, O'Neill *et al.* have succeeded to distinguish the NMR signal arising from xenon atoms in the upper monolayers from that of Xe atoms in the lower monolayer on the silica gel surface [81].

### 4. Xenon as a probe of microporous solids

Crystalline microporous solids, as zeolites, are an important class of inorganic materials with uses in different areas impacting our everyday lives, namely as catalysts, adsorbent, and ion exchangers. These materials have been widely studied in terms of relations among structure, properties and catalytic activity. Pillared clays are an interesting class of 2-dimensional microporous materials. Due to their high surface area and permanent porosity they are very attractive solids for adsorption and catalysis purposes.

#### 4.1. Xenon NMR applied on zeolites

In the 80s and 90s, <sup>129</sup>Xe NMR has been extensively used to study zeolite pore structures. The various values of the chemical shift observed for many different structures allowed some of us to establish a relationship between the chemical shift  $\delta_s$  (obtained by extrapolating, at zero Xe loading, the chemical shift measured as a function of Xe pressure) and the pore dimension, via the mean free path of a Xe atom diffusing in the pores [82]. Analogous relationship has been obtained later for mesoporous silica and silica-alumina materials [83].

In more recent years, the progress in computer calculation has made the determination of solid structures from X-ray diffraction experiments much easier and <sup>129</sup>Xe NMR has been less applied to study the pore structures of zeolites. However, the technique has still been used in the zeolite domain, for example to investigate the nucleation or the structure collapse under severe treatments or the location of extraframework species such as metal clusters or oxides. In the case of zeolites obtained in the form of

nanocrystals or nanosheets, XRD diffraction cannot be used and  $^{129}\text{Xe}$  NMR still remains very useful to give information on the pore structures.

#### 4.2. Pore size and connectivity

Knagge *et al.* analyzed the porosity of porous silicon using hyperpolarized  $^{129}\text{Xe}$  NMR [39]. The spectra exhibit two signals of adsorbed xenon attributed to two types of pores. Using the relationship between the chemical shift and the pore size related to silicas [83], they could determine the mean pore size of the pores, namely 9.5 and 18.5 nm. 2D MAS EXSY experiments were performed to investigate the exchange of Xe between the two types of pores. To get rid of the HP xenon arriving in the rotor after the first pulse of the sequence that would affect the peak intensity during the whole sequence, they implemented a specific phase cycling and additional  $180^\circ$  pulse in the usual pulse sequence. Rate constants for exchange between the different pores themselves and with the gas phase have been evaluated.

#### 4.3. Monitoring zeolite nucleation / collapse

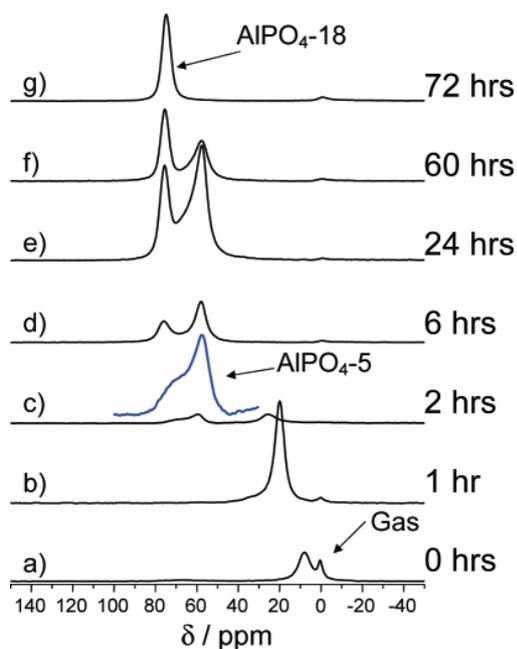
The crystallisation of zeolites takes place in two kinds of systems: hydrogel systems containing bulk solid and liquid parts or "clear solutions" containing discrete, well-defined gel particles. The number of these particles is limited in clear solution and such systems have been chosen by numerous groups to study zeolite crystallisation. However, all industrially-synthesized zeolites are obtained from hydrogel systems. In this respect, the understanding of processes taking place in zeolite-yielding gel-rich systems is much less known than their highly-diluted counterparts. The events preceding zeolite nucleation in sodium-rich aluminosilicate hydrogel precursors are even less known.

To study such complex systems, many characterisation techniques are necessary. For example Valtchev's group has used a combination of hyperpolarized (HP)  $^{129}\text{Xe}$  NMR with  $\text{N}_2$  adsorption, high resolution transmission spectroscopy, energy-dispersive spectrometry, X-ray diffraction, infrared spectroscopy, scanning electron microscopy and chemical analyses to study the changes in composition and structure of sodium hydroxide rich aluminosilicate gel during the synthesis of zeolite A [84]. Many years ago, it has been shown that xenon adsorbs in NaA zeolite only under high pressure (several atmospheres) and at high temperature. In this zeolite the Na cations are located near the windows (4.1 Å wide) preventing Xe atoms from diffusing through the  $\alpha$ -cavities at room temperature and low pressures [85]. The

resulting feature is that, after Xe is adsorbed under proper conditions, the spectrum recorded at room temperature shows several lines corresponding to the different Xe populations in the cavities, since the chemical shift depends on the number of Xe atoms in the cavities. This interesting case gave rise to a great number of experimental and theoretical studies on Xe NMR shift [30,86–91].

In the study of Valtchev's group, the samples underwent a cationic exchange to obtain the calcium form before characterization. In principle the Xe atoms diffuse easily between the cavities since one half of the windows are free from cation and the spectrum contains only a single line due to the averaging of chemical shifts corresponding to the different populations inside the cavities. Even at 144 K, a single line is observed for a mean Xe loading of 8 atoms per cavity [92]. Nevertheless, the spectra of pure CaA sample obtained after 300 min of synthesis show several lines that were attributed to different populations in the cavities. The presence of these lines in the spectra of samples obtained at intermediate synthesis times is used as a signature of the presence of crystals of A zeolite. One may remark that, the observation of these multiple lines for CaA may be due to a partial exchange of  $\text{Na}^+$  cations by  $\text{Ca}^{2+}$  ones, allowing Xe atoms to adsorb in the zeolite but not to diffuse very rapidly between the cavities at low temperatures.

Snears *et al.* have reported interesting HP  $^{129}\text{Xe}$  NMR results concerning the formation of porous aluminophosphates frameworks during the synthesis of AlPO-18 [93]. The spectra clearly show the formation of AlPO-5 network at intermediate stages of synthesis (Figure 4). Moreover, to provide insight into the pore connectivity, the dynamics of Xe atoms have been investigated by 2D EXSY NMR on the solid containing the two structures (Figure 5).



**Figure 4.**  $^{129}\text{Xe}$  NMR spectra of hyperpolarized xenon in calcined aluminophosphate samples after various heating times. The inset in c (after heating for 2 hrs) is an expansion ( $\times 10$  vertical magnification) of the peak centered at  $\delta_{\text{iso}} \approx 63$  ppm. From reference [93] with permission.

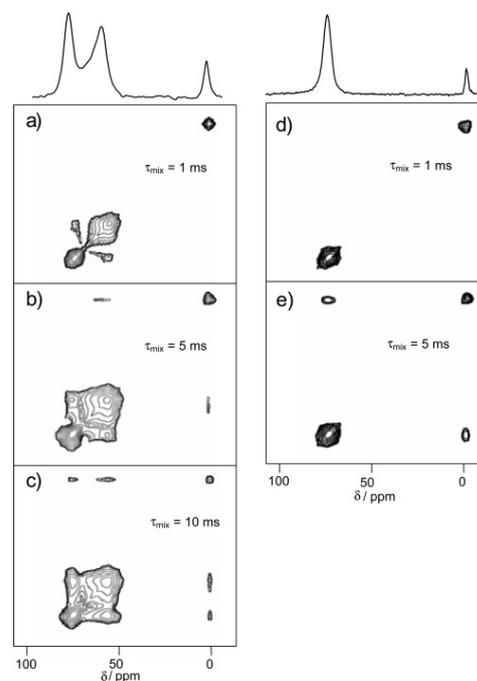
The presence of cross-peaks indicates an exchange occurring at the smallest mixing time ( $t_{\text{mix}} = 1$  ms) between the two structures. The Xe atoms also exchange between AIPO-5 and the free gas at  $t_{\text{mix}} = 5$  ms but not between AIPO-18 and the gas whereas an exchange is observed for  $t_{\text{mix}} = 5$  ms in a pure AIPO-18 solid. This suggests that the AIPO-18 phase is formed in the core of AIPO-5 particles.

$^{129}\text{Xe}$  NMR has been used not only to monitor the zeolite synthesis but also to follow the zeolite collapse under severe conditions [94].

The synthesis of zeolite, like high silica ZSM-35 (FER), may be facilitated by adding non-calcined MCM-49 (MWW) seeds to the initial gel without the presence of organic structure-directing agents [95]. The authors proposed an interface-induced growth mechanism based on Xe NMR results.

#### 4.4. Delamination of zeolites

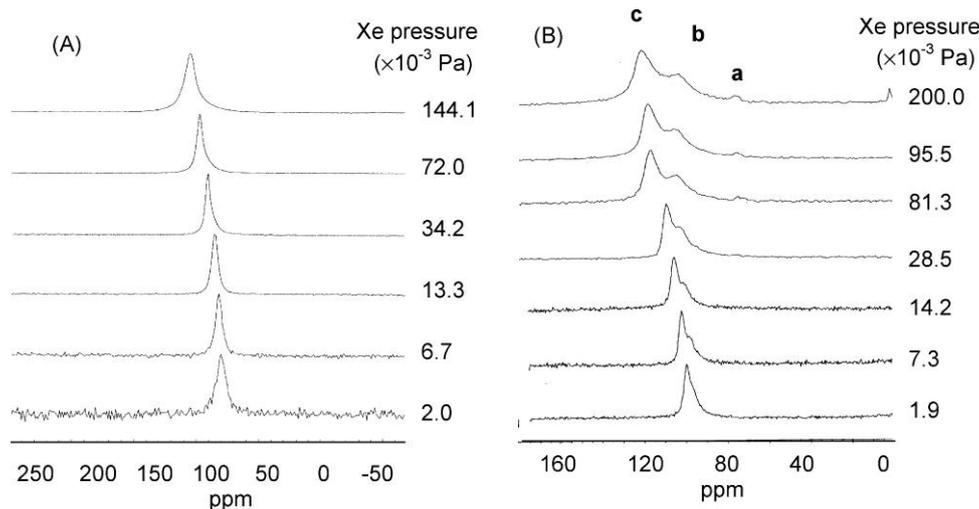
To expand the use of zeolites as catalysts for reactions involving large molecules, the group of Corma has



**Figure 5.** Left column,  $^{129}\text{Xe}$  2D-EXSY spectra of the sample heated for 24 h at three different mixing times: (a)  $t_{\text{mix}} = 1$  ms, (b)  $t_{\text{mix}} = 5$  ms, and (c)  $t_{\text{mix}} = 10$  ms. The corresponding 1D spectrum collected at the same time as the 2D-EXSY spectra were acquired (32 scans) is shown at the top. Right column, the  $^{129}\text{Xe}$  2D-EXSY spectra of xenon adsorbed in pure AIPO4-18 at two different mixing times: (d)  $t_{\text{mix}} = 1$  ms and (e)  $t_{\text{mix}} = 5$  ms. From reference [93] with permission.

developed a new approach [96]. It consists in the synthesis of layered zeolite precursors which are subsequently swollen (by exchange with bulky cations) and finally exfoliated using ultra-sounds in order to make the potentially active sites accessible at the external surface. For large reactants, delaminated zeolites show higher activity than conventional large-pore acid zeolites, AIMCM-41 mesoporous solids or amorphous silica-alumina [97].

In the case of ITQ-2, obtained from the delamination of MCM-22 zeolite, NMR spectra exhibit additional lines, compared to the single line obtained for MCM-22, at high pressures or at low temperatures (Figure 6) [98]. ITQ-2 consists of nanosheets, ca. 2.5 nm thick. A 10-membered-ring channel system runs inside the elementary layer between "cups" (0.7 nm deep) which open to the surface on both sides [96]. Within these nanoscale particles, there is a fast exchange between free and adsorbed xenon and the observed chemical



**Figure 6.**  $^{129}\text{Xe}$  NMR spectra of MCM-22 (A) and in ITQ-2 (B) at 293 K for various xenon pressures. From reference [98] with permission.

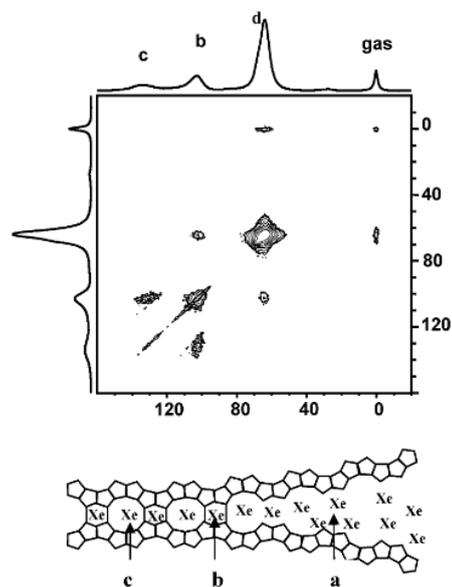
shift is a weighted average of the respective chemical shifts.

The additional lines, at lower chemical shift, have been attributed to nanosheets consisting of different numbers of elementary layers and, therefore, whose particle size varies in a discrete way. At room temperature and at low pressure, Xe atoms sample particles of different sizes within the NMR timescale and spectra exhibit a single line. As the mobility of Xe atoms decreases, the exchange between gaseous Xe and Xe adsorbed in particles becomes dependent on the sizes. Since the size of particles is a low multiple of the layer size, the time spent by Xe in particles varies in a discrete way. As a consequence, the chemical shift depends on the particle size.

Thus, it becomes possible to distinguish the particles according to their sizes. This interpretation has been clearly demonstrated by compressing the loose powder in order to reduce the interparticle space and consequently the exchange with the interparticle gaseous Xe. Then, the spectra show only one line whose chemical shift variation with pressure is practically identical to that of MCM-22 proving that ITQ-2 and MCM-22 has the same pore structure. The two materials only differ from the particle size.

In the case of ITQ-6 which originates from the delamination of ferrierite zeolite, the spectra also show, in addition to the two lines corresponding to the FER pores, low-shifted lines which were attributed to mesopores. 2D EXSY MAS NMR spectra to study the exchange of the FER lines with the mesopores were

recorded at various mixing times. The presence of some off-diagonal peaks allowed the authors to propose that the delamination of ferrierite is not complete and occurs at the edge of the particles, with the FER structure being maintained in the core of the material (Figure 7).



**Figure 7.** 2D EXSY MAS NMR spectrum of HP  $^{129}\text{Xe}$  adsorbed on ITQ-6 (mixing time 50 ms). Sample was rotated at 3 kHz.  $P(\text{Xe}) \approx 1.06 \times 10^3$  Pa. Sketch of partially delaminated ITQ-6 particles. From reference [98] with permission.

#### 4.5. Location of extraframework species

Many products are obtained by bifunctional catalysis. In petrochemistry, bifunctional catalysts essentially consist in metal supported on zeolites. The high acidity of zeolite is responsible of cracking and isomerisation reactions and the metallic phase is responsible of hydrogenation/dehydrogenation reactions. The goal is then to introduce particular chemical species, such as cations, metal particles or oxides inside the zeolite pores.

Various techniques have been developed to incorporate the desired species inside the pores as vapour deposition, impregnation etc. It is therefore of interest to check if the species have suitably been deposited within the pores. As it was reported in the past,  $^{129}\text{Xe}$  NMR appears to be an appropriate technique to investigate the location of the species in the zeolite [7,99–110].

In the last years, a few papers deal with this subject. One concerns cerium-modified mordenite catalyst in the tert-butylation of toluene [111]. The cerium-modified mordenites have lower catalytic activity than that of parent mordenite but enhanced selectivity for para tert-butyltoluene. These modified catalysts show the same spectra as that of the parent mordenite whatever the cerium content (0 to 6% in mass) proving that cerium is essentially located on the external surface where it deactivates the external acid sites for the alkylation of toluene.

Heterogeneous catalysts for olefin metathesis reactions are based on supported Re, W or Mo. Li *et al.* obtained high catalytic performance of Mo supported on HBeta- $\text{Al}_2\text{O}_3$  composites for the metathesis of ethane and butane-2 to propene. Variable-temperature HP  $^{129}\text{Xe}$  NMR experiments show that the Mo species are preferably located on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  rather than in the H-beta zeolite. It was concluded that this particular location is responsible of the high performance of the catalyst [112].

Another example is found in References [113,114] and concerns Fe-modified ZSM-5 catalysts extensively used in the selective reduction of nitrogen oxides which contribute to the ozone clouds and acid rain formation. The authors compared the catalytic performances of Fe-ZSM-5 catalysts obtained by impregnation in organic media (OMI) using iron acetyl acetonate with that of reference catalysts prepared by chemical vapour deposition (CVD) or impregnation in aqueous media (WMI). The chemical shift and the linewidth are both affected by the presence of Fe particles, but not too severely compared to what can be expected due to the ferromagnetism of Fe. The chemical shift deviation,

compared to H-ZSM5, of the OMI and CVD catalysts is larger than that of WMI catalyst. This observation is in agreement with the results of small angle X-ray scattering experiments which show that the Fe particles have dendritic shapes for OMI and CVD catalysts. This suggests that the Fe particles are formed in the ZSM-5 channels and the geometry of Fe particles is a consequence of pore shape. The particles are then located, at least partly, in the porosity and can interact with Xe. Due to the ZSM-5 pore dimensions ( $5.3 \times 5.6$  and  $5.1 \times 5.5$  Å), the Xe atoms cannot adsorb in channels containing Fe particles. Therefore the amount of adsorbed Xe is reduced, particularly in OMI and CVD catalysts as seen in the adsorption isotherms of Xe. Moreover, the interaction between Xe and Fe is limited and may explain the small effect of Fe on the chemical shift.

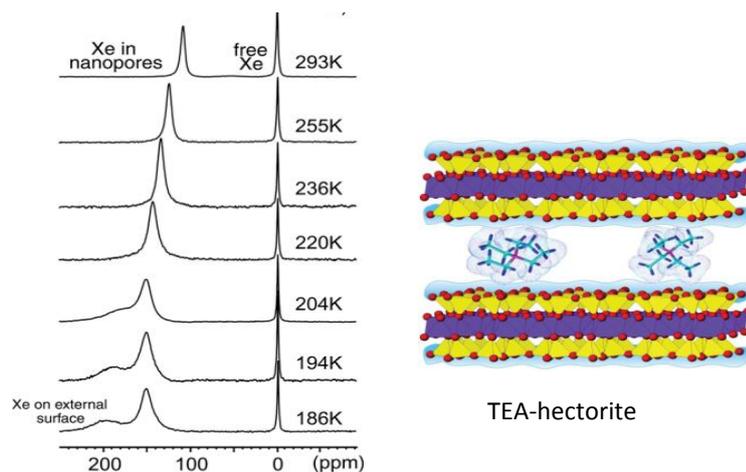
#### 4.6. Xenon capture on silver-Loaded zeolites

Due to the several uses of xenon including commercial lighting, medical applications as imaging, anesthesia, and neuro-protection, capture of Xe has been widely investigated. In the early 1970s, Xe was found to exhibit strong interaction with silver-exchanged zeolites. In the frame of The Comprehensive Nuclear Test Ban Treaty (CTBT), nuclear tests which produce a large amount of radioactive Xe are monitored. In order to develop more efficient detectors, the quantification of the number and strength of silver adsorption sites, for Xe atoms, in silver-exchanged zeolites, NaX, NaY, BEA and ZSM-5 have been investigated by Xe isotherms and  $^{129}\text{Xe}$  NMR experiments [115].

#### 4.7. Pillared Clays

Pillared structure of TEA-hectorite consists of inorganic pockets of two tetrahedral silicate layers (yellow) condensed to a central magnesium oxide octahedral layer (blue) intercalated by tetraethylammonium cations (see Figure 8). Interlayer nanoporosity of pillared hectorite was explored by hyperpolarized xenon NMR demonstrating the open pore accessibility of the structure to gases [116].

Continuous-flow hyperpolarized  $^{129}\text{Xe}$  NMR spectra of xenon diffusing in the interpillar structure of TEA-hectorite at variable temperature are shown in Figure 8. At room temperature the signal at 105 ppm, is indicative of the gas confined to the restricted spaces. Lowering the temperature causes the Xe resonance to shift linearly downfield, up to 144 ppm, indicating increasing condensation of xenon on the micropore surface. Below 205 K an extra resonance appears, due to xenon condensation on the particles' external

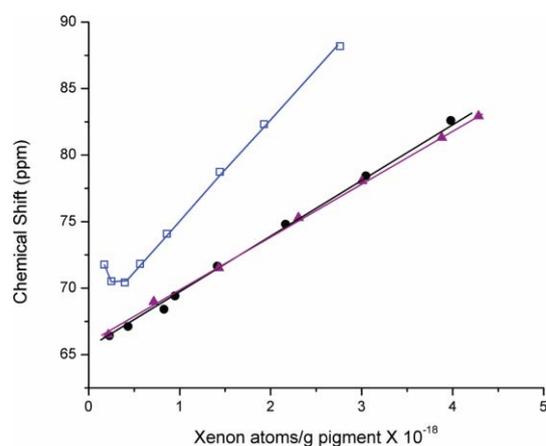


**Figure 8.**  $^{129}\text{Xe}$  NMR spectra of xenon diffusing in the interpillar structure of TEA-hectorite at variable temperature. From reference [116] with permission.

surface that competes with sorption within the micropores. Below 205 K the chemical shift of the confined xenon remains virtually unchanged. The easy accessibility of the galleries created by the ammonium pillars was demonstrated by the fact that the signal of the confined xenon was recorded in less than 200 ms after the flow of hyperpolarized Xe was put into contact with the sample. In addition, the lipophilic nature of xenon allows favourable interactions with organic TEA even in the extreme dilution of 1.25% of the gas mixture.

The famous pre-Columbian Maya Blue (MB) pigment has been the subject of several publications [117–119]. Most research focused on explaining the extreme stability of this hybrid organic/inorganic pigment, which is present in mural paintings in Mayan ceremonial sites in the Yucatan, as well as in many ceramic pieces. The MB pigment consists of fibrous palygorskite clay hosted indigo molecules. Palygorskite is a phyllosilicate whose pore structure can be seen as unidimensional channels with  $3.7 \times 6.4 \text{ \AA}$  cross-section. Indigo is an organic dye,  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$  (4.8 to 12.3  $\text{\AA}$  in size) with a quasi planar structure. Nowadays, the Maya Blue is prepared from synthetic indigo whereas the traditional method used a plant containing the indigo pigments. It appears that the synthetic Maya blue has not the same stability as the traditional one. In order to elucidate the reason of such different behaviour, Maya Blues prepared according to the two methods and subsequently aging or not, acid treated or not, have been investigated by  $^{129}\text{Xe}$  NMR, among other techniques [120]. When plotting the chemical shift of  $^{129}\text{Xe}$  adsorbed in the

different samples versus the pigment content (Figure 9), it appears clearly that the synthetic MB is similar to the palygorskite clay itself while the traditional MB shows higher chemical shift and a curvature at low loading typical of the presence of strong adsorption sites. This observation proves that indigo pigments are located in the palygorskite porosity for the traditional MB while they remain on the external surface in the synthetic MB. The authors explain this result involving the presence in the plant of indoxyl, a precursor of indigo, which is a smaller molecule and can diffuse inside the clay and is subsequently oxidized and transformed to indigo during aging.

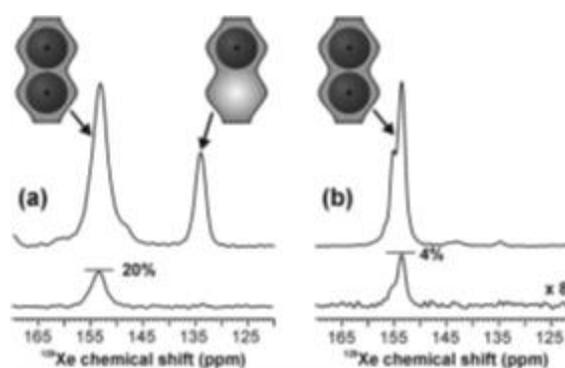


**Figure 9.**  $^{129}\text{Xe}$  chemical shift as a function of concentration of xenon in samples after acid treatment. ( $\blacktriangle$ ) palygorskite, ( $\square$ ) traditional MB and ( $\bullet$ ) synthetic MB. From reference [120] with permission.

#### 4.8. Other microporous solids

Recently, in the aim of modifying structure and properties of clathrates, Shin *et al.* prepared clathrate hydrates by replacing water molecules with by  $\text{NH}_4\text{F}$  [123]. Xe NMR has revealed subtle structural modifications of clathrate cages upon the substitution of water molecules by  $\text{NH}_4\text{F}$ . The group of Ripmeester has used and developed  $^{129}\text{Xe}$  NMR extensively since the 80s. In particular, they studied thoroughly the class of hydrate (or more generally clathrate) materials and published numerous interesting papers. Owing to the formation of hydrogen bonds between the molecules, clathrates/hydrates form host materials that do not exist without guest molecules. Xe atoms are able to form hydrates or clathrates which can accommodate one or several Xe atoms [121]. In the last years, they could perform double quantum NMR experiments in order to distinguish single from multiply-occupied cavities of solid-state inclusion compounds based on dianins [122]. To detect the occupancy of cavities presenting several (usually two) adsorption sites, they take advantage of the homonuclear  $^{129}\text{Xe}$ - $^{129}\text{Xe}$  dipole-dipole coupling that may exist between two Xe atoms in close spatial proximity. Indeed, it is possible to exploit this coupling to create a "Double Quantum (DQ) coherence" that can be detected by NMR spectroscopy using an appropriate DQ dipolar recoupling pulse sequence under MAS conditions. The  $^{129}\text{Xe}$  nuclei are previously decoupled from  $^1\text{H}$  nuclei of the surrounding organic environment. Then, the signals in the DQ filter  $^{129}\text{Xe}$  CP MAS spectra arise from  $^{129}\text{Xe}$  nuclei which undergo dipole-dipole coupling inside the cavities (Figure 10).

The data analysis was supported by density functional theory calculations of the chemical shift. In the aim of designing microporous materials that can facilitate the fabrication of monoliths which present better mechanical properties for industrial processes, the synthesis of a new type of microporous nanocomposites with catalytically active nickel nanoparticles has been reported by Zaheer *et al.* [124]. These authors synthesized a microporous composite from a commercially-available polysilazane chemically modified using a N-ligand stabilized nickel complex. The latter catalyzes the cross-linking of the polymer via hydrosilylation at room temperature. Upon pyrolysis at  $600^\circ\text{C}$  under nitrogen, the generation of porosity and nickel nanoparticles is achieved. The surface area, the pore volume and the size of metal particles can be tuned by adjusting the amount of nickel complex. Monoliths, thermally



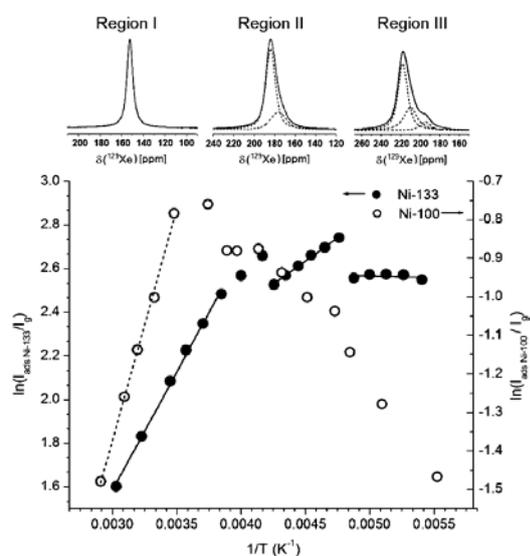
**Figure 10.**  $^{129}\text{Xe}$  CP MAS (upper) and DQ filtered (lower) spectra for Dianin's compound prepared under (a) 1 atm of Xe gas enriched to 99% in  $^{129}\text{Xe}$  and (b) 3 atm of Xe gas with natural abundance (26%)  $^{129}\text{Xe}$ . The peaks are assigned to xenon atoms located in cavities containing either one or two xenon atoms based on the  $^{129}\text{Xe}$  DQ filtered spectra. From reference [122] with permission.

stable up to  $500^\circ\text{C}$  in an oxidative environment can be fabricated. The authors used HP  $^{129}\text{Xe}$  NMR to probe the influence of specific thermal treatment and the quantity of Ni complex on the formation of microporous nanocomposites with catalytically active Ni particles. At moderate Ni contents, the paramagnetism of Ni particles induces a signal broadening but at higher Ni loading no signal is detectable due to HP Xe depolarization and broadening.

Thermodynamics of xenon adsorption was evaluated using the amount of the adsorbed and gas phase versus temperature obtained from the intensities of the respective signals in variable-temperature HP Xe spectra. Three regions are distinguishable (Figure 11). Only the linear segment of the  $\text{Ln}(I_{\text{ads}}/I_{\text{gas}}) = f(1/T)$  curve in the region of high temperature is used to extract pertinent thermodynamic parameters. The turning point at 255 K reflects a slower diffusion that limits the replacement of adsorbed Xe with freshly HP Xe.

The fast depolarization observed with Ni-100 composite is likely due to the high Ni content. Besides, for this compound, there is a substantial line broadening when temperature decreases due to paramagnetic effects of Ni particles more effective at low temperature.

In case of Ni-133 containing less Ni, the changes of slope in  $\ln(I_{\text{ads}}/I_{\text{gas}}) = f(1/T)$  is attributed to changes in the internal structural arrangement. Interestingly, an additional contribution to the single line observed at room temperature appears at each transition and is associated to some change within Xe exchange processes.



**Figure 11. Natural logarithm of the integrated NMR signal intensity ratios,  $I_{\text{adsorbed}}/I_{\text{gas}}$  for materials with Si/Ni = 100 (open symbols) and Si/Ni = 133 (full symbols). Region I, II, III correspond to temperature ranges of 333-235 K, 238-210 K, 212-180 K respectively. Inset: spectra of Ni-133 materials referring to the three regions. From reference [124] with permission.**

## 5. Mesoporous solids: towards spectroscopic correlation “xenon-pore size”

It was observed that the relationship between the chemical shift ( $\delta$ ) and the pore size ( $D$ ), established for zeolites at first, cannot be utilized for mesoporous silicas. Indeed, for similar pore sizes, the chemical shift is higher for xenon adsorbed in mesoporous silicas than in zeolites. Later, a new relationship has been proposed for mesoporous silicas by Terskikh *et al.* [52,83]. As for zeolites, the new hyperbolic relation has been also rationalized using a two-site fast exchange model (see section 2.2.).

### 5.1. Xenon adsorbed on mesoporous silica

Since 1991, great interest has been drawn to a new class of mesoporous silica materials, namely M41S. Most studies concerned the representative members of

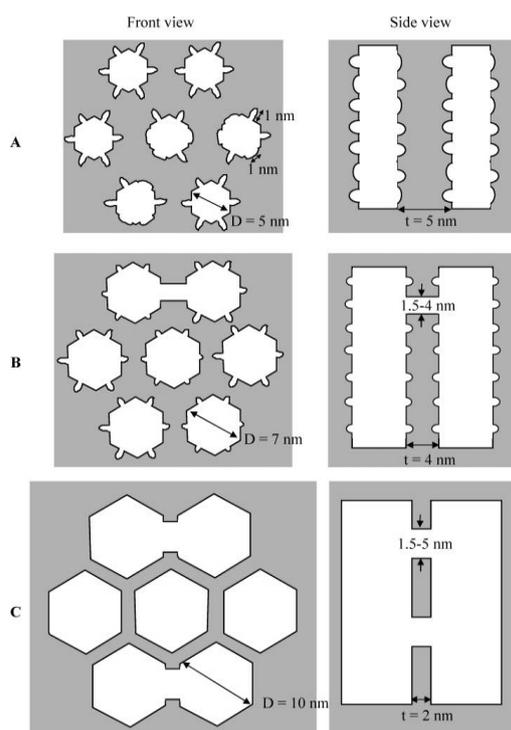
the family, i.e. MCM-41 [125] and SBA-15 [126] in powder or in thin films silica [127] and non-silicate oxide [128].

HP xenon NMR spectroscopy has been widely used to understand the structure of these mesoporous materials. It has been also confirmed to be a powerful tool to obtain fast and reliable information concerning the distribution of metal particles inside the porosity [129] or the internal structure of organically-modified mesoporous materials [130]. Valuable information regarding the presence of strong adsorption centres associated with modification of the chemical composition of the mesoporous materials and the presence of an interaction between xenon and the organic phase can be obtained. Structural properties as well as heats of adsorption are obtained by combining variable-pressure continuous-flow HP <sup>129</sup>Xe NMR measurements and the evolution of the <sup>129</sup>Xe NMR chemical shift.

For example, Zhang *et al.* studied the distribution of gallium nanocrystals in mesoporous MCM-41 using continuous-flow HP <sup>129</sup>Xe NMR spectroscopy [131]. They have shown that, in contrast to TEM, the laser-polarized <sup>129</sup>Xe probe can detect the whole region of the sample and provide the overall distribution of gallium in the MCM-41 host. With increasing gallium loadings, more and more gallium is introduced into the mesochannels of MCM-41 but a portion of gallium remains in the interparticle voids. There are still empty mesochannels left even at high gallium loading of 65.1 wt%, which indicates that the distribution of gallium nanocrystals in MCM-41 is heterogeneous. The adsorption heat evaluated from the variations of <sup>129</sup>Xe chemical shift with the temperature reveals a physical adsorption of xenon in the Ga/MCM-41 meso-composites. This approach opens a sensitive way to probe the distribution of high content species in porous host materials.

Extensive use of variable pressure HP <sup>129</sup>Xe NMR allowed Galarneau *et al.* to better understand the processes of dissolution/redistribution of silica in MCM-41 and SBA-15 materials (synthesized at 60, 100 and 130 °C) under water treatment [132]. In general, the pressure dependence of xenon chemical shift in mesoporous materials contains information about the homogeneity of the pore surface/structure. The deviations from pressure-independent behaviour of the chemical shift (which is typical for uniform mesoporous structure without surface defects) reveals the presence of sites of preferential adsorption of xenon associated with the presence of micropores, whereas the sign of such deviation contains information about connectivity of micro- and

mesopores. The results of the analysis of BET and  $^{129}\text{Xe}$  NMR data allowed the authors to propose a schematic representation of the pores in SBA-15 materials, synthesized at different temperatures (Figure 12). Materials synthesized at 60 °C and 100 °C reveal the presence of microporous coronas around mesopores, whereas the synthesis temperature of 130 °C results in interconnected systems of mesopores without microporosity. These differences in structure lead to remarkably different behaviour under water treatment. Water treatment of MCM-41 even at very mild conditions leads to the formation of constrictions at the pore entrances evidenced by the change of the xenon chemical shift versus pressure dependence pattern. SBA-15 having micropores were shown to be surprisingly unstable in water although the material has much thicker walls than MCM-41. Only materials synthesized at temperatures exceeding 100 °C avoid heavy restructuration upon water treatment.



**Figure 12.** Schematic representation of three SBA-15s synthesized at (A) 60, (B) 100 and (C) 130 °C, revealing different pore diameters, wall thicknesses, microporosities and interconnections between main channels. From reference [132] with permission.

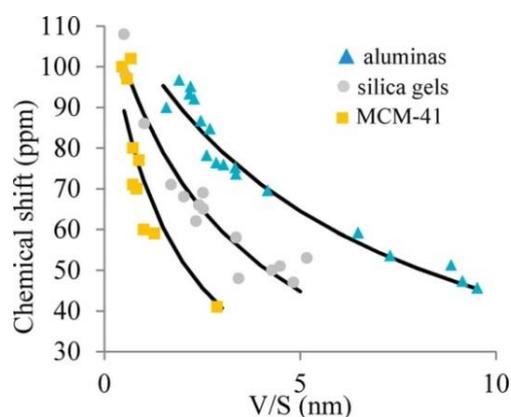
## 5.2. Porosity measurement of alumina catalysts

Recently, we explored the complex porosity of transition aluminas with  $^{129}\text{Xe}$  NMR [133]. In these

aluminas the porosity is generated by the aggregation of non-porous crystalline platelets (about 2-20 nm in size). The aggregates themselves (30-500 nm) form agglomerates (5  $\mu\text{m}$ -10  $\mu\text{m}$ ). Finally, the alumina powder is compressed to produce extrudates (mm size) for industrial catalysis applications. Then, the porosity is the sum of the inter-particle spaces at various scales [134].

It was shown that the relationship  $\delta$ -D is not suitable for aluminas, the chemical shift of xenon adsorbed in aluminas being higher than that adsorbed in silica for the same pore size. A new relationship was derived for aluminas [133]. The chemical shift has been expressed as a function of volume-to-surface (V/S) ratio, determined by nitrogen adsorption measurements, rather than of pore size to avoid any hypothesis on the pore geometry. Indeed, due to the origin of the porosity, the pore shape cannot be described by a simple geometric figure. On the other hand, it was necessary to determine optimal experimental conditions in order that the chemical shift depends on the pore size only. In particular, the temperature of the thermal treatment for outgassing samples has a great influence on the nature of the crystallite surface, i.e. the type and number of Lewis sites formed when the surface is dehydrated/dehydroxylated. These sites constitute strong adsorption sites for xenon leading to an increase in the chemical shift at low pressure. To minimize the influence of these sites on the chemical shift, the samples were evacuated at rather low temperature (300 °C) and the NMR measurements were performed at pressures about one atmosphere.

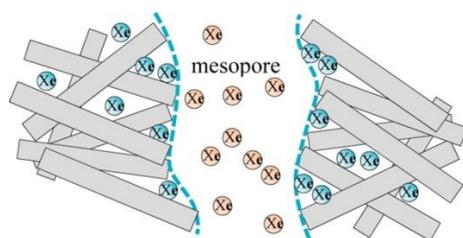
Figure 13 compares the relationship recently established for aluminas to that of silica gels and



**Figure 13.**  $^{129}\text{Xe}$  NMR chemical shift versus V/S ratio for aluminas, silica gels and MCM-41. The lines are the nonlinear least-squares fits of the data with equation 2 (section 2.2). From reference [133] with permission.

mesostructured silicas (MCM-41, SBA-15).

The fits of the chemical shift variations versus V/S with equation 2 (see section 2.2), give similar values of  $\delta_a$  (characterizing the Xe-surface interaction, see section 2.2) showing that the Xe-surface interaction does not differ much for all these oxides. The difference between the curves is then reflected in the values of the adsorption constants,  $K_{ads}$ , obtained from the fits. It has been observed that these values are substantially smaller than the  $K_{ads}$  values determined from xenon adsorption isotherms. It was then proposed that the difference originates from the V/S values chosen as abscissae. The NMR experiments being performed at high pressure the measured chemical shift comes from Xe atoms diffusing in a restricted mesopore volume. The very small voids formed at contact between platelets are filled with Xe atoms, responsible of the higher chemical shift observed at low pressure but negligible at high pressure (Figure 14). Therefore, the V/S ratio corresponding to the pore volume sampled by the Xe atoms should be greater than the V/S ratio calculated from nitrogen adsorption.



**Figure 14. Schematic representation of the apparent surface (dotted blue line) accessible to Xe atoms diffusing in the mesopores. From reference [133] with permission.**

$\gamma$ -alumina is the usual support of the catalysts used for the hydrodesulfurization of petroleum fractions as diesel and kerosene. The alumina extrudates are impregnated by molybdenum containing solutions to deposit Mo phase eventually promoted by cobalt or nickel. During the catalytic process the Mo phase forms  $\text{MoS}_2$  crystallites [135]. The group of Hagiwara studied sulfided  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  [136] and  $\text{Co-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  [137,138] catalysts by  $^{129}\text{Xe}$  NMR. The metallic phase acts as strong adsorption sites for xenon adsorption and the chemical shift variations versus the xenon

loading (N) show the typical deviation at low N.  $\delta$  increases with the Mo content (by more than 50 ppm for 20% Mo) as well as, for a given Mo content, with the sulfurization temperature (by about 35 ppm between 373 to 773 K). The authors correlate the increase in  $\delta$  to the coordinatively unsaturated sites on the edge of  $\text{MoS}_2$  crystallites that are increasingly formed with the sulfurization temperature [136].

For Co-doped  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts, before sulfidation, the signals are broader and shifted with respect to non-doped catalysts due to the paramagnetic effect of cobalt oxides such as  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{CoO}$ . The paramagnetic effect is reduced after sulfidation owing to the transformation of these oxides into antiferromagnetic sulfides (Co-Mo-S phase). Nevertheless the magnetic effect increases with the Co/Mo ratio but it reaches a maximum for  $\text{Co}/\text{Mo} \geq 0.7$  mol/mol. It slightly decreases for higher Co content because of the formation of diamagnetic  $\text{Co}_9\text{S}_8$  at the expense of the Co-Mo-S phase [138].

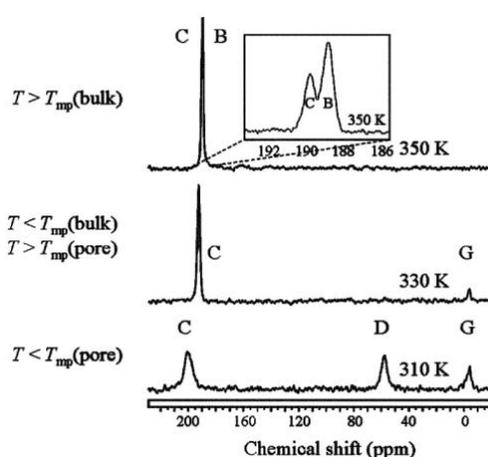
### 5.3. Xenon porometry

#### a) Typical xenon porometry spectra

Generally, due to the fast diffusion of the adsorbed xenon, the  $^{129}\text{Xe}$  NMR signal reflects an average of large amount of pores sampled by the atoms during the time scale of the NMR measurement. To overcome this difficulty the group of Jokisaari proposed a novel method, named “xenon porometry”, for the characterization of porous solids [139–143]. In this method, the porous materials are immersed in a medium which can be liquid or solid at temperatures of measurements in order to ensure a slow diffusion of the xenon gas. It has been observed that, in such conditions, the chemical shift of the signal arising from the Xe atoms trapped inside small cavities formed in the pores when the medium freezes is highly sensitive to the local pore size [141].

Xenon porometry has been applied to probe the mean pore size and pore size distribution of different types of controlled pore glasses (CPG). A nice example has been given by Telkki *et al.* for CPG-81 (with average pore diameter of 81 Å), immersed in naphthalene [143]. Figure 15 shows that the xenon spectra which contain several peaks can be divided into three classes according to the melting temperature,  $T_{mp}$ , of the medium.

For  $T > T_{mp(\text{bulk})}$ , naphthalene is liquid. One can observe two close signals B and C arising from xenon dissolved in naphthalene between the particles (bulk liquid) and inside the pores, respectively. For  $T = T_{mp(\text{bulk})}$ , the bulk medium becomes solid leading to the disappearance of signal B. At lower temperatures ( $T < T_{mp(\text{pore})}$ ) naphthalene situated inside the pores becomes solid. Then, a new signal, D, appears during the freezing process. This peak has been attributed to xenon atoms in very small cavities or pockets formed inside the pores during the freezing of the confined naphthalene [139]. The chemical shift value of signal D can directly be related to the pore size of the material.



**Figure 15. Typical xenon porometry spectra observed for CPG-81, containing Xe and naphthalene, in the different temperature ranges determined by the melting points of the medium. From reference [143], with permission.**

#### b) Pore size distribution

Xenon porometry is suitable for the determination of pore size distributions of porous materials since the NMR signals of all the xenon atoms confined in the different parts of the sample represent the pore size distribution.

For CPG-81, Telkki *et al.* have shown, by 2D EXSY, that the xenon exchange between the pores corresponding to C and D signals is sufficiently slow so that the chemical shift of a xenon atom is characteristic to one pore size [143]. In conclusion, information about pore size and pore size distribution can be obtained by performing a series of  $^{129}\text{Xe}$  NMR spectra for a wide domain of temperature. Figure 16 illustrates the different aspects of “xenon porometry” to determine the pore size. By converting the chemical

shift scale of the spectrum into a pore radius scale, the pore size distribution can be obtained.

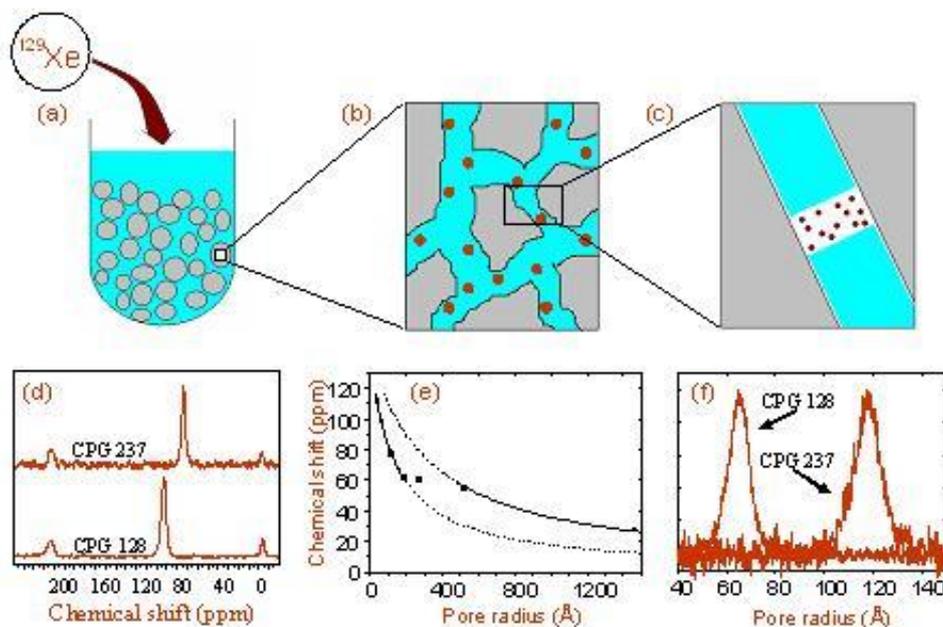
#### 6. Hierarchical solids

Due to their well-defined micropores sizes for molecular shape selectivity, large specific areas, intrinsic acidity, zeolite-type materials have shown a great number of applications in many modern industrial processes related to catalysis, adsorption and separation. However, the limited diffusion of relatively large molecules in zeolite micropores often results in a poor access of reactants to the active sites, a blocking of the diffusion path and finally a fast deactivation of the zeolites.

To solve the diffusion difficulty of large guest species and to combine the advantages of microporous zeolites having high catalytic activity and stability with mesoporous materials presenting large pore sizes, a class of hierarchical materials has emerged at the beginning of the 2000s. Different strategies have been investigated: creating mesopores within zeolite crystals, coating the walls of mesoporous materials with zeolite nanocrystals, synthesizing zeolite crystals around templates organized in micelles with the goal of obtaining interconnected micro and mesopores. The characterization of the porosity is usually performed by  $\text{N}_2$  adsorption or high resolution transmission microscopy. The first technique implies models that are not always realistic and the second is not easy due to the sensitivity of zeolites to the electron beam. In this context,  $^{129}\text{Xe}$  NMR appears to be useful to obtain information on the pore structures of the composite materials and many papers have been published on this subject.

Due to the great interest of ZSM-5 zeolite, several studies concern ZSM-5-based hierarchical materials. When the starting material is the mesoporous silica solid and the zeolite is subsequently formed in the mesopores, detecting the presence of the zeolite nanocrystals is of great interest. Usually, X-ray diffraction cannot be used due to the small size of crystals and the sensitivity of  $^{129}\text{Xe}$  NMR, especially with HP Xe, is therefore very useful. Examples are given here after.

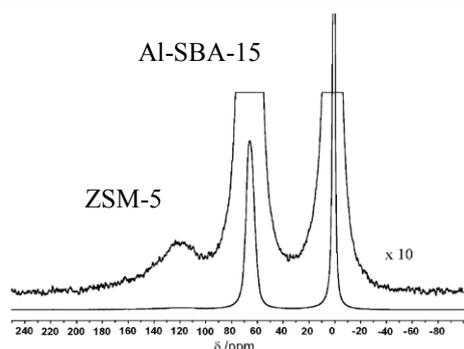
Habib *et al.* have chosen to partially transform the amorphous walls of mesoporous Al-SBA-15 silica into ZSM-5 zeolite under hydrothermal conditions [145]. They investigated the influence of different parameters, such as the quantities of ammonium chloride and ZSM-5 template (TPABr) with the assistance [146] or not of microwaves [145,147]. When XRD patterns do not show diffraction peaks, the presence of ZSM-5 zeolite can be detected by a



**Figure 16. Determination of pore size distribution by xenon porometry using a solid medium. The porous material is immersed in a liquid medium, and xenon gas is added to the sample (a). Dissolved xenon atoms (dots) diffuse inside the pores (b). During freezing, empty pockets build up in the pores due to contraction of the medium and xenon squeezes out from the solidifying medium into the pockets (c). The chemical shift of xenon inside the pocket depends on the pore size, and the distribution of the signals observed from the different pores represents the pore size distribution (d). Using the determined correlation (e), the pore size distribution can be obtained by converting the chemical shifts to pore radii (f). From reference [144], with permission.**

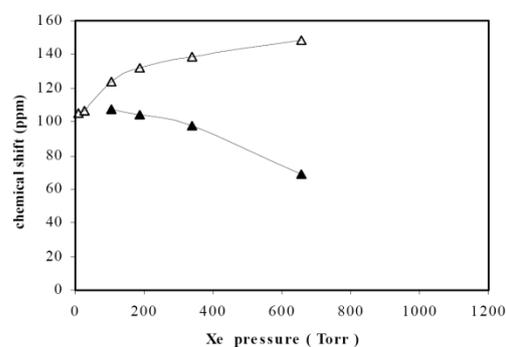
corresponding signal in the  $^{129}\text{Xe}$  spectra as shown in Figure 17.

Depending on the synthesis conditions of these composite materials, one can obtain only one line at low xenon pressure. The signal splits into two lines as pressure increases. This is the sign of a close proximity of the micro and mesopores since the Xe atoms can exchange rapidly, at low xenon loading,



**Figure 17. HP  $^{129}\text{Xe}$  NMR spectrum of ZSM-5/Al-SBA-15 composite obtained by partial conversion of the walls of Al-SBA-15 into ZSM-5 zeolite. From reference [145] with permission.**

between the two environments giving rise to a coalescence signal. As pressure increases, the amount adsorbed in the zeolite crystals increases, reducing the diffusivity of Xe atoms and therefore the exchange. Then, the two environments become distinguishable, the chemical shift of the two signals tending to that of pure ZSM-5 and pure SBA-15 as pressure increases (Figure 18).



**Figure 18. Chemical shift versus Xe pressure of Xe adsorbed in ZSM-5/SBA-15. Adapted from reference [147] with permission.**

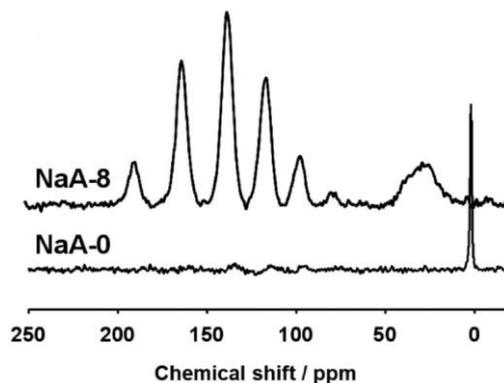
At low Xe pressure, the "decoalescence" of the single line can also be obtained when decreasing the temperature as shown by Liu *et al.* in mesopore-modified ZSM-5 zeolites synthesized in presence of starch [148].

Generally, the presence of two signals corresponding to the micropores (zeolite) and the mesopores (SBA-15) does not give any information on the connectivity of the two types of pores. In this case, one can use 2D EXSY experiments to explore the pore connectivity. The comparison of the 2D spectra of the composite materials with those of a mechanical mixture of ZSM-5 and silica is helpful to conclude to the interconnectivity of the pores.

When the walls of the starting mesoporous materials are completely transformed into zeolite structure, it appears to be impossible to observe two lines, even at low temperature (down to 143 K). It is the case of multimodal Zr-silicalite-1 nanocrystals aggregates obtained from a meso-macroporous zirconosilicate with amorphous structure which are transformed into MFI structure using TPA template in the presence of glycerine, the latter maintaining the porous hierarchy [149].

An interesting study is that of a mesoporous LTA zeolite. Cho *et al.* synthesized mesoporous NaA zeolites by adding organosilane surfactants and eventually triblock copolymers as pore expanding agents [150]. They obtained mesoporous NaA zeolite presenting mesopores from 6 to 10 nm (up to 24 nm with expanding agents). The NMR spectra of xenon adsorbed in these mesoporous zeolites are characteristic of NaA, as mentioned above. They show several lines corresponding to the different Xe populations inside the  $\alpha$ -cavities, since the Xe atoms do not exchange rapidly between the cavities [85]. There is an additional line at ca. 30 ppm due to Xe atoms adsorbed in the mesopores (Figure 19). The creation of mesopores inside the zeolite crystallites drastically increases the zeolitic external surface area allowing Xe atoms enter into the cavities situated near the surface. In mesoporous NaA, the fraction of such cavities is very large compared to that in parent NaA zeolite presenting cubic 2-3  $\mu\text{m}$  crystals and enhances the amount of Xe adsorbed in the chosen conditions.

Analysing the kinetics of Xe adsorption on parent and mesoporous NaA zeolites using the Fick's law, the authors determined diffusion coefficients of Xe in these solids and were able to correlate the diffusion rate to the external surface area. The Xe atoms diffuse 200 times faster in mesoporous NaA than in purely



**Figure 19.**  $^{129}\text{Xe}$  NMR spectra of hierarchical LTA zeolite (NaA-8) and conventional LTA zeolite (NaA-0). Each spectrum was accumulated for 1 d, after xenon contact for 12 h under  $1.01 \times 10^5$  Pa at 297 K. From reference [150], with permission.

microporous NaA. The effect of mesoporosity on the catalytic performance of these catalysts has been investigated in the conversion of methanol. One can also start from a zeolite and destroy the structure partially to create mesopores within the crystals. This strategy was used by van Miltenburg *et al.* to obtain mesoporous MCM-22 zeolite [151]. Previous Xe NMR studies of MCM-22 zeolite (MWW) showed that the spectra consist of only one line while the structure presents two types of non-interconnected pores, oblate cavities connected to each other through six 10-ring windows forming layers and 2-dimensional sinusoidal interconnected 10-ring channels running within layers in between the cavity layers [98,152]. Some authors have attributed this line to the cavities solely [152]. But, examining the internal dimensions of the voids, some of us have deduced that the mean free path of a Xe atom is similar in the two types of pores and therefore the chemical shifts have close values [98]. At high Xe loading, Xe-Xe interactions increase differently within the two types of pores leading to different chemical shift and two lines can be detected.

In the study of van Miltenburg *et al.*, the parent MCM-22 zeolite is subjected to alkaline treatment at 323 K during 45 min using NaOH solution at various concentrations. The spectra of the different mesoporous MCM-22 present one or two lines and their interpretation is however not yet fully understood.

The case of zeolite intergrowths is also interesting. The synthesis of certain zeolites presenting close structures, such as FER, EMT, MEL etc. leads to the formation of intergrowths. It appears that the

combination of different structures may have better catalytic performances for certain reactions.

In the late 80s,  $^{129}\text{Xe}$  NMR has been revealed to be useful to determine the composition of mordenite/ferrierite intergrowths which is not easy to obtain by XRD when the monocrystalline domains are small [153]. More recently, Liu *et al.* have synthesised cocrystallized MCM-49/ZSM-35 materials [154,155]. MCM-49 and ZSM-35 have MCM-22 (MWW) and ferrierite (FER) structures, respectively. Variable-temperature HP  $^{129}\text{Xe}$  NMR experiments performed on the intergrowth (cocrystallized MCM-49/ZSM-35) and on a mechanical mixture of MCM-49 and ZSM-35 reveal that the Xe exchange between the two structures is faster in the cocrystallized sample because, at room temperature, the spectra of the two structures show signals at very close chemical shifts and only one line is observed. As temperature decreases, the signal broadens then splits into two lines at higher temperature for the mechanical mixture than for the cocrystallized MCM-49/ZSM-35 materials (Figure 20).

This conclusion was confirmed by 2D EXSY experiments performed on the cocrystallized and the mechanically mixed materials showing that Xe exchange between the different structures occurs at smaller mixing time for the cocrystallized sample.

## 7. Organic porous materials

### 7.1. Porous molecular crystals (PMC): permanent porous materials

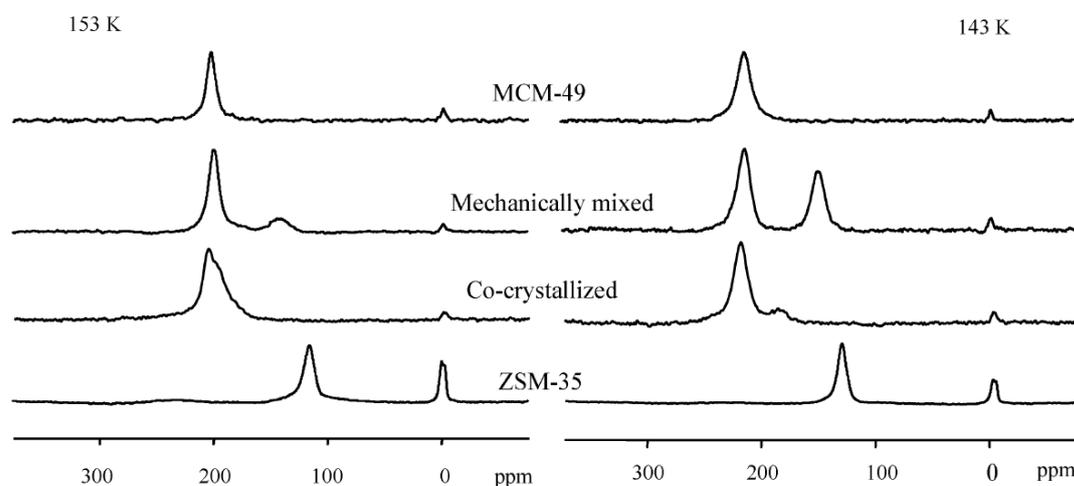
PMC is a family of materials in which non-covalent

bonds maintain robust architecture with a permanent porosity. In 1999 it was shown by Comotti *et al.* that crystals formed by van der Waals interactions between organic moieties can generate permanent porous materials [156]. Tris (*o*-phenylenedioxy) cyclotriphosphate (TPP) is recognized to be a the “zeolitic” organic material [157]. TPP absorbs guest atoms or molecules and when these latter are evacuated, the porous structure is retained. Continuous flow HP  $^{129}\text{Xe}$  NMR was applied for the first time to investigate its open channel structure. Due to the Xe polarization enhancement by optical pumping, it was possible to follow the diffusion process of xenon in the TPP channels [158]. The spectra exhibit an anisotropic powder pattern signal because the Xe atom diameter is close to that of channels. Then, the chemical shift tensor reflects the Xe-wall interaction, Xe-Xe interactions being negligible at low pressure. These latter are not negligible at high pressure as shown by Kobayashi *et al.* using thermally-polarized  $^{129}\text{Xe}$ .

Microporous dipeptides, also known as organic zeolites or biozeolites, are examples of small-pore peptide nanotubes [159]. These peptides constitute an interesting materials family to get thermodynamic and molecular scale information following the pore filling as a function of temperature based on  $^{129}\text{Xe}$  NMR spectroscopy.

Direct observation of atoms entering and exiting self-assembled L-alanyl-L-valine (AV) nanotubes has been facilitated by continuous-flow hyperpolarized  $^{129}\text{Xe}$  2D-

EXSY NMR at 263 K [160]. The mixing-time



**Figure 20.** Hyperpolarized  $^{129}\text{Xe}$  NMR spectra of Xe adsorbed in MCM-49, in mechanically mixed MCM-49/ZSM-35, in cocrystallized MCM-49/ZSM-35, and ZSM-35 zeolites at 153 and 143 K. From reference [154] with permission.

dependence of the diagonal- and cross-peak intensities was fitted to an analytical expression assuming a slow exchange between the gas phase and a surface exhibiting Langmuir adsorption. At each pressure, the rate of desorption from the channels was determined. Xenon Pulsed Field Gradient (PFG) NMR and hyperpolarized xenon spin tracer exchange NMR experiments were also applied on AV nanochannels. They pointed out the existence of single file diffusion dynamics [161].

### 7.2. Xenon adsorbed on single crystal structure

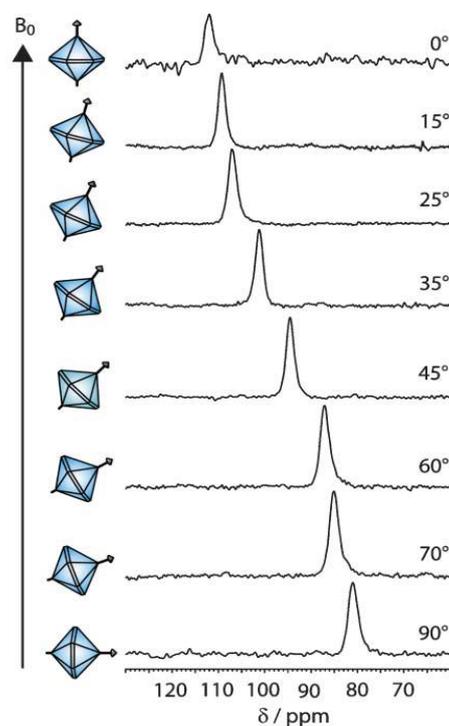
A nice example about *o*-*p*-tert-butylcalix[4]-arene single crystals has been studied by Brouwer *et al.* [162]. The authors showed that such van der Waals solid without channels, can take up small guests such as xenon without losing long-range order.  $^{129}\text{Xe}$  NMR spectra clearly indicate that significant structural changes occur in local order even at low levels of loading.

When xenon is adsorbed in pores presenting anisotropic environment, with dimension of the order of the Xe atom (4.4 Å) and less than twice the xenon diameter, the resulting NMR shift is governed by the orientation of the pores with respect to the direction of the magnetic field. In the presence of a powder sample, it gives rise to well-known shapes of the signal related to the symmetry or the absence of symmetry of the environment [163–165]. When a single crystal is placed inside the NMR magnet, a single symmetric line is observed and its position depends on the orientation of the crystal as it has been shown in case of MFI monocystals [59].

More recently, it has been illustrated by Comotti *et al.* in the example of nanoporous van der Waals single-crystal of tris-orthophenylenedioxycyclo-triphosphazene which can be grown to the size of a few millimetres [166]. The spectra of one single crystal, recorded for different orientations of the *c* axis of the crystal exhibits a single line whose position varies by 31 ppm when the crystal is rotated from a 90° angle (Figure 21).

This technique opens up the possibility of describing the orientation of the cavities in confining systems.

The coating of nanosize ZnO particles by organic silanes has been investigated by Kotecha *et al.* [167]. A  $^{129}\text{Xe}$  NMR signal at high chemical shift (190 ppm) has been attributed to Xe atoms entrapped in organic domains for high coverage rate. UV irradiation leads to the disappearance of the highly shifted line indicating a partial destruction of the organic phase accompanied by the formation of large pores.



**Figure 21. Continuous-flow hyperpolarized  $^{129}\text{Xe}$  NMR spectra of the porous, molecular single-crystal inclined at different orientations  $\theta$  from 0 to 90° with respect to the magnetic field  $B_0$ . From reference [166] with permission.**

### 7.3. Probing polymers by $^{129}\text{Xe}$ NMR

$^{129}\text{Xe}$  NMR has been applied very early to polymers, in particular to study crosslinking, miscibility or porosity of polymers.

In the first papers, published in the 80s, it has been shown that xenon can adsorb in the amorphous part of polymers at temperatures below the glass transition ( $T_g$ ) and it is also relatively soluble in rubber polymers.

As for microporous inorganic crystalline materials, xenon is used as a probe to evaluate the size of the microvoids existing in polymers. Weber *et al.* analysed the porosity of several polymers (specific surface area, pore size and pore volume) by adsorption experiments of different gas ( $\text{N}_2$ , Ar,  $\text{CO}_2$ ) using various models and compared the results to that obtained with  $^{129}\text{Xe}$  NMR [168]. The latter give average pore sizes in good agreement with those obtained by gas adsorption.

A direct application is found in the study of helical poly(phenylacetylene) which presents two helix forms: a stretched (cis-transoid) and a contracted (cis-cisoid) helix [169]. Depending on the helix form, three distinct polymers of different colours, noted Y (yellow), R (red) and B (black), obtained by different hexagonal arrangements of the chains present voids from 4.6 to 12.1 Å (Figure 22). One form of polymers can be converted to another when being in contact with acac solvent or exposed to CHCl<sub>3</sub> vapor. The <sup>129</sup>Xe NMR spectra of Xe adsorbed in the different forms of polymers show lines whose chemical shifts correspond to sizes consistent with those obtained by WAXS patterns and by simulation.

Another interesting application is found in the work published by Demco *et al.* who found a correlation between the chemical shift and the line width of the signal of adsorbed Xe with the Young modulus of drawn gel-spun ultrahigh-molecular weight polyethylene fibers. In particular, these authors showed that the average void diameter is an increasing function of the modulus [170].

Generally, the chemical shift is specific of a given polymer. Therefore, it can be used to follow phase

separation as well as to measure domain sizes in multiphase blends. An example is given in a study of polypropylene (PP) and ethylene-propylene copolymer (EPR) particles of millimetre size with HP <sup>129</sup>Xe [171]. The PP and EPR domains give rise to signals characteristic of each polymer/copolymer and the intensities have been measured as a function of temperature. Because HP <sup>129</sup>Xe was used, the intensities decrease with temperature and vanish at temperature corresponding to T<sub>g</sub>, because the freshly hyperpolarized Xe cannot diffuse appreciably into the amorphous

polymers. Since there is no coalescence of the signals, the average domain size has been evaluated at more than 200 nm taking into account diffusion consideration. 2D EXSY experiments were performed to better understand diffusion phenomena. In particular, it was concluded that the Xe atoms can enter the EPR phase and then diffuses in the PP one, but the reverse path is much less probable.

Due to the great sensitivity of HP <sup>129</sup>Xe NMR, the technique was successfully used to monitor mini-emulsion of styrene with high time resolution [172]. The chemical shift has shown to be linearly dependent

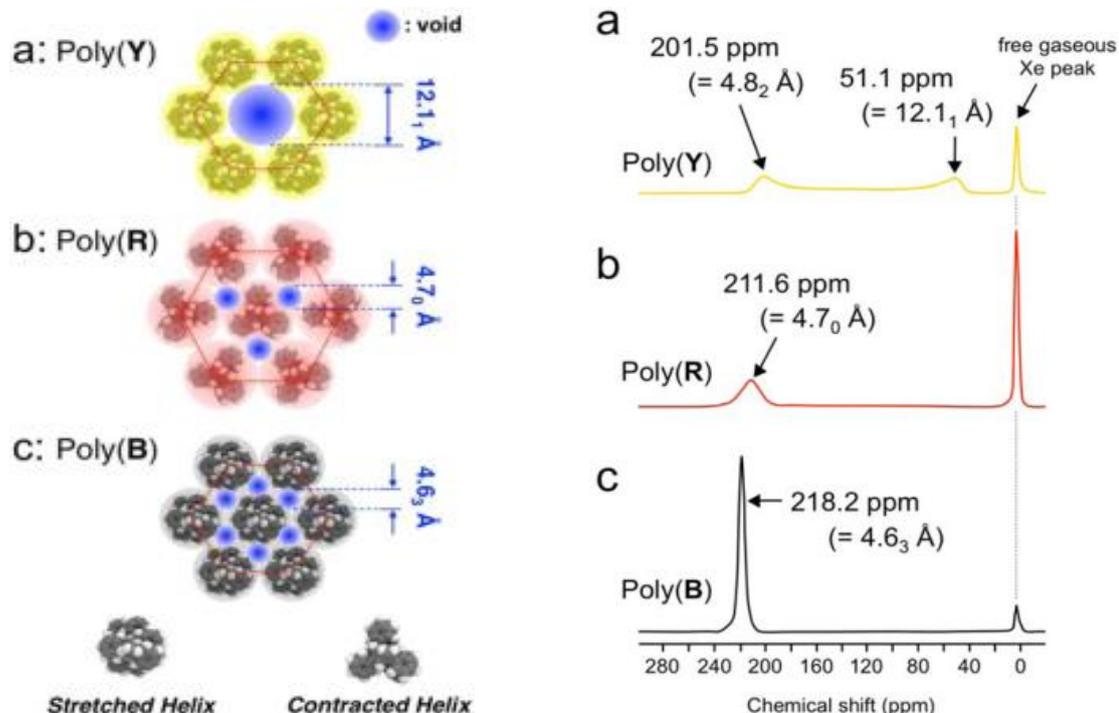
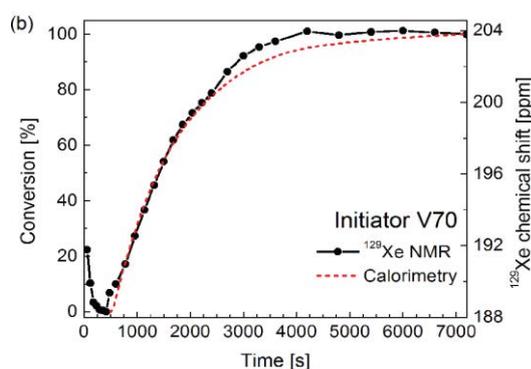


Figure 22. Top views of polymer columnars (left) and <sup>129</sup>Xe NMR spectra (right) of (a) Poly(Y), (b) Poly(R), and (c) Poly(B) at room temperature. From reference [169], with permission.

on the molar fraction of monomer/polymer mixtures and allows determining the conversion rate as a function of time during the polymerization. The results are in good agreement with those obtained by calorimetry (Figure 23).

Owing to the simplicity of the spectra and the simple relationship of  $^{129}\text{Xe}$  chemical shift on the composition of reaction mixture, HP  $^{129}\text{Xe}$  NMR is an excellent alternative to  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR (which exhibits complicated spectra) for investigating polymerization. In addition, the application of HP  $^{129}\text{Xe}$  NMR spectroscopy for online monitoring of copolymerization reactions allowed following the conversion of each monomer independently as well as thermoneutral reactions which cannot be done by calorimetry.



**Figure 23. Comparison between  $^{129}\text{Xe}$  NMR data (black solid line, the points show the chemical shifts) and calorimetry data (red dotted line). From reference [172] with permission.**

Temperature-responsive hydrogels are a sub class of cross-linked polymers whose solubility behaviour as a function of temperature is governed by competing hydrophobic and hydrophilic properties. Above a critical temperature of the solution, the polymers become insoluble, the polymer matrices collapse and the solvent is expelled [173]. This interesting behaviour can be exploited for drug delivery. Poly(N-isopropylacrylamide) crosslinked with N,N'-methylenebis (acrylamide) shows this property and the degree of swelling, depending on the amount of crosslinker, has been followed by HP  $^{129}\text{Xe}$  NMR [174]. The chemical shift is correlated to the degree of swelling via a bi-exponential relationship. It was possible to differentiate hydrogels, crosslinker

concentrations and to define an optimal swelling for which all the solvent molecules are confined in the pores of the gel. This information is important for the goal of transporting the desired amount of drug to its target in an organism. Moreover, it has been shown that it is possible to monitor solvent uptake in real time due to excellent signal-to-noise ratio.

As for zeolites, the chemical shift increases with Xe pressure due to Xe-Xe interactions inside the microvoids of polymers and it is useful to measure the chemical shift versus pressure in order to determine the chemical shift at zero coverage, only due to the interaction between Xe and the polymer, which correlates with the pore size [168,175,176]. One should be aware that the observed chemical shift may be the result of an exchange between dissolved and adsorbed Xe atoms, as in the case of polyphenyleneoxide (PPO) [176] and the chemical shift of the purely adsorbed Xe has to be determined (Figure 24). The adsorption isotherms can be used because they present typical shape (Figure 25) which is analyzed with a dual-mode sorption model involving dissolved Xe (following a Henry law) and adsorbed Xe (following a Langmuir law).

The fit of the isotherms allows the determination of the adsorption constants and the respective concentrations of dissolved and adsorbed Xe and, therefore, the two components,  $\delta_D$  (dissolved) and  $\delta_H$  (adsorbed) of the chemical shift to finally obtain the true chemical shift of Xe adsorbed in the microvoids of the glassy polymer. A study as a function of temperature gives the variation of the size of the microvoids as temperature decreases below  $T_g$ .

A common method of synthesizing polymers is the emulsion polymerization. The determination of morphological characteristics of latex particles in dispersion is a key issue. To get a better picture of the particle structure in some polymer colloids, Locci *et al.* used  $^{129}\text{Xe}$  NMR at 25 °C in combination with photon correlation spectroscopy which gives the hydrodynamic particle size [177]. If  $T_g$  is much greater than 25 °C, as for polystyrene ( $T_g = 107$  °C), spectra exhibit two lines, one corresponding to Xe atoms out of the particle (i.e. in the solvent) and the other to Xe atoms in the particles, having a higher chemical shift and larger width. On the contrary, if  $T_g$  is much lower than 25 °C, as for poly(n-butyl acrylate) ( $T_g = -46$  °C), a single narrow line is

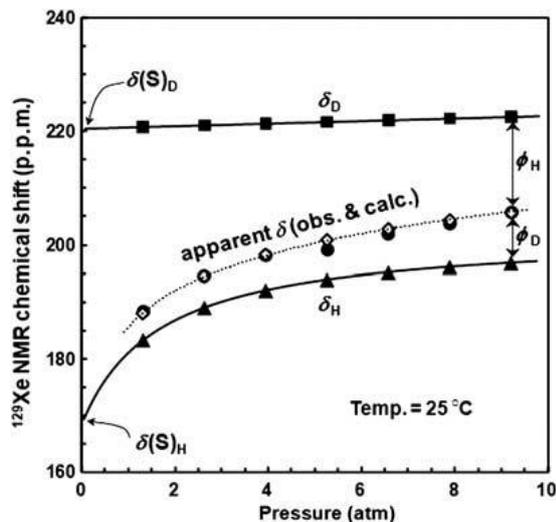


Figure 24.  $^{129}\text{Xe}$  NMR chemical shifts of  $^{129}\text{Xe}$  in PPO plotted against the Xe pressure at  $25^\circ\text{C}$ . The symbols  $\diamond$ ,  $\bullet$ ,  $\blacksquare$  and  $\blacktriangle$  are the observed  $\delta$ , calculated  $\delta$  and the  $\delta_D$  (dissolved) and  $\delta_H$  (adsorbed) components, respectively. From reference [176] with permission.

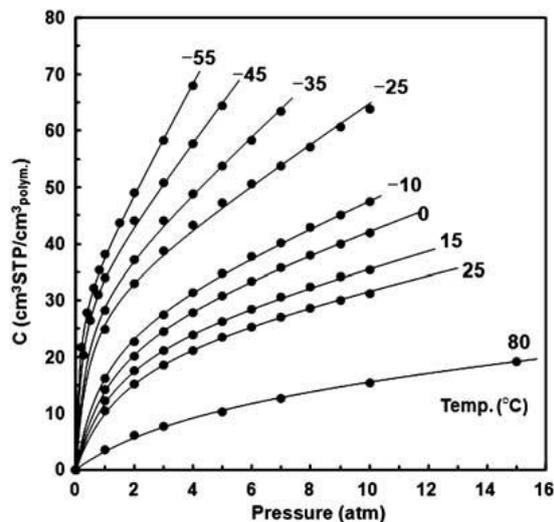


Figure 25. Xe sorption isotherms of PPO at various temperatures. The solid lines represent the nonlinear least-square curve fit using the dual-mode sorption model. From reference [176] with permission.

only observed corresponding to an exchange between sorbed and free Xe. A thorough analysis of the chemical shifts, the linewidths and the intensities versus pressure gives information on the particle core, the partition between sorbed and free Xe atoms as well as the rate constant characterizing the kinetics of the penetration of Xe into the particles. The latter is sensitive to the nature of the latex.

Polymers can be associated to silica to form hybrid membranes for gas separation or fuel cell applications. One example is found in the comparison of hyperbranched and linear polyimide-silica membranes for gas permeation [178]. The authors studied the effect of the amount of silica and the form of the di or tri-amine monomers on some gas ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ) permeability coefficients. For the hyperbranched polyimide they observed a remarkable increase in the  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  selectivity with increasing silica content. However, the  $^{129}\text{Xe}$  NMR spectra do not show difference between the pure polymer and the hybrid (polymer/silica) membranes contrary to the case of linear-type polyimides. It was suggested that the cavities are not created in porous silica domains but around polymer-silica interface and the particular characteristic size, distribution, and interconnectivity of the cavities for the hyperbranched polyimide-silica hybrids lead to the remarkable  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  separation ability.

In the case of poly(perfluorosulfonic acid)/silica composite used as proton exchange membrane for fuel cell applications, the free volume has been investigated by Utiu *et al.* [179]. These authors showed that the average size of free volume increases with the silica content and reaches a maximum value at 2 % of silica. This observation could be correlated to the performance of composite proton exchange membranes.

## 8. Hybrid porous materials

### 8.1. Multifunctional mesoporous silica materials

Among various mesostructures, organic/inorganic hybrid silica materials are especially exciting and promising for a wide range of applications in the fields of adsorption, chemical sensing, biology, and catalysis. For mesoporous silica, the relaxation times are particularly long and the signal of thermally polarized  $^{129}\text{Xe}$  is generally very weak. The laser-polarized  $^{129}\text{Xe}$  NMR has turned to be very useful to probe the pore structure and surface heterogeneity of materials with different porosities and chemical composition. In 2002, Moudrakovski *et al.* reported the first application of continuous flow HP  $^{129}\text{Xe}$  NMR to study the structure of functionalized ordered mesoporous silica [180].

Huang *et al.* performed an extensive variable-temperature HP  $^{129}\text{Xe}$  NMR study of a series of

multifunctional mesoporous silica materials, prepared by introducing two different organoalkoxysilanes, during the base-catalyzed condensation of tetraethoxysilane (TEOS) [181]. Xenon NMR chemical shift was found to be sensitive to both the nature of functionalizing material and the degree of functionalization. It was observed, that the silanes anchored with shorter organic chains tend to interact with the surface silanol groups causing backbone bending and hence formation of secondary pores in the organic matter, as indicated by additional shoulder peak at lower field in the room-temperature  $^{129}\text{Xe}$  NMR spectrum. It was also found that subsequent removal of functional moieties by calcination treatment tends to result in a more severe surface roughness of the pore walls in bifunctional samples compared to monofunctional ones.

Another series of silylated MCM-41 materials studied by Huang *et al.* revealed a good correlation of the observed  $^{129}\text{Xe}$  NMR chemical shifts with both the surface coverage and the chain length of the grafted alkylsilanes ( $\text{H}_3(\text{CH}_2)_{n-1}\text{SiCl}_3$ ,  $n = 1, 4, 8,$  and  $12$ ) [182]. The authors proposed a simple empirical relation in terms of the surface coverage,  $\rho$ , and the length of alkyl chain,  $n$ :  $\delta_s = 105.4 + \rho(2.35 + 2.96n)$ . The ratio of the deshielding medium contributions of methylene and methyl groups ( $2.96/2.35=1.26$ ) determined by the authors deviates from this found for xenon dissolved in linear silanes (1.79). This difference was rationalized in terms of deshielding of the Si-CH<sub>2</sub> groups and/or the bulk magnetic susceptibility effect.

Gédéon and coworkers studied SBA-15 materials functionalized with different arenesulfonic organic contents [130]. Variable-pressure data allowed the authors to better understand the distribution of organic groups in the pores of SBA-15. The introduction of organic groups onto the pore walls of the mesoporous silica leads to an increase in the chemical shift due to the smaller dimensions of the pores. At high organic content xenon atoms contact exclusively with organic moieties, and the modified mesoporous surface appears to be homogeneous from the NMR point of view, whereas for the highest grafting ratio the organic phase could completely block the entry of the Xe atoms in the mesopores. Nonlinear least-squares fitting of the chemical shift variation with temperature allowed the authors to determine the optimized values of the heat of adsorption, the adsorption constant and the characteristic chemical shift of xenon adsorbed on the surface,  $\delta_a$ . The adsorption enthalpy is not noticeably affected by the functionalization of the

surface, in contrast to  $\delta_a$  values which were found to increase with the organic content. From the linear variation of  $\delta_a$  with the surface coverage  $\rho$ , a value of the intrinsic shielding due to intermolecular Xe-organic group van der Waals interactions,  $-\sigma_{\text{org}}$ , of  $8.65 \text{ ppm nm}^2$  was obtained for arenesulfonic functionalized samples.

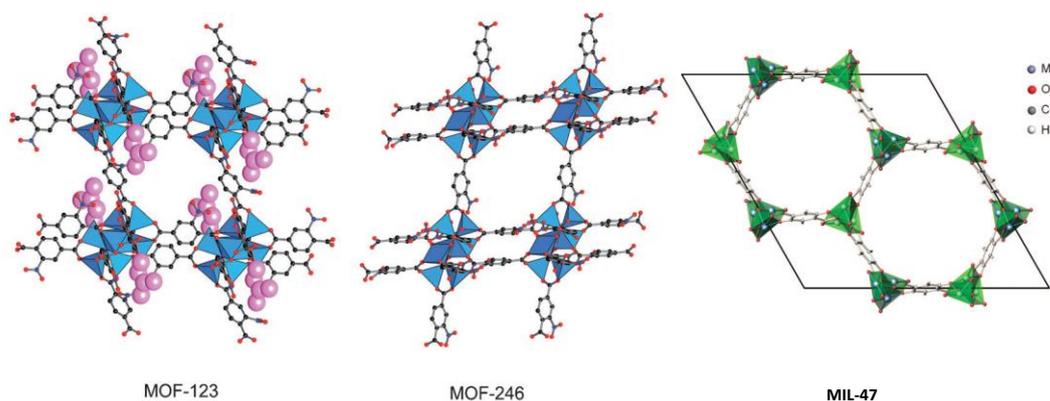
The authors also performed polarization transfer (CP) experiments from HP  $^{129}\text{Xe}$  to the protons of organic surface groups. The results of CP experiments show that only the alkyl protons are affected by the xenon polarization transfer. Indeed at 200 K, the residence time of xenon on the surface is quite long and the transfer originates mainly from these adsorbed atoms. Since the alkyl groups are closer to the surface, their signal is preferentially enhanced in the CP experiments.

## 8.2. Metal Organic Framework Materials

Metal organic frameworks (MOFs) represent a class of hybrid materials built from organic and inorganic building blocks. The bonds between organic and inorganic constituents are relatively strong, resulting in two- or three-dimensional network structures. In most cases, these networks exhibit micro- or mesopores. As example, Figure 26 shows the structure of different MOF materials. The very high surface areas of MOFs materials sometimes up to  $6000 \text{ m}^2/\text{g}$ , their tunable pore sizes (ranging from 0.5 to 3 nm) and the extraordinary degree of variability for both the organic and inorganic

components of their structures, make these materials suitable for a variety of applications including gas storage, molecular sieving, heterogeneous catalysis, membranes, thin-film devices and biomedical imaging. In a recent review paper, Sutrisno *et al.* have shown that solid state NMR is a powerful technique to characterize metal-organic frameworks [183]. This technique is complementary to diffraction methods and can be used to study local structure, dynamics of organic linkers and to monitor the behaviour of guest species.

The first application of  $^{129}\text{Xe}$  NMR spectroscopy to MOFs was reported in 2006 by Boehlmann *et al.* [186]. In this study the porosity and the properties of the metal-organic framework  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$  (BTC=benzene 1,3,5-



**Figure 26. The framework structures of (A) MOF-123, (B) MIL-246 and (C) MOF-47. From references. [184,185] with permission.**

tricarboxylate) were investigated. The results demonstrate that, depending on the synthesis pathway, either one or two signals are observed which can be attributed to xenon atoms adsorbed in two different pores. Co-adsorption experiments show that molecules such as ethylene and water totally block the smaller pores of the  $\text{Cu}_3\text{-(BTC)}_2$  and therefore prevent the xenon atoms from penetrating these cavities.

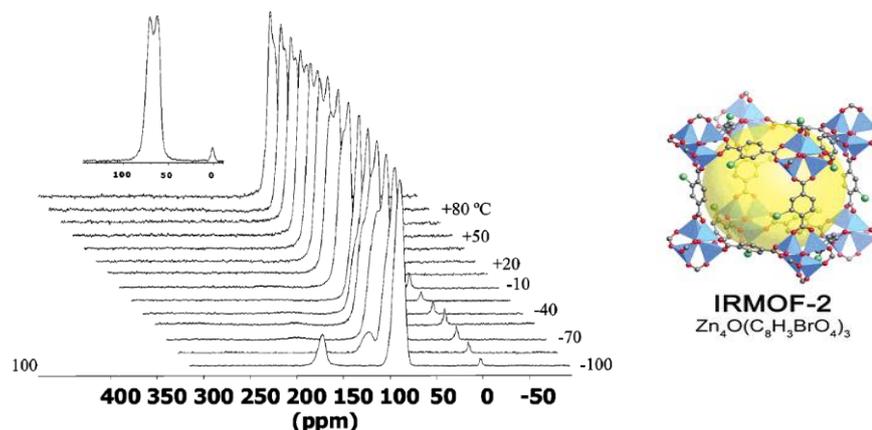
The favorable properties of xenon adsorption and  $^{129}\text{Xe}$  NMR have been later used in order to study the local structure of a  $[\text{M}(\text{II})_2(\text{bza})_4(\text{pyz})]_n$  (bza and pyz = benzoate and pyrazine,  $\text{M} = \text{Rh}$  and  $\text{Cu}$ ) metal-organic framework [187]. In this study, a 2D gas model (Fowler-Guggenheim equation) was used to analyze the isotherms, evaluating the xenon-xenon interaction and the isosteric heat of adsorption. The relatively large heat of adsorption (48 kJ/mol) is attributed to the strong  $\text{Xe}-\pi$  interaction. In case of Rh complex, xenon adsorbed in nanochannels gives rise to an anisotropic and very de-shielded  $^{129}\text{Xe}$  NMR resonance line. This phenomenon suggests that xenon atoms occupy sites with extremely small free volume. Single-crystal X-ray diffraction analysis revealed that rare gas atoms were accommodated in a one-dimensional (1D) nanochannel as a dimer  $\text{Xe}_2$  structure. Furthermore, the temperature dependence of the  $^{129}\text{Xe}$  chemical shift supports the results of X-ray diffraction and suggests that the  $\text{Xe}_2$  dimer is the dominant local structure.

Porosity in solids composed of organic and metal-organic macrocycles has been investigated using HP Xenon NMR [188–190]. It was shown that the channel structure remains intact even upon removal of cocrystallized guest molecules. The first paper on organic macrocycle materials studied by xenon NMR has been published by J. Ooms *et al.* [189]. The  $^{129}\text{Xe}$

NMR data provide information about the porous nature of the compounds for which X-ray crystallographic analysis was not possible. Data obtained from 2D EXSY experiments, variable-temperature  $^{129}\text{Xe}$  NMR and molecular dynamics simulations suggest a mechanism whereby the xenon gains access to the highly confined sites via the channels.

The adsorption of xenon in a series of zinc metal-organic frameworks, IRMOFs, has been studied by xenon NMR spectroscopy [191,192]. Each framework has a cubic cage whose size depends on the organic linker molecule. Compared with X-ray crystallography, the NMR results show that the relationship between the cage size and the  $^{129}\text{Xe}$  chemical shift is not totally obvious. The observed discrepancies may be due to the differences in the chemical composition and morphology of the surfaces of the IRMOFs compared to the silicate materials (MCM-41, zeolites) from which the chemical shift-pore size correlation is derived. To modify the pore environment, functional groups were added to the phenylene rings. For example, IRMOF-2 has been brominated at position 2.

Figure 27 shows the variable-temperature HP  $^{129}\text{Xe}$  spectra of IRMOF-2. At room temperature, two intense partially-resolved signals at 62 and 70 ppm along with the weak free gas peak at 0 ppm are observed. When the sample is cooled to  $-100\text{ }^\circ\text{C}$ , the chemical shifts increase and become completely resolved, centered at 85 and 165 ppm. The abrupt chemical shift change of the downfield peak at the lowest temperatures may imply the presence of a new adsorption site. This new adsorption site is likely to have a slightly longer retention time for xenon at low temperature and therefore slower exchange between



**Figure 27. Variable-temperature HP  $^{129}\text{Xe}$  NMR spectra for IRMOF-2. Adapted from reference [192] with permission.**

the adsorption sites. The slower exchange prevents the xenon atoms from sampling all available void space during the NMR acquisition time and results in separate peaks with shifts not averaged over all possible adsorption sites.

Comotti *et al.* [193] demonstrate the open pore structure and the easy accessibility of the nanochannels of aluminum naphthalenedicarboxylate  $\text{Al}(\text{OH})(1,4\text{-NDC})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  compound. From theoretical and experimental studies of  $^{129}\text{Xe}$  NMR on zeolites the authors deduce that a chemical shift value of 72 ppm, corresponds to a pore size of 9 Å which is consistent with square-shaped channels of  $7.7\times 7.7\text{ \AA}^2$  cross section and a diagonal size of 10.5 Å. 2D EXSY, showed that the exchange time between gas and adsorbed phase is as short as 15 ms proving that the nanopores are open and easily accessible by the gas phase. Through variable-temperature HP  $^{129}\text{Xe}$  NMR experiments the authors were able to achieve a fine description of the large nanochannel space and surface area. From the fitting of the chemical shift data as a function of temperature, the enthalpy of adsorption of 10 kJ/mol has been evaluated.

Cadmium and zinc hexacyanocobaltates(III) were studied by Lima *et al.* [194]. The crystal structures of these two compounds are representative of porous hexacyanometallates, cubic ( $Fm\text{-}3m$ ) for cadmium and rhombohedral ( $R\text{-}3c$ ) for zinc. In the cubic structure, the porosity is related to systematic vacancies created from the elemental building block leading to a network of large pores (ca. 8.5 Å) connected by relatively small windows (ca. 4.2 Å) (interstitial free spaces). The rhombohedral ( $R\text{-}3c$ ) structure is free of

vacant sites but has tetrahedral coordination for the zinc atom, which leads to relatively large ellipsoidal cavities (ca.  $5.1\times 12.7\times 8.3\text{ \AA}$ ) communicating through elliptical windows (ca.  $3.9\times 5.2\text{ \AA}$ ).

For the cadmium compound, up to 2 Xe atoms per cavity are adsorbed, which is ascribed to a relatively strong adsorption field for Xe within the pores. This is probably related to the existence of an electric field gradient at the pore surface. A significantly weaker guest-host interaction was observed for the rhombohedral zinc structure, in which the pore surface has practically nonpolar character. The pore diameter estimated from the chemical shift is in close agreement with the pore volume estimated from the crystal structure and the degree of hydration. In the rhombohedral phase, the anisotropy of the signals shows a marked dependence on the number of Xe atoms within the porous framework, ascribed to Xe-Xe interactions.

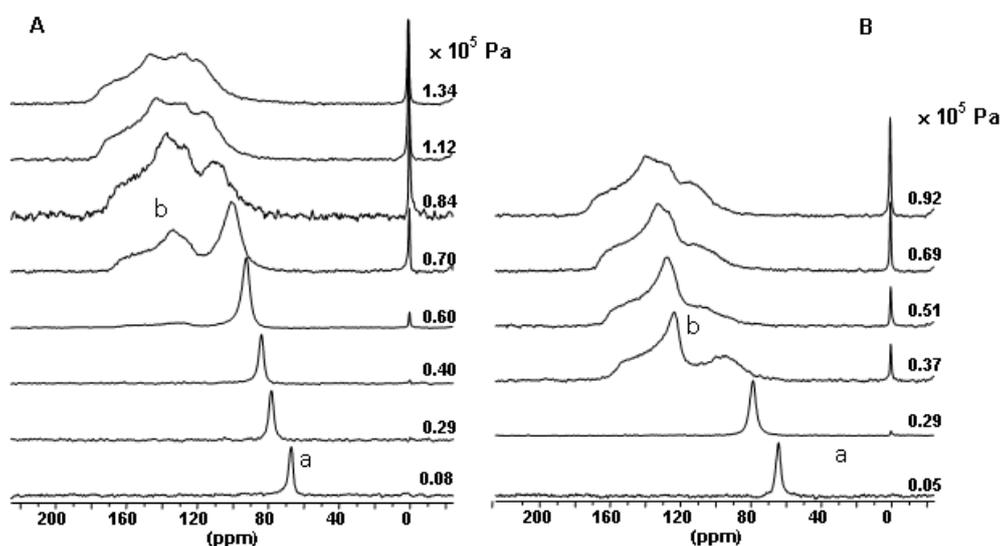
It has been observed that the framework of hybrid materials may be highly flexible with a change of the cell volume by more than 300% sometimes [195]. The pore structure may expand or contract under stimuli like temperature or gas adsorption. The (Al or Cr) MIL-53 metal-organic framework material has attracted a lot of attention on account of its important flexibility and the occurrence of an oscillation (or “breathing”) during adsorption between two distinct conformations called the large-pore phase (lp) and the narrow-pore phase (np), which have a remarkable difference in cell volume of up to 40% [196–199].

The two conformations are easily distinguished by  $^{129}\text{Xe}$  NMR and the transition between the two stable

states has been thoroughly studied by Springuel-Huet *et al.* [200]. At room temperature, the dehydrated solid adopts the *lp* form. It corresponds to the narrow line observed at low Xe pressures (Figure 28). As Xe pressure increases,

*lp* form so that the adsorbed Xe atoms are no longer in equilibrium with the outer gas phase.

Low-temperature HP experiments show that the transformation can be complete even at low pressure (at 221 K and 1.33 kPa). At the opposite, at 343 K, the



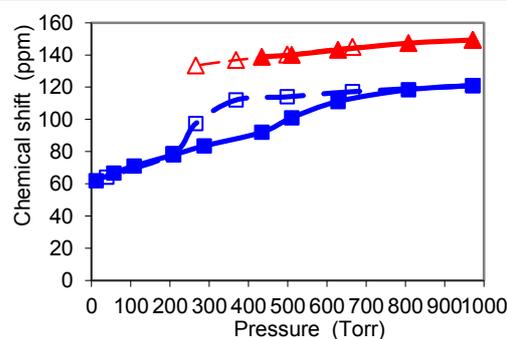
**Figure 28.**  $^{129}\text{Xe}$  NMR spectra versus xenon pressure (thermally-polarized  $^{129}\text{Xe}$ ) recorded at adsorption (A) and desorption (B). From reference [200] with permission.

a broad anisotropic line appears at higher chemical shift due to the transformation of some *lp* channels into *np* ones. In the pressure range studied, the two lines co-exist revealing that the transformation is not complete at room temperature. Determining the local Xe loading in *lp* channels from the chemical shift variation versus Xe loading obtained at low Xe pressure before the *lp/np* transition, the measurement of the signal intensities makes it possible to estimate the rate of transformation as a function of Xe pressure. It rapidly reaches a limited value of about 72 %.

structure remains open (*lp* form) even at high Xe pressure.

Besides the "breathing" effect fully demonstrated by the MIL-53 solids, the framework flexibility of MOFs can lead to another phenomenon, namely the "gate pressure" effect. Some hybrid materials present no permanent porosity but may adsorb molecules above a threshold pressure of the adsorptive. The so-called "gate-pressure" effect of a novel MOF denoted as DUT-8(Ni) has been studied by Klein *et al.* [201].

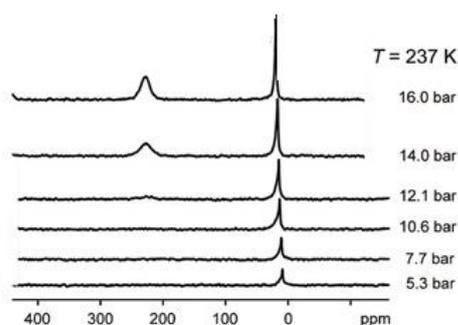
More interestingly, the chemical shift variation of the *lp* line versus Xe pressure exhibits a hysteresis (Figure 29). Actually, at desorption, the chemical shift first remains roughly constant. Then, it recovers its initial value as soon as the *np* line disappears. This proves that the Xe concentration remains constant in *lp* channels as long as *np* channels exist. This observation led us to propose the following mechanism of transformation: when the Xe loading reaches a critical value (2 Xe atoms per u. c.), the interaction between Xe and the pore surface is strong enough to induce the closing of the channels, the process starting from their extremities toward the center. In the present conditions (temperature and Xe pressure), the middle part of the channels remains in



**Figure 29.** Chemical shift variations of *lp* (blue) and *np* (red) lines as a function of pressure. Adsorption: full symbols; desorption: empty symbols. Adapted from reference [200] with permission.

This MOF showed reversible structural transformation without loss of crystallinity upon solvent removal and gas adsorption.

In another paper, Hoffmann *et al.* have used high-pressure in situ  $^{129}\text{Xe}$  NMR spectroscopy in order to study this novel MOF [202]. One major observation was the appearance, at high pressure (14 bar) of a narrow signal at ca. 220–230 ppm due to xenon adsorbed inside the pore system of DUT-8(Ni) in its open state (Figure 30). The high  $^{129}\text{Xe}$  chemical shift is due to the great amount of adsorbed xenon as measured by adsorption experiments. A paramagnetic shift of the order of 20 ppm, determined by magnetization measurements, may also contribute to the high chemical shift value observed for DUT-8(Ni) [201].



**Figure 30.**  $^{129}\text{Xe}$  NMR spectra measured at 237 K and various pressures on DUT-8(Ni) with initially “closed” pore system. The pore system opens at a gate pressure of ca. 12 bar. Adapted from reference [202] with permission.

More recently xenon adsorption studies combined with  $^{129}\text{Xe}$  NMR spectroscopy were used to study the flexibility of a series of DUT-8(M), (M = Ni, Co, Cu, Zn) compounds [203,204]. Depending on the metal atom, the compounds show reversible (DUT-8(Ni), DUT-8(Co)), non-reversible (DUT-8(Zn)) or no (DUT-8(Cu)) structural transformation upon solvent removal and/or physisorption of several gases.

### 8.3. Periodic Mesoporous Organosilicas

Periodic mesoporous organosilica materials (PMO) are distinguished from other ordered mesoporous materials by the chemical composition of its pore wall, which is made of organosilica in which each

individual organic group is covalently bonded to two or more silicon atoms. PMOs are widely used as functional materials, adsorbents and catalysts [205,206].

Periodic mesoporous hybrid p-phenylenesilica presenting crystalline order in the walls have been studied by Comotti *et al.* [207]. The open pore structure and the easy accessibility of the nanochannels to the gas phase have been demonstrated by (HP) xenon NMR, under extreme xenon dilution. A precise description of PMO nanochannels has been obtained using variable-temperature HP  $^{129}\text{Xe}$  NMR experiments. A physisorption energy of  $13.9 \text{ kJ mol}^{-1}$  has been extracted from the above experiments.

## 9. Miscellaneous: carbon, soils and stones

### a) Carbon

Porous carbon materials with high specific surface areas and superhydrophobicity have attracted much research interest due to their potential application in various fields including adsorption/separation of gases [208], energy storage [209] and catalysis [210].

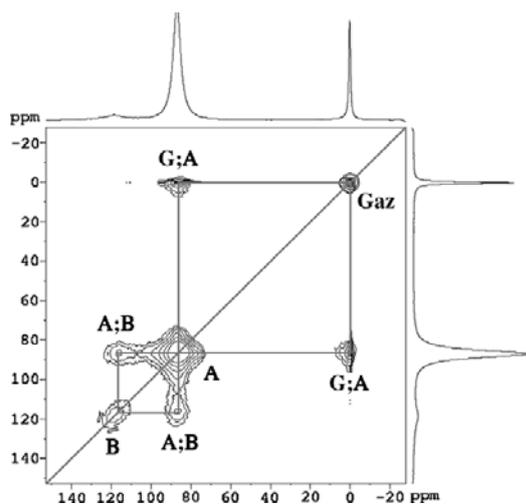
Mesoporous carbon materials can be synthesized using methods based on soft-templating [211] or hard-templating (denoted also nano-casting) [212]. As has been shown by Romanenko *et al.*, the chemical shift is very sensitive to the presence of oxygen-containing functional groups on the surface of mesoporous carbon materials [213].

One of the most widely known class of materials produced by nano-casting are the so-called CMKs [214].

They are produced by infiltration of carbon sources (e.g., sucrose) into ordered mesoporous silica (followed by carbonization and template removal). The resulting carbon materials offer ordered systems with uniform pores.

In the literature,  $^{129}\text{Xe}$  NMR spectra recorded on activated carbon [215], carbon filaments [216], as well as carbon nanotubes [217,218] present only one signal for adsorbed Xe. In 2009, Onfroy *et al.* have shown that, in addition to the peak corresponding to the mesopores, another line is detected for CMK-3 due to xenon adsorbed in

micropores [219]. In order to study the connectivity between these two types of pores, 2D EXSY experiments were carried out (Figure 31).



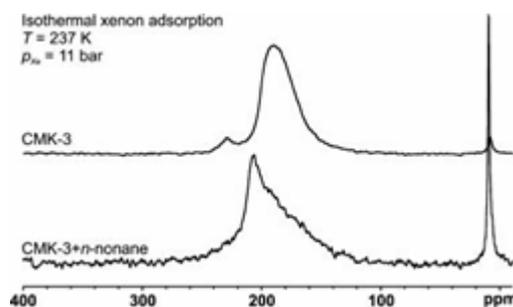
**Figure 31.**  $^{129}\text{Xe}$  2D-EXSY map of xenon adsorbed in CMK-3 at 295 K ( $P_{\text{Xe}} = 53 \text{ kPa}$ , mixing time = 50 ms). From reference [219] with permission.

The 2D-exchange map reveals the presence of cross peaks between the gas phase (G) and the mesopores (A) and between the mesopores and micropores (B), which indicates the presence of microporosity inside the carbon rods. Similar results have been obtained by Oschatz *et al.* [220]. However, the xenon experiments performed at high pressure on hierarchical ordered mesoporous carbide-derived carbons (OM-CDC) exhibit one peak due to the well-connected pore systems allowing fast exchange of adsorbed xenon [220]. The CMK-3 hierarchical sample containing micropores and mesopores was characterized after n-nonane loading using  $^{129}\text{Xe}$  NMR [220]. Actually, the adsorption of n-nonane is used to block the micropores making them inaccessible for xenon or other molecules.

Figure 32 shows the disappearance of the signal at 230 ppm due to the presence of micropores in CMK-3. However, the increase of the chemical shift of xenon in the mesopores after n-nonane indicates that the hydrocarbon can penetrate into the mesopores which become smaller. The strong interaction between xenon and nonane molecules may also contribute to this chemical shift increase.

#### b) Soils and stones

In the case of complex materials such as charcoals, of building stones composed of various minerals and of soils also composed of minerals as well as organic matter,  $^{129}\text{Xe}$  NMR spectroscopy has been revealed to be useful for characterizing the porosity and the state

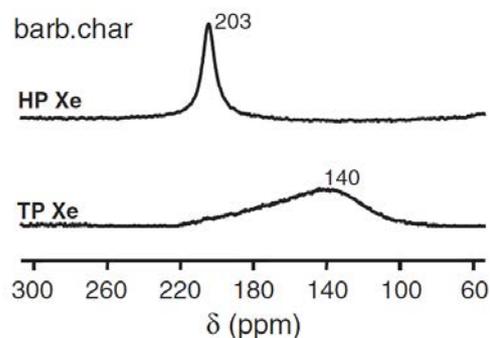


**Figure 32.**  $^{129}\text{Xe}$  NMR spectra of the mesoporous sample CMK-3 OM-SiC-CDC-800 before and after loading with n-nonane measured at 237 K at a xenon pressure of 11 bars ( $p/p_0=0.64$ ). From reference [220] with permission

of the surface [221–223]. In such complex media, the chemical shift cannot be interpreted quantitatively, and then the  $^{129}\text{Xe}$  spectra are rather fingerprints of the materials.

An unusual fact has been observed with charcoals, the HP and TP spectra are different [222]. This may occur with heterogeneous materials because HP  $^{129}\text{Xe}$  does not probe the whole sample as TP  $^{129}\text{Xe}$  does. Actually, in HP experiments, the signal comes from Xe diffusing in easily accessible regions, often the peripheral of the particles/crystallites and its intensity depends not only on the longitudinal relaxation time but also on the exchange rate between depolarized  $^{129}\text{Xe}$  (hyperpolarisation is destroyed by the radiofrequency pulse) and freshly hyperpolarized  $^{129}\text{Xe}$ . In such situation, environments where  $^{129}\text{Xe}$  depolarizes rapidly or/and Xe does not diffuse rapidly do not give rise to a detectable NMR signal as seen in Figure 33.

Nevertheless, one must keep in mind that the HP



**Figure 33.**  $^{129}\text{Xe}$  NMR spectra for the barbecue charcoals recorded respectively at  $P_{\text{Xe}}=400$  (TP Xe) and 7 mbar (HP Xe). The chemical shift is pressure independent. Adapted from reference [222] with permission.

signal may highlight an environment which may correspond to a small fraction of the whole materials sample and therefore correspond to weak intensity (even non detected) in the TP spectrum.

Studying different Italian rocks used as buildings stones in applications like urban furniture, funeral art, Mauri and Simonutti obtained complex spectra presenting several overlapping signals [223]. Among them some have negative chemical shift. The observation of negative chemical shifts is rare. As far as we know, the only example is the case of Ag-exchanged zeolite for which chemical shifts as low as -50 ppm have been observed [224]. They were attributed to specific interaction (leading to Xe nuclei shielding) between Xe atoms and Ag<sup>+</sup> cations having a nd<sup>10</sup> electronic configuration. In the present study, they were attributed to the presence of phyllosilicate minerals with high surface areas such as chrysotile formed by bundles of fibrils (diameter < 1 μm), composed themselves of microfibrils (diameter < 50 nm). Chrysotile is a natural magnesium silicate containing many metals at ppm level. Among them, Cu<sup>+</sup> has also a nd<sup>10</sup> electronic configuration. The authors suggest that Cu<sup>+</sup> cations are concentrated at the fibrils' surface and provide a measurable effect.

## 10. Supramolecular compounds

During the last decade, supramolecular complexes have been widely used as biosensors for MRI applications. Xenon encapsulated into cryptophane derivative cages can be detected and exploited by NMR spectroscopy. The great sensitivity of xenon to local environment combined with the use of hyperpolarization techniques led to an important variation of the NMR chemical shifts [225–227]. Additional signal amplification can be obtained by chemical exchange saturation transfer (hyperCEST) [228,229].

According to this biosensing concept, encapsulated xenon has a resonance frequency that is completely different from the frequency of free xenon. Moreover the chemical shift of caged xenon varies when the host system is in the presence of the targeted receptor or analyte. Cryptophane encapsulated Xe can also be used as temperature sensor due to the linear temperature dependence of its chemical shift and even as local pH sensors [230,231].

Very recently, Roukala *et al.* showed that metallosupramolecular cages Fe<sub>4</sub>L<sub>6</sub> has a great affinity for xenon in solution. This study demonstrates the potential of metallosupramolecular cages to extract rare gases [232].

## 11. Conclusion

The main objective of this review was to reveal a part of the great potential of <sup>129</sup>Xe NMR using the extreme sensitivity of the xenon atom to its physical and chemical environment. In this paper, the principles and applications of the Xe-NMR technique for characterizing porous materials were reviewed. This review covers the most current and advanced Xenon NMR research studies since 2005.

In the first part of this review, the basic principle of <sup>129</sup>Xe NMR spectroscopy of xenon adsorbed on porous materials is introduced. The fast exchange model which allows the quantitative evaluation of the pore size is developed. The two most common approaches to hyperpolarized <sup>129</sup>Xe via Spin-Exchange Optical Pumping (SEOP) were also summarized.

The second part of this work reports applications of TP and HP <sup>129</sup>Xe NMR spectroscopy to probe various types of porous materials. Characterization of microporous solids and especially zeolite type materials with a special focus on issues as the evaluation of pore size and connectivity, the location of extraframework species as well as monitoring zeolite nucleation / collapse were reported. The use of xenon NMR on mesoporous, hierarchical, organic and hybrid porous materials was reported and commented. Based on these applications, the high potential of <sup>129</sup>Xe NMR technique to explore the surface porosity of porous solids was exposed.

Different reviews on xenon have already been published. This one focused mainly on the understanding of the properties of new and advanced materials, as powder, films or extrudates. Though the use of hyper-polarized (HP) xenon has allowed great extension of the possible applications in particular to solids available in small quantity (films), with low surface area or having long relaxation time (T<sub>1</sub>), this technique is not suitable for materials containing paramagnetic impurities leading to short T<sub>1</sub> as shown recently for hydrotreatment alumina catalysts.

Despite the tremendous progress in the HP Xenon NMR to probe the porosity of a wide range of materials, a keen interest is noticeable in biosensing and in MR imaging for the early detection of biological events (cancers).

## References

- [1] S. Seidel, K. Seppelt, *Science* 290 (2000) 117–118.
- [2] I. Dmochowski, *Nat. Chem.* 1 (2009) 250–250.
- [3] W.G. Proctor, F.C. Yu, *Phys. Rev.* 81 (1951) 20.
- [4] T. Ito, J. Fraissard, *Proc Int Conf Zeolites 5th* (1980) 510–15.
- [5] J.A. Ripmeester, D.W. Davidson, *J. Mol. Struct.* 75 (1981) 67–72.
- [6] T. Ito, L.C. De Menorval, J.P. Fraissard, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* 80 (1983) 573–8.
- [7] B.F. Chmelka, R. Ryoo, S.B. Liu, L.C. De Menorval, C.J. Radke, E.E. Petersen, A. Pines, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 4465–7.
- [8] D.H. Ahn, J.S. Lee, M. Nomura, W.M.H. Sachtler, G. Moretti, S.I. Woo, R. Ryoo, *J. Catal.* 133 (1992) 191–201.
- [9] S.J. Cho, S.M. Jung, Y.G. Shul, R. Ryoo, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 9922–7.
- [10] S.J. Cho, W.-S. Ahn, S.B. Hong, R. Ryoo, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 4996–5003.
- [11] D. Rouabah, J. Fraissard, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 3 (1994) 153–62.
- [12] M.D. Sefcik, J. Schaefer, J.A.E. Desa, W.B. Yelon, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* 24 (1983) 85–6.
- [13] T.R. Stengle, K.L. Williamson, *Macromolecules* 20 (1987) 1428–30.
- [14] G.J. Kennedy, *Polym. Bull. Berl. Ger.* 23 (1990) 605–8.
- [15] A.P.M. Kentgens, H.A. Van Boxtel, R.J. Verweel, W.S. Veeman, *Macromolecules* 24 (1991) 3712–14.
- [16] J.H. Walton, *Polym. Polym. Compos.* 2 (1994) 35–41.
- [17] F.M. Mirabella, D.C. McFaddin, *Polymer* 37 (1996) 931–8.
- [18] F. Junker, W.S. Veeman, *Macromolecules* 31 (1998) 7010–7013.
- [19] T.J. Lowery, S.M. Rubin, E.J. Ruiz, M.M. Spence, N. Winssinger, P.G. Schultz, A. Pines, D.E. Wemmer, *Magn. Reson. Imaging* 21 (2003) 1235–1239.
- [20] T.J. Lowery, S.M. Rubin, E.J. Ruitz, A. Pines, D.E. Wemmer, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 6320–6322.
- [21] M.M. Spence, E.J. Ruiz, S.M. Rubin, T.J. Lowery, N. Winssinger, P.G. Schultz, D.E. Wemmer, A. Pines, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 15287–15294.
- [22] S.-I. Han, S. Garcia, T.J. Lowery, E.J. Ruiz, J.A. Seeley, L. Chavez, D.S. King, D.E. Wemmer, A. Pines, *Anal. Chem.* 77 (2005) 4008–4012.
- [23] T.J. Lowery, M. Doucleff, E.J. Ruiz, S.M. Rubin, A. Pines, D.E. Wemmer, *Protein Sci.* 14 (2005) 848–855.
- [24] J. Jokisaari, P. Diehl, O. Muenster, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 188 (1990) 189–96.
- [25] O. Muenster, J. Jokisaari, P. Diehl, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 206 (1991) 179–86.
- [26] J. Lounila, O. Muenster, J. Jokisaari, P. Diehl, *J. Chem. Phys.* 97 (1992) 8977–85.
- [27] J. Bharatam, C.R. Bowers, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 2510–2515.
- [28] M. Ylihautala, J. Lounila, J. Jokisaari, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 6381–6388.
- [29] C.J. Jameson, A.C. de Dios, *J. Chem. Phys.* 97 (1992) 417–434.
- [30] C.J. Jameson, A.K. Jameson, H.M. Lim, B.I. Baello, *J. Chem. Phys.* 100 (1994) 5977–87.
- [31] C.J. Jameson, A.K. Jameson, B.I. Baello, H.-M. Lim, *J. Chem. Phys.* 100 (1994) 5965–5976.
- [32] C.J. Jameson, H.-M. Lim, *J. Chem. Phys.* 103 (1995) 3885–94.
- [33] A.C. de Dios, C.J. Jameson, *J. Chem. Phys.* 107 (1997) 4253–4270.
- [34] C.J. Jameson, *J. Chem. Phys.* 116 (2002) 8912–8929.
- [35] D. Canet, *Nuclear Magnetic Resonance: Concepts and Methods*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1996.
- [36] M.H. Levitt, *Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance*, 2nd Edition, Wiley-Blackwell, 2008.
- [37] A. Nossov, F. Guenneau, M.-A. Springuel-Huet, E. Haddad, V. Montouillout, B. Knott, F. Engelke, C. Fernandez, A. Gédéon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 4479–4483.
- [38] S. Pawsey, K.K. Kalebaila, I. Moudrakovski, J.A. Ripmeester, S.L. Brock, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 13187–13195.
- [39] K. Knagge, J.R. Smith, L.J. Smith, J. Buriak, D. Raftery, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 29 (2006) 85–89.
- [40] C. Dybowski, N. Bansal, T.M. Duncan, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 42 (1991) 433–64.
- [41] P.J. Barrie, J. Klinowski, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 24 (1992) 91–108.
- [42] D. Raftery, B. Chmelka, in: B. Blümich (Ed.), *Solid-State NMR Methods*, Springer Berlin Heidelberg, 1994, pp. 111–158.

- [43] C.I. Ratcliffe, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* 36 (1998) 123–221.
- [44] J.-L. Bonardet, J. Fraissard, A. Gédéon, M.-A. Springuel-Huet, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* 41 (1999) 115–225.
- [45] T. Pietrass, *Magn. Reson. Rev.* 17 (2000) 263–337.
- [46] D. Raftery, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* 57 (2006) 205–270.
- [47] R. Grosse, R. Burmeister, B. Boddenberg, A. Gedeon, J. Fraissard, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 2443–7.
- [48] J.L. Bonardet, A. Gedeon, J. Fraissard, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 94 (1995) 139–46.
- [49] M.A.M. Forgeron, R.E. Wasylshen, M. Gerken, G.J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 3585–3592.
- [50] M. Gerken, G.L. Schrobilgen, *Coord. Chem. Rev.* 197 (2000) 335–395.
- [51] C.J. Jameson, A.K. Jameson, S.M. Cohen, *J. Chem. Phys.* 59 (1973) 4540–6.
- [52] V.V. Terskikh, I.L. Mudrakovskii, V.M. Mastikhin, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 89 (1993) 4239–43.
- [53] I.L. Moudrakovski, C.I. Ratcliffe, J.A. Ripmeester, *Appl. Magn. Reson.* 8 (1995) 385–399.
- [54] C.J. Jameson, A.K. Jameson, R.E. Gerald, H.-M. Lim, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 8418–8437.
- [55] L.C. De Menorval, J.P. Fraissard, T. Ito, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* 78 (1982) 403–10.
- [56] T. Ito, J. Fraissard, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* 83 (1987) 451–62.
- [57] M.A. Springuel-Huet, J. Fraissard, *Chem. Phys. Lett.* 154 (1989) 299–302.
- [58] T. Koskela, J. Jokisaari, C. Satyanarayana, *Microporous Mesoporous Mater.* 67 (2004) 113–122.
- [59] V.V. Terskikh, I.L. Moudrakovski, H. Du, C.I. Ratcliffe, J.A. Ripmeester, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 10399–10400.
- [60] D. Raftery, H. Long, T. Meersmann, P.J. Grandinetti, L. Reven, A. Pines, *Phys. Rev. Lett.* 66 (1991) 584–7.
- [61] T.G. Walker, W. Happer, *Rev. Mod. Phys.* 69 (1997) 629.
- [62] T.G. Walker, in: *J Phys Conf Ser*, 2011, p. 012001.
- [63] M. Hunger, T. Horvath, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1995) 1423–1424.
- [64] I.C. Ruset, S. Ketel, F.W. Hersman, *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006) 053002.
- [65] H. Imai, J. Fukutomi, A. Kimura, H. Fujiwara, *Concepts Magn. Reson. Part B Magn. Reson. Eng.* 33B (2008) 192–200.
- [66] P. Nikolaou, A.M. Coffey, L.L. Walkup, B.M. Gust, N. Whiting, H. Newton, S. Barcus, I. Muradyan, M. Dabaghyan, G.D. Moroz, M.S. Rosen, S. Patz, M.J. Barlow, E.Y. Chekmenev, B.M. Goodson, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 110 (2013) 14150–14155.
- [67] A.L. Zook, B.B. Adhyaru, C.R. Bowers, *J. Magn. Reson.* 159 (2002) 175–182.
- [68] P. Nikolaou, A.M. Coffey, L.L. Walkup, B.M. Gust, N. Whiting, H. Newton, I. Muradyan, M. Dabaghyan, K. Ranta, G.D. Moroz, M.S. Rosen, S. Patz, M.J. Barlow, E.Y. Chekmenev, B.M. Goodson, *Magn. Reson. Imaging* 32 (2014) 541–550.
- [69] P. Nikolaou, A.M. Coffey, L.L. Walkup, B.M. Gust, C.D. LaPierre, E. Koehnemann, M.J. Barlow, M.S. Rosen, B.M. Goodson, E.Y. Chekmenev, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 1636–1642.
- [70] P. Nikolaou, A.M. Coffey, K. Ranta, L.L. Walkup, B.M. Gust, M.J. Barlow, M.S. Rosen, B.M. Goodson, E.Y. Chekmenev, *J. Phys. Chem. B* 118 (2014) 4809–4816.
- [71] N. Whiting, P. Nikolaou, N.A. Eschmann, B.M. Goodson, M.J. Barlow, *J. Magn. Reson.* 208 (2011) 298–304.
- [72] N. Whiting, P. Nikolaou, N.A. Eschmann, M.J. Barlow, R. Lammert, J. Ungar, W. Hu, L. Vaissie, B.M. Goodson, *Appl. Phys. B* 106 (2012) 775–788.
- [73] P. Nikolaou, A.M. Coffey, M.J. Barlow, M.S. Rosen, B.M. Goodson, E.Y. Chekmenev, *Anal. Chem.* 86 (2014) 8206–8212.
- [74] S.E. Korchak, W. Kilian, L. Mitschang, *Appl. Magn. Reson.* 44 (2013) 65–80.
- [75] T. Maly, G.T. Debelouchina, V.S. Bajaj, K.-N. Hu, C.-G. Joo, M.L. Mak-Jurkauskas, J.R. Sirigiri, P.C.A. van der Wel, J. Herzfeld, R.J. Temkin, R.G. Griffin, *J. Chem. Phys.* 128 (2008) 052211.
- [76] A. Capozzi, C. Roussel, A. Comment, J.-N. Hyacinthe, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 5020–5025.
- [77] E.V. Krjukov, J.D. O’Neill, J.R. Owers-Bradley, *J. Low Temp. Phys.* 140 (2005) 397–408.

- [78] A. Honig, X. Wei, A. Lewis, E. ter Haar, K. Seraji-Bozorgzad, *Phys. B Condens. Matter Amst.* 284-288 (2000) 2049–2050.
- [79] J.W. McNabb, D.N. Balakishiyeva, A. Honig, *J. Magn. Reson.* 188 (2007) 206–215.
- [80] N. Biskup, N. Kalechofsky, D. Candela, *Phys. B Condens. Matter Amst. Neth.* 329-333 (2003) 437–438.
- [81] J.D. O'Neill, E.V. Krjukov, J.R. Owers-Bradley, Y. Xia, *J. Low Temp. Phys.* 146 (2007) 563–579.
- [82] J. Demarquay, J. Fraissard, *Chem. Phys. Lett.* 136 (1987) 314–18.
- [83] V.V. Terskikh, I.L. Moudrakovski, S.R. Breeze, S. Lang, C.I. Ratcliffe, J.A. Ripmeester, A. Sayari, *Langmuir* 18 (2002) 5653–5656.
- [84] L. Itani, Y. Liu, W. Zhang, K.N. Bozhilov, L. Delmotte, V. Valtchev, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 10127–10139.
- [85] M.G. Samant, L.C. De Menorval, R.A. Dalla Betta, M. Boudart, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 3937–8.
- [86] B.F. Chmelka, D. Raftery, A.V. McCormick, L.C. De Menorval, R.D. Levine, A. Pines, *Phys. Rev. Lett.* 66 (1991) 580–3.
- [87] B.F. Chmelka, D. Raftery, A.V. McCormick, L.C. De Menorval, R.D. Levine, A. Pines, *Phys. Rev. Lett.* 67 (1991) 931.
- [88] A.K. Jameson, C.J. Jameson, A.C. de Dios, E. Oldfield, R.E. Gerald, G.L. Turner, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 4 (1994) 1–12.
- [89] C.J. Jameson, A.K. Jameson, H.-M. Lim, *J. Chem. Phys.* 104 (1996) 1709–28.
- [90] C.J. Jameson, A.K. Jameson, H.-M. Lim, *J. Chem. Phys.* 107 (1997) 4364–4372.
- [91] C.J. Jameson, A.K. Jameson, P. Kostikin, B.I. Baello, *J. Chem. Phys.* 112 (2000) 323–334.
- [92] T.T.P. Cheung, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 376–80.
- [93] D.N. Sears, B.A. Demko, K.J. Ooms, R.E. Wasylshen, Y. Huang, *Chem. Mater.* 17 (2005) 5481–5488.
- [94] E. Lima, P. Bosch, S. Bulbulian, *Appl. Radiat. Isot.* 65 (2007) 259–265.
- [95] L. Wang, P. Tian, Y. Yuan, M. Yang, D. Fan, H. Zhou, W. Zhu, S. Xu, Z. Liu, *Microporous Mesoporous Mater.* 196 (2014) 89–96.
- [96] A. Corma, *Nature* 396 (1998) 353.
- [97] M. Climent, A. Corma, V. Fornés, H. Garcia, S. Iborra, J. Miralles, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 135 (2001) 235.
- [98] M.-A. Springuel-Huet, F. Guenneau, A. Gédéon, A. Corma, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 5694–5700.
- [99] A. Gedeon, T. Ito, J. Fraissard, *Zeolites* 8 (1988) 376–80.
- [100] R. Ryoo, S.B. Liu, L.C. De Menorval, K. Takegoshi, B. Chmelka, M. Trecocke, A. Pines, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 6575–7.
- [101] L.C. De Menorval, D. Raftery, S.B. Liu, K. Takegoshi, R. Ryoo, A. Pines, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 27–31.
- [102] B.F. Chmelka, J.G. Pearson, S.B. Liu, R. Ryoo, L.C. De Menorval, A. Pines, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 303–10.
- [103] J.F. Wu, T.L. Chen, L.J. Ma, M.W. Lin, S.B. Liu, *Zeolites* 12 (1992) 86–94.
- [104] S.B. Liu, L.J. Ma, M.W. Lin, J.F. Wu, T.L. Chen, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 8120–5.
- [105] T. Ito, J.L. Bonardet, J. Fraissard, J.B. Nagy, C. Andre, Z. Gabelica, E.G. Derouane, *Appl. Catal.* 43 (1988) L5–L11.
- [106] M.C. Barrage, J.L. Bonardet, J. Fraissard, *Catal. Lett.* 5 (1990) 143–154.
- [107] J.T. Miller, B.L. Meyers, G.J. Ray, *J. Catal.* 128 (1991) 436–46.
- [108] S.B. Liu, S. Prasad, J.F. Wu, L.J. Ma, T.C. Yang, J.T. Chiou, J.Y. Chang, T.C. Tsai, *J. Catal.* 142 (1993) 664–71.
- [109] C. Tsiao, C. Dybowski, A.M. Gaffney, J.A. Sofranko, *J. Catal.* 128 (1991) 520–5.
- [110] M.C. Barrage, J.L. Bonardet, J. Fraissard, *Catal. Lett.* 5 (1990) 143–54.
- [111] G. Kostrab, D. Mravec, M. Bajus, I. Janotka, Y. Sugi, S.J. Cho, J.H. Kim, *Appl. Catal. A* 299 (2006) 122–130.
- [112] X. Li, W. Zhang, S. Liu, L. Xu, X. Han, X. Bao, *J. Catal.* 250 (2007) 55–66.
- [113] A. Guzmán-Vargas, E. Lima, G. Delahay, B. Coq, V. Lara, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 4163–4168.
- [114] E. Lima, A. Guzmán-Vargas, J. Méndez-Vivar, H. Pfeiffer, J. Fraissard, *Catal. Lett.* 120 (2008) 244–251.
- [115] C. Daniel, A. Elbaroui, S. Aguado, M.-A. Springuel-Huet, A. Nossou, J.-P. Fontaine, S. Topin, T. Taffary, L. Deliere, Y. Schuurman, D. Farrusseng, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 15122–15129.
- [116] P. Sozzani, S. Bracco, A. Comotti, M. Mauri, R. Simonutti, P. Valsesia, *Chem. Commun.* (2006) 1921–1923.
- [117] A.O. Shepard, *Am Antiq* 27 (1962) 565–566.
- [118] H. Van Olphen, *Science* 154 (1966) 645–646.

- [119] M. Sánchez del Río, A. Doménech, M.T. Doménech-Carbó, M.L. Vázquez de Agredos Pascual, M. Suárez, E. García-Romero, in: Emilio Galán and Arieh Singer (Ed.), *Dev. Clay Sci.*, Elsevier, 2011, pp. 453–481.
- [120] E. Lima, A. Guzmán, M. Vera, J.L. Rivera, J. Fraissard, *J Phys Chem C* 116 (2012) 4556–4563.
- [121] J.A. Ripmeester, C.I. Ratcliffe, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 8773–6.
- [122] D.H. Brouwer, S. Alavi, J.A. Ripmeester, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 1093–1098.
- [123] K. Shin, I.L. Moudrakovski, M.D. Davari, S. Alavi, C.I. Ratcliffe, J.A. Ripmeester, *CrystEngComm* 16 (2014) 7209–7217.
- [124] M. Zaheer, C.D. Keenan, J. Hermannsdörfer, E. Roessler, G. Motz, J. Senker, R. Kempe, *Chem. Mater.* 24 (2012) 3952–3963.
- [125] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature* 359 (1992) 710–712.
- [126] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J Am Chem Soc* 120 (1998) 6024–6036.
- [127] Y. Lu, R. Ganguli, C.A. Drewien, M.T. Anderson, C.J. Brinker, W.-X. Gong, Y. Guo, H. Soyez, B. Dunn, M.H. Huang, J.I. Zink, *Nature* 381 (1996) 589.
- [128] D. Grosso, G.J. de A.A. Soler-Illia, F. Babonneau, C. Sanchez, A. Albouy, A. Brunet-Bruneau, A.R. Balkenende, *Adv. Mater.* 13 (2001) 1085.
- [129] N. Mnasri, C. Charnay, L.-C. de Ménorval, Y. Moussaoui, E. Elaloui, J. Zajac, *Microporous Mesoporous Mater.* 196 (2014) 305–313.
- [130] M.H. Nader, F. Guenneau, P. Salamé, F. Launay, V. Semmer, A. Gédéon, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 13564–13569.
- [131] W. Zhang, C.I. Ratcliffe, I.L. Moudrakovski, C.-Y. Mou, J.A. Ripmeester, *Anal. Chem.* 77 (2005) 3379–3382.
- [132] A. Galarneau, M. Nader, F. Guenneau, F. Di Renzo, A. Gédéon, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 8268–8277.
- [133] E. Weiland, M.-A. Springuel-Huet, A. Nossrov, F. Guenneau, A.-A. Quoineaud, A. Gédéon, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 15285–15291.
- [134] P. Euzen, P. Raybaud, X. Krokidis, H. Toulhoat, J.-L. Le Loarer, J.-P. Jolivet, C. Froidefond, in: F. Schüth, K.S.W. Sing, J. Weitkamp (Eds.), *Handb. Porous Solids*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002, pp. 1591–1677.
- [135] R. Prins, V.H.J. De Beer, Somorjai, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* 31 (n.d.) 1–41.
- [136] K. Hagiwara, T. Ebihara, N. Urasato, T. Fujikawa, *Appl. Catal. A* 285 (2005) 132–138.
- [137] K. Hagiwara, T. Ebihara, N. Urasato, T. Fujikawa, *Appl. Catal. A* 293 (2005) 56–63.
- [138] K. Hagiwara, *J. Jpn. Pet. Inst.* 51 (2008) 32–41.
- [139] V.-V. Telkki, J. Lounila, J. Jokisaari, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 757–763.
- [140] V.-V. Telkki, J. Lounila, J. Jokisaari, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 24343–24351.
- [141] V.-V. Telkki, J. Lounila, J. Jokisaari, *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 034711.
- [142] V.-V. Telkki, J. Lounila, J. Jokisaari, *Magn. Reson. Imaging* 25 (2007) 457–460.
- [143] V.-V. Telkki, J. Lounila, J. Jokisaari, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 2072–2076.
- [144] V.-V. Telkki, *Xenon Porometry: A Novel Method for Characterization of Porous Materials by Means of <sup>129</sup>Xe NMR Spectroscopy of Xenon Dissolved in a Medium*, PhD thesis, University of Oulu, Finland, 2006.
- [145] S. Habib, F. Launay, M.-A. Springuel-Huet, F. Guenneau, V. Semmer-Herlédan, N.N. Tušar, V. Kaučič, A. Gédéon, *New J. Chem.* 30 (2006) 1163–1170.
- [146] S. Habib, F. Launay, H.E. Zakhem, M. Mazaj, F. Guenneau, P. Beaunier, D. Brouri, N.N. Tušar, V. Kaučič, A. Gédéon, *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 1288–1295.
- [147] S. Habib, F. Launay, M.-A. Springuel-Huet, F. Guenneau, M. Mazaj, N.N. Tušar, A. Gédéon, *J. Porous Mater.* 16 (2009) 349–359.
- [148] Y. Liu, W. Zhang, Z. Liu, S. Xu, Y. Wang, Z. Xie, X. Han, X. Bao, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 15375–15381.
- [149] L.-H. Chen, S.-T. Xu, X.-Y. Li, G. Tian, Y. Li, J.C. Rooke, G.-S. Zhu, S.-L. Qiu, Y.-X. Wei, X.-Y. Yang, Z.-M. Liu, B.-L. Su, *J. Colloid Interface Sci.* 377 (2012) 368–374.
- [150] K. Cho, H.S. Cho, L.-C. de Ménorval, R. Ryoo, *Chem. Mater.* 21 (2009) 5664–5673.
- [151] A. van Miltenburg, L.C. de Ménorval, M. Stöcker, *Catal. Today* 168 (2011) 57–62.
- [152] F. Chen, F. Deng, M. Cheng, Y. Yue, C. Ye, X. Bao, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 9426–9432.
- [153] T. Ito, M.A. Springuel-Huet, J. Fraissard, *Zeolites* 9 (1989) 68–73.
- [154] Y. Liu, W. Zhang, S. Xie, L. Xu, X. Han, X. Bao, *J. Phys. Chem. B* 112 (2008) 1226–1231.
- [155] S. Xie, S. Liu, Y. Liu, X. Li, W. Zhang, L. Xu, *Microporous Mesoporous Mater.* 121 (2009) 166–172.
- [156] A. Comotti, R. Simonutti, S. Stramare, P. Sozzani, *Nanotechnology* 10 (1999) 70.

- [157] I. Bassanetti, A. Comotti, P. Sozzani, S. Bracco, G. Calestani, F. Mezzadri, L. Marchiò, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 14883–14895.
- [158] P. Sozzani, A. Comotti, R. Simonutti, T. Meersmann, J.W. Logan, A. Pines, *Angew. Chem. Int. Ed.* 39 (2000) 2695–2698.
- [159] R. Anedda, D.V. Soldatov, I.L. Moudrakovski, M. Casu, J.A. Ripmeester, *Chem. Mater.* 20 (2008) 2908–2920.
- [160] C.-Y. Cheng, C.R. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 13997–14002.
- [161] M. Dvoyashkin, A. Wang, S. Vasenkov, C.R. Bowers, *J. Phys. Chem. Lett.* 4 (2013) 3263–3267.
- [162] D.H. Brouwer, I.L. Moudrakovski, K.A. Udachin, G.D. Enright, J.A. Ripmeester, *Cryst. Growth Des.* 8 (2008) 1878–1885.
- [163] J.A. Ripmeester, C.I. Ratcliffe, J.S. Tse, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* 84 (1988) 3731–45.
- [164] M. Springuel-Huet, J. Demarquay, T. Ito, J. Fraissard, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 37 (1988) 183–9.
- [165] I. Moudrakovski, D.V. Soldatov, J.A. Ripmeester, D.N. Sears, C.J. Jameson, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 101 (2004) 17924–17929.
- [166] A. Comotti, S. Bracco, L. Ferretti, M. Mauri, R. Simonutti, P. Sozzani, *Chem. Commun.* (2007) 350–352.
- [167] M. Kotecha, W. Veeman, B. Rohe, M. Tausch, *Microporous Mesoporous Mater.* 95 (2006) 66–75.
- [168] J. Weber, J. Schmidt, A. Thomas, W. Böhlmann, *Langmuir* 26 (2010) 15650–15656.
- [169] R. Motoshige, Y. Mawatari, A. Motoshige, Y. Yoshida, T. Sasaki, H. Yoshimizu, T. Suzuki, Y. Tsujita, M. Tabata, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* (2013) n/a–n/a.
- [170] D.E. Demco, C. Melian, J. Simmelink, V.M. Litvinov, M. Möller, *Macromol. Chem. Phys.* 211 (2010) 2611–2623.
- [171] R. Simonutti, S. Bracco, A. Comotti, M. Mauri, P. Sozzani, *Chem. Mater.* 18 (2006) 4651–4657.
- [172] M. Duewel, N. Vogel, C.K. Weiss, K. Landfester, H.-W. Spiess, K. Münnemann, *Macromolecules* 45 (2012) 1839–1846.
- [173] S. Kariyo, M. Kupperts, V. Badiger Manohan, A. Prabhakar, B. Jagadeesh, S. Stapf, B. Blumich, *Magn. Reson. Imaging* 23 (2005) 249–53.
- [174] S. Glöggler, M. Raue, J. Colell, P. Türschmann, A. Liebisch, T. Mang, B. Blümich, S. Appelt, *ChemPhysChem* 13 (2012) 4120–4123.
- [175] H. Yoshimizu, in: H.N. Cheng, T. Asakura, A.D. English (Eds.), *NMR Spectrosc. Polym. Innov. Strateg. Complex Macromol.*, American Chemical Society, Washington, DC, 2011, pp. 509–523.
- [176] H. Yoshimizu, S. Ohta, T. Asano, T. Suzuki, Y. Tsujita, *Polym. J.* 44 (2012) 821–826.
- [177] E. Locci, P. Roose, K. Bartik, M. Luhmer, *J. Colloid Interface Sci.* 330 (2009) 344–351.
- [178] T. Suzuki, Y. Yamada, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 44 (2006) 291–298.
- [179] L. Utu, C. Filipoi, D.E. Demco, X. Zhu, R. Vinokur, O. Conradi, A. Graichen, B. Blümich, M. Möller, *Chem. Phys. Lett.* 506 (2011) 71–75.
- [180] I.L. Moudrakovski, V.V. Terskikh, C.I. Ratcliffe, J.A. Ripmeester, L.-Q. Wang, Y. Shin, G.J. Exarhos, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 5938–5946.
- [181] S.-J. Huang, S. Huh, P.-S. Lo, S.-H. Liu, V.S.Y. Lin, S.-B. Liu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005) 3080–3087.
- [182] S.-J. Huang, C.-H. Huang, W.-H. Chen, X. Sun, X. Zeng, H.-K. Lee, J.A. Ripmeester, C.-Y. Mou, S.-B. Liu, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 681–684.
- [183] A. Sutrisno, Y. Huang, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 49–50 (2013) 1–11.
- [184] S.B. Choi, H. Furukawa, H.J. Nam, D.-Y. Jung, Y.H. Jhon, A. Walton, D. Book, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, J. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 8791–8795.
- [185] H. Wu, W. Zhou, T. Yildirim, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 4995–5000.
- [186] W. Boehlmann, A. Poepl, M. Sabo, S. Kaskel, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 20177–20181.
- [187] T. Ueda, K. Kurokawa, T. Eguchi, C. Kachi-Terajima, S. Takamizawa, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 1524–1534.
- [188] K. Campbell, K.J. Ooms, R.E. Wasylshen, R.R. Tykwinski, *Org. Lett.* 7 (2005) 3397–3400.
- [189] K.J. Ooms, K. Campbell, R.R. Tykwinski, R.E. Wasylshen, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 4318–4327.
- [190] K. Campbell, K.J. Ooms, M.J. Ferguson, P.J. Stang, R.E. Wasylshen, R.R. Tykwinski, *Can. J. Chem.* 89 (2011) 1264–1276.
- [191] K.J. Ooms, R.E. Wasylshen, *Microporous Mesoporous Mater.* 103 (2007) 341–351.

- [192] S. Pawsey, I. Moudrakovski, J. Ripmeester, L.-Q. Wang, G.J. Exarhos, J.L.C. Rowsell, O.M. Yaghi, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 6060–6067.
- [193] A. Comotti, S. Bracco, P. Sozzani, S. Horike, R. Matsuda, J. Chen, M. Takata, Y. Kubota, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 13664–13672.
- [194] E. Lima, J. Balmaseda, E. Reguera, *Langmuir* 23 (2007) 5752–5756.
- [195] C. Serre, C. Mellot-Draznieks, S. Surble, N. Audebrand, Y. Filinchuk, G. Férey, *Science* 315 (2007) 1828–1831.
- [196] G. Férey, C. Serre, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1380–1399.
- [197] F. Millange, C. Serre, G. Férey, *Chem. Commun.* (2002) 822–823.
- [198] T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey, *Chem. – Eur. J.* 10 (2004) 1373–1382.
- [199] P.L. Llewellyn, G. Maurin, T. Devic, S. Loera-Serna, N. Rosenbach, C. Serre, S. Bourrelly, P. Horcajada, Y. Filinchuk, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 12808–12814.
- [200] M.-A. Springuel-Huet, A. Nossou, Z. Adem, F. Guenneau, C. Volkringer, T. Loiseau, G. Férey, A. Gédéon, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 11599–11607.
- [201] N. Klein, C. Herzog, M. Sabo, I. Senkovska, J. Getzschmann, S. Paasch, M.R. Lohe, E. Brunner, S. Kaskel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 11778–11784.
- [202] H.C. Hoffmann, B. Assfour, F. Epperlein, N. Klein, S. Paasch, I. Senkovska, S. Kaskel, G. Seifert, E. Brunner, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 8681–8690.
- [203] N. Klein, H.C. Hoffmann, A. Cadiau, J. Getzschmann, M.R. Lohe, S. Paasch, T. Heydenreich, K. Adil, I. Senkovska, E. Brunner, S. Kaskel, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 10303–10312.
- [204] H. Hoffmann, M. Debowski, P. Müller, S. Paasch, I. Senkovska, S. Kaskel, E. Brunner, *Materials* 5 (2012) 2537–2572.
- [205] F. Hoffmann, M. Fröba, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 608–620.
- [206] P.V.D. Voort, D. Esquivel, E.D. Canck, F. Goethals, I.V. Driessche, F.J. Romero-Salguero, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 3913–3955.
- [207] A. Comotti, S. Bracco, P. Valsesia, L. Ferretti, P. Sozzani, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 8566–8576.
- [208] A. Silvestre-Albero, S. Rico-Francés, F. Rodríguez-Reinoso, A.M. Kern, M. Klumpp, B.J.M. Etzold, J. Silvestre-Albero, *Carbon* 59 (2013) 221–228.
- [209] C. Galeano, C. Baldizzone, H. Bongard, B. Spliethoff, C. Weidenthaler, J.C. Meier, K.J.J. Mayrhofer, F. Schüth, *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 220–232.
- [210] F. Rodríguez-reinoso, *Carbon* 36 (1998) 159–175.
- [211] Y. Deng, C. Liu, T. Yu, F. Liu, F. Zhang, Y. Wan, L. Zhang, C. Wang, B. Tu, P.A. Webley, H. Wang, D. Zhao, *Chem. Mater.* 19 (2007) 3271–3277.
- [212] A.-H. Lu, F. Schüth, *Adv. Mater.* 18 (2006) 1793–1805.
- [213] K.V. Romanenko, O.B. Lapina, V.L. Kuznetsov, J. Fraissard, *Kinet. Catal.* 50 (2009) 26–30.
- [214] M. Kruk, M. Jaroniec, T.-W. Kim, R. Ryoo, *Chem. Mater.* 15 (2003) 2815–2823.
- [215] P.A. Simonov, S.V. Filimonova, G.N. Kryukova, E.M. Moroz, V.A. Likholobov, T. Kuretzky, H.P. Boehm, *Carbon* 37 (1999) 591–600.
- [216] K.V. Romanenko, J.-B. d’Espinose de la Caillerie, J. Fraissard, T.V. Reshetenko, O.B. Lapina, *Microporous Mesoporous Mater.* 81 (2005) 41–48.
- [217] C.F.M. Clewett, T. Pietra, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 17907–17912.
- [218] K.V. Romanenko, A. Fonseca, S. Dumonteil, J.B. Nagy, J.B. d’Espinose de Lacaillerie, O.B. Lapina, J. Fraissard, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 28 (2005) 135–141.
- [219] T. Onfroy, F. Guenneau, M.-A. Springuel-Huet, A. Gédéon, *Carbon* 47 (2009) 2352–2357.
- [220] M. Oschatz, H.C. Hoffmann, J. Pallmann, J. Schaber, L. Borchardt, W. Nickel, I. Senkovska, S. Rico-Francés, J. Silvestre-Albero, S. Kaskel, E. Brunner, *Chem. Mater.* 26 (2014) 3280–3288.
- [221] S.V. Filimonova, H. Knicker, I. Koegel-Knabner, *Geoderma* 130 (2006) 218–228.
- [222] S. Filimonova, A. Nossou, A. Dümig, A. Gédéon, I. Kögel-Knabner, H. Knicker, *Geoderma* 162 (2011) 96–106.
- [223] M. Mauri, R. Simonutti, *Materials* 5 (2012) 1722–1739.
- [224] A. Gedeon, R. Burmeister, R. Grosse, B. Boddenberg, J. Fraissard, *Chem. Phys. Lett.* 179 (1991) 191–4.

- [225] P. Berthault, G. Huber, H. Desvaux, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 55 (2009) 35–60.
- [226] Q. Wei, G.K. Seward, P.A. Hill, B. Patton, I.E. Dimitrov, N.N. Kuzma, I.J. Dmochowski, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 13274–13283.
- [227] C. Boutin, E. Léonce, T. Brotin, A. Jerschow, P. Berthault, *J. Phys. Chem. Lett.* 4 (2013) 4172–4176.
- [228] M. Zaiss, M. Schnurr, P. Bachert, *J. Chem. Phys.* 136 (2012) 144106–144106–10.
- [229] T.K. Stevens, K.K. Palaniappan, R.M. Ramirez, M.B. Francis, D.E. Wemmer, A. Pines, *Magn. Reson. Med.* 69 (2013) 1245–1252.
- [230] F. Schilling, L. Schröder, K.K. Palaniappan, S. Zapf, D.E. Wemmer, A. Pines, *ChemPhysChem* 11 (2010) 3529–3533.
- [231] P. Berthault, H. Desvaux, T. Wendlinger, M. Gyejacquot, A. Stopin, T. Brotin, J.-P. Dutasta, Y. Boulard, *Chem. – Eur. J.* 16 (2010) 12941–12946.
- [232] J. Roukala, J. Zhu, C. Giri, K. Rissanen, P. Lantto, V.-V. Telkki, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 2464–2467.

**Résumé :** Les catalyseurs supportés sur alumine ont un intérêt crucial pour un large domaine de procédés de raffinage. La connaissance des propriétés de texture du support catalytique est un paramètre clé pour l'optimisation des propriétés de transport des réactifs et des produits.

Basée sur la grande sensibilité du nuage électronique fortement polarisable de l'atome de xénon à son environnement, la RMN  $^{129}\text{Xe}$  s'est avérée être une technique très utile pour étudier la porosité des solides microporeux et mésoporeux comme les zéolithes et les silices. L'objectif de cette thèse est alors de caractériser des matériaux non organisés telles que les aluminés- $\gamma$  grâce à cette technique.

Les travaux présentés dans ce manuscrit combinent les résultats des différentes mesures de RMN permettant de caractériser les propriétés de texture et de transport des aluminés:

- Après avoir déterminé les conditions expérimentales permettant de minimiser l'effet des sites d'adsorption forte sur le déplacement chimique du xénon adsorbé, une corrélation a pu être établie entre le déplacement chimique et la taille de pores déterminée par adsorption d'azote à 77 K (Chapitre 4).
- Afin de décrire la diffusion de différents adsorbats (Xe, n-hexane), les coefficients d'autodiffusion ont été déterminés par RMN à gradients de champ pulsé ( $^{129}\text{Xe}$  et  $^1\text{H}$ ) permettant ainsi de caractériser les phénomènes de diffusion et d'évaluer la tortuosité (Chapitre 5).
- Pour compléter la description de la porosité des aluminés- $\gamma$ , la connectivité des pores, l'échange des atomes de Xe entre divers environnements, a été quantifié par des expériences RMN 2D-Echange réalisées à différentes températures (Chapitre 6).

**Mots-clés :** RMN- $^{129}\text{Xe}$  ; alumine ; mésoporosité ; diffusion ; RMN-PFG ; tortuosité

---

**Abstract :** Alumina-based catalysts have a crucial importance for a wide range of refining processes. The knowledge of the textural properties of catalyst supports is decisive for the optimization of transport properties of reactants and products.

Based on the sensitivity of the highly polarizable electron cloud of xenon atom to its environment,  $^{129}\text{Xe}$  NMR has proved to be a very useful technique to study the porosity of microporous and mesoporous solids such as zeolites and silicas. The objective of this PhD thesis is to characterize disorganized materials such as  $\gamma$ -aluminas with this technique.

The work presented in this manuscript combine the results of different NMR measurements to characterize the texture and transport properties of aluminas:

- After identifying the experimental conditions that minimize the effect of strong adsorption sites on the chemical shift of xenon adsorbed, a correlation has been established between the chemical shift and the pore size determined by nitrogen adsorption at 77 K (Chapter 4).
- In order to describe the diffusion coefficients of different adsorbates (Xe, n-hexane) were determined by pulsed field gradient NMR ( $^{129}\text{Xe}$  and  $^1\text{H}$ ) to characterize diffusion phenomena and to assess pore tortuosities (Chapter 5).
- For completing the description of  $\gamma$ -aluminas porosity, pore connectivities, exchange of Xe atoms between different environments has been quantified using 2D-Exchange NMR experiments performed at different temperatures (Chapter 6).

**Keywords :**  $^{129}\text{Xe}$ -NMR ; alumina ; mesoporosity ; diffusion ; PFG-NMR ; tortuosity