



HAL
open science

Elaboration d'isolants thermiques à partir de matériaux siliciques poreux nanostructurés

Laurent Bippus

► **To cite this version:**

Laurent Bippus. Elaboration d'isolants thermiques à partir de matériaux siliciques poreux nanostructurés. Autre. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2009. Français. NNT : 2009MULH3132 . tel-02128187

HAL Id: tel-02128187

<https://theses.hal.science/tel-02128187>

Submitted on 14 May 2019

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.

UNIVERSITE DE HAUTE ALSACE

THESE

Présentée par

Laurent BIPPUS

Pour l'obtention du grade de

Docteur en Chimie

Sujet :

**ELABORATION D'ISOLANTS THERMIQUES
A PARTIR DE
MATERIAUX SILICIQUES POREUX NANOSTRUCTURES**

Soutenue le 16 avril 2009 devant la commission d'examen :

Pr. D. SCHLEICH
Dr. A. GALARNEAU
Pr. Y. SCUDELLER
Pr. C. CROUXTE-BAGHORN
Dr. F. PASCAL
Dr. B. LEBEAU
Dr. M. JABER

Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Responsable scientifique Emball'Iso
Directeur de thèse
Directeur de thèse

Remerciements

« On peut éprouver une telle joie à faire plaisir à quelqu'un qu'on ait envie de le remercier. »

Henry de Montherlant

Je souhaite tout d'abord remercier les deux initiateurs des collaborations entre Emball'Iso et le laboratoire, M. Pierre Casoli et le Dr. Joël Patarin. L'aventure ayant débuté en DEA, tous deux ont choisi de me renouveler leur confiance en me proposant ce sujet de thèse s'inscrivant dans la continuité du projet et je les en remercie.

Je tiens à remercier Emball'Iso pour avoir co-financé cette thèse dans le cadre d'une convention Cifre. Je remercie en particulier mes responsables au sein de l'entreprise, M. Pierre Casoli et le Dr. Frédéric Pascal. L'encadrement à distance est tout un art, qu'ils maîtrisent parfaitement !

J'exprime toute ma gratitude aux responsables qui m'ont encadré au laboratoire pendant toutes ces années : le Dr. Bénédicte Lebeau et le Dr. Maguy Jaber, mes deux responsables de thèse. Je les remercie profondément pour la patience inépuisable dont elles ont dû faire preuve (et Dieu sait si je les ai soumises à rude épreuve !), pour leur soutien de tous les instants, pour leurs encouragements lorsque les moments se sont faits difficiles. Mais aussi pour leur franchise, leurs explications et les discussions dont j'avais besoin, l'engagement qu'elles m'ont témoigné au quotidien dans leur encadrement, y compris lorsque les arrivées de *Lisa* et *Alexia* les ont momentanément éloignées de moi. Je ne les remercierai jamais assez pour tous les efforts qu'elles ont déployés afin que ma thèse arrive à son dénouement, et particulièrement dans les derniers mois. A plus d'un titre, ce travail ne serait probablement *jamais* parvenu à son terme sans elles, et je leur en suis profondément reconnaissant. C'est véritablement grâce à elles que je peux écrire ces lignes aujourd'hui. Merci aussi de m'avoir incité à me déplacer en congrès, à communiquer et à m'ouvrir à la culture scientifique, plus que je n'en aurais été capable de moi-même. Nous avons entretenu de bonnes relations pendant ces années et j'espère bien que cela va continuer ainsi !

Je n'oublie pas le Pr. Yves Scudeller qui a été chargé de m'encadrer lors de mes déplacements au LGMPA. J'ai beaucoup apprécié notre collaboration. Je remercie également le Dr. Anne Galarneau et le Pr. Donald Schleich pour avoir accepté d'examiner ce travail, ainsi que le Pr. Céline Crouxte-Baghorn pour avoir accepté de participer à ce jury de thèse.

Mes remerciements vont également à tous les élèves-ingénieurs qui ont été appelés à travailler dans le projet au cours de leurs stages : Ségolène Cheuret, Richard Tomasi, Damien Sireude, Pedro Loquais, Armel Labadié et Daniel Kervern. J'exprime en particulier ma profonde reconnaissance envers Virginie que j'ai eu le bonheur de superviser pendant cette thèse. Je la remercie pour sa vivacité, son entrain permanent et sa bonne humeur communicative ; pour le sérieux avec lequel elle s'est engagée dans son stage, pour la bonne volonté dont elle a fait preuve,

pour la quantité de manipulations, de caractérisations, d'analyses et de recherches bibliographiques qu'elle a réalisées et surtout pour la grande qualité de son travail. Je lui dois un nombre conséquent de résultats. Je remercie également les microprojets Marine et Anne-Sophie.

J'exprime aussi ma gratitude envers toutes les personnes à qui j'ai bien souvent fait appel pendant mes recherches : Michel (pour son aide en TG, en adsorption d'azote et pour ses discussions. Que le Grand Maître de l'adsorption d'azote me pardonne les innombrables tubes que j'ai cassés !), Séverinne (pour son aide précieuse en RMN ; je salue sa patience qui aura été mise à rude épreuve ! Finalement les spectros auront résisté jusqu'à mon départ, bien que j'aie commis toutes les bêtises imaginables), Laure (pour ses analyses en fluorescence X et sa gentillesse), Luc (pour son aide technique sur le montage de conductivité et ses explications en IRTF), M. Baron (pour tous ses conseils en DRX mais aussi pour son optimisme et la motivation qu'il dégage quotidiennement), Loïc (qui se sera bien abîmé les yeux sur mes échantillons au MET), et Yann Martin du bureau d'étude d'Emball'Iso.

Je ne saurai oublier mes proches amis, sans lesquels cette thèse n'aurait certainement pas abouti. A commencer par les fidèles parmi les fidèles : Stéphanie et Frédéric, amis de longue date à qui je dois à peu près tout ! Ils sont les premiers à s'être occupés de moi et, depuis, ils n'ont eu cesse de me soutenir jour après jour. J'ai également une pensée pour mes parents, qui m'ont toujours facilité la tâche au quotidien et qui ont gardé un œil intéressé sur mes études.

Je tiens à remercier tous mes collègues du laboratoire, devenus amis pour certains. Je réserve une place toute particulière à Antoinette, pour les moments inoubliables que nous avons vécus, les épreuves que nous avons traversées et finalement surmontées. Merci de m'avoir fait voir la vie sous un nouveau jour ! Je remercie également Alexandra (*rock forever* ! Merci de m'avoir traîné de concerts en concerts, en plus de devoir me supporter au quotidien et sur MSN ! Et malgré mes côtés crasses, de m'avoir toujours épaulé avec classe !), Marion (pour sa gentillesse innée et son esprit fédérateur parmi les thésards), Yannick L. (régulièrement partenaire redoutable et redouté de badminton, et occasionnellement partenaire de rallye-bière), Yannick M. (médaillé d'or dans l'ordre du mérite des collègues de bureau, valeureux légionnaire, challenger obstiné au badminton, grand supporter des SRC et mon mentor particulier en matière de films sanguinolents et/ou angoissants), Raphaël K. (alors, cette Mini, c'est pour quand ?), Anca (toujours trop stressée, mais qui est toujours prête à passer de bons moments), Claire (qui m'a appris la recette de la mousse au chocolat, de la fondue au chocolat et la couture) et son mari Hervé (qui m'a confié le volant de Léa mais qui est impitoyable à Formule Dé), Mathias-Obiwan (que la Force soit avec lui !), Mickaël (sans qui les soirées au Shamrock n'ont plus la même saveur ... et les soirées-cartes –belote, poker– non plus), Joachim (qui paie ses tournées plus souvent qu'il ne les doit), JC (l'Incontournable,

autant apprécié en mode belettor qu'en chef-pâtissier), Raphaël B. (footeux parmi les footeux et joueur de poker semi-professionnel), Sébastien (qui aura réussi à marquer de la tête), Mohamed-Ali (à quand la prochaine soirée ?), Fei-fei (ah, la lyophilisation ...), Lama, Gerardo, Ivan (aussi gentil qu'élégant), Eng-Poh (qui n'a connu ni pause ni repas pendant son travail), Taissire (qui a brillamment repris le flambeau pour la responsabilité des autoclaves), Natacha, Gokul, Bassam, mais aussi quelques anciens comme Olivier, Younès, Sarah, Shanka.

Plus largement, je remercie l'ensemble des personnes que j'ai côtoyées au laboratoire, au cours de ma licence et/ou maîtrise et/ou DEA et/ou thèse, et qui m'ont permis de passer plus de six années agréables en son sein. A commencer par Anne-Catherine –qui a si bien su animer bureau et labo jour après jour, avec ses discussions (pas forcément scientifiques, mais très souvent intéressantes– mais aussi m'épauler quand il le fallait, pour ses conseils et son soutien), Valentin (alors, schnaps ou rakia ?), Svetlana (et ses saveurs de la Bavière), Rebecca (qui s'est gentiment dévouée pour toute la paperasserie et, plus important, pour les cotisations du sacro-saint café), Jocelyne (pour qui j'ai été M. Bismuth en cours), Gérald (Ancenis et Mulhouse, quelle différence ?), Ludovic (un de mes fournisseurs attiré de carcasses d'ordinateur), Philippe (autoclaves), Fabrice, Claire M, Josiane, Jean, Julien, Angélique, Jean-Louis, Simone et Tania ... Et enfin, ce Breton égaré en Alsace, incarné par ce cher JMLM 1^{er} le bien-aimé, que je ne saurai oublier (pour les relations *particulières* que nous avons entretenues et qui sont de celles qui forgent le caractère ...). Merci aussi aux anciens professeurs de l'ENSCMu que je n'ai pas encore cités précédemment : R. Le Dred (cours de chimie minérale ...et merci pour le fauteuil à sieste), et J.-M. Chezeau (cours de RMN du solide ... et sa grande passion pour l'histoire de la chimie à Mulhouse et dans les environs). Je n'oublie pas les membres du LGMPA de Nantes : T. Brousse, R. Marchand, P. Guillemet, R. Le Gall, H. Mouron, Magali, Caroline ... Je garderai en mémoire l'extraordinaire bonne humeur qui régnait au laboratoire ... Et surtout les innombrables pots auxquels il m'a été donné d'assister là-bas !

Merci aussi à Davide (qui aura pu vérifier ma présence soir après soir et week-end après week-end), Jonathan, Bertrand (terrorisé à vie par les relents de mes autoclaves) et Christian (qui se souviendra de mes spéciales de rallye sur le parking de l'école), Malika, Françoise, Sabine, Farida et Maria (toutes fidèles au poste chaque matin), Brahim et Estelle (toujours souriante).

Si par mégarde j'ai pu oublier quelqu'un, qu'il veuille bien ne pas m'en tenir rigueur mais qu'il mette cela sur le compte de ma mémoire de poisson rouge !

Enfin, j'aurai également une pensée pour Dominique Burget, mon ancien professeur de TP d'électrochimie, brutalement disparu le 24 mars 2006 dans la tragique explosion qui a secoué notre école et qui nous aura tous marqués.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE 1**CHAPITRE I : LES MATERIAUX ISOLANTS
UTILISES DANS L'ISOLATION THERMIQUE**

I.	ETAT DE L'ART DES MATERIAUX ISOLANTS UTILISES DANS L'ISOLATION THERMIQUE.....	5
1.	Les matériaux isolants thermiques	5
1.1	<i>Les isolants cellulaires</i>	5
1.2	<i>Les fibres isolantes</i>	6
2.	Les matériaux superisolants thermiques.....	7
2.1	<i>La superisolation</i>	7
2.2	<i>Les panneaux isolants sous vide (PIV)</i>	7
2.3	<i>Les aérogels de silice</i>	8
2.4	<i>Les isolants multicouches</i>	10
2.5	<i>Les silices nanostructurées</i>	11
3.	Conductivité thermique des matériaux isolants d'usage courant	11
II.	LA CONDUCTIVITE THERMIQUE : RAPPELS DE PHYSIQUE.....	13
1.	Les transferts de chaleur	13
	<i>La conduction</i>	13
	<i>Le rayonnement</i>	16
	<i>La convection</i>	17
2.	Principe des mesures de la conductivité thermique utilisées dans ce travail	17
	<i>Méthode de la plaque chaude gardée</i>	18
	<i>Méthode du ruban chaud</i>	19
	<i>Méthode comparative d'EMBALL'ISO</i>	20
3.	Matériaux universels de référence pour les mesures de conductivité thermique	21
III.	LES MATERIAUX GRANULAIRES UTILISES DANS L'ISOLATION THERMIQUE : SPECIFICITES	22
1.	Conséquences de la granulométrie sur les transferts de chaleur	22
2.	Procédé d'optimisation à partir de matériaux granulaires	23
3.	Influence de la porosité interne	24
IV.	LES SILICES MESOPOREUSES ORGANISEES (SMO) ET L'ISOLATION THERMIQUE.....	26
	<i>Préalable : les silices mésoporeuses dans les solides poreux</i>	26
1.	Généralités sur la chimie des tensioactifs.....	26
2.	Synthèses et caractéristiques de différents types de SMO	28
	<i>La MCM-41</i>	28
	a. Synthèses	28
	b. Caractéristiques	29

<i>La SBA-15</i>	30
a. Synthèses	30
b. Caractéristiques	30
3. Propriétés thermiques de silices et de SMO	31
V. LES PHYLLOSILICATES ET L'ISOLATION THERMIQUE.....	33
1. Généralités	33
1.1 <i>Argiles et phyllosilicates : définitions</i>	33
1.2 <i>Classification et structure des phyllosilicates</i>	33
a. Structure des phyllosilicates	33
b. Classification des phyllosilicates.....	34
1.3 <i>Propriétés</i>	35
a. Echange cationique	35
b. Gonflement et adsorption.....	35
c. Acidité.....	36
d. Surface spécifique	36
2. Les types de phyllosilicates utilisées dans le cadre de ce travail	37
2.1 <i>La montmorillonite et la bentonite</i>	37
a. Structure de la montmorillonite	37
b. Applications de la montmorillonite.....	38
c. Voies de synthèses de la montmorillonite.....	38
2.2 <i>La laponite</i>	39
a. Synthèse et formule de la laponite.....	39
b. Propriétés de la laponite	39
c. Applications de la laponite	40
3. Traitements d'intercalation et exfoliation de phyllosilicates.....	40
<i>Intercalation d'ions alkylammonium</i>	41
<i>Sonication</i>	41
<i>Intercalation de polymères</i>	42
4. Propriétés thermiques des argiles et conductivité thermique	42
4.1 <i>Matériaux bruts</i>	42
4.2 <i>Influence des traitements thermiques</i>	42
4.3 <i>Composites à base d'argile</i>	43
4.4 <i>Phyllosilicates expansés</i>	43
4.5 <i>Composite phyllosilicates-biopolymères lyophilisées</i>	44
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE I	45

CHAPITRE II : ELABORATION DE MATERIAUX SILICIQUES MESOPOREUX

INTRODUCTION	45
I. LES NANOPARTICULES DESILICE MESOPOREUSE	46
1. Présentation des matériaux	46
2. Mise au point du protocole de synthèse	47
2.1 Caractéristiques physico-chimiques des nanoparticules	47
Masse volumique apparente	47
Diffraction de Rayons X	47
Microscopies électroniques à Balayage et en Transmission	48
Porosité des nanoparticules	50
Fluorescence X	52
Analyses thermogravimétriques	53
RMN du ²⁹Si	54
2.2 Taille des nanoparticules	55
Diffusion Dynamique de la Lumière	55
Microscopie Electronique en Transmission	57
Bilan de l'influence de la taille des nanoparticules	59
3. Traitements post-synthèse	60
3.1 Nanofiltration	60
Observations macroscopiques	60
Diffusion Dynamique de la Lumière et potentiel zêta	61
Analyses thermogravimétriques	62
Bilan de la nanofiltration	63
3.2 Traitements thermiques	63
Choix des températures de traitement	64
Protocole de traitement	64
Observation macroscopique	64
Masse volumique apparente	65
Diffusion Dynamique de la Lumière et potentiel zêta	65
Diffraction de rayons X	67
Analyses thermogravimétriques	68
Porosité des échantillons	70
Spectroscopie Infrarouge	72
Microscopies Electroniques à Balayage et en Transmission	73
Spectroscopies de Résonance Magnétique nucléaire du ¹H et du ²⁹Si	75
Bilan des nanoparticules traitées thermiquement (hors conductivité)	77
3.3 Lyophilisation.....	78
Masse volumique apparente	78
Microscopie Electronique à Balayage	79
Porosité	80
Bilan de la lyophilisation	81

4.	Mesures de conductivité	82
	Influence de la taille des nanoparticules	82
	Influence de la porosité	82
	Influence de la lyophilisation	83
	Influence du traitement thermique	86
5.	Conclusion.....	91
II.	SMO MASSIVES	94
1.	Présentation des matériaux	94
2.	Caractéristiques physico-chimiques des SBA-15.....	95
	Masses volumiques apparentes	95
	Diffraction de Rayons X	95
	Microscopie Electronique à Balayage	96
	Analyses thermiques	98
	Porosité	98
3.	Traitements post-synthèse	100
	Masses volumiques apparentes	100
	Microscopie Electronique à Balayage	102
	Porosité	103
4.	Mélanges de produits avec une phase SBA-15	103
	Objectif	103
	Choix des matériaux	103
	Protocole	104
	Caractérisations	104
5.	Mesures de conductivité thermique	104
	Influence de la morphologie	104
	Influence des traitements post-synthèse	105
	Mélange SBA-15 / Aerosil 380	107
6.	Bilan des SBA-15	108
III.	LES MOUSSES MESOSCOPIQUES : MCFs.....	109
1.	Présentation des matériaux	109
	Protocole expérimental	109
2.	Caractérisations	109
	Masses volumiques apparentes	109
	Diffraction de Rayons X	110

Microscopies Electroniques à Balayage et en Transmission	110
Analyses thermogravimétriques.....	112
3. Traitements post-synthèse	113
3.1 Calcination.....	113
Masse volumique apparente	113
Porosité	114
3.2 Influence de la lyophilisation	116
Masse volumique apparente	116
Microscopie Electronique à Balayage.....	116
Porosité	117
4. Mesures de conductivité	118
5. Bilan des MCFs	120
IV. SYNTHÈSE DE MONOLITHES	121
1. Observations macroscopiques	121
2. Microscopie Electronique à Balayage	122
3. Diffraction de rayons X.....	122
4. Porosité	123
5. Mesures de conductivité thermique	124
6. Bilan sur la synthèse de monolithes	125
V. CONCLUSION SUR LES SILICES MESOPOREUSES	127

CHAPITRE III : ETUDE DE MATERIAUX DE TYPE PHYLLOSILICATE

PARTIE A : TRAITEMENTS DE PHYLLOSILICATES BRUTS ET MODIFIES	131
I. ETUDE DE PHYLLOSILICATES 2:1	133
1. Présentation des matériaux	133
2. Caractérisations	134
2.1 <i>Observations macroscopiques</i>	134
2.2 <i>Diffraction de Rayons X</i>	137
2.3 <i>Analyse élémentaire</i>	141
2.4 <i>Diffusion Dynamique de la Lumière</i>	143
2.5 <i>Microscopies électroniques à Balayage et en Transmission</i>	144
2.6 <i>Porosité des matériaux</i>	147
2.7 <i>Analyses thermiques</i>	152
2.8 <i>Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier</i>	154
2.9 <i>Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire du solide ^1H, ^7Li, et ^{29}Si</i>	155
3. Traitement par atomisation d'un phyllosilicate synthétique	159
4. Conductivité thermique	160
5. Bilan des phyllosilicates traités	162
II. PHYLLOSILICATES MODIFIES	165
1. Présentation des matériaux	165
2. Caractérisations	167
2.1 <i>Masse volumique apparente</i>	167
2.2 <i>Diffraction de Rayons X</i>	168
2.3 <i>Diffusion Dynamique de la Lumière</i>	170
2.4 <i>Microscopies Electroniques à Balayage et en Transmission</i>	172
2.5 <i>Analyses thermogravimétriques</i>	174
2.6 <i>Porosité</i>	175
2.7 <i>Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier</i>	177
2.8 <i>Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire du ^{13}C et ^{29}Si</i>	178
2.9 <i>Conductivité thermique</i>	180
3. Bilan des analyses des phyllosilicates modifiés	181
4. Mise en forme d'un phyllosilicate synthétique par atomisation	183

PARTIE B : ETUDE DE MISE EN FORME D'UN PHYLLOSILICATE	195
I. Composites phyllosilicates / superabsorbant	196
1. Présentation des matériaux	196
2. Caractérisations des échantillons de type bentonite – PANar.....	196
2.1 <i>Aspect macroscopique</i>	196
2.2 <i>Masses volumiques apparentes</i>	201
2.3 <i>Isothermes de reprise en eau</i>	202
2.4 <i>DRX</i>	203
2.5 <i>Analyses thermogravimétriques</i>	204
2.6 <i>Conductivité thermique</i>	205
3. Bilan sur les composites bentonite-superabsorbant	206
II. Composites phyllosilicates / biopolymères et phyllosilicates / biomolécules.....	208
1. Préparation des composites	208
2. Caractérisations	209
2.1 <i>Observations macroscopiques</i>	209
2.2 <i>Diffraction de Rayons X</i>	212
2.3 <i>Microscopies Electroniques</i>	216
2.4 <i>ATG-ATD.....</i>	219
2.5 <i>Manométrie d'adsorption-désorption d'azote.....</i>	220
2.6 <i>Porosimétrie par intrusion de mercure</i>	222
2.7 <i>RMN du ¹³C et ²⁹Si.....</i>	223
2.8 <i>Conductivité thermique</i>	226
3. Conclusion des composites bentonite-biopolymères.....	227
C. CONCLUSION SUR LES PHYLLOSILICATES	228
CONCLUSION GENERALE	229
ANNEXES	

Introduction

L'isolation thermique joue un rôle essentiel pour l'homme dans de nombreux domaines tels que le bâtiment, le transport (automobile, aéronautique, spatial ...), les systèmes frigorifiques ou l'emballage isotherme. Il existe une grande variété de matériaux isolants pour toutes ces applications : bétons cellulaires, vitrages isolants, laines naturelles et synthétiques, mousses organiques etc ... En matière d'emballage isotherme, l'isolation thermique est essentielle dans le transport de produits thermosensibles comme les vaccins ou les denrées alimentaires. Les contraintes logistiques et économiques imposent le développement de matériaux plus isolants afin de réduire le plus possible la quantité d'isolant utilisé et ainsi augmenter le volume utile des boîtes d'emballage utilisées.

De nos jours, la plupart des isolants thermiques utilisés dans le transport isotherme sont élaborés à partir de matières plastiques cellulaires (mousses de polyuréthane, de polystyrène expansées ou extrudées), produits dérivés du pétrole dont les conductivités thermiques varient de 0,029 à 0,035 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Cependant, leur production peut poser des problèmes de sécurité ou de toxicité en raison de leur inflammabilité. Par exemple, les mousses de polyuréthane peuvent dégager de l'acide cyanhydrique –hautement toxique– lors de leur combustion. De plus, avec l'épuisement des ressources naturelles et l'augmentation du prix des matières premières dont dépendent les matières plastiques utilisées pour les emballages isothermes, les isolants reviennent de plus en plus chers à produire. Dans ce contexte, les fabricants cherchent de plus en plus à revoir leur stratégie et à développer des isolants élaborés à partir de matières alternatives devant permettre la réduction des coûts de fabrication et s'inscrivant dans une logique de développement durable. A cette fin, ils doivent mettre en œuvre des procédés propres faisant appel à des constituants non toxiques, non polluants et recyclables. Ainsi, un important effort de recherche est fourni pour le développement de matériaux isolants et superisolants alternatifs. Ces recherches sont essentiellement basées sur les aérogels de silice et les silices nanostructurées (silices pyrogénées et silices précipitées).

A l'heure actuelle les meilleurs isolants thermiques utilisés à grande échelle sont des superisolants appelés PIV (Panneaux Isolants sous Vide) : il s'agit de panneaux constitués d'une matrice poreuse –typiquement de la silice ultrafine pyrogénée– enclose dans une enveloppe étanche dans laquelle est maintenu un vide poussé. Ces panneaux possèdent une conductivité d'environ 0,005 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ sous vide et de 0,020 à 0,038 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à pression atmosphérique. Ils présentent toutefois un certain nombre d'inconvénients, comme la fragilité de l'enveloppe (problèmes

d'étanchéité), la dégradation des performances avec le temps, et l'utilisation éventuelle de gaz lourds.

Les aérogels de silice présentent des caractéristiques particulièrement intéressantes (porosité supérieure à 95 %, réseau continu de pores dont la taille est inférieure au libre parcours moyen des molécules de gaz) qui conduisent à des conductivités plus faibles que les isolants traditionnels : de 0,010 à 0,020 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à pression atmosphérique. En revanche, leur production est coûteuse en raison des procédés mis en œuvre délicats, tant du point de vue technique (séchage dans des conditions supercritiques) que toxicologique (particules du réseau de silice de très petite taille – quelques nm – nécessitant un environnement qui requiert des conditions de travail difficiles). De plus, ils présentent également de faibles propriétés mécaniques. Leurs applications sont donc spécifiques, et les aérogels de silice ne peuvent pas se substituer aux isolants classiques dans de nombreux domaines touchant le grand public.

Les Silices Mésoporeuses Organisées (SMO), dont les caractéristiques répondent aux critères économiques et environnementaux, sont alors de bons candidats en alternative aux matériaux précédents. D'une part, les conditions de synthèse sont douces : préparation en milieu aqueux, températures peu élevées, utilisation de tensioactifs pour la plupart non toxiques. D'autre part, leurs caractéristiques poreuses (surface spécifique et volume poreux importants, porosité régulière et interconnectée, état de surface) peuvent être contrôlées. Leur étude est donc particulièrement intéressante pour un développement industriel.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre d'une collaboration avec la société EMBALL'ISO S.A., un des leaders européens dans l'emballage isotherme pour le transport de produits thermosensibles, ainsi qu'avec le département thermique du Laboratoire de Génie des Matériaux et Procédés Associés de Nantes.

Les objectifs de ce partenariat visent à élaborer un (super)isolant thermique à partir de matériaux minéraux poreux et dont la conductivité thermique doit être cinq fois meilleure que celle de l'air soit 0,005 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à pression atmosphérique. Le produit doit également pouvoir être mis en forme de panneaux isolants de 25 mm d'épaisseur maximale dont le prix de synthèse doit revenir à moins de 600 € par mètre cube.

Dans ce but, cette étude porte sur l'analyse de matériaux poreux granulaires et monolithiques élaborés à base de composés minéraux nanostructurés présentant des facteurs de forme différents. Ainsi, les matériaux retenus sont des silices mésoporeuses organisées d'une part et

les phyllosilicates d'autre part, en raison de leurs performances thermiques et leur facilité de mise en œuvre. Des efforts ont été fournis pour obtenir des matériaux dont les dimensions caractéristiques de pores (inter- ou intraparticulaire) sont voisines de 10 nm, taille pour laquelle la conduction thermique est limitée et le matériau plus isolant. Plusieurs critères ont été retenus : le type de porosité, la taille des particules, leur mise en forme, les modifications chimiques ainsi que différents traitements post-synthèse (calcination, lyophilisation, atomisation ...)

Deux études préalables ont permis de faire ressortir de premiers résultats encourageants. Ainsi, il a été montré qu'un mélange de silices mésoporeuses organisées de granulométries différentes a permis d'atteindre une valeur de $0,032 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Par la suite, la taille des nanoparticules a pu être contrôlée ; l'étude a pu être élargie à d'autres types de produits (phyllosilicates, mélanges) et des valeurs de conductivité plus faibles ont été obtenues.

Deux voies principales sont envisagées :

- l'obtention d'un matériau poreux présentant des pores interparticulaires d'une dizaine de nanomètres –conditions permettant d'obtenir une isolation thermique optimale– et la modification de ses propriétés par des traitements post-synthèse,
- la modification d'un matériau poreux organisé en un nouveau matériau présentant des caractéristiques différentes après des traitements post-synthèse.

La première voie a été suivie pour l'étude de silices mésoporeuses organisées et la deuxième pour la synthèse et modification de phyllosilicates.

Ce manuscrit est structuré en trois chapitres.

Après une présentation des isolants thermiques utilisés actuellement, le premier chapitre introduit les matériaux utilisés dans cette étude et présente leurs caractéristiques. L'accent est mis sur leurs propriétés thermiques, justifiant le choix de ces matériaux.

Le deuxième chapitre porte sur la synthèse et la caractérisation de silices mésoporeuses organisées sous forme de nanoparticules, de particules massives et de monolithes. Ces silices mésoporeuses ont ensuite subi des traitements post-synthèse de lyophilisation et calcination. L'étude de leurs caractéristiques texturales et structurales a permis de déterminer leur influence sur les propriétés thermiques des matériaux traités.

Le troisième chapitre est divisé en deux parties. Tout d'abord, l'influence des caractéristiques texturales et structurales de phyllosilicates traités par lyophilisation, calcination, et atomisation d'une part, ainsi que de phyllosilicates modifiés par incorporation de matière organique

puis traités post-synthèse (lyophilisation, calcination et atomisation) d'autre part, sur leurs propriétés thermiques, a été étudiée. Ensuite, des composites élaborés à partir de phyllosilicates et de polymères (polymères superabsorbants et biopolymères) ont été élaborés pour étudier l'influence de la mise en forme des composites sur leurs propriétés thermiques. La Figure 1 illustre les différents matériaux utilisés ainsi que certains paramètres étudiés.

Enfin, les réactifs, les protocoles de synthèse, les traitements post-synthèse et les techniques de caractérisation sont détaillés en annexe.

Les produits élaborés ont été finement caractérisés par observation macroscopique, Diffusion Dynamique de la Lumière, mesure de potentiel zêta, détermination de masse volumique apparente, Diffraction de Rayons X, analyses thermogravimétriques, Microscopies Electroniques à Balayage et en Transmission, spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier, Spectrométrie de Fluorescence X, manométrie d'adsorption-désorption d'azote, porosimétrie d'intrusion au mercure, spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (^1H , ^7Li , ^{13}C , ^{29}Si) à l'état solide et détermination de conductivité thermique.

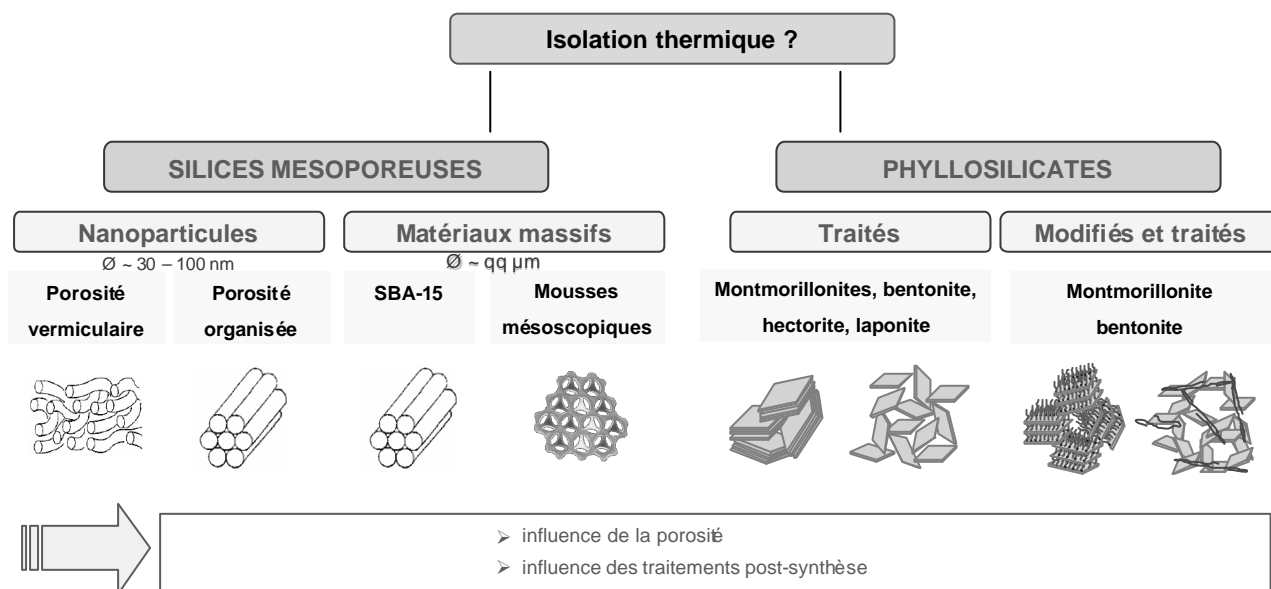


Figure 1 : schéma synoptique des types de matériaux utilisés au cours de cette étude et des paramètres étudiés

Chapitre I :

Les matériaux isolants utilisés dans l'isolation thermique

De omni re scibili ... et quibusdam aliis (Pic de la Mirandole ... et Voltaire)
(A propos de toutes les choses qui peuvent être sues ... et de quelques autres)

Si non verum, bene inventum !
(Si ce n'est vrai, c'est bien inventé !)

I.	ETAT DE L'ART DES MATERIAUX ISOLANTS UTILISES DANS L'ISOLATION THERMIQUE	5
1.	Les matériaux isolants thermiques	5
1.1	<i>Les isolants cellulaires</i>	5
1.2	<i>Les fibres isolantes</i>	6
2.	Les matériaux superisolants thermiques	7
2.1	<i>La superisolation</i>	7
2.2	<i>Les panneaux isolants sous vide (PIV)</i>	7
2.3	<i>Les aérogels de silice</i>	8
2.4	<i>Les isolants multicouches</i>	10
2.5	<i>Les silices nanostructurées</i>	11
3.	Conductivité thermique des matériaux isolants d'usage courant	11
II.	LA CONDUCTIVITE THERMIQUE : RAPPELS DE PHYSIQUE	13
1.	Les transferts de chaleur	13
	<i>La conduction</i>	13
	<i>Le rayonnement</i>	14
	<i>La convection</i>	14
2.	Principe des mesures de la conductivité thermique utilisées dans ce travail	14
	<i>Méthode de la plaque chaude gardée</i>	14
	<i>Méthode du ruban chaud</i>	14
	<i>Méthode comparative d'EMBALL'ISO</i>	14
3.	Matériaux universels de référence pour les mesures de conductivité thermique	14
III.	LES MATERIAUX GRANULAIRES UTILISES DANS L'ISOLATION THERMIQUE : SPECIFICITES	14
1.	Conséquences de la granulométrie sur les transferts de chaleur	14
2.	Procédé d'optimisation à partir de matériaux granulaires	14
3.	Influence de la porosité interne	14
IV.	LES SILICES MESOPOREUSES ORGANISEES (SMO) ET L'ISOLATION THERMIQUE	14
	<i>Préalable : les silices mésoporeuses dans les solides poreux</i>	14
1.	Généralités sur la chimie des tensioactifs	14
2.	Synthèses et caractéristiques de différents types de SMO	14
	<i>La MCM-41</i>	14
	a. Synthèses	14
	b. Caractéristiques	14
	<i>La SBA-15</i>	14
	a. Synthèses	14
	b. Caractéristiques	14
3.	Propriétés thermiques de silices et de SMO	14

V. LES PHYLLOSILICATES ET L'ISOLATION THERMIQUE	14
1. Généralités	14
1.1 <i>Argiles et phyllosilicates : définitions</i>	14
1.2 <i>Classification et structure des phyllosilicates</i>	14
a. Structure des phyllosilicates.....	14
b Classification des phyllosilicates	14
1.3 <i>Propriétés</i>	14
a. Echange cationique	14
b. Gonflement et adsorption.....	14
c. Acidité	14
d. Surface spécifique	14
2. Les types de phyllosilicates utilisées dans le cadre de ce travail	14
2.1 <i>La montmorillonite et la bentonite</i>	14
a. Structure de la montmorillonite	14
b. Applications de la montmorillonite	14
c. Voies de synthèses de la montmorillonite	14
2.2 <i>La laponite</i>	14
a. Synthèse et formule de la laponite	14
b. Propriétés de la laponite	14
c. Applications de la laponite.....	14
3. Traitements d'intercalation et exfoliation de phyllosilicates	14
<i>Intercalation d'ions alkylammonium</i>	14
<i>Sonication</i>	14
<i>Intercalation de polymères</i>	14
4. Propriétés thermiques des argiles et conductivité thermique	14
4.1 <i>Matériaux bruts</i>	14
4.2 <i>Influence des traitements thermiques</i>	14
4.3 <i>Composites à base d'argile</i>	14
4.4 <i>Phyllosilicates expansés</i>	14
4.5 <i>Composite phyllosilicates-biopolymères lyophilisées</i>	14
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE I	14

Ce premier chapitre traite de l'état de l'art des matériaux isolants utilisés pour l'isolation thermique dans ses principales applications (bâtiment, transport, ...). Quelques principes physiques sur la conductivité thermique y sont ensuite brièvement rappelés, ainsi que les principes des mesures de conductivité des méthodes employées au cours de ce travail. Enfin, sont abordées plus précisément l'intérêt des matériaux granulaires pour leurs propriétés en isolation thermique, et en particulier les propriétés thermiques des types de matériaux utilisés dans le cadre notre étude : les silices mésoporeuses organisées de type MCM-41 et SBA-15 d'une part, et les argiles de type montmorillonite et laponite d'autre part.

I. ETAT DE L'ART DES MATERIAUX ISOLANTS UTILISES DANS L'ISOLATION THERMIQUE

1. Les matériaux isolants thermiques

Un matériau est dit isolant lorsque sa conductivité est inférieure à $0,050 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.^[1] Les isolants utilisés classiquement diffèrent selon leur nature (minérale ou organique), leur mise en forme (fibres, grains, isolants cellulaires –mousses organiques– poudres), et leurs applications : isolation chaude (bâtiment), isolation froide (vêtements de grand froid, transport, agroalimentaire, pharmaceutique), isolation sous vide (aérospatial), isolation transparente (vitrage de bâtiments).^[2]

1.1 *Les isolants cellulaires*

Un isolant est dit cellulaire lorsque sa structure est de type alvéolaire *i.e.* lorsqu'une matrice solide consolidée contient des cellules fermées, ouvertes ou partiellement ouvertes contenant de l'air ou tout autre gaz ayant servi à l'expansion du matériau initial.^[3] Ils sont obtenus par injection d'un gaz au sein de la matrice, ce qui crée de la porosité dans le matériau. Les matériaux les plus utilisés dans ce domaine, qui couvre l'emballage dans le transport et le médical, sont les matériaux à base de matières plastiques : polyuréthane (PU), polystyrène expansé (PSE), polystyrène extrudé (XPS). Les conductivités sont, selon la masse volumique des matériaux expansés obtenus, de 0,027 (pour certains PU) à $0,040 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Le polystyrène extrudé est produit par le mélange de polystyrène polymère avec un agent moussant volatil sous pression avant extrusion. Son pouvoir isolant et sa résistance mécanique sont meilleurs que ceux du polystyrène expansé.

Les conductivités thermiques de quelques polystyrènes expansés et polystyrènes extrudés commerciaux sont regroupées dans le Tableau 1.

Tableau 1 : conductivités thermiques de quelques polystyrènes expansés et polystyrènes extrudés commerciaux

Matériau (nom commercial)		Masse volumique apparente [kg.m ⁻³]	Conductivité thermique [W.m ⁻¹ .K ⁻¹]
polystyrènes expansés	PSE	20-30	0,038
	PSE Ultra Th	25	0,034
	DOW floormate 200 SL - X	38	0,029
polystyrènes extrudés	DOW styrofoam IB	36	0,035
	Isostar®	37	0,031
	URSA XPS N-W-E	35	0,034

Il existe également des isolants cellulaires minéraux comme le béton cellulaire et le verre cellulaire, dans lesquels est injecté un agent d'expansion (de l'aluminium en poudre) pour créer un dégagement gazeux, engendrant des bulles d'air dans les roches. Le béton cellulaire est alors plus léger et meilleur isolant (0,120 à 0,600 W.m⁻¹.K⁻¹) que le béton classique (2,1 W.m⁻¹.K⁻¹), mais résiste moins bien mécaniquement.

1.2 Les fibres isolantes

Les isolants fibreux peuvent être minéraux (oxydes métalliques) ou organiques (fibres de polyester, fibres de bois). Dans le domaine vestimentaire, les fibres se présentent sous forme de pelotes ou matelas cotonneux et servent de rembourrage dans les vêtements résistant au froid (parkas, sacs de couchage, ...).

Dans le bâtiment, elles se présentent plutôt sous forme de rouleaux et de panneaux. Elles sont employées pour l'isolation des planchers, des murs et des toits. On compte par exemple les laines de verre, les laines de roche, les laines de lin, les laines de bois, laines de chanvre ... Les laines de verre, à base de sable, et les laines de roches, à base de basalte, sont obtenues par fusion des roches. Des fibres de différente nature peuvent également être associées pour conjuguer leurs effets : un panneau isolant peut comporter –parmi d'autres composants– une couche de laine de lin, une nappe de coton et une couche de fibres de polyester.^[4]

Le Tableau 2 récapitule les valeurs de conductivité de certains isolants fibreux commercialisés.

Tableau 2 : conductivité thermique d'isolants classiques commercialisés sous forme de fibres

Matériau	Masse volumique apparente [kg.m ⁻³]	Conductivité thermique [W.m ⁻¹ .K ⁻¹]
Laine de chanvre	25	0,040
Laine de verre	20-250	0,065
Laine de lin	15-30	0,037 – 0,038
Laine de roche (rouleaux)	50	0,040
Laine de roche (panneaux)	90	0,036

2. Les matériaux superisolants thermiques

Un matériau est dit superisolant si sa conductivité est inférieure à **0,025 W.m⁻¹.K⁻¹**, ce qui correspond à la conductivité d'une lame d'air immobile à pression atmosphérique (sans tenir compte de la composante due au rayonnement).

2.1 *La superisolation*

Si l'isolation thermique est connue de l'homme depuis longtemps, et qu'elle a été étudiée dès 1968 par PROBERT *et al.*^[5], la notion de superisolation était déjà connue en 1969, notamment grâce au développement de la conquête spatiale.^[6] ISCHII en a établi une revue dès 1970^[7] et FRICKE a étudié en 1984 les mécanismes de transport de chaleur dans les superisolants sous vide.^[8]

Différents types de matériaux ont été élaborés pour répondre à la demande croissante de superisolants : des panneaux sous vide, des aérogels de silice, des superisolants multicouches.

2.2 *Les panneaux isolants sous vide (PIV)*

La plupart des matériaux utilisés comme superisolants sont des panneaux dits sous vide : il s'agit d'un panneau constitué par une matrice poreuse –typiquement de la silice ultrafine de type Aerosil®¹, une silice pyrogénée– complètement enclose dans une enveloppe (éventuellement aluminisée), étanche au gaz et dans laquelle est maintenu un vide poussé.^[9] De cette façon, il est possible de s'affranchir de la conduction en phase gazeuse, et la conductivité globale diminue.

Ces panneaux superisolants sont connus depuis longtemps, mais suscitent toujours beaucoup d'intérêt actuellement en raison de leurs performances.^[10] Un problème rencontré est l'imperfection de l'étanchéité du panneau, qui peut induire un dégazage de la matrice solide enfermée dans

¹ L'aérosil® est une silice ultrafine obtenue par pyrolyse de SiCl₄ dans une flamme oxyhydrique. Ce produit est commercialisé sous un nom déposé par la société Degussa.

l'enveloppe.^[11] et la production de particules contaminantes.^[12] Les performances thermiques du panneau isolant sont alors considérablement dégradées.^[13]

Les conductivités thermiques annoncées par les fabricants sont généralement inférieures à $0,005 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ comme le montrent les valeurs de conductivité thermique de PIV commerciaux présentés dans le Tableau 3.

Tableau 3 : conductivité thermique de superisolants commerciaux de type panneaux sous vide

Panneaux superisolants	Masse volumique apparente [kg.m^{-3}]	Conductivité thermique à $P \sim 1 \text{ mbar}$ [$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$]	Conductivité thermique à P_{atm} [$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$]
Porextherm Vacupor NT	150-300	0,004 8	0,020
Nanopore VIP	160	0,003 6	0,038
Microtherm VIP Core	130-250	0,004 5	n.c.*

* n.c. : valeur non connue

2.3 Les aérogels de silice

Les aérogels de silice forment une autre classe de superisolants. Ils peuvent être synthétisés soit sous forme de monolithes^[14], soit sous forme de poudres par séchage en condition supercritique (haute pression) d'un gel de silice obtenu par réaction d'hydrolyse et condensation de tétraéthoxysilane (TEOS) en milieu éthanol, catalysée par de l'acide fluorhydrique.^[15] Le principe est de substituer le solvant contenu dans l'hydrogel par un fluide (par ex. CO_2) ; cette extraction doit avoir lieu dans des conditions supercritiques. Lors de cette phase de séchage, la substitution des fluides est tellement rapide que la structure n'a pas le temps d'être modifiée. Le procédé de synthèse d'un aérogel est schématiquement représenté en Figure 1.

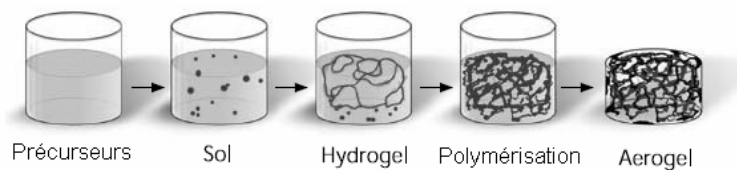


Figure 1 : représentation schématique du principe de synthèse d'aérogel (d'après Cabot Nanogel ®^[16])

Les aérogels de silice sont connus depuis que KISTLER en a fait la synthèse en 1931^[17] ; il a aussi été le premier à relier la structure des aérogels à la conductivité thermique.^{[18],[19]} Il a en effet mesuré à diverses pressions la conductivité thermique d'aérogels remplis avec différents gaz et a relié les mesures au libre parcours moyen des molécules de gaz et à la distance moyenne séparant les éléments de la structure des aérogels en se basant sur une théorie cinétique. Toutefois, dans les années 30 l'isolation thermique n'était pas une priorité et les applications des aérogels n'ont pas été poursuivies. La renaissance de ceux-ci dans les années 80-90^[20] coïncida avec les efforts fournis

dans les domaines de l'énergie et de l'environnement, car il est rapidement apparu qu'ils constituaient une alternative de choix aux isolants classiques de par leur haut pouvoir isolant et leur aspect écologique, car ils ne sont pas issus du pétrole. Leur prix de revient de production étant très élevé en raison des pressions et températures élevées nécessaires pour atteindre les conditions de séchage supercritique du solvant, un effort considérable de recherche a été entrepris depuis les vingt dernières années, ce qui a permis leur commercialisation par la suite.^[21]

Les propriétés physico-chimiques des aérogels utilisés dans le bâtiment ont été examinées par WAGH *et al.*^[22] en fonction de leur caractère hydrophile ou hydrophobe : absorption d'eau, transmission optique et stabilité thermique. Ainsi les aérogels hydrophobes absorbent peu d'eau due à l'humidité relative mais sont moins transparents optiquement et sont moins stables thermiquement en raison de la décomposition des groupements organiques qui les rendent hydrophobes. Les propriétés thermiques ont été étudiées par RETTELBACH *et al.* sur une large gamme de températures.^[23] Il en résulte que pour des températures inférieures à 50 K les aérogels sont 500 à 1500 fois plus isolants que les silices vitreuses en raison de la limitation du libre parcours moyen des phonons due à la porosité des aérogels. Plusieurs études ont montré la possibilité d'améliorer encore celles-ci par l'utilisation d'opacifiant de type TiO_2 ^[24] ou noir de carbone^[25] ; il est également possible de renforcer les propriétés mécaniques par l'emploi de fibres.^[24]

Les applications des aérogels ont déjà été détaillées par HRUBESCH^[26] et SCHMIDT *et al.*^[27] Parmi celles-ci, on citera les plus importantes, à savoir leur utilisation comme vitrages translucides isolants dans le bâtiment^{[28],[29],[30],[31]}. Ceci est dû à leurs propriétés optiques^[32] *i.e.* leur pouvoir de transmission optique, qui dépend notamment du précurseur de silice et de la distribution en taille des particules^[33]. Ils peuvent également être employés dans les PIV^{[30],[33]} et d'une manière plus spécifique ils peuvent être intégrés dans des panneaux solaires^[34] pour en diminuer les déperditions de chaleur. D'autres applications moins courantes ont été développées récemment, notamment pour isoler des réservoirs solaires réchauffant des bassins d'eau^[34] ou pour isoler du froid les véhicules spatiaux.^[35]

DENG *et al.* ont étudié la conductivité d'aérogels non dopés et dopés au TiO_2 avec des liants minéraux en fonction de la température ou de la pression.^[15] Il en résulte que les aérogels non dopés sont plus isolants lors de variations de pression en raison d'une plus faible conductivité en phase gazeuse : de $0,003\text{-}0,005 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ sous vide poussé (0,1 mbar) à $0,012\text{-}0,018 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pression atmosphérique. En revanche, des aérogels dopés sans liant isolent mieux lors de variations de température car leur conductivité radiative est alors plus faible : de $0,015\text{-}0,018 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 298 K et de $0,029\text{-}0,042 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 773 K.

SMITH *et al.* se sont intéressés à la granulométrie des particules et à l'ajout d'opacifiants.^[25] Il est ainsi possible d'obtenir des aérogels en grains de performance équivalente aux aérogels monolithiques sans les contraintes de fabrication de ces derniers (procédés). Il faut pour cela produire des granules d'aérogel opacifiées au noir de carbone dont le rapport densité/longueur a été optimisé (113 kg.m^{-3} et $90 \text{ }\mu\text{m}$). Les conductivités atteintes sont d'environ $0,016 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à pression atmosphérique et moins de $0,005 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ sous un vide poussé ($< 10 \text{ Pa}$).

BISSON *et al.* ont également étudié la granulométrie des particules.^[36] Il a été constaté que plus les particules sont finement divisées et plus la conductivité thermique est faible. Ce phénomène n'est pas encore bien expliqué, mais les variations de porosité et les contacts entre les particules jouent un rôle primordial. Dans ces conditions, une densité optimale de 100 à 130 kg.m^{-3} des particules des aérogels a été observée pour une conductivité inférieure à $0,016 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Les aérogels de silice sont donc connus pour leurs propriétés isolantes. En revanche, le procédé de séchage par voie supercritique ainsi que l'environnement qu'il nécessite rend les produits onéreux. De plus, leur faible tenue mécanique et leur sensibilité à l'eau restreint leur domaine d'application.

2.4 Les isolants multicouches

Parmi les superisolants, les isolants multicouches sont ceux dont les performances sont les plus remarquables sur le marché : les conductivités thermiques annoncées sont inférieures à $0,001 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour une épaisseur totale de quelques centimètres.

Le principe de ces isolants est une succession de feuilles micrométriques de polymère, éventuellement métallisées (aluminium) sur une ou deux faces. On joue alors avec le pouvoir thermo-réfecteur de l'aluminium, limitant les échanges par rayonnement. Ainsi, le superisolant NRCS-2 (NASA Research Center Superinsulator) est constitué d'une succession de feuilles de Mylar de $10 \text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur dont un seul côté est métallisé (épaisseur de la couche métallisée : $0,1 \text{ }\mu\text{m}$). Il est utilisé pour isoler du froid les véhicules spatiaux.^[6] Les feuilles de Mylar –de conductivité d'environ $0,15 \text{ W.m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ – peuvent aussi être métallisées (aluminium) des deux côtés si elles sont ensuite séparées par une feuille non-métallisée, comme dans un autre superisolant multicouche breveté par OA *et al.*.^[37]

GETMANETS *et al.* ont déterminé que lors du transport de ces isolants multicouches, de l'électricité statique peut être produite entre les feuilles de Mylar métallisées et non métallisées, engendrant une détérioration notable des propriétés thermiques de supe isolation Pour s'affranchir de ce phénomène, il faut alors chauffer le matériau à $130 \text{ }^\circ\text{C}$.^[12]

Ces isolants sont utilisés pour les applications dans le domaine de l'aérospatial (combinaisons spatiales ^[38], systèmes optiques refroidis cryogéniquement), des accélérateurs^[12], et plus généralement sont très répandus dans le bâtiment en remplacement des isolants traditionnels.

2.5 Les silices nanostructurées

Parmi les silices nanostructurées, les plus utilisées et les plus étudiées sont les silices pyrogénées de type Aerosil, lesquelles sont constituées de chapelets de fines particules de quelques nanomètres. Il est rappelé qu'elles sont obtenues par pyrolyse de SiCl_4 dans une flamme oxyhydrique. Les groupements silanol de surface sont majoritairement condensés, modifiant le caractère hydrophile-hydrophobe de la silice. Il est aussi rappelé que ce type de silice ultrafine est également utilisé pour constituer le squelette silicique des PIV^{[39],[40]} dont les conductivités sont voisines de $0,005 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Parmi les silices isolantes, TOMASI *et al.* ont rapporté l'utilisation de silice ultrafine de type aerosil®, une silice pyrogénée, pour l'élaboration d'un matériau isolant mis en forme par une technique d'électrophorèse.^[41] La conductivité la plus faible obtenue est de $0,020 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à pression atmosphérique.

Les propriétés thermiques de silices précipitées et mises en forme ont également été étudiées^[42]. Elles ont également été utilisées dans l'emballage isotherme.^[43]

3. Conductivité thermique des matériaux isolants d'usage courant

Les conductivités thermiques de nombreux matériaux couramment utilisés tels que les métaux, bois, céramiques, matières plastiques, ... sont connues. A titre d'exemple, la Figure 2 illustre la large gamme des valeurs couverte par différents matériaux à température ambiante.

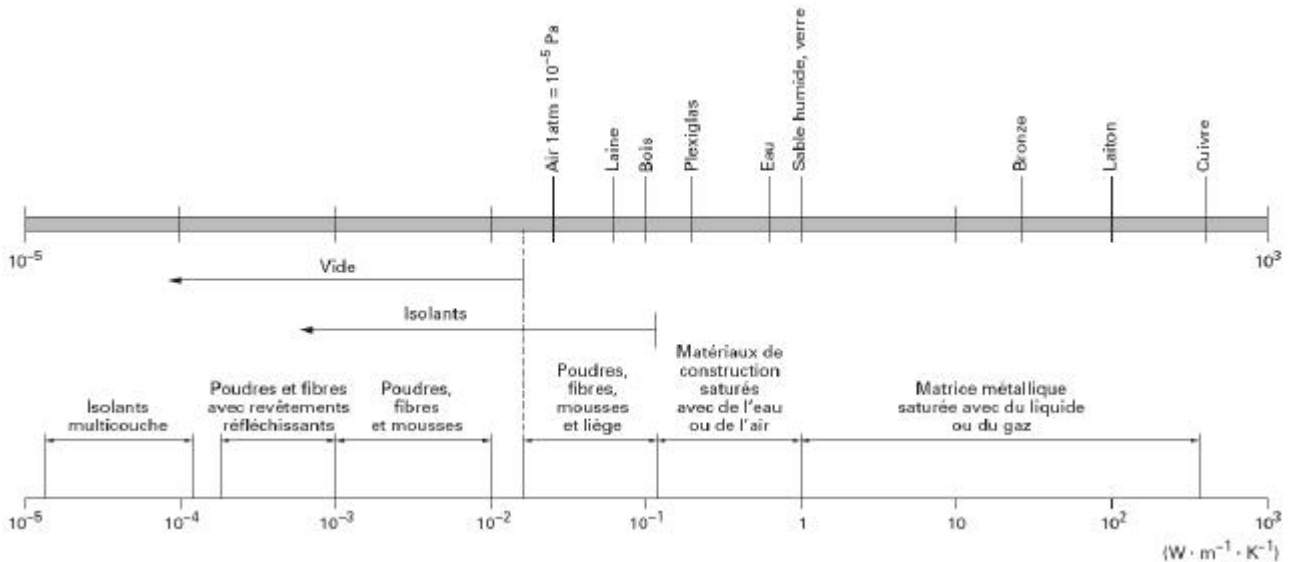


Figure 2 : classification des matériaux d'après leur conductivité thermique (d'après ^[44], cité dans ^[45])

Ces matériaux sont répartis en différentes catégories en fonction de leur conductivité :

- conducteurs ($\lambda > 20 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$),
- matériaux ni vraiment isolants ni conducteurs ($0,065 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} < \lambda < 20 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$),
- isolants ($0,025 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} < \lambda < 0,065 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$),
- superisolants ($\lambda < 0,025 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

D'une manière générale, les conducteurs thermiques s'avèrent être également des conducteurs électriques, les modes de propagation étant similaires. D'après la Figure 2, les meilleurs conducteurs sont les métaux, les métaux précieux et les aciers alors que les meilleurs isolants sont les matières plastiques non traitées. Cependant leurs conductivités thermiques restent élevées dans l'absolu et ne correspondent pas aux critères d'isolation considérés dans ce travail. Elles constituent néanmoins les produits de départ les plus appropriés pour l'isolation thermique, et des traitements adéquats (expansion, extrusion, ...) leur confèrent un véritable pouvoir isolant.

II. LA CONDUCTIVITE THERMIQUE : RAPPELS DE PHYSIQUE

Cette deuxième partie traite de rappels de physique sur les modes de propagation de la chaleur, et décrit les principes de mesure de conductivité thermique des méthodes utilisées dans le cadre de ce travail.

1. Les transferts de chaleur

Deux corps ayant la même température sont dits en équilibre thermique. Si leurs températures sont différentes, le corps le plus chaud cède de l'énergie au corps le plus froid : il y a transfert thermique. Le transfert thermique est dû à la contribution de plusieurs mécanismes : la conduction en phase solide (dans notre cas la charpente minérale des matériaux), la conduction en phase gazeuse (l'air en l'occurrence), la convection et le rayonnement.^[46]

Dans le modèle analytique proposé par FRICKE *et al.*^[47] les trois mécanismes de transfert thermique sont considérés comme découplés. La caractérisation thermique du matériau se fait par le calcul de la conductivité thermique équivalente λ_{eq} :

$$\lambda_{eq} = \lambda_{sol} + \lambda_{gaz} + \lambda_{ray} \quad \text{Equation 1}$$

avec λ_{sol} la conductivité de la phase solide, λ_{gaz} la conductivité de la phase gazeuse et λ_{ray} la conductivité radiative.

La conduction

Ce mode de transfert s'appuie sur un support matériel (solide, liquide ou gazeux) quasi-immobile. C'est un échange d'énergie avec contact lorsqu'il existe un gradient de température au sein d'un milieu : l'énergie diffuse dans le milieu et la température augmente de proche en proche. Ce phénomène est soumis à la loi de Fourier :

$$\vec{\Phi} = -I \times \overrightarrow{grad} T \quad \text{Equation 2}$$

avec Φ : flux de chaleur traversant le matériau
 λ : coefficient de conductivité thermique [$W.m^{-1} K^{-1}$]
 T : température du milieu [K]

Dans un gaz ou un liquide, l'énergie se propage par contact direct entre les molécules sans déplacement notable de molécules. Dans un solide, c'est la vibration des atomes autour de leur

position d'équilibre qui se transmet de proche en proche. Dans tous les cas, le phénomène de transfert est dû aux chocs successifs des électrons libres présents dans le matériau. La conduction en phase solide dépend principalement de la masse volumique, de la température et de la structure du matériau. Dans le cas des cristaux, les vibrations élastiques dues à l'oscillation des atomes du réseau présentent des hétérogénéités ; à ces vibrations sont associées des « quasi-particules », les phonons, permettant de quantifier le transfert de chaleur. Ainsi, les structures amorphes ont une plus grande tendance à disperser les ondes des réseaux et ont donc une conductivité thermique plus faible que les structures cristallines.

Conduction en phase solide

Ainsi, dans une phase minérale composée de chaînes tortueuses de silice (*e.g.* des aérogels de silice), d'après la théorie cinétique des gaz et à l'aide d'un modèle de diffusion de phonons, l'expression de la conductivité thermique s'écrit :^[48]

$$I = \frac{1}{3} C_{vol} v_p \ell_p \quad \text{Equation 3}$$

avec I la conductivité thermique C_{vol} la capacité calorifique volumique
 v_p la vitesse moyenne des particules ℓ_p le libre parcours moyen d'une particule

Selon cette modélisation, l'expression de la conductivité « tortueuse » en phase solide est :

$$I_{sol} = r_{app} v \frac{I_{SiO_2}}{r_{SiO_2} v_{SiO_2}} \quad \text{Equation 4}$$

avec r_{app} la masse volumique apparente de l'aérogel
 v la vitesse du son dans l'aérogel
 I_{SiO_2} la conductivité thermique de la silice [1,34 W.m⁻¹.K⁻¹]
 r_{SiO_2} la masse volumique de la silice [2200 kg.m⁻³]
 v_{SiO_2} la vitesse du son dans la silice [5900 m.s⁻¹]

La vitesse du son est déterminée empiriquement :

- si $20 < r_{app} < 100 \text{ kg.m}^{-3}$, alors $v = 8890 \left(\frac{I_{SiO_2}}{r_{SiO_2} v_{SiO_2}} \right)^{\frac{1}{2}} r_{app}$ Equation 5

d'où $I_{sol} = 2,9488 \cdot 10^{-7} \times (r_{app})^2$

- $r_{app} > 100 \text{ kg.m}^{-3}$, alors $v = 0,39 \left(\frac{r_{app}}{r_{SiO_2}} \right)^{0,88} v_{SiO_2}$ Equation 6

d'où $I_{sol} = 2,3704 \cdot 10^{-7} \times (r_{app})^{1,88}$

La conductivité en phase solide est donc fonction de la masse volumique apparente de l'aérogel de silice et est beaucoup plus faible que la conductivité de la silice amorphe.

Conduction en phase gazeuse

A température et pression ambiante, l'air piégé dans la structure tortueuse de l'aérogel contribue à la conductivité thermique équivalente. Cependant, les petits mésopores qui sont responsables de la suppression du transport convectif jouent également un rôle dans la diminution de la conductivité en phase gazeuse. En effet, la matrice solide restreint les mouvements des molécules d'air. Le résultat du confinement de ces molécules est un effet de raréfaction de gaz^[49], caractérisée par le nombre de Knudsen :

$$K_n = \frac{\ell_p}{L} \quad \text{Equation 7}$$

avec ℓ_p le libre parcours moyen d'une molécule [70 nm dans l'air à P_{atm}]

L la dimension caractéristique de la structure *e.g.* un diamètre de (méso)pore.

Dans le cas d'aérogel de silice, le nombre de Knudsen est voisin de 1.

La conductivité thermique de la phase gazeuse confinée dans les mésopores est alors :

$$I_{gaz} = \frac{I_{gaz,0} \Pi}{1 + a K_n} \quad \text{Equation 8}$$

avec $I_{gaz,0}$ la conductivité thermique de l'air libre [0,025 W.m⁻¹.K⁻¹]

Π la porosité de l'aérogel

a une constante valant 2 pour l'air

K_n le nombre de Knudsen

A pression atmosphérique la conductivité du gaz confiné ne dépend que de la porosité de l'aérogel de silice et donc de la masse volumique apparente (car $\Pi = 1 - \rho_{app}/\rho_{sol}$).

Pour une taille moyenne de pores de 50 nm, on obtient :

$$I_{gaz} = 0,0066 - 2,9904 \cdot 10^{-6} \rho_{app}$$

La conduction en phase gazeuse est donc fonction de la masse volumique apparente de l'aérogel.

Le rayonnement^[46]

La conductivité radiative n'a besoin d'aucun support matériel. C'est un transfert instantané d'énergie sans matière qui fait intervenir le rayonnement électromagnétique. En effet, tout milieu placé au-delà de 0 K émet un rayonnement thermique dont la longueur d'onde associée est caractéristique du niveau de température. Le rayonnement se propage à distance dans les milieux transparents ou semi-transparentes (*i.e.* transparents à une longueur d'onde donnée). Ce mode de transfert suit la loi de Stefan – Boltzmann :

$$\Phi_{\text{ray}} = \epsilon \times S \times \sigma \times T \quad \text{Equation 9}$$

avec ϵ l'émissivité du matériau. ϵ caractérise la capacité d'un matériau à recevoir et émettre des photons. L'émissivité vaut 1 pour un corps noir et est comprise entre 0 et 1 pour les autres matériaux.

S la surface traversée par le flux de chaleur [m^2]

σ la constante de Stefan – Boltzmann [$5,67 \times 10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$]

T la température du corps [K]

Dans le cas d'un matériau poreux de type aérogel, la conductivité thermique radiative peut s'écrire :

$$l_{\text{ray}} = \frac{16 n^2 s T_r^3}{3 r_{\text{app}} \frac{K_{\text{sol}}}{r_{\text{sol}}}} \quad \text{Equation 10}$$

avec n l'indice de réfraction de l'aérogel [$n=1$]

s la constante de Stefan – Boltzmann

T_r la température radiative moyenne. On a $T_r^3 = \frac{1}{4}(T_1^2 + T_2^2)(T_1 + T_2)$ entre les deux températures limites T_1 et T_2

K_{sol} le coefficient d'extinction de Rosseland de la phase solide et représente l'inverse du libre parcours moyen des photons dans le matériau.

Pour une température radiative moyenne de 300 K et un coefficient d'extinction spécifique égal à $22,7 \text{ m}^2.\text{kg}^{-1}$ à cette température, on obtient :

$$l_{\text{ray}} = 0,3597 \times (r_{\text{app}})^{-1}$$

La part du rayonnement dans le transfert thermique total est, à température ambiante, la plus faible (~10 %) comparée à celles des autres modes de transfert. *Elle n'est significative que pour de très faibles masses volumiques apparentes et des hautes températures et peut donc être négligée à température ambiante.*

La convection

La convection est un transfert d'énergie qui s'effectue à l'interface entre un solide et un fluide (liquide ou gaz). La convection s'accompagne de mouvements de molécules dans le fluide. On distingue la convection naturelle d'une part, où l'échange de chaleur est responsable du mouvement du fluide créé par la différence de viscosité et/ou de densité dues au gradient de température, et d'autre part la convection forcée, où un dispositif mécanique impose le mouvement. La convection obéit à la relation ^[50] :

$$\phi_{\text{conv}} = h_c \times \Delta T \quad \text{Equation 11}$$

avec : ϕ_{conv} : flux de chaleur par convection [W.m⁻²]
 h_c : coefficient d'échange convectif [W.m⁻² K⁻¹]
 ΔT : différence de température à l'interface fluide - solide

Il est important de noter que dans les matériaux très poreux la présence de mésopores rend négligeable la composante due à la convection.^[26] Le calcul du nombre de Rayleigh selon l'équation I permet de confirmer cette hypothèse.

$$R_a = \frac{g \beta (\Delta T) L^3}{\alpha \nu_c} \quad \text{Equation 12}$$

avec R_a le nombre de Rayleigh g l'accélération de la pesanteur
 β le coefficient d'expansion thermique ΔT la différence de température
 L la dimension caractéristique de la cavité α la diffusivité thermique
 ν_c la viscosité cinématique

Ainsi, dans le cas d'un pore de 50 nm de diamètre rempli d'air à température ambiante et d'une différence de température de 1 K avec les parois de la cavité, le nombre de Rayleigh est environ égal à 10⁻¹⁴. Les mouvements convectifs d'une couche fluide horizontale à laquelle un gradient thermique est appliqué sur les parois rigides de la cavité ne débutent que lorsque le nombre de Rayleigh est supérieur à 1700.^[51]

2. Principe des mesures de la conductivité thermique utilisées dans ce travail

Les mesures de conductivité sur des superisolants sont particulièrement délicates en raison de la faible conductivité des échantillons : la plupart des méthodes de mesure de conductivité utilisées sur des matériaux classiques et isolants atteignent alors leurs limites car la moindre mesure électrique a fortement tendance à perturber les signaux. Il est donc nécessaire de se placer dans des

conditions particulières pour prendre en compte le plus de phénomènes possibles et atteindre un niveau de précision suffisant pour mesurer une conductivité dans le domaine de la superisolation. Les méthodes les plus répandues en ce domaine sont la méthode de la plaque chaude gardée ^[52] (régime stationnaire) et la méthode du fil chaud.^[53] (régime instationnaire).

Méthode de la plaque chaude gardée

Cette méthode a été utilisée au Laboratoire de Génie des Matériaux et des Procédés Associés de l'Université de Nantes. Comme toutes les méthodes en régime stationnaire, elle se caractérise par la mesure simultanée d'un flux de chaleur traversant l'échantillon et d'une différence de température. En connaissant l'épaisseur de l'échantillon, il est possible de remonter à la conductivité thermique de l'échantillon par la loi de Fourier *via* la résistance thermique. Ce principe est illustré par la Figure 3.

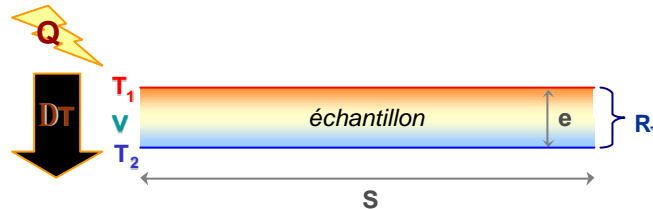


Figure 3 : principe de la mesure de conductivité par la méthode de la plaque gardée.

Plus concrètement, lorsqu'un courant électrique d'intensité I et de tension U est imposé dans une résistance chauffante, il y a création d'un gradient de température DT entre la face de l'échantillon chauffée à la température T_1 par une résistance chauffante et la face refroidie à la température T_2 par une plaque à circulation d'eau. L'échantillon oppose une résistance thermique R_T au flux de chaleur, qui peut être calculée par l'équation 13 en connaissant la puissance électrique envoyée sur l'échantillon. Il suffit alors de mesurer l'épaisseur et la surface de l'échantillon, ainsi que la différence de température qui apparaît entre ses faces, pour accéder au coefficient de conductivité thermique λ par l'équation 14.

$$R_T = \frac{\Delta T}{Q} = \frac{\Delta T}{U \times I} \quad \text{Equation 13}$$

$$\lambda = \frac{e}{R_T \times S} \quad \text{Equation 14}$$

avec R_T la résistance thermique de l'échantillon [$\text{K} \cdot \text{W}^{-1}$]
 DT la différence de température imposée entre les sources chaude et froide [K]
 U la tension imposée au circuit [V]
 I l'intensité du courant du circuit [A]
 λ le coefficient de conductivité thermique [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]
 e l'épaisseur de l'échantillon traversée par le flux de chaleur [m]
 S la surface de l'échantillon où a lieu le transfert thermique [m^2]

Limitations^[54]

L'utilisation de cette méthode est limitée soit par l'appareillage lui-même, soit par la nature et la forme des échantillons testés. D'une manière générale, les difficultés liées à cette méthode sont

- atteindre le régime stationnaire : les temps pour atteindre l'équilibre thermique du système peuvent être longs (plusieurs heures) ce qui implique que peu d'échantillons peuvent être mesurés en une journée
- obtenir un flux unidirectionnel dans l'échantillon
- mesurer ce flux et les températures avec précision : des résistances thermiques d'échantillons élevées impliquent la dissipation de faibles puissances électriques qui doivent rester bien supérieures aux pertes latérales, aux pertes dues au déséquilibre entre la zone centrale et la zone de garde, ainsi qu'au niveau de bruit et à la stabilité des instruments de mesure de la puissance électrique et des systèmes de contrôle. Ensuite, le système de chauffage peut être un facteur limitant dans la mesure où il faut pouvoir maintenir un écart de température constant d'environ 10 K pour des matériaux isolants.

Concernant l'échantillon, une surface rugueuse présentant des irrégularités engendre des résistances thermiques de contact non uniformément réparties, ce qui perturbe le flux de chaleur mesuré.^[54] De plus, les éprouvettes épaisses ont une surface latérale exposée à l'environnement des plaques de mesure, d'où des pertes latérales importantes. La limite inférieure des épaisseurs est liée à la limite inférieure de résistance thermique de l'éprouvette et à ses irrégularités de surface.

Les caractéristiques de l'appareil utilisé ainsi que les conditions expérimentales sont décrites en annexe.

Méthode du ruban chaud

Ce dispositif de mesure a été spécifiquement développé pour une détermination rapide et précise sur des échantillons de petite dimension, à température ambiante et pression atmosphérique (volume des échantillons de l'ordre de $0,5 \text{ cm}^3$).

Le dispositif mis au point est constitué d'un ruban chauffant de nickel-chrome de $2 \mu\text{m}$ d'épaisseur disposé entre deux cavités symétriques réalisées dans un boîtier en aluminium, l'une des cavités contenant l'échantillon de poudre et l'autre un échantillon de référence (mousse de polyuréthane). La mesure consiste à déterminer la conductance thermique entre le ruban et le boîtier à partir de la résistance thermique opposée au flux de chaleur imposé. L'échauffement du ruban consécutif à son alimentation en courant est mesuré en régime permanent au moyen d'un

thermocouple K placé en son centre. L'écart de température mesuré est de 5 à 10 K. La conductivité thermique est identifiée par une fonction conductance-conductivité caractéristique du dispositif, issue d'un étalonnage préalable. L'étalonnage consiste à mesurer la conductance d'une série d'échantillons tests dont la conductivité a été déterminée par une méthode type plaque chaude gardée sur une gamme de 0,014 à 0,045 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Par conception, la fonction conductance-conductivité est une droite dans le domaine de conductivité 0,010 - 0,1 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. La précision sur la mesure de conductivité est de l'ordre de 5 à 10 %.

Le principe de cette méthode est illustré par la Figure 4.

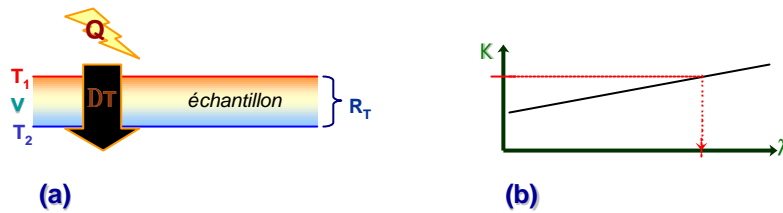


Figure 4 : principe de détermination de la conductivité thermique par la méthode de type ruban chaud : (a) principe de mesure de la conductance du matériau ; (b) déduction du coefficient de conductivité thermique

La Figure 5 représente une vue (en coupe) en trois dimensions de la dissipation de chaleur autour du ruban chaud à travers l'échantillon. Cette représentation a été modélisée par P. GUILLEMET au LGMPA selon la méthode des éléments finis.

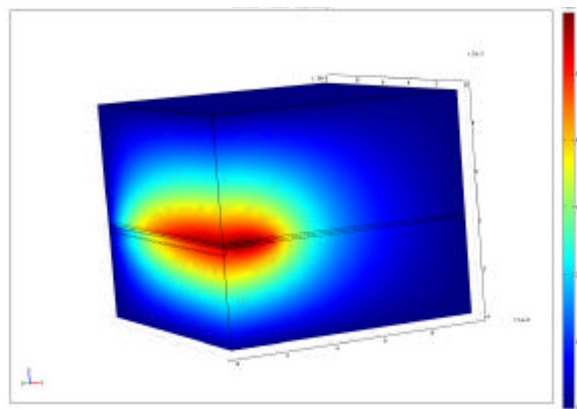


Figure 5 : modélisation dans l'espace de l'élévation de température autour de la bande chauffante.^[51]

Les caractéristiques de l'appareil utilisé ainsi que les conditions expérimentales sont décrites en annexe.

Méthode comparative d'EMBALL'ISO

Cette méthode est une méthode de mesure empirique donnant des valeurs qualitatives sur les performances d'isolation d'un produit par rapport à un produit de référence.

Une boîte d'emballage de dimension standardisée est confectionnée à partir de matériaux isolants mis en forme de panneaux d'épaisseur calibrée. Les parois sont éventuellement renforcées d'un autre matériau isolant (matériau à tester ou matériau de référence : polystyrène extrudé XPS). La boîte est conditionnée pour des conditions standard de transport de marchandise sensible à la chaleur (vaccins) *i.e.* des briquettes de congélations sont ajoutées dedans pour maintenir un niveau de froid requis pendant le test.^[56] L'ensemble est alors placé dans une enceinte chauffante programmable en température, et subit un cycle de température simulant un transport pendant un week-end. Un capteur placé au cœur de la boîte relève la température *in situ* au cours du cycle de température.

Le comportement de la boîte par rapport au cycle de température est alors tracé par le graphique de température en fonction du temps : $T = f(t)$. La courbe obtenue est comparée à une courbe de référence obtenue sur un matériau de conductivité connue (XPS).

3. Matériaux universels de référence pour les mesures de conductivité thermique

Pour calibrer les différents appareils de mesure, trois matériaux universels sont reconnus en tant qu'étalons. Ces trois matériaux de référence sont disponibles dans le cadre de l'Union Européenne à l'Institut for Reference Materials and Measurement (IRMM) de GEEL (Belgique). Deux de ces matériaux de référence ont des conductivités thermiques de l'ordre de 0,080 à 0,130 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ dans la gamme de température certifiée. Ce sont des plaques de verre Pyrex et des panneaux de fibres polyester. En revanche, le troisième matériau est plus proche de la gamme de conductivité visée dans ce projet. Ce sont des panneaux en fibre de verre avec liant, connus sous la référence IRMM-440, dont la conductivité thermique est certifiée entre 263 K et 323 K par la relation $\lambda = 0,029\,394\,9 + 0,000\,106\,0 \times T + 2,047 \times 10^{-7} T^2$, représentée sur la Figure 6 .

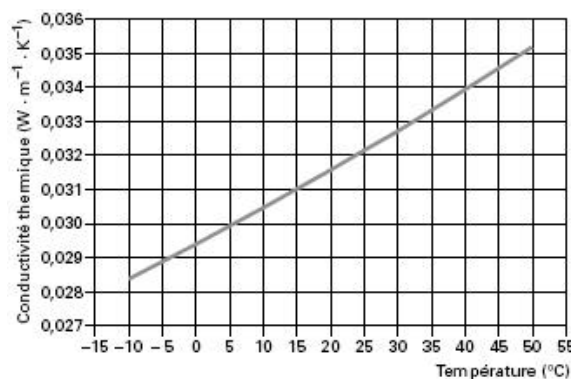


Figure 6 : conductivité thermique certifiée, pour des panneaux en fibres de verre avec liant IRMM-440, en fonction de la température (d'après ^[54])

III. LES MATERIAUX GRANULAIRES UTILISES DANS L'ISOLATION THERMIQUE : SPECIFICITES

Un matériau granulaire est un matériau qui se présente sous forme de poudre plus ou moins finement divisée (flocons ou grains).^[3] Certains isolants se présentent sous cette forme plutôt que d'être monolithiques (perlite expansée). C'est également le cas de la plupart des matériaux utilisés dans cette étude. Ceci entraîne des particularités à prendre en compte au niveau des transferts de chaleur dans le matériau et de sa conductivité thermique.

1. Conséquences de la granulométrie sur les transferts de chaleur

Comme cela a été expliqué précédemment, pour un matériau granulaire et *a fortiori* un matériau poreux le transfert par convection peut être négligé (*cf.* § précédent sur la convection). Les mécanismes permettant le transfert de chaleur sont donc la conduction en phase solide, la conduction en phase gazeuse et le rayonnement.

Dans le cas d'un isolant en poudre, le rayonnement est une valeur fixe dépendant de la surface de l'isolant et de son émissivité. Il peut être considérablement réduit par l'ajout d'agents opacifiants (argent, zircone, carbone, titane ...)

La conduction solide dépend du diamètre, de la taille et de la nature du grain pour les transferts qui ont lieu dans le grain, et dépend du contact entre les grains (donc de la compression de la poudre) pour les transferts qui ont lieu à l'interface entre les grains.

La conduction gazeuse dépend de la pression de l'espace intergranulaire ; en particulier, lorsque le libre parcours moyen des molécules de gaz dépendant de cette pression devient supérieur à la distance maximale entre les particules de gaz, la conduction devient négligeable : les collisions créées dans ces conditions privilégient la conduction solide par rapport à la conduction en phase gazeuse.

L'isolation thermique des matériaux granulaires a été étudiée par MELKA et BEZIAN^[57]. Ils y étudient l'échange thermique entre les grains d'aérogel de silice selon l'arrangement des particules entre elles (arrangement compact ou non-compact), puis prédisent et mesurent les conductivités de matériaux. Les valeurs de conductivité mesurées dans les aérogels granulaires sont inférieures à $0,01 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

2. Procédé d'optimisation à partir de matériaux granulaires

Selon Jean-Jacques THIBAUT, la conduction gazeuse qui se déroule entre les grains est limitée si l'espace intergrains est inférieur à 10 nm. En considérant que dans un arrangement compact de billes l'espace intergrains correspond à $\sim 0,37$ fois¹ diamètre moyen des particules (cf. Figure 7), ce dernier devra être d'environ 30 nm.

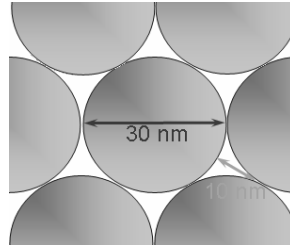


Figure 7 : rapport entre le diamètre moyen des particules primaires et l'espace intergrains dans un arrangement compact de sphères.

Toutefois, d'après un brevet déposé par l'AIR LIQUIDE, d'autres conditions particulières telles que la *taille des particules n'excède pas un diamètre de 10 nm* (mais étant de préférence compris entre 5 et 10 nm) permet de conférer à une poudre divisée un pouvoir isolant plus important^[58]. Toutefois, aucune explication n'est donnée par les auteurs dans ce brevet pour justifier cette condition. Mais pour de tels diamètres, la densité apparente d'une poudre non comprimée est très faible, ce qui conduit à une distance intergranulaire telle que la conduction gazeuse n'est pas négligeable à l'interface entre les grains à pression atmosphérique. Pour éliminer ce phénomène, *il faut alors comprimer mécaniquement la poudre d'un facteur précis permettant de diminuer la conductivité thermique du matériau à la pression atmosphérique* par rapprochement mécanique des grains.^[58] Ainsi, en notant d le diamètre moyen des particules primaires exprimé en nm, la masse volumique apparente de la poudre comprimée (exprimée en g cm^{-3}) doit être comprise entre $2,3 \cdot 10^{-2} \times d$ et $6 \cdot 10^{-2} \times d$.^[58]

Une deuxième condition influençant la conductivité globale est posée sur la nature du gaz présent entre les grains : *le krypton, le xénon, ou un autre gaz peu conducteur comme un gaz de type fréon substitué à l'azote ou l'air ambiant permet de baisser de 15 % à 50 % la conductivité à pression atmosphérique selon la nature du gaz utilisé.*

¹ Par construction géométrique, on aboutit à $l = \left(\frac{\sqrt{3}}{2} - 1 \right) \times d$ avec d le diamètre des particules et l l'espace intergrains

En réalité, les particules doivent être suffisamment proches pour que l'ensemble soit globalement isolant ; mais elles ne doivent pas non plus être trop rapprochées pour que la conduction solide ne soit pas trop importante. *Toute la difficulté est donc de trouver un compromis pour obtenir des particules dans un arrangement régulier et faiblement écartées.*

3. Influence de la porosité interne

Les matériaux granulaires décrits jusqu'à présent sont constitués de particules élémentaires non poreuses : la conduction solide y est donc plus importante que dans une particule poreuse. Une particule poreuse est donc a priori un matériau plus isolant car il présentera moins de matière. Or la conduction gazeuse peut être limitée si le parcours possible proposé aux molécules de gaz est inférieur au libre parcours moyen de ces particules. De cette manière, les particules ne peuvent pas librement circuler et transmettre la chaleur. Une façon de diminuer le parcours de ces particules est donc de leur imposer un chemin tortueux, dont la plus grande distance de parcours possible sans rencontrer de phase solide est précisément inférieure au libre parcours moyen des molécules gazeuses qui est de l'ordre de 60 à 70 nm dans l'air à P_{atm} . L'utilisation de matériaux poreux avec de petits pores peut donc s'avérer particulièrement intéressante.

Par ailleurs, plus la taille des pores du matériau est faible, plus celui-ci sera isolant au voisinage de la pression atmosphérique. En effet, si la conductivité thermique est indépendante de la pression lorsque le libre parcours moyen des molécules de gaz est faible devant la taille de la cavité, en diminuant la pression dans la cavité le libre parcours moyen s'allonge (cf. Tableau 4).

Tableau 4 : libres parcours moyens des molécules de gaz de l'air selon la pression^[59]

Pression [Pa]	Libre parcours moyen [nm]
$10^5 \sim (P_{atm})$	60
10^4	600
10^3	$6 \cdot 10^3$
10^2	$6 \cdot 10^4$
10	$6 \cdot 10^5$
1	$6 \cdot 10^6$
10^{-1}	$6 \cdot 10^7$
10^{-2}	$6 \cdot 10^8$

Lorsque le libre parcours moyen devient du même ordre de grandeur que la dimension de la cavité, la conductivité thermique décroît régulièrement, pour s'annuler à des pressions

suffisamment faibles. Pour obtenir une très faible conductivité à pression ambiante, il faut donc théoriquement des dimensions de cavités de 10 nm.^[59] La Figure 8 illustre ce phénomène.

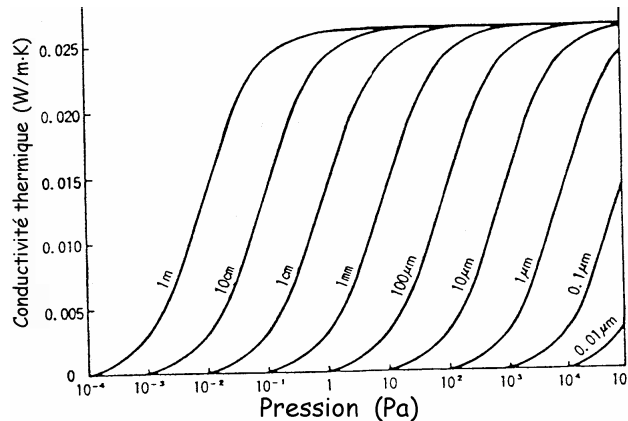


Figure 8 : variation de la conductivité thermique de l'air en fonction de sa pression et pour diverses dimensions de cavités dans lesquelles l'air est enfermé (figure extraite de ^[60])

En résumé, le matériau granulaire le plus approprié à l'isolation thermique doit être une poudre constituée de particules primaires poreuses de taille inférieure à 30 voire 10 nm^[58], c'est-à-dire dont les diamètres de pores sont très inférieurs au libre parcours moyen des molécules de gaz, comprimée de 230 à 600 kg.m⁻³. Elles doivent en outre respecter un arrangement précis entre elle avec une distance d'écartement qui soit un compromis entre la conduction solide (particules compactes, au contact) et la conduction gazeuse (particules espacées).

IV. LES SILICES MESOPOREUSES ORGANISEES (SMO) ET L'ISOLATION THERMIQUE

Selon les critères énoncés au § III précédent, pour obtenir un matériau susceptible d'être un bon isolant, les matériaux siliciques poreux s'avèrent être des candidats de choix : matrice silicique, structure amorphe, (méso)porosité inter- et/ou intraparticulaire, aptitude à la compression, ... Et en particulier les silices mésoporeuses organisées (SMO) sont des candidats répondant à ces critères. Ainsi, plusieurs types de SMO ont été retenus dans le cadre de ce travail :

- des nanoparticules de silice mésoporeuse, avec différents types de porosité
- des matériaux poreux « massiques » de taille micrométrique et de différentes morphologies
- des réseaux poreux de phase solide continue (mousses mésoscopiques, monolithes ...)

Préalable : les silices mésoporeuses dans les solides poreux

D'après l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), les solides poreux peuvent être divisés en trois domaines en fonction du diamètre d de leurs pores :

- ◆ si $d < 2$ nm, il s'agit de matériaux microporeux (*e.g.* zéolithes, métallophosphates ...)
- ◆ si 2 nm $< d < 50$ nm, il s'agit de matériaux **mésoporeux**
- ◆ si $d > 50$ nm, il s'agit de matériaux macroporeux (*e.g.* verres poreux, ...)

Parmi les matériaux mésoporeux, les silices mésoporeuses organisées occupent une place importante. La famille la plus étudiée est la famille de silicates et aluminosilicates appelée M41S, découverte au début des années 90.^{[61], [62]} Cette famille regroupe notamment les phases MCM-41 de structure hexagonale, MCM-48 de symétrie cubique, et MCM-50 de structure lamellaire.

De nombreuses synthèses de silices mésoporeuses organisées reposent sur la formation de mésophase des molécules de tensioactifs, aussi il est utile de rappeler quelques éléments de la chimie des tensioactifs.

1. Généralités sur la chimie des tensioactifs

Les tensioactifs sont des molécules organiques amphiphiles qui possèdent une tête polaire hydrophile et une longue chaîne carbonée hydrophobe. Ils sont répartis en deux groupes selon la nature de leur partie hydrophile : ionique ou non-ionique. En solution aqueuse, ces molécules

s'organisent en agrégats pour diminuer les interactions répulsives. Dans le cas des tensioactifs ioniques, il existe une température (point de Kraft) en dessous de laquelle ils ne sont plus solubles. Dans le cas des tensioactifs non-ioniques, il existe une température (point trouble) au-dessus de laquelle ils ne sont plus solubles.

En solution, les molécules de tensioactifs amphiphiles peuvent en fonction de leur concentration donner lieu à des réarrangements appelés encore mésophases. A titre d'exemple, le diagramme de phase du bromure d'hexadecyltriméthylammonium (CTAB) dans l'eau, qui est un des tensioactifs utilisés dans le cadre de ce travail, est représenté sur la Figure 9.

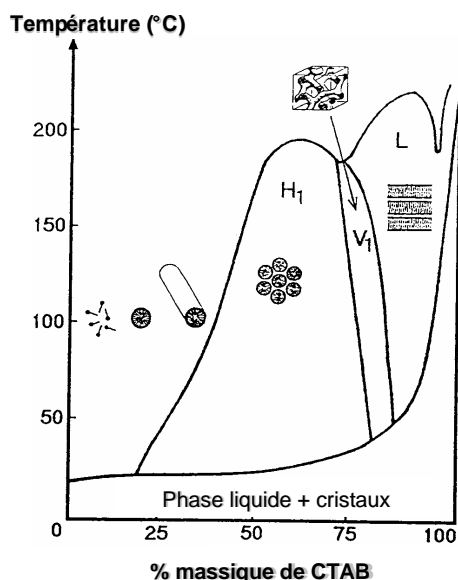


Figure 9 : Diagramme de phase du bromure d'hexadecyltriméthylammonium dans l'eau

En dessous d'une concentration appelée concentration micellaire critique (CMC), les molécules amphiphiles sont dispersées et forment une phase isotrope. Au-dessus de la CMC, elles s'organisent en micelles sphériques et le milieu reste isotrope. Par contre, lorsque la concentration augmente, les micelles s'allongent et présentent une forme cylindrique, le milieu devient alors anisotrope. Les micelles cylindriques s'arrangent ensuite en empilement hexagonal. Il y a formation d'une mésophase de type cristal liquide. Lorsque la concentration en CTAB augmente encore, la mésophase subit une transition de symétrie hexagonale à cubique est observée avant l'obtention d'une mésophase lamellaire.

Il y a une analogie structurale entre les mésophases des tensioactifs et la structure silicique mésoporeuse qui en résulte. Ainsi, lors des synthèses, le rapport molaire tensioactif / silice est déterminant pour obtenir l'une ou l'autre structure. Dans le cas du CTAB, les mésophases du tensioactif peuvent conduire, selon sa concentration, aux des matériaux siliciques de symétrie

correspondante : MCM-41 (symétrie hexagonale), MCM-48 (symétrie cubique) ou MCM-50 (symétrie lamellaire), comme l'illustre la Figure 10.

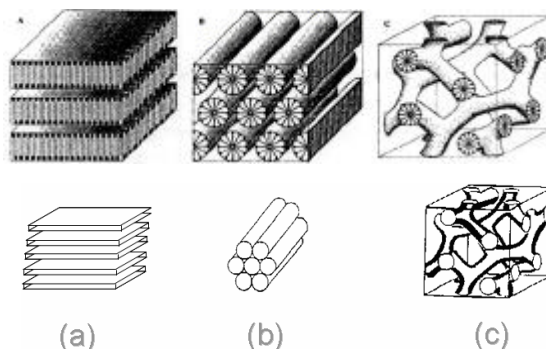


Figure 10 : mésophases du CTAB : (A) arrangement lamellaire ; (B) arrangement hexagonal ; (C) arrangement cubique ; et les phases siliciques correspondant à ces mésophases de CTAB, soit respectivement (a) type MCM-50 ; (b) type MCM-41 ; (c) type MCM-48.

2. Synthèses et caractéristiques de différents types de SMO

L'étude de ces matériaux fait l'objet de nombreuses recherches.^{[63],[64]} Dans cette partie, seules les SMO étudiées dans la suite du manuscrit seront décrites *i.e.* la MCM-41 et la SBA-15.

La MCM-41

La phase mésoporeuse de type MCM-41 est la plus étudiée. Il existe plusieurs procédés de synthèse.

a. Synthèses

Initialement, la MCM-41 a été synthétisée par voie hydrothermale à 150 °C en milieu basique à partir d'un mélange d'alumine (Catapal) et de silicate de tetraméthylammonium en présence de CTAB dans lequel 30% des ions chlorure étaient substitués par des ions hydroxyde. La porosité est libérée par élimination de la matière organique par calcination sous air. Depuis, les paramètres de synthèse ont été étudiés : nature des sources de silice et d'aluminium, rapport silicium / aluminium, température de synthèse, pH, nature des tensioactifs ... Par la suite, des MCM-41 purement siliciques ont été élaborées.

Dans le cadre de ce travail, la MCM-41 a été préparée sous forme de nanoparticules ; le mode opératoire est détaillé en annexe.

b. Caractéristiques

La paroi minérale des SMO est amorphe, la structure a donc une plus grande tendance à disperser les ondes (phonons) des transferts thermiques et possède donc une conductivité thermique plus faible que les structures cristallines. Cependant, le parfait agencement du système de pores conduit à un ordre à longue distance : on parle alors de *porosité cristalline*, illustrée par la Figure 11. Les diffractogrammes de Rayons X des SMO présentent donc plusieurs pics de diffraction, ce qui permet d'évaluer leur « degré de cristallinité ».

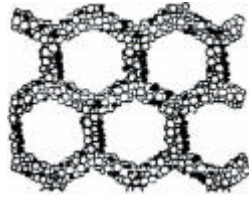


Figure 11 : illustration de la porosité cristalline : charpente minérale amorphe organisée en un arrangement hexagonal de pores hexagonaux

Le diffractogramme de rayons X d'une MCM-41 massive brute présente 3 à 5 pics entre 2° et $5^\circ 2\theta$ (radiation Cu $K\alpha$), indexables en symétrie hexagonale (groupe d'espace $P6mm$). Un exemple de diffractogramme de matériau de type MCM-41 purement silicique est représenté sur la Figure 12.

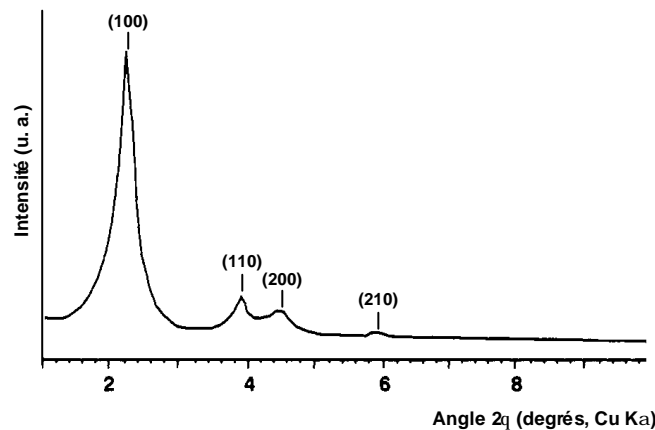


Figure 12 : diffractogramme de rayons X sur poudre d'un matériau de type MCM-41 purement silicique (d'après ^[65])

A noter que lors de la calcination les pics de diffraction sont décalés vers les plus grands angles : il y a contraction du réseau jusqu'à 25 % suivant les conditions de synthèse. Aucun pic n'est observé à un angle 2θ supérieur à 8° en raison du caractère amorphe de la charpente minérale.

Les clichés de microscopie électronique en transmission (MET, cf. Figure 13) montrent un arrangement uniforme de pore en nid d'abeille (arrangement hexagonal de pores hexagonaux).

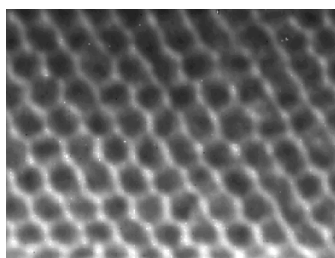


Figure 13 : cliché MET d'une SMO de type MCM-41.

L'isotherme d'adsorption d'azote de la phase MCM-41 est de type IV dans la classification de IUPAC^[66] et ne présente pas d'hystérèse. En général, ces matériaux présentent une surface spécifique d'environ $1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour des volumes poreux de $1 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ et un diamètre de pore déterminé par la méthode BJH de l'ordre de 4 nm. Ce sont des matériaux relativement hydrophiles et présentent une faible épaisseur de paroi de l'ordre du nm (calculée à partir des données de DRX et de manométrie d'adsorption-désorption d'azote).

La SBA-15

Une autre famille de matériaux mésoporeux appelée SBA-x (SBA : Santa Barbara) a été décrite en 1995^[67], parmi lesquels la SBA-15 en 1998.^[68]

a. Synthèses

Les premières silices de type SBA-15 ont été synthétisés par ZHAO *et al.*^[68] Cette phase, de symétrie hexagonale, est obtenue en présence d'un copolymère tribloc amphiphile de type POE-POP-POE.¹

b. Caractéristiques

Le diffractogramme de rayons X du matériau brut de synthèse présente 4 pics bien résolus indexables en (100), (110), (200), (210) dans une symétrie hexagonale (groupe d'espace $P6mm$) (cf. Figure 14). Trois pics additionnels apparaissent dans la zone $2,5-3,5^\circ 2\theta$ indexables en (300), (220), et (310). Après calcination sous air à 480°C pendant 5 heures, le diffractogramme présente les mêmes pics décalés vers les grands angles.

¹ POE : poly(oxyde d'éthylène) $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n$ avec $0 \leq n \leq 120$; POP : poly(oxyde de propylène) $(\text{OCH}_2\text{CHCH}_3)_m$ avec $0 \leq m \leq 70$. Le polymère utilisé pour cette synthèse est le Pluronic® P123 de formule $\text{OE}_{20}\text{-OP}_{70}\text{-OE}_{20}$.

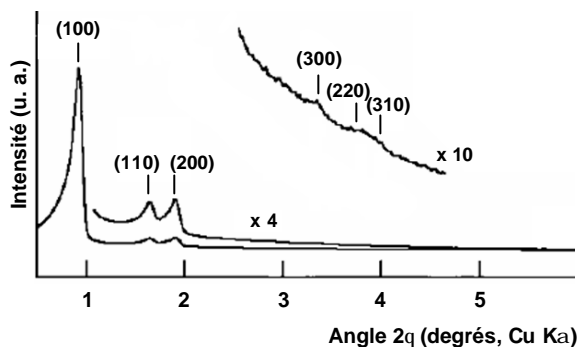


Figure 14 : diffractogramme de rayons X (Cu K α) sur poudre d'une phase de type SBA-15 non calcinée, de symétrie hexagonale (d'après ^[68]).

Les clichés de microscopie électronique à transmission (cf. Figure 15) confirment que les matériaux de type SBA-15, comme les matériaux de type MCM-41 possèdent un arrangement hexagonal de pores mais dans ce cas de pores cylindriques.

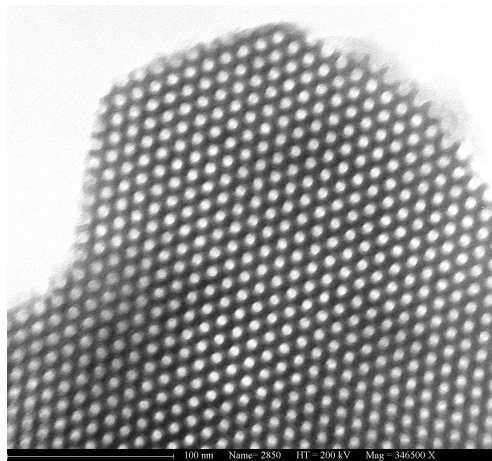


Figure 15 : cliché MET d'une SMO de type SBA-15

Par contre, les matériaux de type SBA-15 présentent des diamètres de pores d'environ 5-6 nm et des épaisseurs de parois de 4-5nm.

3. Propriétés thermiques de silices et de SMO

Si les propriétés thermiques de matériaux silicieux comme les aérogels ou les silices pyrogénées (Aerosil 380 et Aerosil 200, Tixosil 38 AB) sont, comme vu précédemment (cf. § 2.3), largement décrites dans la littérature, il n'en est pas de même pour les silices mésoporeuses organisées. Les SMO ont ainsi trouvé de nombreuses applications (catalyse, capteurs) et sont très débattues dans la littérature. Mais leurs propriétés thermiques sont en revanche beaucoup moins étudiées, et en particulier les notions de *conductivité thermique* ou d'*isolation thermique*. Généralement, les études menées sur leurs propriétés thermiques sont plus axées sur leur

comportement en fonction du traitement thermique appliqué, comme par exemple leur stabilité thermique et leur résistance aux hautes températures.^[69]

Rares sont ainsi les exemples rencontrés en isolation thermique. Toutefois, *CHOI et al.* ont tout dernièrement développé un exemple d'utilisation de silice mésoporeuse organisée utilisée pour ses propriétés d'isolant thermique : une couche de SMO isolante est intercalée dans un capteur infrarouge pour améliorer la sensibilité de détection de l'appareillage.^[70]

En ce qui concerne les SMO étudiées dans le cadre de ce travail (MCM-41 et SBA-15), *WHITNALL et al.* rapportent qu'elles peuvent être utilisées dans la formation de composites hybrides organique-inorganique dont une des applications citées dans leur brevet mondial est l'isolation thermique.^[71] En revanche, aucune valeur de conductivité thermique n'est donnée.

Au final, les propriétés d'isolation thermique des SMO de type MCM-41 et SBA-15 apparaissent très peu dans la littérature. Peu d'équipes de recherche travaillent sur ce thème très spécifique et considèrent la MCM-41 et la SBA-15 comme des isolants ; et les groupes qui les utilisent en tant qu'isolants préfèrent ne pas communiquer à l'heure actuelle sur ce sujet tant les enjeux sont importants.

Dans ce thème très spécifique, ce travail se positionne donc comme un sujet original, d'autant plus que le cahier des charges stipule des conditions d'utilisation à pression atmosphérique.

Il est donc possible d'intégrer les SMO parmi les matériaux superisolants déjà connus par ailleurs. La Figure 16 récapitule les superisolants thermiques utilisés ainsi que leurs applications.

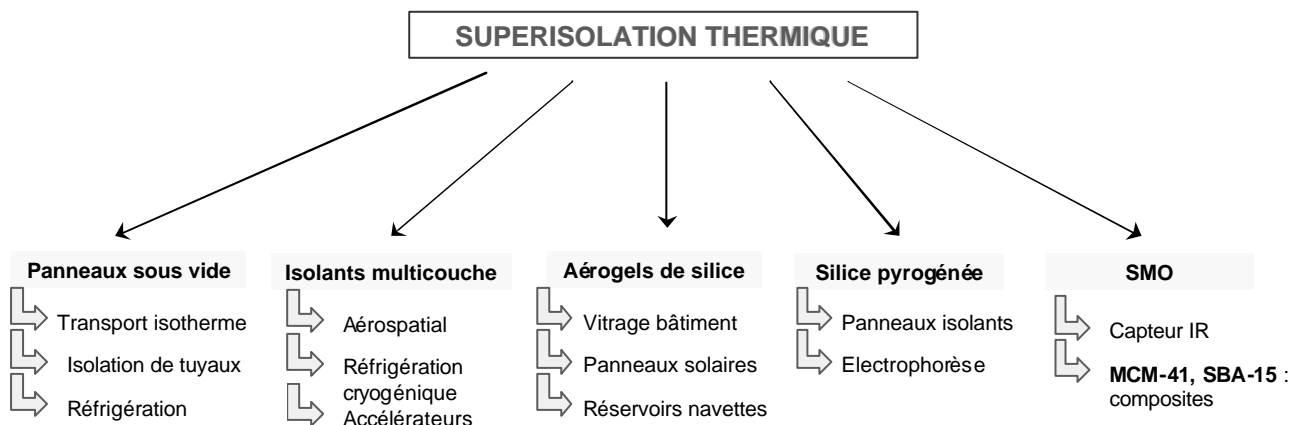


Figure 16 : schéma des produits superisolants utilisés pour l'isolation thermique et quelques-unes de leurs applications

V. LES PHYLLOSILICATES ET L'ISOLATION THERMIQUE

Outre les silices mésoporeuses organisées de type MCM-41 et SBA-15, d'autres matériaux minéraux ont été utilisés : des phyllosilicates de types montmorillonite et laponite. Les caractéristiques et les propriétés de ces matériaux – dont leurs propriétés thermiques – sont décrites dans cette partie.

1. Généralités

1.1 *Argiles et phyllosilicates : définitions*

Il existe plusieurs concepts pour définir les argiles selon l'intérêt qui est porté à une de ses catégories spécifiques (talc, kaolins, bentonites, etc...). Actuellement, un comité de nomenclature de l'Association Internationale Pour l'Etude des Argiles (AIPEA) présente ses recommandations publiées en décembre 2006.^[72]

Une argile est un phyllosilicate dont la taille de particule est inférieure à 2 μm . Un phyllosilicate composé de l'anion orthosilicate (SiO_4^{4-}) qui se présente sous forme de feuillets empilés (d'où son nom, provenant du grec *fillos* = *phyllos* : feuillet) : c'est donc un silicate lamellaire¹. Il forme une suspension colloïdale dans l'eau. Les feuillets élémentaires ont généralement une épaisseur de l'ordre du nanomètre et une extension latérale de l'ordre du micron. Le matériau présente également une certaine plasticité en raison de son arrangement en plaquettes. Cette plasticité est variable selon la nature de l'argile.

1.2 *Classification et structure des phyllosilicates*

a. Structure des phyllosilicates

Les phyllosilicates sont répartis en trois groupes de types structuraux, selon l'agencement et le nombre respectif de couches tétraédriques et octaédriques constituant le feuillet. Ainsi, dans la structure 2:1 (aussi appelée T.O.T.) un feuillet est la superposition de trois couches : une octaédrique intercalée entre deux tétraédriques. (cf. Figure 17) Dans ce cas l'empilement est réalisé

¹ Les phyllosilicates constituent ainsi un des six sous-groupes des silicates, avec les néosilicates (silicates à tétraèdres indépendants), sorosilicates (silicates à groupes finis de tétraèdres), cyclosilicates (assemblages cycliques de 3 à 6 tétraèdres), inosilicates (silicates à chaînes de tétraèdres), et tectosilicates (silicates à charpente tridimensionnelle). Tous ces types ne seront pas définis ici.

par mise en commun de deux plans d'ions ; l'épaisseur du feuillet est de 0,96 nm. Exemple : la montmorillonite.

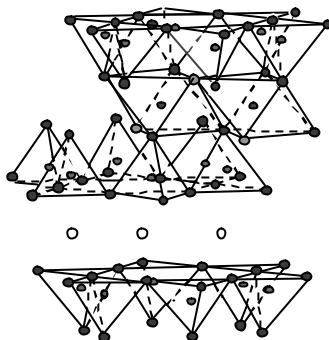


Figure 17 : représentation d'un phyllosilicate de type 2:1

Les phyllosilicates peuvent ainsi être classés en deux groupes selon l'occupation de la couche octaédrique :

- les phyllosilicates dioctaédriques, dans lesquels deux cavités octaédriques sur trois sont occupées par des cations trivalents (ex. : les beidellites, les montmorillonites et les pyrophyllites)
- les phyllosilicates trioctaédriques, dans lesquels trois des cavités octaédriques sur trois sont occupées par des cations divalents. (ex. : les saponites, les hectorites et les talcs)

Les cavités de la couche tétraédrique contiennent essentiellement des ions silicium, et les cavités de la couche octaédrique contiennent des ions aluminium ou magnésium. Toutefois, certains atomes de silicium des couches tétraédriques peuvent être remplacés par des atomes d'aluminium ; de même, dans la couche octaédrique, les ions aluminium et magnésium peuvent être partiellement substitués par des ions tri- ou divalents (et plus rarement par des ions lithium dans le cas d'oxyhydroxyde de magnésium).

Il existe un espace entre chaque feuillet : c'est l'espace interfoliaire. Un ensemble formé d'un feuillet et d'un espace interfoliaire constitue une unité structurale.

Les substitutions créent localement un déficit de charges positives qui doit être compensé par la présence de cations dans l'espace interfoliaire. Ces cations dits de compensation ont la propriété d'être échangeables.

b Classification des phyllosilicates

Les phyllosilicates sont classés par groupes ou familles en fonction de la nature du feuillet. Les phyllosilicates de type 2:1 sont classés en sous-groupes selon la charge du feuillet et l'occupation de la couche tétraédrique. Comme les phyllosilicates utilisés au cours de ce travail ne

sont que des phyllosilicates 2:1, seuls ceux-ci seront détaillés par la suite. Une classification des phyllosilicates 2:1 est donnée dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Classification des phyllosilicates (d'après [73])

Feuillet	Groupe	Espèces minérales				
		Eléments majeurs de la structure				
		Si, Al	Si, Al, Fe, Mg	Si, Al, Mg	Si, Mg	Si, Fe
2 :1	Talc	Pyrophyllite	Minnesotaïte		Talc	
	Smectite	Beidellite	Montmorillonite	Saponite	Stevensite	Nontronite
	Vermiculite	Illite	Mellite	Vermiculite	Hectorite	Glauconite
	Mica	Vermiculite	Vermiculite	Phlogopite		
		Muscovite				

1.3 Propriétés

a. Echange cationique

Les cations de compensation hydratés situés dans l'espace interfoliaire sont échangeables par d'autres cations, de charge et de tailles différentes. Une *capacité d'échange cationique* (CEC) peut alors être définie comme étant la quantité de charges positives (en l'espèce des ions monovalents) nécessaires pour compenser le déficit de charge positive de 100 g d'argile^[74] Elle est exprimée en meq par 100 g de phyllosilicate calciné à 1000 °C (meq / 100 g). En général, la CEC d'une montmorillonite oscille entre 70 et 120 meq/100 g. L'échange cationique est une propriété majeure des phyllosilicates, à l'origine de nombreuses applications.

b. Gonflement et adsorption

Les phyllosilicates peuvent former des complexes lamellaires avec l'eau par insertion de molécules d'eau dans l'espace interfoliaire. Il y a alors un léger écartement du feuillet, traduit par l'augmentation du paramètre de maille c : c'est le gonflement cristallin. Au-delà de la deuxième couche d'eau adsorbée à la surface d'un feuillet, l'eau perd ses propriétés d'eau liée et devient de l'eau libre (gonflement osmotique ou gonflement libre). On distinguera l'eau liée aux feuillets par l'hydratation des cations ou par les liaisons hydrogène avec les oxygènes de l'eau libre contenue dans les pores aux différentes échelles (eau interfoliaire, eau interparticulaire et eau interagrégats).

De la même façon, il est possible d'insérer par adsorption (ou échange ionique) des molécules organiques (glycérol, éthylène glycol, tensioactif, chaînes hydrophobes ...) dans l'espace interfoliaire. Ce phénomène dépend de la charge du feuillet, de la localisation de celle-ci et de la nature des ions ou molécules insérées.^[73] Par exemple, dans le cas des cations de type

alkylammonium, selon la longueur de la chaîne carbonée considérée et leur concentration, celles-ci vont s'agencer de différentes façons dans l'espace interfoliaire ce qui a pour conséquence de conduire à des espacements basaux différents^[75], comme le montre la Figure 18:

- ✓ arrangement mono- et bi-couche : les chaînes sont ordonnées parallèlement au feuillet
- ✓ arrangement pseudo-tricouche, où une ou deux couches sont orientées parallèlement au feuillet et la troisième intercalée entre les deux premières.
- ✓ arrangement paraffinique, où toutes les chaînes sont parallèles entre elles mais inclinées par rapport au feuillet.

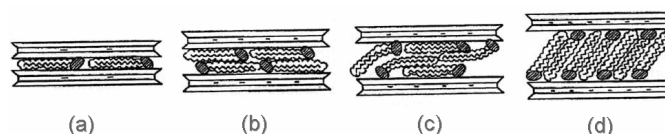


Figure 18 : agencement des chaînes alkyammonium au sein d'une argile lorsque la concentration en chaînes alkyammonium augmente : (a) intercalation monocouche ; (b) intercalation bicouche ; (c) intercalation pseudo-tricouche ; (d) intercalation paraffinique

La fixation de molécules organiques peut rendre les phyllosilicates organophiles et entraîner un gonflement très important dans les liquides organiques comme les hydrocarbures. Une fois les molécules organiques intercalées, la valeur de la périodicité d_{001} obtenue permet de connaître l'angle d'inclinaison de la chaîne carbonée sur le plan du feuillet. L'utilisation de la courbe établie par LAGALY et WEISS permet ensuite d'obtenir une valeur de la charge de ce feuillet.^[76] Les phyllosilicates possédant des propriétés de gonflement sont désignés par le terme smectite.

c. Acidité

Lors d'une substitution de Si par un élément trivalent (aluminium) qui a lieu dans la couche tétraédrique, l'argile prend un caractère acide^[77] ; cette acidité est à l'origine des propriétés catalytiques des phyllosilicates. On distingue l'acidité de Brønsted si le cation de compensation de l'espace interfoliaire est un proton et l'acidité de Lewis si l'élément trivalent (*e.g.* Al) du feuillet est un accepteur de doublet électronique.^[78]

L'acidité des phyllosilicates est à l'origine de leurs propriétés catalytiques, pour lesquelles ils ont été utilisés dès la fin du XIX^{ème} siècle en catalyse hétérogène.

d. Surface spécifique

La méthode BET, utilisant l'adsorption d'azote, ne met pas en jeu beaucoup d'interactions spécifiques. Elle conduit à des valeurs de surfaces beaucoup plus faibles, qui ne sont représentatives que de la surface externe de l'argile. Ainsi, la véritable surface spécifique d'une montmorillonite peut être de plusieurs centaines de mètres carrés par gramme alors que sa mesure par la méthode

BET n'est que d'environ $40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.^[79] En fait les méthodes de détermination de la surface spécifique des phyllosilicates les plus couramment utilisées reposent sur l'introduction progressive d'un réactif dans une suspension aqueuse jusqu'à saturation : le volume introduit à saturation est lié à la surface spécifique. L'éthylène glycol est utilisé et dans ce cas ce sont des liaisons hydrogène qui sont développées entre le réactif et les atomes d'oxygène de surface.^[80]

2. Les types de phyllosilicates utilisés dans le cadre de ce travail

2.1 *La montmorillonite et la bentonite*

La montmorillonite (MMT) est un phyllosilicate dioctaédrique de type 2:1 appartenant à la famille des smectites. La montmorillonite naturelle est caractéristique de milieux sédimentaires riches en base, mais peut aussi provenir de la dégradation de cendres volcaniques.

Elle est connue depuis l'antiquité, et de nombreux gisements naturels sont exploités depuis plusieurs décennies : Missouri (Lorena), Wyoming (Little Rock, Belle Fourche, Clay Spur), Maroc (Camp Berteaux), Allemagne (Hohen-Hagen) ... La montmorillonite est à l'heure actuelle le phyllosilicate le plus utilisé et le plus étudié.

a. Structure de la montmorillonite

Taille

Le feuillet de la montmorillonite, qui représente la demi-maille dans les directions x et y, peut être assimilé à une plaquette dont les dimensions latérales sont de l'ordre du micron et l'épaisseur de 0,9 nm. Les feuillets se regroupent ensuite en particules primaires, dont l'épaisseur est de quelques nm. Ces particules primaires s'agrègent alors en petits agrégats ressemblant à des roses des sables de taille micrométriques.

Ces échelles d'organisation sont représentées Figure 19.

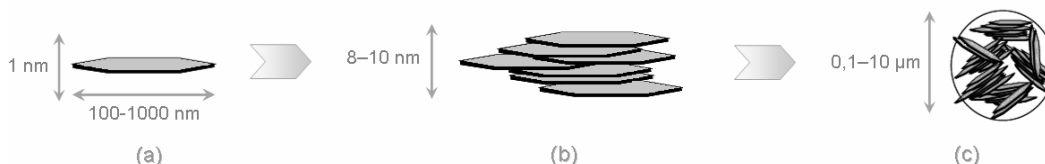


Figure 19 : échelles de taille des éléments constitutifs de la montmorillonite : (a) feuillet élémentaire ; (b) particule élémentaire (agrégat de feuillets élémentaires) ; (c) agrégats de particules (rose des sables)

Composition

Il existe un grand nombre de variétés de montmorillonite, qui diffèrent selon la nature et le taux des cations de compensation. Toutefois, elle contient essentiellement du silicium, de

l'aluminium et du magnésium. En théorie, on n'assiste qu'à des substitutions partielles de l'aluminium par le magnésium dans la couche O, et il n'y a pas de substitution dans la couche T.

La formule structurale théorique d'une montmorillonite serait donc :



avec : C^+ : cations de compensation de l'espace interfoliaire (mono- ou divalents)

\diamond : lacune octaédrique

x : taux de substitution de la couche octaédrique

b. Applications de la montmorillonite

Peu coûteuse et assez répandue, la montmorillonite trouve des applications nombreuses dans des domaines variés : catalyse (alkylation de phénols^[81], synthèse d'aldéhydes^[82], formation d'esters^[83]), environnement (fixation de polluants organiques, épuration de l'air et d'effluents par échange d'ions), industrie céramique^[84] (isolants électriques, argiles, faïences), pharmaceutique (emplâtres, pansements gastriques, médicaments^[85]), nanosciences (préparation de nanocomposites phyllosilicates-polymère^[86])

c. Voies de synthèses de la montmorillonite

Dans le cadre de ce travail, la montmorillonite utilisée a été synthétisée au laboratoire selon un protocole en milieu fluorure mis au point par HUVE et al. ^{[87],[88]}

Synthèse par voie hydrothermale

La synthèse se déroule généralement en quatre étapes :

- i) *Préparation du gel* : l'hydrogel est une solution aqueuse réunissant tous les réactifs nécessaires.
- ii) *Mûrissement* : lors de cette opération, on maintient le milieu réactionnel sous vive agitation, à pression et température définies. Le mûrissement permet d'homogénéiser le milieu et d'atteindre l'état d'équilibre thermodynamique du système. Il peut durer de quelques heures à plusieurs jours.
- iii) *Cristallisation* : le gel est amené à cristalliser sous pression autogène dans un autoclave mis à l'étuve. Les températures utilisées sont de l'ordre de 200 °C et le temps de synthèse est de plusieurs jours.
- iv) *Séparation* : filtration, lavages et séchage à 60 °C

La bentonite est un mélange de phases (ex. : quartz), dont le constituant majoritaire est une montmorillonite. Elle présente donc des propriétés tout à fait similaires.

Par ailleurs, pour augmenter la porosité de l'argile, il est possible de la modifier en élaborant des piliers entre les feuillets (argile dite «à piliers »)^{[89],[90]} ou en incluant des hétérostructures dans l'espace interfoliaire.

2.2 La laponite

La laponite est un phyllosilicate 2:1 trioctaédrique synthétique appartenant à la famille des smectites. L'argile naturelle la plus proche de la laponite est l'hectorite, qui ne sera pas décrite ici.

Les dimensions de la maille élémentaire sont de $0,53 \text{ nm} \times 0,92 \text{ nm} \times 1 \text{ nm}$ ^[91], le cristal élémentaire est un disque de 25 nm de diamètre et de $0,92 \text{ nm}$ d'épaisseur, et la particule primaire – qui est constituée d'empilements des disques élémentaires agrégés- est une sphère d'environ 100 nm de diamètre (cf. Figure 20).^[92]

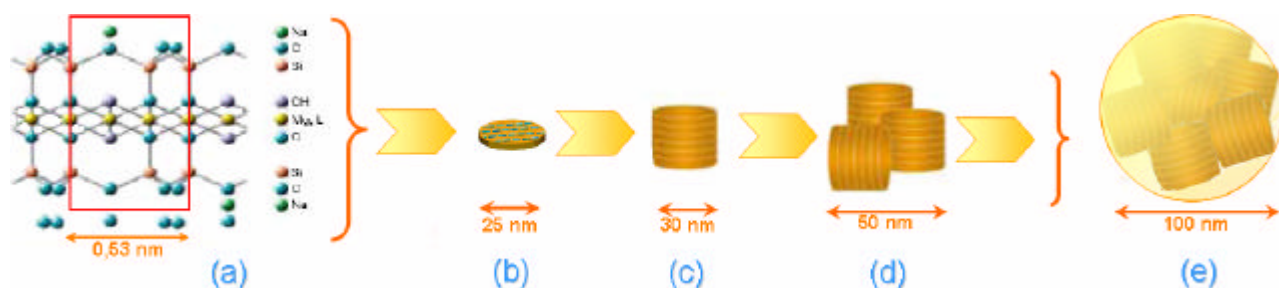


Figure 20 : les différentes échelles de la structure de la laponite : (a) maille élémentaire (rectangle rouge) ; (b) cristal élémentaire ; (c) empilement de disques élémentaires ; (d) agrégats d'empilements de disques élémentaires ; (e) particule primaire (agglomérats des agrégats d'empilements de disques élémentaires)

a. Synthèse et formule de la laponite

La laponite est obtenue par combinaison de sels de sodium, magnésium et lithium avec du silicate de sodium à des taux et températures contrôlés. Ceci conduit à un précipité amorphe, qui est alors partiellement cristallisé par un traitement haute température.

Des substitutions du magnésium par le lithium ont lieu dans la couche octaédrique, conduisant à la composition chimique suivante : $\text{Na}_{0.7}^+ [(\text{Si}_8 \text{Mg}_{5.5} \text{Li}_{0.3}) \text{O}_{20} (\text{OH})_4]^{-0.7}$ ^[92]

b. Propriétés de la laponite

Il a été montré que la laponite forme des gels structurés dans des dispersions concentrées,^[93] mais sa principale propriété est de former une suspension colloïdale une fois dispersée dans l'eau (une dizaine de minutes à température ambiante). En effet, la laponite est censée être exfoliée dans les suspensions colloïdales par simple dispersion dans l'eau.^[94] Mais la dispersion colloïdale doit

être considérée comme un intermédiaire de réaction, la solution gélifiant petit à petit selon les mécanismes décrits ci-après.

c. Applications de la laponite

La laponite est principalement utilisée comme agent modifiant la rhéologie de formulations ; ceci a valu des études sur les propriétés rhéologiques des systèmes eau-laponite.^{[95],[96]} La laponite est ainsi utilisée pour former des gels (dispersions colloïdales très visqueuses), des sols (dispersions colloïdales de faibles viscosités) et des films.

Formation de gels

Les gels sont formés par dispersion de la laponite dans une solution aqueuse. Les cristaux élémentaires de laponite (disques, *cf.* Figure 20.b) sont chargés négativement sur les faces du disque, mais sont légèrement chargés positivement sur la tranche. De faibles interactions électrostatiques permettent aux cristaux voisins de se lier entre eux et de former une phase continue de manière analogue à un château de cartes.

Formation et stabilisation de sols

La formation de sols est rendue possible par une modification chimique de la laponite par l'utilisation de phosphates, comme des poly(éthylène)- et poly(propylène) glycols et des tensioactifs non-ioniques, sur les particules de laponite.^{[92],[96]}

3. Traitements d'intercalation et exfoliation de phyllosilicates

Comme vu précédemment avec les silices mésoporeuses organisées, un des objectifs est de réaliser une structure avec une dimension caractéristique de pore de 10 nm. Dans les structures de type phyllosilicate 2:1, les écartements les plus grands atteints lors d'intercalation sont de l'ordre de 4 nm ; au-delà, l'écartement est tel que la structure n'est plus stable sous cette forme. Le phyllosilicate perd l'ordre caractérisant l'empilement de sa structure : on dit qu'il y a exfoliation ou délamination. L'exfoliation peut être totale si tous les feuillets sont dissociés, et est dite partielle si les feuillets sont empilés en faible nombre mais sans avoir d'ordre à longue distance par rapport aux autres groupes de feuillets. Ces différents agencements de feuillets sont illustrés sur la Figure 21.

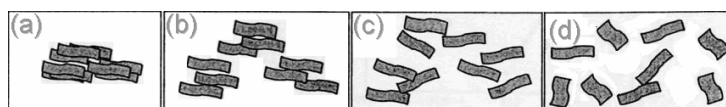


Figure 21 : différents agencements de feuillets d'argile : (a) feuillets empilés ; (b) feuillets intercalés ; (c) feuillets partiellement exfoliés ; (d) feuillets complètement exfoliés.

Les aspects physiques de l'exfoliation, notamment les différentes formes intervenant au cours du mécanisme général, ont été étudiés pour certains systèmes.^{[97],[98]}

Intercalation d'ions alkylammonium

Une première voie pour exfolier une argile est d'intercaler des chaînes de tensioactif dans l'espace interfoliaire. Les molécules utilisées sont généralement des amines quaternaires dont une branche comprend une longue chaîne carbonée, par exemple l'ion hexadecyltriméthylammonium (CTA^+). L'ion s'intercale dans l'espace interfoliaire par échange cationique avec les cations de compensation. Il y a alors gonflement de l'espace interfoliaire à cause de la présence de ces chaînes. Selon la concentration du tensioactif, les molécules de tensioactif s'intercalent successivement en monocouche, bicouche, tricouche et arrangement paraffinique.^[75] Les écartements des feuillets lors des intercalations varient en fonction de la densité de charge par maille et de la concentration en tensioactif.^[75] Dans un protocole typique, l'argile est mise en contact avec le CTA^+ à une concentration jusqu'à trois fois supérieure à la capacité d'échange de l'argile (cf. mode opératoire détaillé en annexe).^[98]

Il est possible de faire subir à l'argile un (pré)traitement de surface acide avant le contact avec le CTA^+ . Ce traitement acide a pour but de réduire le nombre de sites d'échange de cations, ce qui favorise l'exfoliation de l'argile à des valeurs de pH plus élevées.^{[99],[100]} Le contact se fait généralement avec de l'acide sulfurique.

Sonication

Il a été montré qu'une étape d'ultrasonication d'une suspension d'argile suffisait à augmenter la périodicité d_{001} (représentative de l'espacement basal de l'argile), dénotant un écartement des feuillets.^[101] Par ailleurs, cette étape augmente la surface spécifique du matériau sans créer de nouveaux micropores. Ceci est dû à une réduction significative de la taille des particules sans affecter la cristallinité du matériau.^[102] En revanche, la charge du feuillet diminue. La sonication, étape permettant d'écarter les feuillets de l'argile, peut donc être une étape préalable à un traitement d'exfoliation pour faciliter la délamination.

Intercalation de polymères

L'exfoliation d'argiles par l'emploi de polymères a été particulièrement étudiée du fait de la formation de nanocomposites. Il existe deux façon de procéder : soit en plaçant les monomères dans l'espace interfoliaire puis en les polymérisant (polymérisation in situ), soit en infiltrant directement les chaînes de polymère entre les feuillets. Plus récemment, cette voie a été étendue à des biopolymères tels que vitamines, extraits de papaye, chitosan ...^[103]

Il est important de noter que la disparition de la réflexion basale d_{001} en diffraction de rayons X ne suffit pas à conclure à une exfoliation ; cette analyse doit être complétée par une observation au microscope électronique à transmission.^[104] Par ailleurs, s'il n'est pas possible de remonter au degré d'exfoliation de l'argile à partir du diffractogramme RX, une méthode a été mise au point par IDJO *et al.* pour déterminer ce degré d'exfoliation ainsi que l'orientation des feuillets par infrarouge (ATR).^{[105], [106]}

4. Propriétés thermiques des argiles et conductivité thermique

4.1 Matériaux bruts

D'une manière générale, les conductivités des argiles sont connues, mais varient sensiblement selon le type d'argile utilisé, son gisement de provenance, sa composition ... Ainsi, une argile de type kaolinite a une conductivité de l'ordre de $0,170 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.^[107]

Dans le domaine de l'isolation dans le bâtiment, des briques d'argiles contenant de la perlite sont reportées pour avoir une conductivité de $0,170$ à $0,400 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ selon la proportion de perlite qu'elles contiennent.^[108] Certaines mesures de conductivité sont menées dans le cadre de l'étude des sols en agriculture, pour déterminer leur aptitude à chauffer et à se refroidir et l'influence des traitements agricoles sur leur conductivité.^[109] Enfin, des valeurs de conductivité ont pu être obtenues par simulation par MÜGLER *et al.*^[110]

D'après les valeurs de la littérature, les argiles ne peuvent donc pas être considérées ni comme matériau conducteur (matériau de conductivité supérieure à $20 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) ni comme matériau isolant (matériau de conductivité inférieure à $0,050 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Toutefois, au vu des objectifs de ce travail, les matériaux bruts seront considérés comme « plutôt conducteurs » car leur conductivité se situe sur une toute autre gamme que les matériaux (super)isolants visés.

4.2 Influence des traitements thermiques

En plus des conductivités des matériaux bruts, les performances thermiques des argiles ont tout récemment été étudiées en fonction de différents traitements thermiques à haute température

sur une argile rouge de Rio^[111] et sur de la kaolinite.^[107] Les conductivités mesurées augmentent respectivement de 0,170 et 0,300 W.m⁻¹.K⁻¹ à 3 W.m⁻¹.K⁻¹ lorsque la température augmente. Des changements structuraux peuvent avoir lieu à haute température.

4.3 Composites à base d'argile

Lorsqu'il est question d'isolation, les argiles sont plus généralement employées pour former des composites à base d'argile avec d'autres matériaux (plastiques,^{[112], [113]} polymères, bois ...) Il en existe différents types : des bétons isolants,^{[114], [115]} des isolants^{[116], [117]}, des nanocomposites élaborés pour leurs performances mécaniques.^[118] Le Tableau 6 donne quelques exemples de composites à base d'argile utilisés dans l'isolation et les différents domaines d'application avec des valeurs de conductivité thermique.

Tableau 6 : exemples de composites à base d'argile utilisés dans l'isolation avec leurs applications et leurs valeurs de conductivité thermique.

Argile	Autre composant	Application	Conductivité [W.m ⁻¹ .K ⁻¹]	Auteurs	Année
kaolinite	ciment, bois	béton	0,130-0,430	BOUGUERRA <i>et al.</i>	1997
kaolinite	ciment, bois	béton	0,080-0,240	AL RIM <i>et al.</i>	1999
bentonite	polyester	composite isolant	0,095-0,200	AL-MALAH <i>et al.</i>	2007
montmorillonite	polylactide	nanocomposite	pptés thq	PLUTA <i>et al.</i>	2007
montmorillonite	PMMA	emballage, stockage de gaz	pptés thq	MENEGHETTI <i>et al.</i>	2006
?	geopolymère	isolant	?	BUCHWALD <i>et al.</i>	2004
?	plastique	Brique isolante	?	CHEN <i>et al.</i>	2007
kaolin	Cellulose, amidon	substitut à l'amiante, peinture	pptés thq	NECKERMANN WOODING	1982

D'une manière générale, les composites cités sont constitués de faibles pourcentages d'argile dans une matrice polymère pour améliorer les performances mécaniques du matériau.

4.4 Phyllosilicates expansés

Certains phyllosilicates expansés sont connues et sont couramment employées pour leurs propriétés isolantes.^{[119],[120],[121],[122]} Par exemple, la perlite issue de roches silicique est concassée de manière à obtenir des grains identiques à du sable. Ils sont ensuite chauffés à très haute température (1200 °C) pour leur faire perdre leur eau et augmenter leur volume. La perlite est utilisée notamment pour l'isolation dans le bâtiment (combles, l'insufflation dans les murs et couches de ravaillage). Le même procédé est appliqué sur la vermiculite. Cette dernière permet également d'isoler les champs magnétiques, mais est utilisée aussi bien pour l'isolation à haute

température que dans le packaging. Leur conductivité est voisine de $0,045$ à $0,050 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Ces matériaux peuvent être mélangés à d'autres constituants (matériaux fibreux, adhésifs) pour donner une mise en forme au composite.^[123]

4.5 Composite phyllosilicates-biopolymères lyophilisés

Récemment, la synthèse d'aérogels de type phyllosilicate-biopolymère obtenus par lyophilisation a été rapportée.^{[124],[125],[126]} Des conductivités thermiques de $0,045 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ont été mesurées sur ces systèmes.^[127]

Pour résumer cette partie, la Figure 22 récapitule les études menées sur les propriétés thermiques des argiles et leur conductivité thermique, qu'elles soient brutes, lyophilisées ou constituant d'un matériau composite.

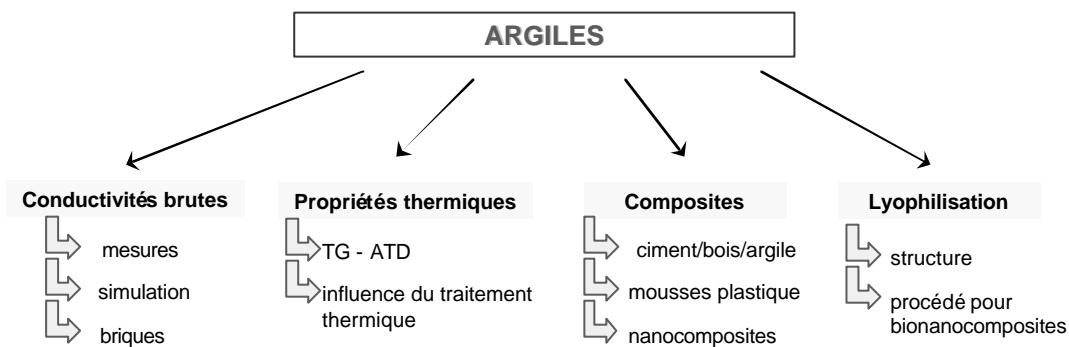


Figure 22 : schéma des études menées sur les propriétés thermiques et la conductivité thermique des argiles brutes, des argiles lyophilisées et des argiles utilisées dans les composites.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE I

- [1] C. Langlais, S. Klarsfeld, **Isolation thermique à température ambiante : classification des isolants**, *Techniques de l'Ingénieur*, C3-370, 1-12
- [2] J. Fricke, **Materials research for the optimization of thermal insulations**, *High Temp.–High Press.*, 1993, **25**, 4, 379-390
- [3] C. Langlais, S. Klarsfeld, **Isolation thermique à température ambiante : propriétés**, *Techniques de l'Ingénieur*, BE 9 860
- [4] **Réflexion de l'énergie et densité des composants**, Valtech Isolation, www.valtech-isolation.com/technique-isolation.html
- [5] S. D. Probert, **Thermal insulation**, *Heat Transf. Surv.*, 1968, 73-78
- [6] E. Mueller, **Determination of physical and technological properties of superinsulation**, *Sci. Tech. Aerosp. Rep.*, 1970, **8**, 1, 200
- [7] J. Ischii, **Superinsulation**, *Shinku*, 1970, **13**, 10, 318-326
- [8] J. Fricke, **From thermal insulation to vacuum super-insulation**, *Phys. Unserer Zeit*, 1984, **15**, 2, 42-50
- [9] R. Caps, U. Heinemann, M. Ehrmanntraut, J. Fricke, **Evacuated insulation panels filled with pyrogenic silica powders : properties and applications**, *High Temp. – High Press.*, 2001, **33**, 2, 151-156
- [10] P. Manini, **Recent development in the open cell foams – filled vacuum insulated panels for appliance applications**, *Proceedings Polyurethane Expo '98*, Dallas, 1998, 359-366
- [11] M. Duminil, **Les panneaux isolants sous vide : une technique délicate mais prometteuse**, *Revue Générale du Froid*, 1997, **979**, 55-62
- [12] V. F. Getmanets, L. G. Goncharenko, R. S. Mikhilchenko, N. P. Pershin, G. C. Zhun, . Stears, **The single component superinsulation**, *Cryogenics*, 1999, **39**, 1037-1038
- [13] H. Schwab, U. Heinemann, J. Wachtel, H.-P. Ebert, J. Fricke, **Predictions for the increase in pressure and water of vacuum insulation panels (VIPs) integrated to building constructions using model calculations**, *J. Therm. Env. Build. Sc.*, **28**, 4, 327-344
- [14] S. W. Hwang, H. H. Sung, Y. S. Ahn, **Effective preparation of crack-free silica aerogels via ambient drying**, *J. Sol-Gel Technol.*, 2007, **41**, 139-146
- [15] Z. Deng, J. Wang, A. Wu, J. Shen, B. Zhou, **High strength SiO₂ aerogel insulation**, *J.Non-Cryst. Sol.*, 1998, **225**, 101-104
- [16] fiche technique de l'aérogel Nanogel® de Cabot, www.nanogel.com
- [17] S. S. Kistler, **Coherent expanded aerogels and jellies**, *Nature*, 1931, **127**, 741-741
- [18] S. S. Kistler, **The relation between heat conductivity and structure in silica aerogels**, *J. Phys. Chem.*, 1935, 79-85
- [19] S. S. Kistler, A. G. Caldwell, **Thermal conductivity of silica aerogel**, *J. Industr. Engin. Chem.*, 1934, **26**, 658-662
- [20] J. Fricke, **Aerogele : hochporöse, nanostrukturierte Materialien mit faszinierenden Eigenschaften und Anwendungen**, *Phys. Bl.*, 1995, 51, 10, 935-939
- [21] G. Hermann, R. Iden, M. Mielke, F. Teich, B. Ziegler, **On the way to commercial production of silica aerogel**, *J.Non-Cryst. Sol.*, 1995, **186**, 380-387
- [22] P. B. Wagh, S. V. Ingale, **Comparison of some physico-chemical properties of hydrophilic and hydrophobic silica aerogels**, *Ceram. Int.*, 2002, **28**, 1, 43-50
- [23] T. Rettelbach, J. Säuberlich, S. Korder, J. Fricke, **Thermal conductivity of silica aerogel powders at temperatures from 10 to 275 K**, *J. Non-Cryst. Sol.*, 1995, **186**, 278-284
- [24] J. Wang, J. Kuhn, X. Lu, **Monolithic silica aerogel insulation doped with TiO₂ powder and ceramics fibers**, *J. Non-Cryst. Sol.*, 1995, **186**, 296-300
- [25] D. M. Smith, A. Maskara, U. Boes, **Aerogel-based thermal insulation**, *J. Non-Cryst. Sol.*, 1998, **225**, 254-259
- [26] L. W. Hrubesch, **Aerogel applications**, *J. Non-Cryst. Sol.*, 1998, **225**, 335-342
-

-
- [27] M. Schmidt, F. Schwertfeger, **Applications for silica aerogel products**, *J. Non-Cryst. Sol.*, 1998, **225**, 364-368
- [28] M. Reim, A. Beck, W. Körner, R. Petricevic, M. Glora, M. Weth, T. Schliermann, J. Fricke, Ch. Schmidt, F. J. Pötter, **Highly insulating aerogel glazing for solar energy usage**, *Solar Energy*, 2002, **72**, 1, 21-29
- [29] K. Duer, S. Svendsen, **Monolithic aerogel in superinsulating glazings**, *Solar Energy*, 1998, **63**, 4, 259-267
- [30] M. Reim, W. Körner, J. Manara, S. Korder, M. Arduini-Schuster, H.-P. Ebert, J. Fricke, **Silica aerogel granulate material for thermal insulation and daylighting**, *Solar Energy*, 2005, **79**, 2, 131-139
- [31] K. I. Jensen, J. M. Schultz, F.H. Kristiansen, **Development of windows based on highly insulating aerogel glazings**, *J. Non-Cryst. Sol.*, 2004, **350**, 351-357
- [32] G. M. Pajonk, **Transparent silica aerogels**, *J. Non-Cryst. Sol.*, 1998, **225**, 307-314
- [33] W. C. Ackerman, M. Vlachos, S. Rouanet, J. Fruendt, **Use of surface treated aerogels derived from various silica precursors in translucent insulation panels**, *J. Non-Cryst. Sol.*, 2001, **285**, 264-271
- [34] K. Kamiuto, T. Miyamoto, S. Saitoh, **Thermal characteristics of a solar tank with aerogel surface insulation**, *Appl. Energy*, 1999, **62**, 113-123
- [35] J. E. Fesmire, **Aerogel insulation systems for space launch applications**, *Cryogenics*, 2006, **46**, 111-117
- [36] A. Bisson, A. Rigacci, D. Lecomte, P. Achard, **Effective thermal conductivity of divided silica aerogel beds**, *J. Non-Cryst. Sol.*, 2004, **350**, 379-383
- [37] K. Oa, V. F. Getmanets, Brevet 9700025 (URRS) Patent Office 1982;40
- [38] H. L. Paul, K. R. Diller, **Comparison of thermal insulation performance of fibrous materials for the advanced space suit**, *J. of Biomechanical Engineering*, 2003, **15**, 639-647
- [39] H. Schwab, U. Heinemann, A. Beck, H.-P. Ebert, J. Fricke, **Dependence of thermal conductivity on water content in vacuum insulation panels with fumed silica kernels**, *J. Therm. Env. Build. Sc.*, 2005, **28**, 4, 319-326
- [40] R. S. Graves, T. G. Kollie, **Interlaboratory comparison measurements of the thermal conductivity of powder-filled evacuated panel superinsulation**, *Thermal Conductivity*, 1994, **22**, 435-446
- [41] R. Tomasi, D. Sireude, R. Marchand, Y. Scudeller, P. Guillemet, **Preparation of a thermal insulating material using electrophoretic deposition of silica particles**, *Mater. Sc. Engin. B*, 2007, **137**, 225-231
- [42] J. Hernandez, C. Enjalbert, **Thermal and/or acoustic insulation materials made from silica and methods for production thereof**, *brevet WO 2005/003057 A3 / FR2856680 B1* (Rhodia)
- [43] J.-J. Thibault, **Procédé et emballage à haute performance de thermo-isolation**, *brevet FR 2795 363 A1* du 28.06.99 (Emball'Iso)
- [44] M. Kaviany, **Principles of heat transfer in porous media**, 2nd edition, 1995, Springer-Verlag
- [45] C. Langlais, S. Klarsfeld, **Isolation thermique à température ambiante : bases physiques**, *Techniques de l'Ingénieur*, C 3371,1-17
- [46] C. Langlais, S. Klarsfeld, **Isolation thermique à température ambiante : transferts de chaleur**, *Techniques de l'Ingénieur*, BE 9 859
- [47] J. Fricke, E. Hümmer, H. J. Morper, P. Scheuerpflug, **Thermal properties of silica aerogels**, in *Second Symposium on aerogels*, 1989, 87-97
- [48] C. Kittel, **Physique de l'état solide**, *Dunod*, (7^{ème} édition), 1999
- [49] G. A. Bird, **Molecular gas dynamics and the direct simulation of gas flows**, *Oxford University Press*, 2003, New-York
- [50] R. Tomasi, D. Sireude, Y. Scudeller, René Marchand, **Développement de superisolants thermiques**, *Rapport de stage de troisième année*, I.2, 2005, Laboratoire de Génie des Matériaux et Procédés Associés
- [51] L. Rayleigh, **On convective currents in a horizontal layer fluid, when the higher temperature is on the under side**, *Philos. Mag. J. Sc.*, 1916, **32**, 192, 529-546
-

-
- [52] D. Buettner, J. Fricke, R. Krapf, H. Reiss, **Measurement of the thermal conductivity of evacuated load-bearing, high temperature powder and glass insulations with a 700 x 700 mm² guarded hot plate device**, *High Temp. –High Press.*, 1983, **15**, 2, 233-240
- [53] H.-P. Hebert, V. Bock, O. Nilsson, J. Fricke, **The hot-wire method applied to porous materials of low thermal conductivity**, *High Temp. –High Press.*, 1993, **25**, 4, 391-402
- [54] F. De Ponte, S. Klarsfeld, **Conductivité thermique des isolants**, *Techniques de l'ingénieur*, traité Mesures et Contrôle, R 2 930
- [55] P. Guillemet, représentation 3D du dispositif à ruban chaud conçu au LGMPA selon la méthode des éléments finis
- [56] Y. Martin, J.-C. Champeymond, F. Pascal, **Chaîne du froid : évolution des colis isothermes à énergie stabilisatrice**, *Rev. Génér. Froid Cond. Air*, nov. 2007
- [57] S. Melka et J.-J. Bézian, **L'isolation thermique par les matériaux granulaires**, *Rev. Génér. Therm.*, 1997, **36**, 345-353
- [58] L'air liquide, Geroges Claude, Commissariat à l'Energie Atomique, **Matériau isolant à basse conductivité thermique constitué d'une structure granulaire comprimée**, *brevet FR 76 23.899* du 5 août 1976
- [59] M. Duminil, **Les panneaux isolants sous vide : une technique délicate mais prometteuse**, *Rev. Génér. Froid*, 1997, **979**, 55-62
- [60] H. Yoneno, R. Yamamoto, **Heat transfer properties of flat panel evacuated porous insulators**, *Japan. Assoc. Refrig.*, 1984, **1**, 53-62
- [61] J. S. Beck, **Method for synthesizing mesoporous crystalline materials**, *brevet américain US 5057296*, 1991
- [62] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, et J. C. Vartuli, **Composition of porous crystalline materials, its synthesis**, *brevet US 5102643*, 1992
- [63] G. J. de A. A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, **Chemical strategies to design textured materials : from microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures**, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 4093-4138
- [64] Y. Wan, D. Zhao, **On the controllable soft-templating approach to mesoporous silicates**, *Chem. Rev.*, **107**, 7, 2007, 2821-2860
- [65] J.S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. Mc Cullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, **A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates**, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 27, 10834-10843
- [66] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol et T. Sieminska, **Reporting physisorption data for gas/solids systems, with special reference to the determination of surface area and porosity (recommendations 1984)**, *Pure Appl. Chem.*, 1985, **57**, 603-619
- [67] Q. Huo, R. Leon, P.M. Petroff, G. D. Stucky, **Mesostructure design with gemini surfactants: supercage formation in a three-dimensional hexagonal array** *Science*, 1995, **268**, 1324-1327
- [68] D. Zhao, J. Fenf, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, **Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores**, *Science*, 1998, **279**, 549
- [69] C. Galacho, M. M. L. Ribeiro Carrott, P. J. M. Carrott, **Evaluation of the thermal and mechanical stability, of Si-MCM-41 and Ti-MCM-41 synthesised at room temperature**, *Micro. Meso. Mater.*, 2008, **108**, 283-293
- [70] S. G. Choi, T.-J. Ha, B.-G. Yu, S. P. Jaung, O. Kwon, H.H. Park, **Improvement of uncooled infrared imaging detector by using mesoporous silica as a thermal isolation layer**, *Ceram. Int.*, 2008, **34**, 833-83
- [71] W. Whitnall, T. Asefa, G. A. Ozin, **Hybrid porous organic-metal oxide materials**, *WO 2005/087369*, 2005
- [72] S. Guggenheim, J. M. Adams, D. C. Bain, F. Bergaya, M. F. Brigatti, V. A. Drits, M. L. L. Formoso, E. Galan, T. Kogure, H. Stanjek, **Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy : report of the Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) Nomenclature Committee for 2006**, *Clays Miner.*, 2006, **41**, 863-877
- [73] S. Caillère, **Minéralogie des argiles : structure et propriétés**, tome 1, 2^{ème} édition, INRA, : Actualités scientifiques et agronomiques, 1982, Ed. Masson, 182 p
- [74] A. Decarreau, **Matériaux argileux : structure et propriétés et applications**, Société Française de Minéralogie et Cristallographie, Decarreau Ed. 586 p
-

-
- [75] : P. G. Slade, W. P. Gates, **The swelling of HDTMA smectites as influenced by their preparation and layer charges**, *Appl. Clay Sc.*, 2004, **25**, 93-101
- [76] G. Lagaly, A. Weiss, **Determination of the layer charge in the mica-type layer silicates**, in *Proceedings Intern. Clay Conf.* Tokyo, Vol. 1., Heller L. Ed. Israël Univ. Press, Jerusalem, 61-80
- [77] L. B. Ryland, M. W. Tamele, N. J. Wilson, **Cracking catalysis : in catalysis**, 1960, Ed. P. H. Emmet, VII, 93, Rheinhold Publishing Cie, New-York US
- [78] J. J. Fripiat, A. Leonard, J. B. Uytterhoeven, **Structure and properties of silicaluminas : II. Lewis and Brønsted acid sites**, *Journal of the Physical Chemistry*, 1965, **69**, 3274-3279
- [79] : V. Médout-Marère, H. Belarbi, P. Thomas, F. Morato, J. C. Giuntini, J. M. Douillard, **Thermodynamic analysis of the immersion of a swelling clay**, *J. Coll. Int. Sc.*, 1998, **202**, 139-148
- [80] : B. Gherardi, **Organisation multi-échelle et stabilité colloïdale de suspensions d'argiles organophiles en milieu organique**, *Thèse de Chimie-Physique*, 1998, 1690 p.
- [81] : J. M. Watts, L. M. Schenk, **Process for preparing alkylated hydroxyl aromatic compounds**, *brevet US 23360 573*, 1967
- [82] : J. A. Ballantine, J. H. Purnell, J. M. Thomas, **Proton catalyzed reactions in which water is not stoichiometric reactant catalyzed by metal cation exchanged layered clays**, *brevet EP 00031 252*, 1981
- [83] : R. Gregory, D. J. H. Smith, D. J. Westlake, **The production of ethyl acetate from ethylene and acetic acid using clay catalysts**, *Clay Miner.*, 1983, **18**, 431-435
- [84] D. Elsner, R. J. Hill, **Manufacture of ceramic products using spent refractory material**, *brevet WO 9221633 A1*, 1992
- [85] Roussel-uclaf, Application à titre de médicaments de dérivés organiques de la montmorillonite, brevet *FR 2356425* du 1^{er} juillet 1976
- [86] M. Biswas, S. S. Ray, **Recent progress in synthesis and evaluation of polymer- montmorillonite nanocomposites**. *Adv. Polym. Sc.*, 2001, **155**, 167-221.
- [87] L. Huve, L. Delmotte, P. Martin, R. Le Dred, J. Baron, D. Saehr, **¹⁹F MAS-NMR study of structural fluorine in some natural and synthetic 2:1 layer silicates**, *Clays and Clay Miner.*, 1992, **40**, 2, 186-191
- [88] L. Huve, **Synthèse de Phyllosilicates en milieu acide et fluoré et leur caractérisation**, *Thèse de l'Université de Haute-Alsace*, 1992
- [89] : P. Cool, E. F. Vansant, **Preparation and characterization of zirconium pillared laponite and hectorite**, *Micro. Mater.*, 1996, **6**, 27-36
- [90] : S. Aceman, N. Lahav, S. Yariv, **A thermo-XRD study of Al-pillared smectites differing in source of charge, obtained in dialyzed, non-dialyzed and washed systems**, *Appl. Clay Sc.*, 2000, **17**, 99-126
- [91] : Y. Qi, M. Al-Mukhtar, J.-F. Alcover, Faïza Bergaya, **Coupling analysis of macroscopic and microscopic behaviour in highly consolidated Na-laponite clays**, *Appl. Clay Sc.*, 1996, **11**, 185-197
- [92] : fiche technique de la laponite, www.laponite.com, Rockwood Additives Limited
- [93] J. M. Saunders, J. W. Goodwin, R. M. Richardson, B. Vincent, **A small X-ray scattering study of aqueous laponite dispersions**, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 9211
- [94] L. M. Daniel, R. L. Frost, H. Y. Zhu, **Synthesis and characterisation of clay-supported titania photocatalysts**, *J. Coll. Int Sc.*, 2007, **316**, 72-79
- [95] : P. Mongondry, **Structure et comportement rhéologique des suspensions aqueuses de laponite en présence de plusieurs additifs**, *thèse de doctorat*, 2003
- [96] : P. Mongondry, T. Nicolai, J.-F. Tassin, **Influence of pyrophosphate or polyethylene oxide on the aggregation and gelation of aqueous laponite dispersions**, *J. Coll. Int. Sc.*, 2004, **275**, 191-196
- [97] : J. H. Park, S. C. Jana, **Mechanism of exfoliation of nanoclay particles in epoxy-clay nanocomposites**, *Macromolec.*, 2003, **36**, 2758-2768
-

-
- [98] : S. Y. Lee, S. J. Kim, **Delamination behavior of silicate layers by adsorption of cationic surfactants**, *J. Coll. Int. Sc.*, 2002, **248**, 231-238
- [99] : F. Kooli, Y. Z. Khimyak, S. F. Alshahateet, Fengxi Cheng, **Effect of acid activation levels of montmorillonite clay on the cetyltrimethylammonium cations adsorption**, *Langmuir*, 2005, **21**, 8717-8723
- [100] : F. Kooli, W. Jones, **Characterization and catalytic properties of a saponite clay modified by acid activation**, *Clay Miner.*, 1997, **32**, 633-643
- [101] M. C. Jiménez de Haro, J. M. Martínez Blanes, J. Poyato, L. A. Pérez-Maqueda, A. Lerf, J. L. Pérez-Rodríguez, **Effects of mechanical treatment and exchanged cation on the microporosity of vermiculite**, *J. Phys. Chem. Sol.*, 2004, **65**, 435-439
- [102] M. C. Jiménez de Haro, J. L. Pérez-Rodríguez, J. Poyato, L. A. Pérez-Maquenda, V. Ramírez-Valle, A. Justo, A. Lerf, F. E. Wagner, **Effect of ultrasound on preparation of porous materials from vermiculite**, *Appl. Clay Sc.*, 2005, **30**, 11-20
- [103] M. Darder, M. Colilla, E. Ruiz-Hitzky, **Biopolymer-clay nanocomposites based on chitosan intercalated in montmorillonite**, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 3774-3780
- [104] B. Chen, J. R. G. Evans, H. C. Greenwell, P. Boulet, P. V. Coveney, A. A. Bowden, A. Whiting, **A critical appraisal of polymer-clay nanocomposites**, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 568-594
- [105] W. Ijdo, S. Kemnetz, D. Benderly, **An infrared method to assess organoclay delamination and orientation in organoclay polymer nanocomposites**, *Polym. Engin. Sc.*, 2006, 1031-1039
- [106] W. Ijdo, S. Kemnetz, W. Mardis, D. Benderly, **Method to assess organoclay exfoliation and orientation in organoclay/polymer nanocomposites**, *brevet américain n° US 7300399 B2*, 2007
- [107] A. Michot, D. S. Smith, S. Degot, C. Gault, **Thermal conductivity and specific heat of kaolinite : evolution with thermal treatment**, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2008, INPRESS
- [108] I. B. Topçu, B. Isikdag, **Manufacture of high heat conductivity resistant clay bricks containing perlite**, *Build. Envir.*, 2007, **42**, 3540-3546
- [109] N. H. Abu-Hamdeh, **Effect of tillage treatments on soil thermal conductivity for some Jordanian clay loam and loam soils**, *Soil Till. res.*, 2000, **56**, 145-151
- [110] C. Mügler, M. Filippi, P. Montarnal, J.-M. Martinez, Y. Wileveau, **Determination of the thermal conductivity of opalium clay via simulations of experiments performed at the Mont Terri underground laboratory**, *J. Appl. Geophysics*, 2006, **58**, 112-129
- [111] L. Mota, R. Toledo, F. A. L. Machao, J. N. F. Holanda, H. Vargas, R. T. Farai Jr, **Thermal characterisation of red clay from the northern region of Rio de Janeiro state, Brazil, using an open photoacoustic cell, in relation to structural changes on firing**, *Appl. Clay Sc.*, INPRESS
- [112] A. Buchwald, M. Hohmann, C. Kaps, H. Bettzieche, J.-T. Kuehnert, **Stabilised foam clay material with high performance thermal insulation properties**, *Ceram. Forum Int.*, 2004, **81**, 8, E39-E42
- [113] G. Chen, R. Zhang, X. Ke, **Manufacture of porous lightweight brick from plastic foam and clay**, *brevet n° CN 101037346*
- [114] A. Bouguerra, A. Ledhem, F. de Barquin, R. M. Dheilly, M. Quéneudec, **Effect of microstructure on the mechanical and thermal properties of lightweight concrete prepared from clay, cement, and wood aggregates**, *Cement Concrete Res.*, 1998, **28**, 8, 1179-1190
- [115] K. Al Rim, A. Ledhem, O. Douzane, R. M. Dheilly, M. Quéneudec, **Influence of the proportion of wood on the thermal and mechanical performances of clay-cement-wood composites**, *Cement and Concrete Compos.*, 1999, **21**, 269-276
- [116] E. P. Neckermann, J. S. Wooding, **Insulating and filler material comprising cellulose fibers and clay, and method of making same from paper-making waste**, *brevet canadien n° CA 1 142 306*, 1982
- [117] K. Al-Malah, B. Abu-Jdayil, **Clay-based heat insulator composites : thermal and water retention properties**, *Appl. Clay Sc.*, 2007, **37**, 90-96
- [118] P. Meneghetti, S. Qutubuddin, **Synthesis, thermal properties and applications of polymer-clay nanocomposites**, *Thermochim. Acta*, 2006, **442**, 74-77
- [119] A. L. Garnero, **Thermal insulation panels**, *brevet US 3515624*, 1970
- [120] D. L. Ruff, N. G. Nath, **Thermal insulation**, *brevet FR 2476637*, 1981
-

[121] Y. A. El Tawil, **Egyptian vermiculite as an insulation material**, *Chem. Engin. World*, 1990, **25**, 7, 77-79

[122] M. Bradshaw, **Thermal insulation material**, *brevet EP 1375446*, 2004

[123] V. S. Vasilev, A. B. Marinova, **Composition of an insulating material and a method for manufacturing articles made of it**, *brevet WO 2008/003150 A2*, 2008

[124] J.-P. Lee, K.-H. Lee, H.-K. Song, **Manufacture of biodegradable packaging foams from agar by freeze-drying**, *J. Mat. Sc.*, 1997, **32**, 5825-5832

[125] D. A. Schiraldi, M. D. Gawryla, S. A. Bandi, **Clay aerogel –based polymer composite, materials and methods**, *brevet US 2007/0208124*, 2007

[126] D. A. Schiraldi, M. D. Gawryla, S. A. Bandi, **Absorbent compositions with clay aerogels and methods for forming absorbent compositions**, *brevet US 2008/0132632*, 2008

[127] M. D. Gawryla, M. Nezamzadeh, D. A. Schiraldi, **Foam-like materials produced from abundant natural resources**, *Green Chem.*, 2008, **10**, 1078-1081

Chapitre II :

Elaboration de matériaux

siliciques mésoporeux

Felix qui potuit rerum cognoscere causas (Virgile, Géorgiques)
(*Heureux quiconque peut connaître les raisons des choses*)

INTRODUCTION	45
I. LES NANOPARTICULES DE SILICE MESOPOREUSE.....	46
1. Présentation des matériaux.....	46
2. Mise au point du protocole de synthèse	47
2.1 Caractéristiques physico-chimiques des nanoparticules	47
Masse volumique apparente	47
Diffraction de Rayons X	47
Microscopies électroniques à Balayage et en Transmission	48
Porosité des nanoparticules	50
Fluorescence X	52
Analyses thermogravimétriques	53
RMN du ²⁹Si	54
2.2 Taille des nanoparticules.....	55
Diffusion Dynamique de la Lumière	55
Microscopie Electronique en Transmission	57
Bilan de l'influence de la taille des nanoparticules	59
3. Traitements post-synthèse.....	60
3.1 Nanofiltration.....	60
Observations macroscopiques	60
Diffusion Dynamique de la Lumière et potentiel zêta	61
Analyses thermogravimétriques	62
Bilan de la nanofiltration	63
3.2 Traitements thermiques.....	63
Choix des températures de traitement	64
Protocole de traitement	64
Observation macroscopique	64
Masse volumique apparente	65
Diffusion Dynamique de la Lumière et potentiel zêta	65
Diffraction de rayons X	67
Analyses thermogravimétriques	68
Porosité des échantillons	70
Spectroscopie Infrarouge	72
Microscopies Electroniques à Balayage et en Transmission	73
Spectroscopies de Résonance Magnétique nucléaire du ¹H et du ²⁹Si	75
Bilan des nanoparticules traitées thermiquement (hors conductivité)	77
3.3 Lyophilisation	78
Masse volumique apparente	78
Microscopie Electronique à Balayage	79
Porosité	80
Bilan de la lyophilisation	81
4. Mesures de conductivité.....	82
Influence de la taille des nanoparticules	82
Influence de la porosité	82
Influence de la lyophilisation	83

Influence du traitement thermique	86
5. Conclusion	91
II. SMO MASSIVES	94
1. Présentation des matériaux.....	94
2. Caractéristiques physico-chimiques des SBA-15	95
Masses volumiques apparentes	95
Diffraction de Rayons X	95
Microscopie Electronique à Balayage	96
Analyses thermiques	98
Porosité	98
3. Traitements post-synthèse.....	100
Masses volumiques apparentes	100
Microscopie Electronique à Balayage	102
Porosité	103
4. Mélanges de produits avec une phase SBA-15	103
Objectif	103
Choix des matériaux	103
Protocole	104
Caractérisations	104
5. Mesures de conductivité thermique	104
Influence de la morphologie	104
Influence des traitements post-synthèse	105
Mélange SBA-15 / Aerosil 380	107
6. Bilan des SBA-15	108
III. LES MOUSSES MESOSCOPIQUES : MCFs	109
1. Présentation des matériaux.....	109
Protocole expérimental	109
2. Caractérisations	109
Masses volumiques apparentes	109
Diffraction de Rayons X	110
Microscopies Electroniques à Balayage et en Transmission	110
Analyses thermogravimétriques	112
3. Traitements post-synthèse.....	113
3.1 Calcination.....	113
Masse volumique apparente	113

Porosité	114
3.2 Influence de la lyophilisation.....	116
Masse volumique apparente	116
Microscopie Electronique à Balayage	116
Porosité	117
4. Mesures de conductivité.....	118
5. Bilan des MCFs.....	120
IV. SYNTHÈSE DE MONOLITHES	121
1. Observations macroscopiques.....	121
2. Microscopie Electronique à Balayage	122
3. Diffraction de rayons X.....	122
4. Porosité.....	123
5. Mesures de conductivité thermique	124
6. Bilan sur la synthèse de monolithes	125
V. CONCLUSION SUR LES SILICES MESOPOREUSES	127

INTRODUCTION

Le présent chapitre traite des matériaux silicieux mésoporeux organisés utilisés dans le cadre de nos recherches. Deux catégories de matériaux ont été étudiées : des nanoparticules d'une part, par opposition aux matériaux massifs¹ d'autre part. Deux types de familles, qui se distinguent par la taille et l'organisation des pores, ont été principalement étudiées (cf. Figure 1).

Les caractéristiques structurales et texturales de chaque matériau seront tout d'abord décrites ; l'influence de divers paramètres tels que la porosité (taille et arrangement des pores), la taille et morphologie des particules et les traitements post-synthèse appliqués (traitements thermiques, lyophilisation ...) sur la conductivité du matériau est ensuite présentée.

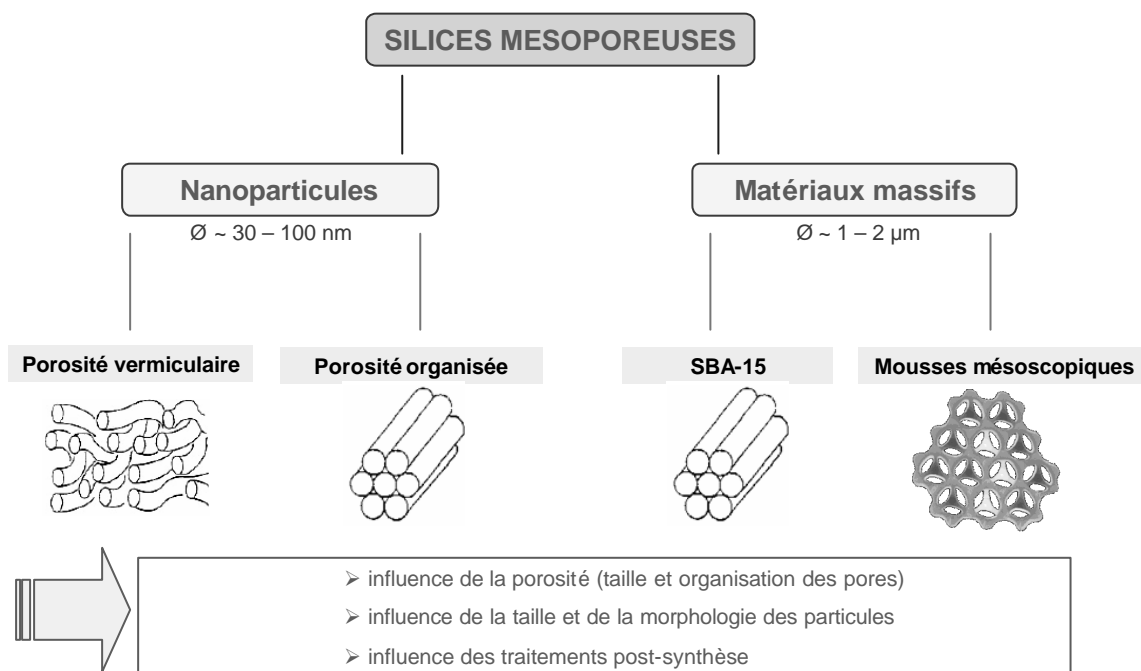


Figure 1 : schéma synoptique des matériaux silicieux organisés et non-organisés utilisés dans le cadre de ce travail

¹ Le terme « massif » désigne des matériaux dont les particules sont de taille micrométrique, précipités selon les protocoles de synthèse classiques des SMO

I. LES NANOPARTICULES DE SILICE MESOPOREUSE

1. Présentation des matériaux

Plusieurs types de nanoparticules ont été synthétisés au cours de ce travail. Les protocoles sont brièvement rappelés ici, mais sont entièrement détaillés en annexe 2.

Le mode opératoire est inspiré des synthèses de silices mésoporeuses organisées (SMO) massives.^{[1],[2],[3]} Il s'agit d'un procédé sol-gel basé sur la formation d'un réseau de silice à partir d'alcoxydes de silicium en milieu basique autour de micelles de tensioactif cationique de type alkylammonium. Après addition de la source de silice, le milieu de synthèse est dilué dans de l'eau distillée pour ralentir la croissance des particules. Au bout d'un temps t adéquat et fonction de la taille voulue des particules, la croissance des particules de silice est arrêtée par modification du pH du milieu. Les particules dont la surface est chargée positivement^[4] sont alors floculées à l'aide d'un polymère anionique (PANA : poly(acrylate de sodium)), filtrées sur Büchner et séchées à l'étuve à 80 °C. Après une étude exploratoire (stages de DEA de S. Cheuret et L. Bippus), trois types de nanoparticules ont été sélectionnées pour l'étude menée au cours de ce travail de thèse. Les principales caractéristiques de ces nanoparticules sont données dans le Tableau 1.

Tableau 1 : caractéristiques des nanoparticules de silice mésoporeuse

Nomenclature ⁽¹⁾	Source de Si	Voie de synthèse	Porosité
NP O 41 TE 30 -x ⁽²⁾	TEOS ⁽³⁾	NH ₄ OH	organisée
NP V TE 20-x	TEOS ⁽³⁾	NaOH	vermiculaire
NP D 41 LU 20-x	Ludox HS 40	NaOH	non poreux

⁽¹⁾ La nomenclature a été explicitée en annexe 2

⁽²⁾ x désigne la taille des particules (nm)

⁽³⁾ TEOS : TetraEthylOrthoSilicate

Ainsi, les nanoparticules élaborées à partir de solution colloïdale de type Ludox sont denses (non poreuses), alors que les nanoparticules synthétisées à partir de TEOS ont une porosité vermiculaire ou organisée selon que le protocole emploie, respectivement, de la soude ou de l'ammoniaque.

A partir de ces trois matériaux de départ, différents traitements ont été appliqués aux nanoparticules : extraction chimique, nanofiltration, lyophilisation, et traitement thermique dans un intervalle de température variant de 30 à 700 °C. Chacun de ces traitements est signalé par un suffixe, respectivement : -extr, -nf, -l, -x °C (x désignant la température du traitement effectué).

2. Mise au point du protocole de synthèse

2.1 Caractéristiques physico-chimiques des nanoparticules

Masse volumique apparente

Les échantillons se présentent sous forme de poudre finement divisée comportant des blocs. Leurs masses volumiques apparentes ont été déterminées d'après la masse de produit et la géométrie de l'échantillon.

Dans le cas des nanoparticules à porosité organisée non calcinées, la masse volumique apparente est estimée supérieure à 600 kg.m^{-3} , valeur correspondant à l'échantillon calciné. Elle n'a pu être déterminée directement, tous les lots non calcinés ayant déjà été utilisés pour les traitements ultérieurs.

La masse volumique apparente des nanoparticules à porosité vermiculaire est de 500 à 700 kg.m^{-3} selon les lots non calcinés et d'environ 350 kg.m^{-3} pour les échantillons calcinés. La masse volumique apparente des nanoparticules denses (NP D 41 LU) n'a pu être déterminée en raison des quantités trop faibles de produit obtenu.

Dans l'absolu, ces masses volumiques sont importantes : les produits sont globalement denses malgré leur porosité interne. Toutefois, même si ces valeurs sont élevées, elles restent inférieures à celle de la silice amorphe non poreuse ($2\ 200 \text{ kg.m}^{-3}$)^[51] ; cette différence s'explique par la porosité intraparticulaire des nanoparticules.

Diffraction de Rayons X

Des exemples représentatifs des diffractogrammes enregistrés sur chaque type de nanoparticules sont donnés sur la Figure 2.

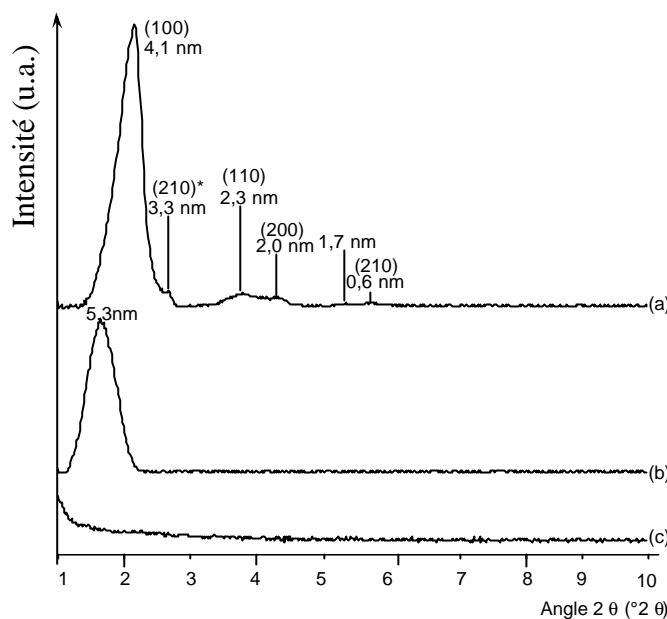


Figure 2 : Diffractogrammes de rayons X (Cu.K α) de différents types de nanoparticules de silice mésoporeuse calcinée : (a) NP O 41 TE 30-x ; (b) NP V TE 30-x ; (c) NP D Lu 30-x

* : le pic à $2,7^{\circ}2\theta$ du diffractogramme(a) peut être attribué à la réflexion (210) d'une phase cubique (groupe $Ia\bar{3}d$) type MCM-48 qui coexiste avec la phase MCM-41 majoritaire

Les charpentes minérales des matériaux étant amorphes, les diffractogrammes caractérisent l'organisation de pores (*cf.* ch I : § portant sur la porosité cristalline). Ainsi, le diffractogramme (a) représentatif des particules NP O 41 TE montre 4 réflexions ((100), (110), (200) et (210)) indexables dans le réseau hexagonal caractéristiques d'une organisation de pores de type MCM-41 (arrangement hexagonal de pores cylindriques). La diffraction de rayons X permet de confirmer l'organisation de la porosité des particules de type NP O 41 TE.

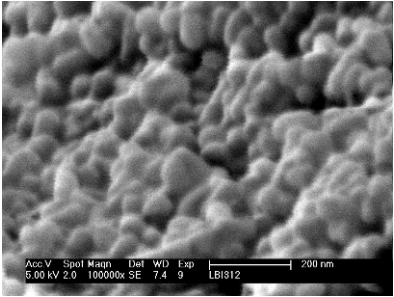
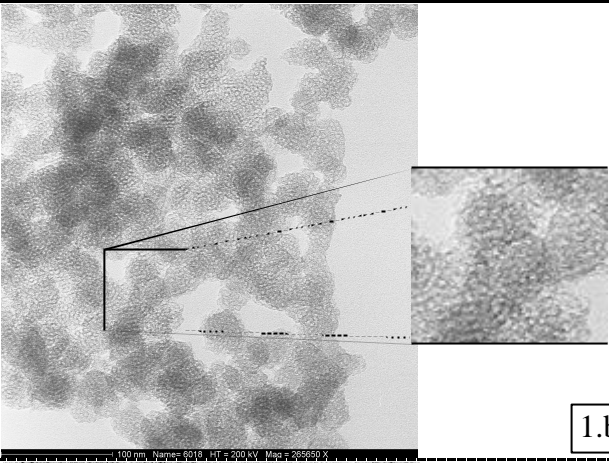
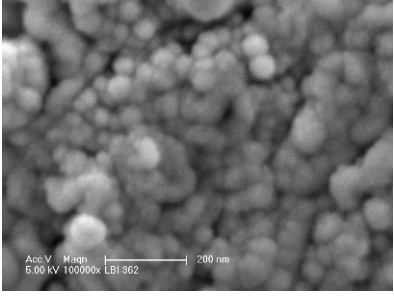
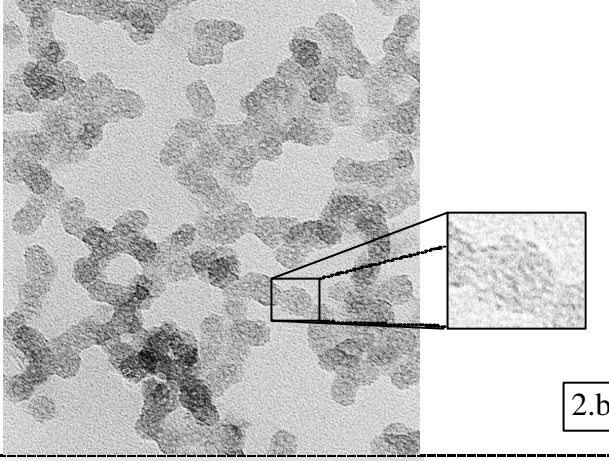
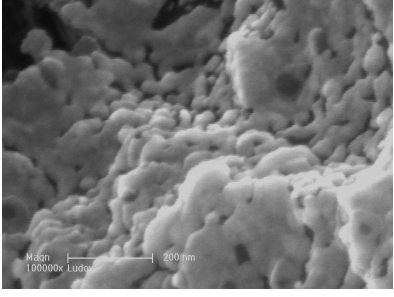
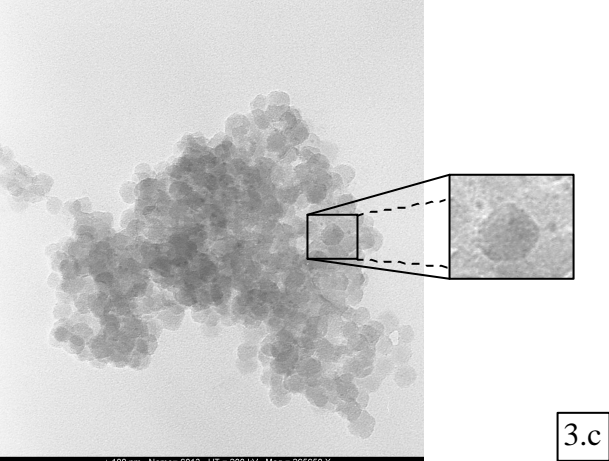
Le diffractogramme (b) issu des nanoparticules de type NP V TE 30-x ne montre qu'une seule réflexion. Ceci est caractéristique d'une porosité faiblement organisée de type vermiculaire comme les matériaux de type MSU (Michigan State University^[6]).

Enfin, le diffractogramme des échantillons de type NP D LU 30-x (c) ne montre aucune réflexion, ce qui n'indique qu'ils ne sont pas poreux.

Microscopies électroniques à Balayage et en Transmission

Des clichés MEB et MET des différents types de nanoparticules sont présentés dans le Tableau 2.

Tableau 2 : clichés MEB et MET des nanoparticules de type (a) NP O 41 TE 30-30 ; (b) NP V TE ; (c) NP D LU

Type de nanoparticules	Cliché MEB <u>200 nm</u>	Cliché MET <u>100 nm</u>
NP O 41 TE 30-30	 <p style="text-align: center;">1.a</p>	 <p style="text-align: center;">1.b</p>
NP V TE 30-25	 <p style="text-align: center;">2.a</p>	 <p style="text-align: center;">2.b</p>
NP D Lu 30-25	 <p style="text-align: center;">3.a</p>	 <p style="text-align: center;">3.c</p>

Les particules sont toutes de morphologie sphérique et de taille homogène (cf. clichés MET), dans les cas présents entre 25 et 30 nm. Les clichés MEB révèlent que ces nanoparticules s'assemblent en petits agrégats entre 50 et 100 nm.

Les clichés MET montrent que les nanoparticules de type NP O 41 TE 30-30 présentent un système organisé de pores. La taille des pores est voisine de 2 nm. Les nanoparticules de type NP V

TE 30-25 présentent également un système de pores, mais dont l'arrangement semble moins bien défini que dans le cas précédent. Enfin, les nanoparticules de type NP D Lu 30-25 semblent être denses (non poreuses). D'après les clichés MEB et MET, elles semblent également être plus agrégées que les précédentes. Ces résultats concordent avec l'organisation de pores observée précédemment par DRX.

Porosité des nanoparticules

La porosité des trois types de nanoparticules a été étudiée par manométrie d'adsorption-désorption d'azote. La porosité des échantillons a été au préalable libérée par calcination à 550 °C. Des isothermes représentatives sont présentées sur la Figure 3.

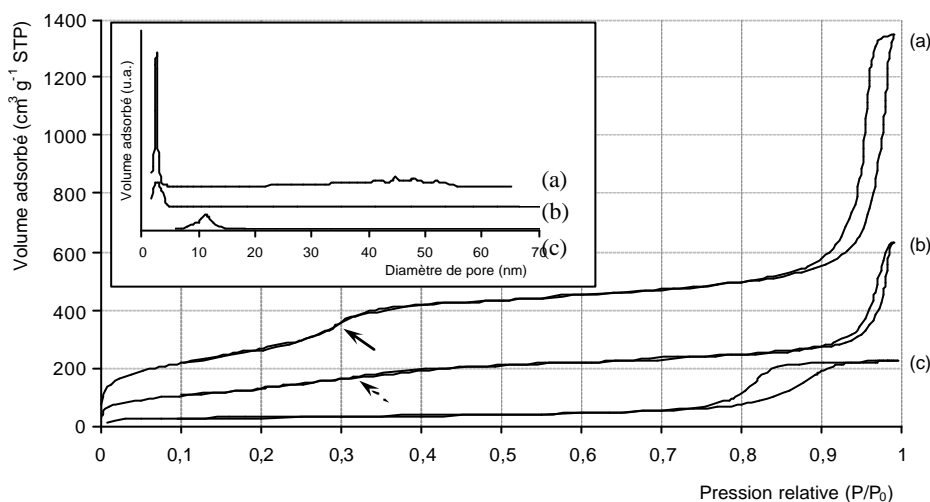


Figure 3 : isothermes d'adsorption-désorption d'azote des nanoparticules mésoporeuses calcinées, de taille moyenne 30 nm : (a) de type NP O 41 TE 30-30 ; (b) NP V TE 30-25 ; (c) NP D LU 30-25. En encart la distribution de taille de pores des mêmes échantillons

L'isotherme (a) représentant les particules à porosité organisée est de type IVa avec une boucle d'hystérèse de type H1. Ce type d'isotherme est caractéristique des matériaux mésoporeux.

On observe deux porosités distinctes pour cet échantillon. En effet, un saut d'adsorption est présent pour des pressions relatives voisines de 0,3, entre le plateau d'adsorption en monocouche et le plateau d'adsorption en multicouche. Ceci correspond au remplissage de petits mésopores internes des nanoparticules. De plus, un autre saut d'adsorption est observé pour des pressions relatives supérieures à 0,9 et correspond à la mésoporosité interparticulaire.

L'allure de l'isotherme des nanoparticules à porosité vermiculaire (b) est similaire au (a), à la différence près que les sauts d'adsorption dus aux porosités intraparticulaire et interparticulaire sont moins importants.

L'isotherme (c) est de type IV avec une boucle d'hystérèse H2 qui caractérise une porosité texturale. Ceci confirme les observations faites par DRX et MET : les nanoparticules de type NP D LU TE 30-25 denses n'ont pas de porosité interne et ne présentent que de la porosité texturale avec

des distances caractéristiques plus faibles que les autres échantillons car comme il est observé par MET les particules sont plus agrégées.

Les caractéristiques poreuses qui ont été recueillies d'après ces analyses : la surface spécifique (évaluée selon la méthode BET ^[7]) la surface intraparticulaire (déterminée par la méthode du *t-plot*)¹ : ^{[8],[9]}, le diamètre moyen des pores (d'après la méthode BJH appliquée à la branche de désorption^[10]), le volume total adsorbé et le volume poreux de l'échantillon sont présentées dans le Tableau 3.

Tableau 3 : données issues des analyses de manométrie d'adsorption-désorption d'azote : surface spécifique (S_{BET}), surface interne (S_{intra}), diamètre moyen des pores ($\phi_{p,dés}$) et volume poreux

Type de nanoparticules	S_{BET} [$m^2 \cdot g^{-1}$]	S_{intra} ^a [$m^2 \cdot g^{-1}$]	$\phi_{p,dés}$ [nm]	Volume poreux [$cm^3 \cdot g^{-1}$ STP]
NP O 41 TE 30-30	980	750	2-3 ; >50	1,82
NP V TE 30-25	490	360	2-4 ; >50	0,80
NP D LU 30-25	104	ϕ^b	6 - 15	0,35

^a la surface interne est évaluée par extrapolation du t-plot dans une gamme d'épaisseur de couche plus élevée.

^b pour cet échantillon, aucune porosité interne n'est détectée.

Il est rappelé que des nanoparticules denses de silice de 30 nm de diamètre ont théoriquement une surface spécifique externe d'environ $100 m^2 \cdot g^{-1}$ ². En conséquence, toute surface supplémentaire développée au-delà de cette valeur indique la présence de mésopores internes.

Cette surface théorique est vérifiée dans les cas présents : d'une part la surface des nanoparticules denses NP D Lu 20-25 est de $104 m^2 \cdot g^{-1}$; d'autre part la surface externe des deux types de nanoparticules poreuses (calculée par la différence $S_{BET} - S_{intra}$) est de $130 m^2 \cdot g^{-1}$. Les mesures de surfaces spécifiques des nanoparticules poreuses sont particulièrement élevées : la porosité texturale est renforcée par la présence des pores intraparticulaires. D'après les surfaces intraparticulaires calculées, l'essentiel de la porosité est due aux mésopores internes. Par ailleurs, ce caractère poreux semble d'autant plus prononcé que la porosité est organisée.

Dans le cas des nanoparticules poreuses les distributions en taille de pore sont constituées de deux populations : les petits mésopores internes de 2 à 4 nm et les larges mésopores

¹ La méthode du t-plot appliquée au domaine d'épaisseur approprié de la monocouche a montré qu'il n'y avait pas de microporosité ; la même méthode extrapolée à un domaine d'épaisseur plus élevé a permis d'évaluer une surface développée sans la contribution des larges mésopores mais comprenant les petits mésopores internes. Cette surface a été définie comme surface intraparticulaire S_{intra} . En conséquence, on obtient la surface externe par $S_{ext} = S_{BET} - S_{intra}$.

² En considérant un solide divisé constitué de N grains de forme sphérique séparés dont la masse totale est $m = N\rho V = N\rho d^3/6$ et l'aire totale $A = Npd^2$, l'aire spécifique s'écrit $S = m/a = 6/(\rho d)$, soit pour des billes de silice ($\rho = 2,1 g \cdot cm^{-3}$) : $S (m^2 \cdot g^{-1}) = 2,86 / d (\mu m)$ A.N. : si $d = 0,030 \mu m$ alors $S = 95 m^2 \cdot g^{-1}$; si $d = 0,025 \mu m$ alors $S = 114 m^2 \cdot g^{-1}$

interparticulaires de taille supérieure à 40 nm. Les diamètres des pores déterminés par cette méthode sont en bon accord avec les mesures des clichés MET. Les nanoparticules denses n'ont qu'une distribution de pores s'étalant de 6 à 15 nm : ceci permet de conclure que ces particules sont plus agrégées car la porosité interparticulaire est réduite par rapport aux cas précédents. Ceci rejoint encore une fois les observations faites par MET.

Fluorescence X

Une analyse élémentaire par fluorescence X des nanoparticules brutes de synthèse montre un faible taux de brome et de sodium ($<0,1\%$), ce qui indique que le tensioactif et le polymère sont majoritairement présents sous leurs formes ioniques CTA^+ et PA^- dans le matériau et que donc les ions Br^- et Na^+ se retrouvent dans les eaux-mères.

L'analyse de l'échantillon calciné à $550\text{ }^\circ\text{C}$ confirme que les nanoparticules sont purement siliciques (teneur en SiO_2 supérieure à $99,9\%$). L'excès de tensioactif, l'ammoniaque et les modificateurs de pH (HCl , NaOH) ont été éliminés par lavage et la matière organique a été éliminée par calcination à $550\text{ }^\circ\text{C}$.

Proportions des constituants des nanoparticules mésoporeuses

Pour une synthèse de nanoparticules de type NP O 41 TE 30°-x , les masses typiques de produit récupéré après séchage sont de $\sim 1,8\text{ g}$ pour l'échantillon brut et de $\sim 0,4\text{ g}$ pour le même échantillon calciné (soit 22% de la masse de produit non calciné, ce qui est en bon accord avec les mesures de TG présentées dans le paragraphe suivant).

La masse de $1,8\text{ g}$ comprend donc $\sim 0,4\text{ g}$ de nanoparticules et $1,4\text{ g}$ de matière organique répartie entre le CTA^+ et le PA^- . En posant l'hypothèse que –contrairement au CTA dont une partie peut se retrouver dans les eaux de filtration lors de la filtration sur Büchner– le PA est intégralement récupéré après filtration et séchage, on en déduit que l'échantillon non calciné comprend $0,24\text{ g}$ de PA (masse de PA introduit à $0,5\text{ g.L}^{-1}$) et que donc le tensioactif représente les $1,16\text{ g}$ restants. En première approximation, il est donc possible de considérer qu'un échantillon non calciné contient 22% de nanoparticules, 13% de PA et 65% de CTA, comme l'indique la Figure 4.

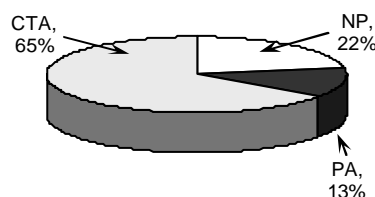


Figure 4 : estimation des proportions de tensioactif (CTA), de polymère (PA) et de nanoparticules (NP) au sein d'un lot non calciné de synthèse de type NP O 41 TE 30°-x .

Analyses thermogravimétriques

Des analyses thermogravimétriques ont été menées sur les trois types de nanoparticules. Les résultats sont présentés sur la Figure 5. Les données issues des thermogrammes sont résumées dans le Tableau 4. Les analyses de références comme le CTAB et le PANa (mélanges à 40 % en masse avec du quartz) sont données par la Figure 6.

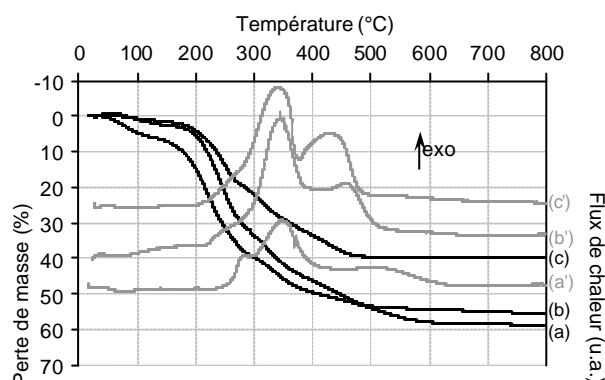


Figure 5 : courbes thermogravimétriques des nanoparticules de type (a) NP O 41 TE 30-30; (b) NP V TE 30-25; (c) NP D LU 30-25; (a'), (b') et (c') : flux de chaleurs correspondants

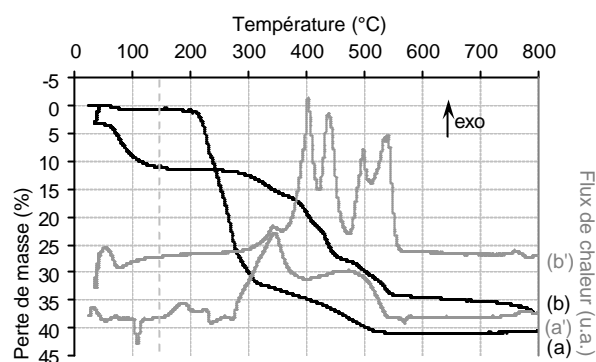


Figure 6 : courbes thermogravimétriques (a) du CTA et (b) du PANa; (a') et (b') : flux de chaleur correspondants

D'après la Figure 6, la décomposition du tensioactif ne commence qu'à partir de 200 °C et se déroule en deux temps : il y a une première perte de masse brutale, où 75 % du CTAB est éliminé avant 300 °C ; puis, une deuxième perte, moins prononcée, allant jusqu'à 500 °C. De même, la décomposition du PANa intervient aux environs de 280 °C et s'arrête à 550 °C. La présence de plusieurs pics exothermiques montre que la décomposition se déroule en plusieurs étapes.

Les plages de décomposition se retrouvent lors des analyses des trois types de nanoparticules. Il est important de noter que l'analyse par fluorescence X des nanoparticules brutes de synthèse montre un taux très faible de brome et de sodium (< 0,1%) ce qui indique que le tensioactif et le polyacrylate sont majoritairement sous leur forme ionique CTA^+ et PA^- dans le matériau et donc que les ions Br^- et Na^+ sont dans les eaux mères.

Pour les particules à porosité organisée et désorganisée (Figure 5 (a) et (b)), la proportion de CTAB est de 40 % d'après les masses introduites au cours de la synthèse et celle de PANa d'environ 10 % pour les particules à porosité organisée et vermiculaire. Bien que les contre-ions aient été éliminés dans les eaux-mères, des proportions similaires sont retrouvées dans les pertes de masse de TG (~ 50 %). Une partie du tensioactif est localisé à l'intérieur des pores et à la surface des nanoparticules.^[4]

Pour les particules denses synthétisées par la voie ludox, une perte totale de masse d'environ 40 % est observée : ceci correspond aux proportions introduites initialement.

Tableau 4: données des analyses thermiques : pourcentages de perte de masse (déterminés d'après les courbes), températures* des maxima des pics endothermiques associés au départ d'eau physisorbée (T_{eau}) et des pics exothermiques associés au départ de matière organique

Echantillons	Perte de masse (%)	Perte de masse (%)	Perte de masse (%)	Perte de masse (%)
	entre 25 et 150 °C [T_{eau} °C]	entre 150 °C et 300 °C [$T_{\text{polym libre}}$ °C]	entre 300 °C et 550 °C [$T_{\text{polym lié}}$ °C]	entre 550 °C et 800 °C [$T_{\text{polym lié}}$ °C]
NP O [§]	7 [79]	33 [283]	16 [353 , 510]	3 [?]
NP V [§]	3 [75]	31 [260]	20 [349 , 461]	1 [670]
NP D [§]	2 [71]	22 [270]	16 [343 , 432]	0 [664]
CTAB	1 [79]	30 [189 , 227]	10 [348 , 478]	0 [?]
PANa	11 [55, 108]	2 [?]	21 [344, 403 , 449 , 500 , 541]	1 [?]

* Les températures en gras correspondent aux principales pertes de masse; celles en italique correspondent aux faibles signaux exothermiques

§ NP O, NP V, NP D sont utilisés pour désigner respectivement les nanoparticules NP O 41 TE 30°-30, NP V 41 TE 30-25 et NP D LU 30-25

Il est à noter qu'il est difficile de distinguer sur les thermogrammes la décomposition du CTA de celle du PA. Pour les thermogrammes (a) et (b), les courbes de flux de chaleur sont similaires à celle du CTAB ce qui peut s'expliquer par une présence majoritaire de CTA par rapport au A dans les échantillons. Cependant, alors que les maxima des exothermes sont semblables pour (b), le deuxième maximum de (a) est à 510 °C au lieu de 460 °C pour NP V 41 TE 30-25 et 480 °C pour le CTAB. Ceci traduit probablement une décomposition retardée car le CTA est plus fortement confiné dans les pores des nanoparticules. Ce phénomène est visible dans le cas des nanoparticules à porosité organisée car la proportion de CTA au sein des pores internes est probablement plus importante étant donné que celles-ci présentent une surface intraparticulaire plus importante (cf. Tableau 4).

Enfin, il n'a pas été possible de déterminer la densité de groupements silanol de surface : il est nécessaire de pouvoir quantifier la deshydroxylation des particules, mais la dérive de la ligne de base des pertes de masse des nanoparticules calcinées masque complètement cet effet.

RMN du ²⁹Si

Quelques échantillons ont été analysés en RMN du ²⁹Si (simple impulsion avec rotation à l'angle magique) pour déterminer la proportion de groupes silanol qui reflète le caractère hydrophile/hydrophobe des nanoparticules. Un spectre d'un échantillon non calciné est montré sur la Figure 7.

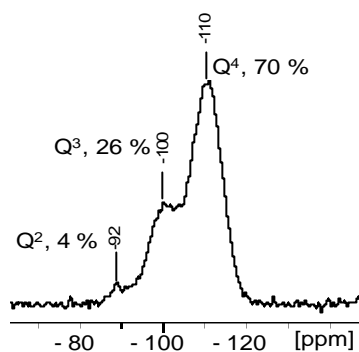


Figure 7 : spectre RMN MAS-DEC du ^{29}Si de nanoparticules à porosité vermiculaire (NP VTE)

Trois résonances sont observées, correspondant à trois types de silicium : un site de type Q^4 ($\text{Si}(\text{OSi})_4$) à -110 ppm, un site de type Q^3 ($\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}$) à -100 ppm et un site de type Q^2 ($\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2$) à -92 ppm. Les spectres ont été simulés à l'aide du logiciel DmFit^[11] pour déterminer les proportions de chaque site, qui sont respectivement de 70 %, 26 % et 4 %. La présence d'une grande quantité des groupements silanol Si-OH reflète le caractère hydrophile des nanoparticules.

2.2 Taille des nanoparticules

Comme cela a été vu au cours du chapitre I, la taille des particules de matériaux granulaires est un facteur déterminant pour opposer une résistance thermique suffisante au regard des critères correspondant aux objectifs de l'étude. Il a été montré que pour minimiser la conduction en phase gazeuse, les mésopores interparticulaires ne doivent pas excéder 10 nm ; les particules ne doivent donc pas dépasser 30 nm de diamètre.

Dans un premier temps, le protocole de synthèse a tout d'abord été optimisé pour réduire la taille des nanoparticules à cet objectif, sans contrôler l'état d'agrégation. Les paramètres d'étude ont été la température de synthèse et le temps d'inhibition de la croissance après dilution du milieu.

Diffusion Dynamique de la Lumière

Pour chaque série d'échantillons la taille des particules a été mesurée par DDL. Les résultats sont présentés sur la Figure 8 pour chaque temps d'inhibition de réaction choisi.

Nota : les distributions de DDL sont plus représentatives lorsqu'elles sont exprimées en nombre de particules plutôt que par intensité ou volume ; dans le cas présent les distributions n'ont pas été enregistrées en nombre mais en intensité. Ceci rend délicat la distinction entre les phénomènes de

croissance des particules et leur agrégation ; il peut également y avoir une superposition des phénomènes. En effet, les grandes particules diffusent plus la lumière que les petites particules même si ces dernières sont majoritaires.

Pour chaque série de nanoparticules, les maxima des distributions de taille relevées sont présentés dans le Tableau 5 avec les rendements des synthèses pour différents temps d'inhibition.

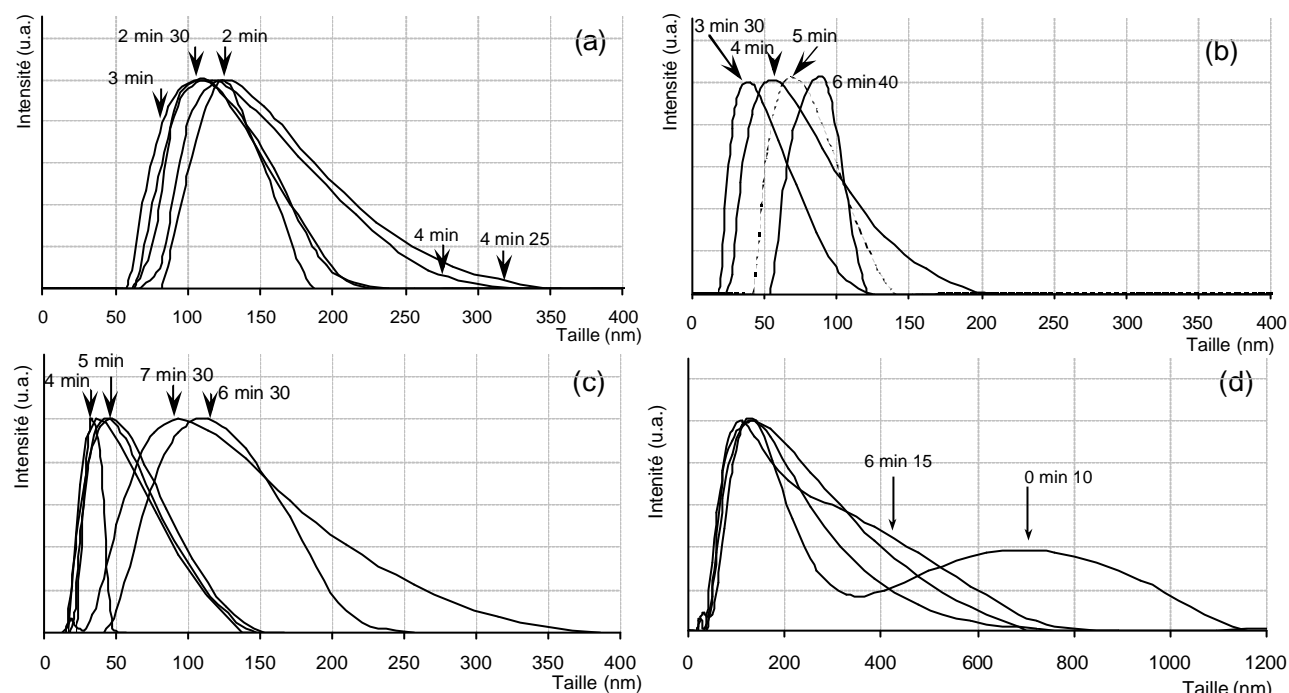


Figure 8 : distribution de taille en intensité des particules (a) NP O 41 TE 30°-x ; (b) NP V TE 20°-x ; (c) NP V TE 05°-x ; (d) NP D LU 30°-x pour chaque temps d'inhibition choisi

Tableau 5 : rendement de synthèse pour différents temps d'inhibition et maxima des distributions observées par DDL pour trois séries de nanoparticules

NP O 41 TE 30°C-x			NP V TE 20°-x		
Temps [min]	Rendement [%]	Taille [nm]	Temps [min]	Rendement [%]	Taille [nm]
2	5	122	3,5	12	48
2,5	5	114	4	15	59
3	5	106	5,66	17	72
4	5	117	6	18	82
4,42	5	138			
NP V TE 05°-x			NP D LU 30°-x		
Temps [min]	Rendement [%]	Taille [nm]	Temps [min]	Rendement [%]	Taille [nm]
4	11	33	0,166	9	125
5	12	48	1	11	123
6,5	15	114	4,42	17	125
7,5	17	90	6,25	19	130

Les mesures relevées sur la série de nanoparticules à porosité organisée (NP O, série (a)) ne montrent pas de différence significative entre les maxima des distributions pour des temps variant

de 2 min 30 à 4 min 25 ; en revanche, plus le temps d'inhibition est long et plus les distributions de taille sont larges. Les valeurs relevées oscillent entre 110 et 140 nm. Les distributions des nanoparticules à porosité vermiculaire synthétisées à 20 °C (NP V TE 20°-x, série (b)) montrent une évolution des maxima, de 48 à 82 nm : plus le temps d'inhibition est long et plus les tailles des particules sont importantes. Lorsque ce même type de nanoparticule est synthétisé à 5 °C (série (c)), on constate une évolution dans le même sens : plus le temps d'inhibition est long et plus les tailles mesurées sont importantes. L'influence du temps d'inhibition est plus marquée car la cinétique de réaction est ralentie. Enfin, les résultats des nanoparticules synthétisées par voie ludox (série (d)) diffèrent des précédents : les tailles mesurées sont sensiblement équivalentes quel que soit le temps d'inhibition (quasi-immédiat : 10 secondes, ou retardé : 6 min 25). Les tailles des particules sont bien supérieures aux cas précédents (toutes inférieures à 400 nm) : les particules pourraient alors être plus agrégées. Le protocole utilisé est différent dans ce cas (incorporation directe de la source de silice dans le bécher de dilution et ajout ultérieur de la solution alcaline de tensioactif), ce qui pourrait expliquer ces résultats.

Microscopie Electronique en Transmission

Pour confirmer les premières analyses de taille réalisées par DDL, des échantillons sélectionnés de chaque série ont été analysés par MEB et/ou MET. Par souci de clarté, seuls quelques clichés représentatifs de ces échantillons seront présentés sur la Figure 9.

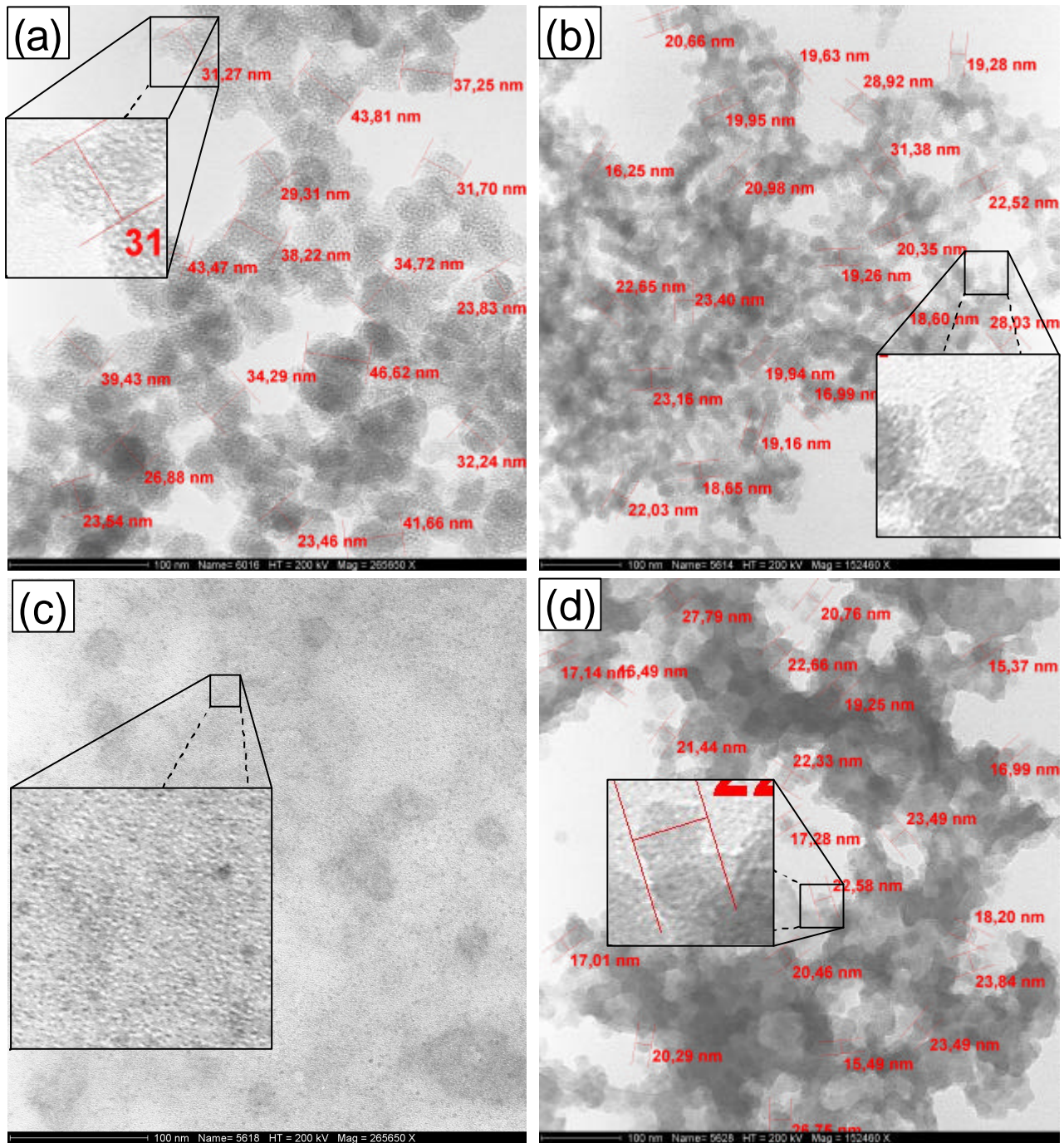


Figure 9 : clichés MET de nanoparticules de type (a) NP O 41 TE 30°-x (t=2min30); (b) NP V TE 20°-x (t=4min); (c) NP V TE 05°-x (t=5min) ; (d) NP D LU 30°-x (t=1min). Nota : (a) et (c) sont des clichés pris à un grossissement de 265 650 fois ; (b) et (d) sont des clichés pris à un grossissement de 152 460 fois ; dans tous les cas, l'échelle indiquée est de 100 nm.

Le cliché (a) montre que les nanoparticules NP O 41 TE 30°-x primaires ont une taille voisine de 30 nm et que celles-ci sont agrégées en amas de taille supérieure. Ce sont ces agrégats qui sont détectés par DDL (dans ce cas : 123 nm pour un temps d'inhibition de 2 min 30). Il faut toutefois garder à l'esprit que la phase de séchage de l'échantillon sur les grilles d'analyse MET induit elle-même une agglomération des particules. Le diamètre moyen de 30 nm remplit les

objectifs fixés par le cahier des charges. De plus, la porosité de ces particules paraît organisée^[12] et le diamètre moyen des pores mesure 2 à 3 nm.

L'observation des nanoparticules de type NP V TE 20°-x par MEB montre à de forts grossissements des objets sphériques de taille moyenne d'environ 100 nm (image non montrée), ce qui correspond aux mesures réalisées par DDL. Le cliché MET (b) révèle que ces nanoparticules ont en fait une taille unitaire moyenne proche de 20 nm, mais que celles-ci sont agrégées. Ce sont donc les agrégats qui sont observés par MEB et DDL. Le diamètre moyen de 20 nm remplit également les objectifs fixés par le cahier des charges. De plus, les particules sont poreuses, avec une porosité moins organisée que dans le cas précédent : l'arrangement des pores est de type vermiculaire, comme dans les matériaux massifs de type MSU^[6]. Les pores mesurent 2 à 3 nm.

Le cliché MET (c) des nanoparticules synthétisées à 5 °C pour un temps d'inhibition de 5 min montre une population importante de très petites particules de 2-3 nm ; des particules plus grandes (45 nm) sont également présentes. La réaction de synthèse n'est pas arrivée à terme, les particules ne sont pas organisées. La taille de ces particules ne correspond pas aux critères fixés par le cahier des charges ; il faudrait probablement envisager des temps de synthèse beaucoup plus longs ; mais devant les inconvénients matériels de ce protocole (utilisation d'un bain de glace, temps de synthèse long) ce mode opératoire est abandonné au profit de protocoles plus simples qui conduisent à des résultats similaires.

Enfin, les nanoparticules synthétisées par la voie ludox ont un diamètre moyen de l'ordre de 20 nm, ce qui correspond à la taille fixée en objectif. En revanche, le cliché (d) met en évidence le caractère dense (non poreux) de ces particules, qui semblent également liées entre elles par une masse mal définie. La porosité des particules est un des intérêts de ce travail, ces particules ne sont donc pas conformes aux objectifs de l'étude mais ont été étudiées pour comparaison avec les autres nanoparticules.

Bilan de l'influence de la taille des nanoparticules

La Microscopie Electronique à Transmission a permis de déterminer le diamètre moyen des nanoparticules (30 nm pour les NP O 41 TE 30-x et 20 nm pour les NP V TE 20-x et NP D Lu 30). Dans le cas de la NP V TE 05-x, des particules de très petite taille (~ 1 nm) sont observées, ce qui montre qu'il n'y a pas eu de formation du réseau de silice à l'interface des micelles de tensioactif. Cette technique montre que les particules NP O 41 TE 30-x et NP V TE 20-x sont poreuses avec un diamètre de pores de 2-3 nm. Elle confirme aussi que les nanoparticules obtenues par la voie ludox sont denses et plus agrégées.

Les tailles mesurées par DDL sont caractéristiques de la présence d'agrégats. Il est donc difficile de différencier une augmentation de taille des particules de leur agrégation en fonction du temps d'inhibition.

3. Traitements post-synthèse

3.1 Nanofiltration

L'élimination de la matière organique présente dans le matériau peut s'effectuer de plusieurs façons :

- par calcination (traitement thermique à une température appropriée – au moins 550 °C)
- par nanofiltration (filtration tangentielle sur membrane)

La calcination à 550 °C est la voie utilisée en routine pour éliminer la matière organique. Elle ne sera pas abordée ici mais sera présentée dans le paragraphe suivant portant sur les traitements thermiques.

Des essais de nanofiltration ont été effectués sur certains lots pour chercher des alternatives à ce procédé qui densifie le réseau de silice et peut conduire à une légère coalescence des particules (collage des particules suite à une deshydroxylation des silanols de surface)

Il est à noter que la nanofiltration ne libère a priori pas les pores mais permet d'éliminer l'excès de tensioactif dans les eaux-mères.

Rappel du protocole

A partir de la solution-mère de nanoparticules (de type NP O 41 TE 30°-30) à laver, deux solutions sont récupérées par nanofiltration : le rétentat, constitué des nanoparticules lavées, et le perméat, où se retrouve le tensioactif. Le volume total de lavage de la solution-mère est ici de 5 L d'eau distillée. La membrane de filtration utilisée possède un seuil de coupure fin (30.KD).

Observations macroscopiques

Alors que les solutions-mères de nanoparticules sont des solutions colloïdales stables plusieurs mois, le rétentat des nanoparticules nanofiltrées sédimente rapidement (~ 2 min) ; les particules apparaissent alors sous forme d'un amas blanc floconneux au fond du récipient alors que le surnageant est parfaitement limpide. On peut supposer que la nanofiltration a permis d'éliminer les molécules de tensioactif adsorbées à la surface des particules^[4], lesquelles stabilisaient la

suspension colloïdale. Le pH et la force ionique de la solution ont également été modifiés par l'élimination de la soude de la solution lors de la nanofiltration.

Diffusion Dynamique de la Lumière et potentiel zêta

Les solutions de nanoparticules nanofiltrées ont été caractérisées par DDL et potentiel zêta. Les résultats sont présentés sur la Figure 10, où chaque courbe correspond à une analyse.

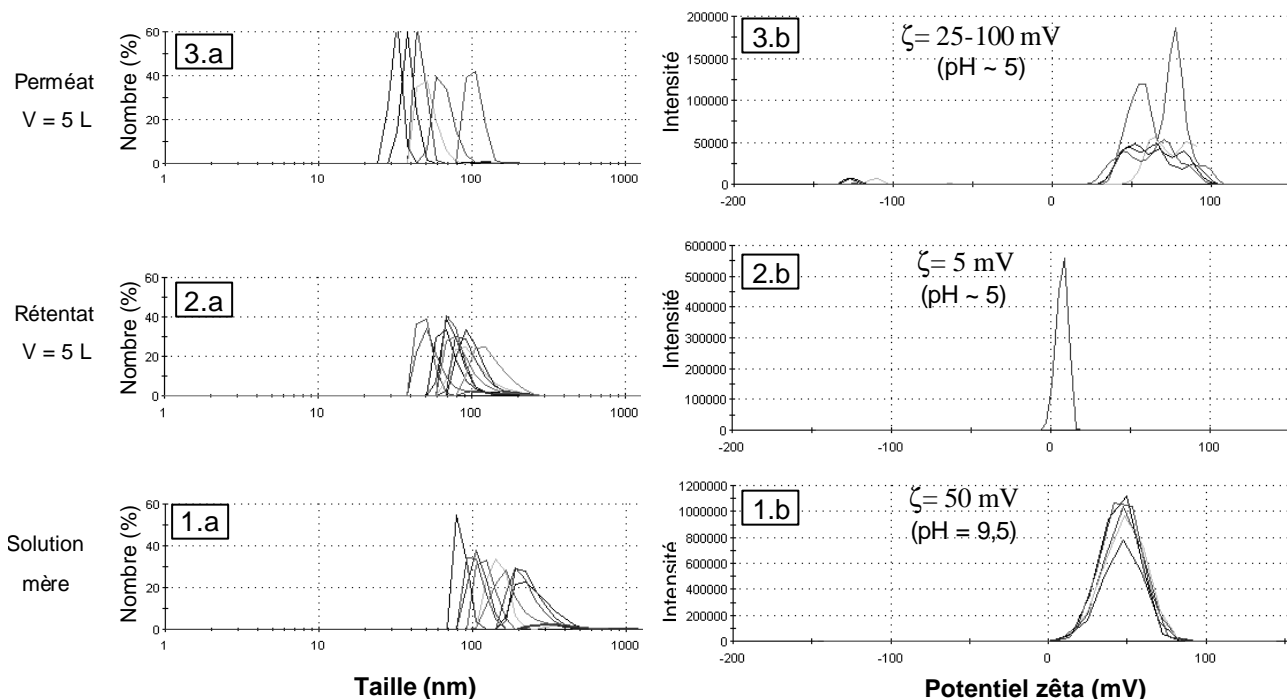


Figure 10 : distributions de taille en nombre mesurées par DDL (série a) et potentiel zêta (série b) des nanoparticules nanofiltrées : (1) solution-mère de nanoparticules ; (2) rétentat obtenu après un lavage avec 5 L d'eau distillée ; (3) perméat obtenu après un lavage avec 5 L d'eau distillée.

Contrairement aux mesures de DDL présentées au § 1.2.2, celles-ci sont présentées en nombre de particules, mode plus représentatif des populations présentes lorsque des particules de grandes tailles sont présentes. La distribution en taille de la solution-mère de nanoparticules (ici de type NP V O 41 TE 30°-30) est une distribution large s'étalant de 70 à 500 nm avec un maximum vers 80 nm. Les objets détectés sont des agrégats et/ou des agglomérats de particules. Le potentiel zêta possède également une distribution large centrée sur 50 mV pour un pH de 9,5 correspondant au pH de l'étape d'inhibition. La charge est globalement positive en raison de la présence de tensioactif (CTA⁺) à la surface des nanoparticules.

Le rétentat lavé avec 5 L d'eau a également une distribution de taille large, mais décalée vers les petites tailles : de 35 à 300 nm. L'élimination du CTA⁺ à la surface des particules semble défavorable à leur agrégation, ce qui permet d'observer des particules primaires et des agrégats de plus petite taille. De plus, le potentiel zêta chute de 50 mV à 5 mV ce qui semble confirmer qu'une

partie ou la totalité du CTA^+ a été éliminée par la nanofiltration. Au fur et à mesure de la nanofiltration, le pH diminue progressivement jusqu'à 5, valeur correspondant au pH de l'eau distillée. En plus de la modification de la charge de surface des nanoparticules, la force ionique de la solution a très probablement été modifiée pendant la nanofiltration ce qui peut expliquer que les nanoparticules flocculent dans le perméat nanofiltré.

Enfin, l'analyse du perméat montre une distribution de taille encore plus décalée vers les petites tailles : de 25 nm à 150 nm. Ceci montre que des nanoparticules sont passées à travers la membrane. La nanofiltration avec un seuil de coupure de 100 kD engendre donc des pertes de produit. Le potentiel zêta est très largement positif avec une large distribution s'étalant de 25 à 100 mV indiquant la présence de CTA^+ à la surface des particules comme celles de la solution-mère. Le pH du perméat, voisin de 5, correspond à celui de l'eau distillée.

Analyses thermogravimétriques

Un échantillon de nanoparticules nanofiltrées ($V_{\text{eau}} = 5 \text{ L}$) séchées sans floculation avec du PA^- a été séché à l'étuve pour être analysé par ATG/ATD afin de vérifier la teneur en CTA après nanofiltration. Le thermogramme est présenté sur la Figure 11.

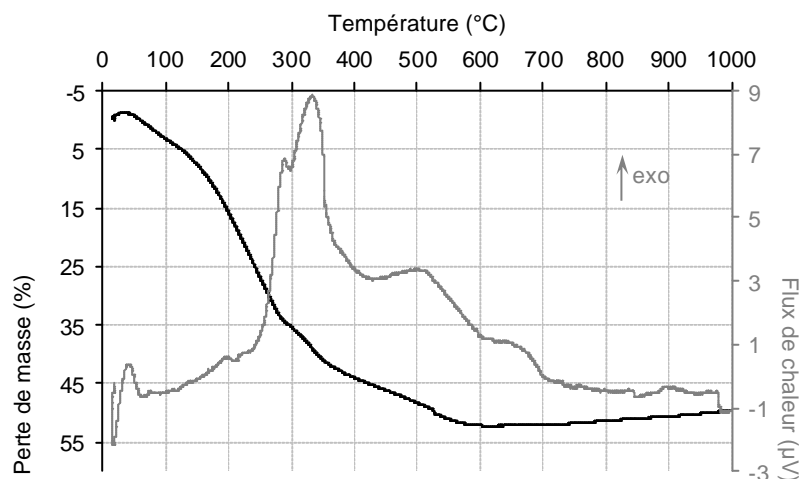


Figure 11 : analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle d'un échantillon de nanoparticules de type NP V TE 20°-x nanofiltré

D'après le thermogramme, il y a encore une proportion non négligeable de CTA dans le rétentat des nanoparticules nanofiltrées puisque la perte totale de masse s'élève à 52 %, ce qui a été observé sur des nanoparticules ne contenant que du CTA^+ (suspension de nanoparticules séchées dans les conditions ambiantes *i.e.* sans PANa). Une telle teneur en tensioactif est élevée : il y a encore probablement du CTA^+ en excès en plus de celui présent dans les pores.

Bilan de la nanofiltration

D'après les mesures de DDL et potentiel zêta et analyses thermogravimétriques, il semble que dans la solution mère la surface des nanoparticules soit recouverte par des molécules de tensioactif CTA⁺ qui permettent de compenser leur charge négative. La présence de ces molécules crée une enveloppe hydrophobe autour des nanoparticules qui va favoriser des interactions faibles (type Van der Waas) avec les molécules de tensioactif libres en solution. La nanofiltration permettrait l'extraction des molécules de tensioactif en faible interaction. Ceci expliquerait que les tailles mesurées par DDL soient plus élevées dans la solution-mère. De plus, la présence de ces tensioactifs en faible interaction rendrait compte du potentiel de charge plus élevé dans ce cas. Ceci est illustré par une représentation schématique sur la Figure 12.

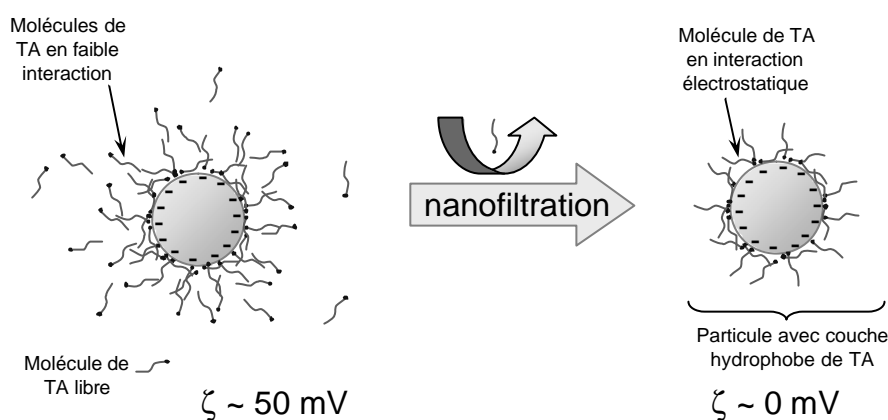


Figure 12 : représentation schématique de l'effet de la nanofiltration sur les molécules de tensioactifs présentes au voisinage des nanoparticules

3.2 Traitements thermiques

Des traitements thermiques post-synthèse à différentes températures ont été appliqués sur des nanoparticules à porosité vermiculaire. Les températures de ces traitements ont été choisies pour suivre la décomposition progressive de la matière organique dans les matériaux. En effet, elle est constituée essentiellement de CTA⁺ qui se trouve majoritairement dans la porosité interne des nanoparticules et minoritairement à leur surface, et du PA⁻ qui entoure les nanoparticules. Le départ de la matière organique va donc modifier la porosité interne et externe des matériaux, ce qui devrait influencer sur la conductivité thermique globale.

Choix des températures de traitement

Les températures des traitements thermiques ont été déterminées d'après les analyses thermogravimétriques de la matière organique présente. Les thermogrammes du tensioactif et du polymère utilisé sont présentés sur la Figure 5 (§ analyses thermiques » de la page 52)

Le tensioactif (CTA, courbe (a)) se décompose principalement en deux étapes : de 200 à 300 °C, où il y a perte de 75 % de la masse initiale, puis de 300 à 520 °C. Le polymère (PANa, courbe (b)) se décompose quant à lui en plusieurs étapes de 280 à 550 °C.

Au vu de ces analyses, les températures retenues pour les traitements sont donc :

- 30 °C : température proche des conditions ambiantes où il n'y a aucune perte de matière
- 150 °C : température où toute l'eau physisorbée est éliminée sans affecter la matière organique
- 300 °C : température où 75 % du tensioactif CTA⁺ est éliminé, en affectant peu de polymère PA
- 550 °C : température où toute la matière organique est éliminée (CTA⁺ et PA)
- 700 °C : température supérieure pour modifier l'état de surface des particules (deshydroxylation totale)

Protocole de traitement

Les nanoparticules floculées et séchées ont été traitées thermiquement dans un four à moufle selon le profil suivant : montée jusqu'à X (température de traitement choisie) puis plateau à cette température pendant 4 heures. Ce profil est appliqué pour toutes les températures de traitement choisies : X = 30, 150, 300, 550 et 700°C. Toutes les montées en température sont réalisées à 5°C/min. A la fin de chaque plateau de température un échantillon est ramené à température ambiante et stocké dans un pilulier fermé. Ainsi, tous les échantillons ont subi la même histoire thermique avec les mêmes étapes intermédiaires. *La notation Np-X est utilisée pour identifier les différents échantillons.*

Observation macroscopique

Le lot initial à 30 °C est blanc ; celui traité à 150 °C est jauni : la matière organique est faiblement affectée. A 300 °C l'échantillon est noir, ce qui montre une oxydation incomplète de la matière organique. Celle-ci est complètement éliminée à 550 °C, où l'échantillon redevient blanc. Le traitement à 700 °C n'affecte pas l'aspect de l'échantillon.

Masse volumique apparente

Les masses volumiques apparentes des échantillons ayant subi un traitement thermique ont été calculées d'après la masse et la géométrie du volume de stockage des échantillons et sont reportées dans le Tableau 6. Il est rappelé que la première valeur fournie est la mesure de masse volumique apparente du produit non tassé, la seconde étant la mesure de l'échantillon tassé¹.

Tableau 6 : masses volumiques apparentes des nanoparticules de silice mésoporeuses à porosité vermiculaire ayant subi un traitement thermique et leur variation par rapport au lot stocké à 30 °C

Echantillon	Couleur du lot	Masse volumique	Variation de densité
		apparente [kg.m ⁻³]	par rapport à T=30 °C
NP – 30	blanche	650 – 760	/
NP – 150	jaunie	530 – 640	-16 à -18 %
NP – 300	noire	390 – 470	-38 à -40 %
NP – 550	blanche	350 – 450	-41 à -46 %
NP – 700	blanche	300 – 400	-47 à -54 %

Le lot stocké à 30 °C possède une masse volumique apparente très élevée (voisine de 700 kg.m⁻³) : comme pour de nombreuses silices brutes, l'échantillon est dense. Le traitement à 150 °C permet de désorber l'eau physisorbée : la masse volumique apparente diminue alors (jusqu'à ~ 640 kg.m⁻³). Puis elle décroît encore au fur et à mesure que la matière organique est décomposée : jusqu'à environ 400 kg.m⁻³ lorsque 75 % du tensioactif est éliminé, puis jusqu'à 350 kg.m⁻³ quand tout le tensioactif et tout le polymère sont éliminés. Le traitement à 700 °C aboutit à une masse volumique apparente un peu plus faible (de l'ordre de 300 kg.m⁻³). Ceci peut être attribué à une deshydroxylation plus poussée de la surface des nanoparticules.

Diffusion Dynamique de la Lumière et potentiel zêta

Les échantillons ont été redispersés à 5 g.L⁻¹ dans l'eau pour être analysés par DDL. Les distributions de taille des nanoparticules sont présentées sur la Figure 13.

¹ Le protocole de tassement est détaillé en annexe.

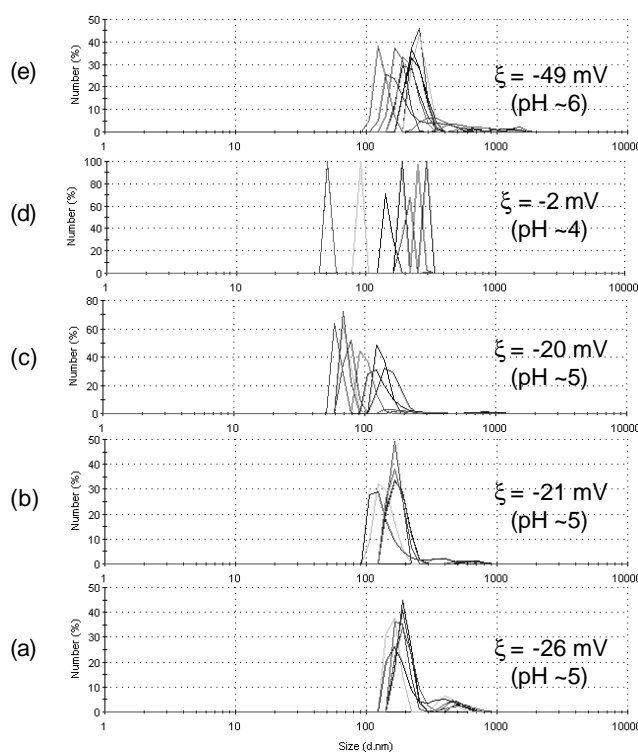


Figure 13 : distribution de taille en nombre et potentiel zêta des nanoparticules traitées (a) à 30 °C ; (b) à 150 °C ; (c) à 300 °C ; (d) à 550 °C ; (e) à 700 °C

La distribution de taille des nanoparticules traitées à 30 °C présente deux types de populations : la première s'étale de 120 à 250 nm et est la plus nombreuse ; la deuxième, minoritaire, s'étale de 300 à 800 nm. Le protocole de synthèse conduit à des nanoparticules de 30 nm environ ; il est possible que les distributions observées par DDL correspondent ici à des agrégats de particules. La taille des nanoparticules et de leurs agrégats doit être confirmée par des observations en microscopie électronique (MEB et MET, cf. § par après). Le potentiel zêta des particules stockées à 30 °C a été mesuré à -26 mV. En effet, la charge de surface de la silice est négative, mais est rendue positive par la présence de CTA^+ adsorbé à la surface des particules, qui interagit avec le polymère PA^- ce qui rend la charge de surface globalement négative.

La distribution en taille des nanoparticules traitées à 150 °C est similaire : la première population varie de 90 à 250 nm, et la deuxième de 300 à 830 nm. Comme la seule différence entre les deux lots est la perte d'eau lors du traitement thermique, il est logique de n'observer aucune différence de taille entre eux en solution. Le potentiel zêta n'est pas beaucoup affecté, à -21 mV.

A 300 °C, une grande partie du tensioactif est éliminé, lequel favorisait les gros agrégats. En conséquence, il y a apparition d'une nouvelle population (c) dont la taille varie entre 50 et 100 nm, correspondant probablement à des petits agrégats. Le PA^- étant toujours présent, le potentiel zêta est stable à -20 mV.

Une fois les particules calcinées à 550 °C (graphique (d)), le comportement est modifié : le pH descend légèrement à 4 et le potentiel zêta remonte à -2 mV : le PA est éliminé et la valeur légèrement négative mesurée peut être attribuée à la charge de surface légèrement négative de la silice, dont le point isoélectrique est estimé à pH ~ 2–3 selon les auteurs. ^[13] Les tailles de particules observées s'étalent de 45 nm à 350 nm ; aucune taille supérieure n'est détectée. Comme dans le cas précédent, l'absence de CTA peut être responsable de la population de petits agrégats (45 à 100 nm).

A partir de 700 °C, les distributions de taille sont à nouveau analogues au premier cas : une population majoritaire de taille variant entre 100 et 400 nm et une population minoritaire de grosses particules de 400 nm aux tailles micrométriques. Il y a probablement eu un changement de morphologie ou de texture de l'échantillon. Ceci devra être confirmé par d'autres analyses. Le potentiel zêta chute considérablement à -49 mV pendant que le pH augmente de 4 à 6 : il y a bien eu un changement d'état de la surface.

Diffraction de rayons X

Tous les échantillons ont été analysés par DRX ; les diffractogrammes recueillis sont présentés sur la Figure 14.

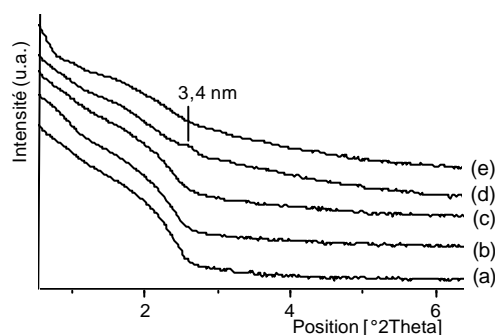


Figure 14 : diffractogrammes de rayons X (Cu.K α) des nanoparticules ayant subi un traitement thermique (a) à 30 °C ; (b) à 150 °C ; (c) à 300 °C ; (d) à 550 °C ; (e) à 700 °C

Seul le diffractogramme (d) des nanoparticules traitées à 550 °C présente un petit pic de diffraction correspondant à une distance interréticulaire de 3,4 nm. Les échantillons traités à 30 °C, 150 °C et 300 °C ne présentent pas ce pic de faible intensité car la présence de matière organique au sein des pores rend très faible le contraste électronique avec la charpente minérale. Par contre, le fait qu'il ne soit plus observé après un traitement à 700 °C bien qu'il n'y ait plus de matière organique semble indiquer un effondrement de la structure.

De plus, l'orientation des particules les unes par rapport aux autres peut aussi jouer un rôle : la périodicité des pores observée pour une particule ne peut pas être reproduite sur une longue distance si les nanoparticules voisines sont orientées différemment : la cohérence ne peut être

reproduite sur de grands domaines, ce qui explique la mauvaise résolution des diffractogrammes des échantillons ne comportant pas de matière organique. Ces observations doivent être confirmées par des caractérisations de porosité (cf. § ultérieur).

Analyses thermogravimétriques

Deux types d'analyses thermogravimétriques ont été menées : d'une part sur un échantillon témoin de nanoparticules brutes subissant tous les traitements thermiques consécutivement, et d'autre part les analyses après chaque traitement sur les échantillons.

Echantillon témoin

Les analyses thermogravimétriques de l'échantillon témoin sont données sur la Figure 15 et les pertes de masses entre chaque palier de température sont récapitulées dans le Tableau 7.

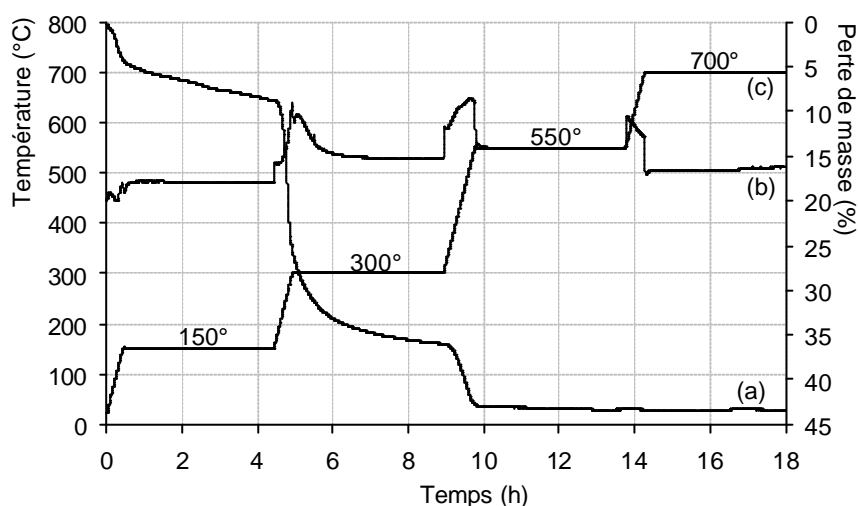


Figure 15 : analyses thermogravimétriques d'un échantillon témoin subissant successivement tous les traitements thermiques : (a) perte de masse ; (b) analyse thermique différentielle (u.a.) ; (c) température imposée

Tableau 7 : pertes de masse de l'échantillon témoin associées à chaque palier de température

Plage de température	Perte de masse
30 °C – 150 °C	5 %*
150 °C – 300 °C	36 % (matière sèche : 37,8 %)
300 °C – 550 °C	43 % (matière sèche : 7,2 %)
550 °C – 700 °C	44 % (matière sèche : 1,1 %)

* Les conditions d'humidité n'ont pas été contrôlées ; la perte de masse par déshydratation n'est donc pas représentative

L'analyse réalisée sur l'échantillon témoin confirme la pertinence du choix des températures ainsi que des durées des traitements : à la fin de chaque palier le système est arrivé à un équilibre.

Echantillons traités

Les analyses thermogravimétriques des échantillons traités permettent de vérifier la teneur en matière organique de chaque lot. Les thermogrammes sont présentés sur la Figure 16 et les flux de chaleur sur la Figure 17 ; les données recueillies sont récapitulées dans le Tableau 8.

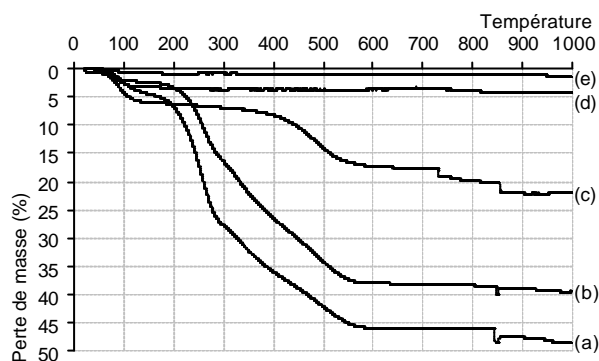


Figure 16 : pertes de masse des nanoparticules traitées (a) à 30 °C ; (b) à 150 °C ; (c) à 300 °C ; (d) à 550 °C ; (e) à 700 °C

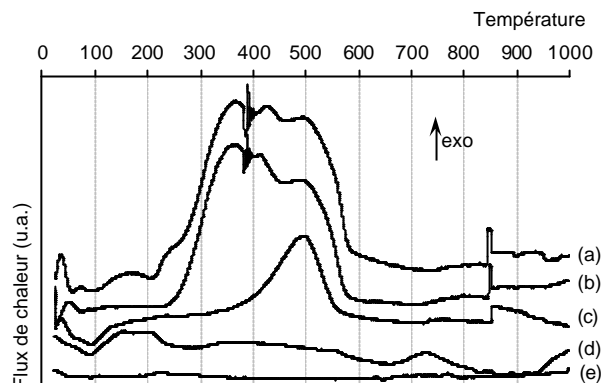


Figure 17 : Flux de chaleur des nanoparticules traitées (a) à 30 °C ; (b) à 150 °C ; (c) à 300 °C ; (d) à 550 °C ; (e) à 700 °C

Tableau 8 : données des analyses thermiques : pourcentages de perte de masse (déterminés d'après les courbes), températures des maxima des pics endothermiques associés au départ d'eau physisorbée (T_{eau}), des pics exothermiques associés à la décomposition du tensioactif (T_{CTA}) et du polymère (T_{PA})

Traitement de l'échantillon	Perte de masse (%) entre 30 °C et 150 °C [T_{eau} °C]	Perte de masse (%) entre 150 °C et 300 °C [T_{CTA} °C]	Perte de masse (%) entre 300 °C et 550 °C [T_{PA} °C]	Perte de masse (%) entre 550 °C et 700 °C [T °C]	Perte totale (%)
30°C	5 [61, 97]	23 [243]	17 [370, 430, 502]	1 []	46
150°C	2 [75, 98]	15 []	21 [366, 418, 497]	1 []	39
300°C	6 [64, 96]	1 []	10 [498]	1 []	18
550°C	3 [55, 86]	0 []	0 []	1 []	4
700°C	1 [45, 56]	0 []	0 []	0 []	1

L'analyse thermogravimétrique de l'échantillon traité à 30 °C (a) aboutit aux mêmes résultats (perte de masse et flux de chaleur) que l'échantillon de référence décrit précédemment (§1 de ce chapitre : nanoparticules de référence). On observe les mêmes pertes organiques de tensioactif et de polymère jusqu'à 550 °C pour une perte totale de 46 %.

L'échantillon traité à 150 °C présente le même comportement en température, à la différence près que la teneur en eau physisorbée est plus faible (2 %). Cette proportion est probablement due à la reprise en eau de l'humidité relative lors du stockage de l'échantillon avant l'analyse. La perte de matière organique s'élève à 36 %, valeur voisine de la perte de l'échantillon précédent (40%).

L'échantillon traité à 300 °C ne présente que 1 % de perte en masse sur la plage de température 150 °C-300 °C, attribuable à une très faible deshydroxylation de surface. La majeure

partie du tensioactif a été éliminée, mais sa dégradation continue au-delà de cette température en même temps que celle du polymère (10 %).

Après calcination à 550 °C, il n'y a plus de matière organique : tout le tensioactif et tout le polymère ont été entièrement éliminés. Le rapport signal/bruit du thermogramme est si faible qu'aucun phénomène de deshydroxylation n'a pu être observé pour cet échantillon.

En revanche, une deshydroxylation continue est observée pour l'échantillon traité à 700 °C pour une perte de masse totale de 3 %.

Porosité des échantillons

La porosité des nanoparticules traitées thermiquement a été étudiée par manométrie d'adsorption-désorption d'azote. Les isothermes sont présentées sur la Figure 18 et les données issues des analyses sont récapitulées dans le Tableau 9.

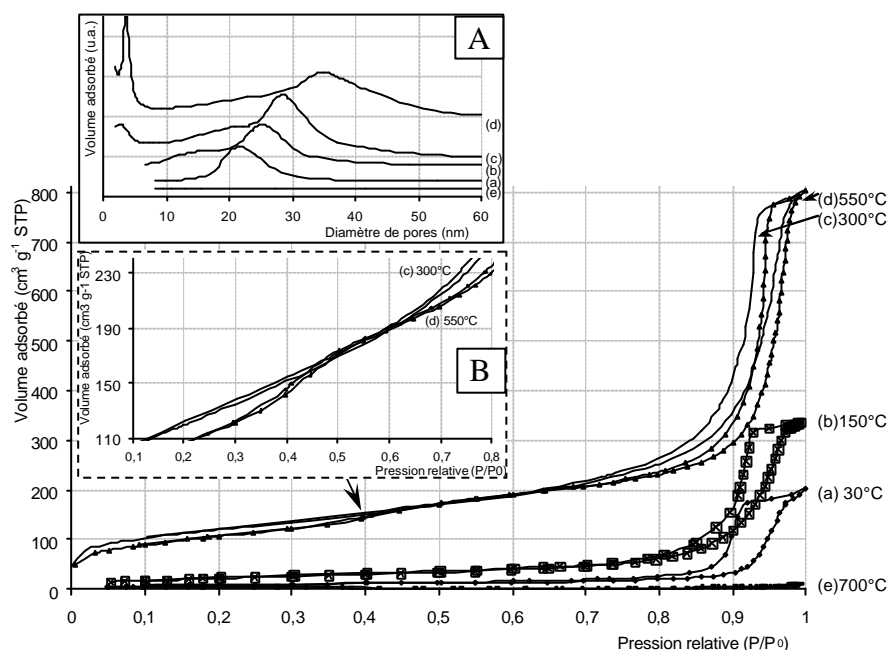


Figure 18 : isothermes d'adsorption-désorption d'azote des nanoparticules de silice mésoporeuses ayant subi des traitements thermiques : (a) à 30 °C ; (b) à 150 °C ; (c) à 300 °C ; (d) à 550 °C ; (e) à 700 °C. En encart A : distribution de taille de pores par la méthode BJH ; en encart B : zoom des isothermes (c) et (d) pour des pressions relatives voisines de 0,4.

L'isotherme (a) du lot traité à 30 °C est de type IVa avec une boucle d'hystérese de type H1, caractéristiques des nanoparticules de silice mésoporeuses à porosité vermiculaire décrites précédemment (*cf.* Figure 3 du § 1.2.1 « caractérisation physico-chimiques des nanoparticules », page 50). En revanche, seule la porosité interparticulaire est observée pour cet échantillon.

Lorsque les nanoparticules sont traitées à 150 °C, l'eau physisorbée est éliminée mais la décomposition du tensioactif n'a pas encore débuté ; la porosité texturale observée aux pressions relatives élevées augmente. A 300 °C, 75 % du tensioactif est éliminé et le PA commence à être

dégradé : la porosité texturale augmente encore, mais il n'y a toujours aucune porosité intraparticulaire de décelable. A 550 °C, tout le tensioactif le plus fortement lié à la charpente dans les pores est éliminé ; de plus, tout le polymère est également éliminé et la porosité est totalement libérée. La porosité interparticulaire n'augmente pas par rapport à l'échantillon traité à 300 °C (boucle d'hystérèse identique et volume total adsorbé équivalent) ; en revanche, un faible saut d'adsorption est observé pour des pressions relatives voisines de $P/P_0 = 0,4$ (cf. encart B) : la porosité intraparticulaire est libérée. A 700 °C l'adsorption d'azote sur l'échantillon est quasi-nulle : la seule porosité détectée est de la porosité texturale, très faible. La porosité interne a quant à elle disparu.

Tableau 9 : données recueillies par manométrie d'adsorption-désorption d'azote : surface spécifique (S_{BET}), surface microporeuse (S_{micro}), diamètre moyen des pores ($\varnothing_{\text{p,dés}}$), volume total adsorbé et volume poreux

Traitement	S_{BET} [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]	S_{micro} [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]	$\varnothing_{\text{p,dés}}$ (BJH) [nm]	Volume poreux [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ STP]
30 °C	35	0	15 – 30	0,33
150 °C	89	0	8 – 40	0,53
300 °C	430	77	3 ; 10 – 40	1,20
550 °C	385	10	2-5 ; 20 – 50	1,29
700 °C	13	0	\varnothing^*	0,01

* aucune porosité n'a été détectée pour cet échantillon

Les surfaces spécifiques mesurées confirment les observations des isothermes : les surfaces accessibles augmentent au fur et à mesure que la porosité est libérée par élimination de la matière organique. De plus, l'apparition de la porosité intraparticulaire pour l'échantillon traité à 550 °C en augmente le volume poreux (de 1,2 à 1,3 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) et le volume total adsorbé même si la surface spécifique est inchangée (aux alentours de 400 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Par contre, l'échantillon à 300 °C présente une surface microporeuse plus importante, ce qui semble indiquer que l'on a bien une porosité intraparticulaire, mais qui est microporeuse car les pores sont partiellement obstrués par la matière organique qui n'a pas été totalement dégradée. En effet, une couleur noire avait été observée pour cet échantillon. L'échantillon traité à 700 °C est non micro- ni mésoporeux : il ne présente pas de porosité détectable par adsorption d'azote. Il possède une faible surface spécifique, inférieure au lot stocké à 30 °C ce qui indique un changement de morphologie de l'échantillon car la surface développée est externe.

Les distributions de pores montrent de larges mésopores interparticulaires, dont les gammes de taille s'élargissent progressivement et se décalent vers les valeurs plus grandes lorsque la température du traitement augmente (de 15-30 nm à 30-50 nm entre 30 °C et 550 °C). Il y a également apparition de petits mésopores intraparticulaires de moins de 2 à 5 nm pour l'échantillon

traité à 550 °C, ce qui est en bon accord avec la DRX (3,5 nm), alors qu'à 300 °C seule l'amorce du pic de cette population est décelée ce qui est en accord avec un faible contraste électronique entre la matière organique et la charpente minérale qui ne permet pas la détection du pic. Il n'y a aucune distribution de pore pour le lot traité à 700 °C.

L'augmentation de la porosité texturale résulte de l'élimination progressive du polymère : la surface des nanoparticules est alors de plus en plus accessible ainsi que les pores interparticulaires. L'élimination complète du tensioactif dans les pores n'intervient que pour des températures élevées (550 °C) ; c'est alors que les pores intraparticulaires sont libérés et que l'azote peut s'y adsorber. A 700 °C, il n'y a plus de porosité ni intraparticulaire ; la porosité intraparticulaire n'est plus détectable par cette technique. Ceci s'explique probablement par un changement morphologique dû à la coalescence des particules pendant le traitement thermique.

Spectroscopie Infrarouge

Tous les échantillons ont été analysés par spectroscopie IR en transmission ; leurs spectres sont présentés sur la Figure 19.

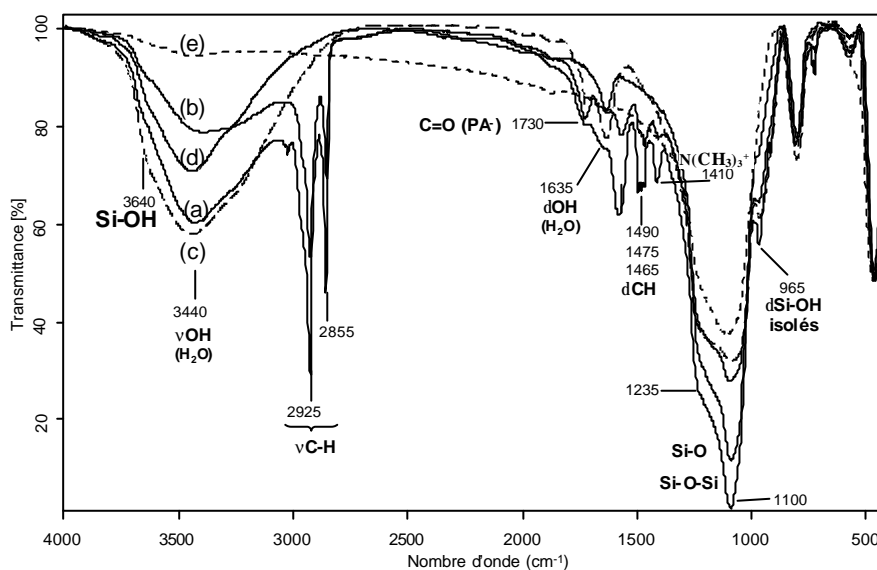


Figure 19 : spectres infrarouge des nanoparticules traitées (a) à 30 °C ; (b) à 150 °C ; (c) à 300 °C (tracé en tirets) ; (d) à 550 °C (tracé en gras) ; (e) à 700 °C (tracé en pointillés)

Les spectres (a) et (b) des échantillons traités à 30 °C et 150 °C confirment la présence de tensioactif par les bandes observées à 1410, 1465 et 1490 cm^{-1} caractéristiques des vibrations de déformation des liaisons C-H (δ_{CH}) de la chaîne carbonée du CTA^+ , et des bandes à 2855 et 2925 cm^{-1} (ν_{CH}). La bande à 1410 cm^{-1} visible sur les spectres (a) et (b) est caractéristique du groupement $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$. Il est à noter que mis à part la bande caractéristique du carbonyle du PA^- (1730 cm^{-1}), les bandes caractéristiques de ces groupements organiques ne sont plus visibles sur les spectres des

échantillons traités à 300 °C ou plus. Quant à celle du carbonyle, elle n'est plus visible sur les spectres des produits traités à partir de 550 °C. Ces premières observations confirment les analyses thermogravimétriques.

Ensuite, conformément aux résultats de thermogravimétrie, de l'eau est également détectée par les bandes caractéristiques à 1635 cm⁻¹ (δ_{OH}) et une large composante à 3440 cm⁻¹ (ν_{OH}). Cette eau a pu être réabsorbée par les échantillons lors du stockage des produits et au cours de la fabrication de la pastille. Bien que les échantillons aient été stockés ensemble dans les mêmes conditions, un excès d'eau adsorbée est observé pour l'échantillon traité à 300 °C –comme déjà observé par thermogravimétrie.

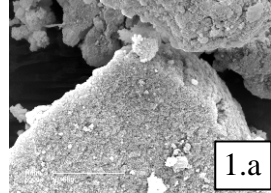
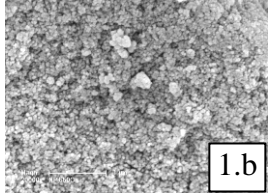
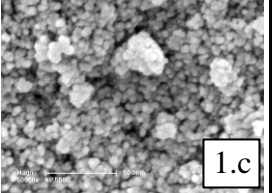
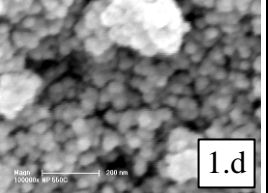
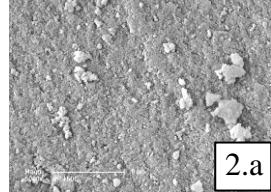
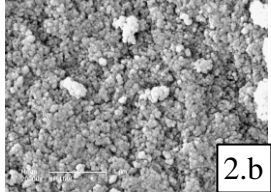
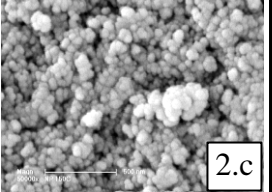
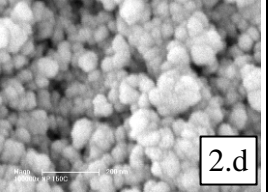
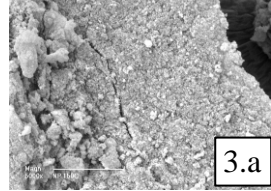
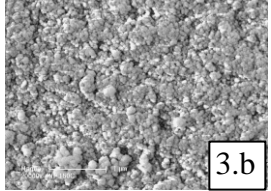
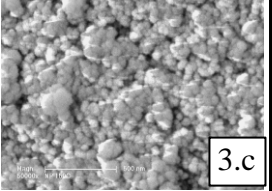
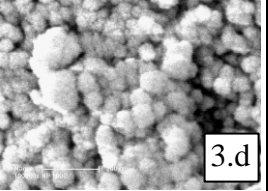
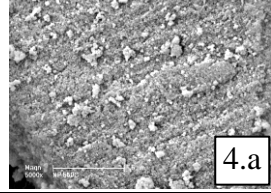
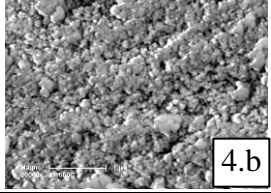
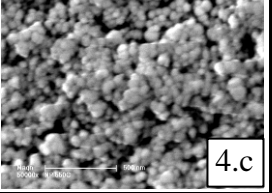
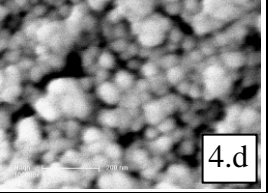
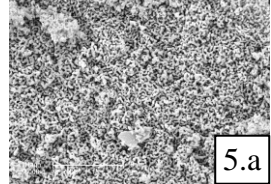
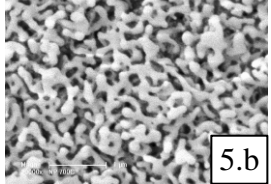
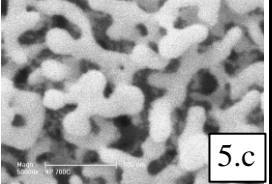
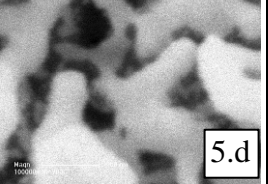
Enfin, les groupements silanol de surface peuvent également être étudiés par l'observation des bandes à 3640 cm⁻¹ et 965 cm⁻¹ (vibration de déformation des groupements silanols isolés). L'importance de la bande à 3440 cm⁻¹ due à l'eau adsorbée sur les silanols de surface ne permet pas de distinguer clairement les bandes caractéristiques des silanols isolés et liés. Cependant, on peut noter une quasi-disparition de cette bande pour l'échantillon à 700 °C ce qui semble indiquer la très faible quantité voire l'absence de silanols pour cet échantillon.

Microscopies Electroniques à Balayage et en Transmission

Tous les échantillons ont été observés par MEB ; des clichés représentatifs sont présentés dans le Tableau 10.

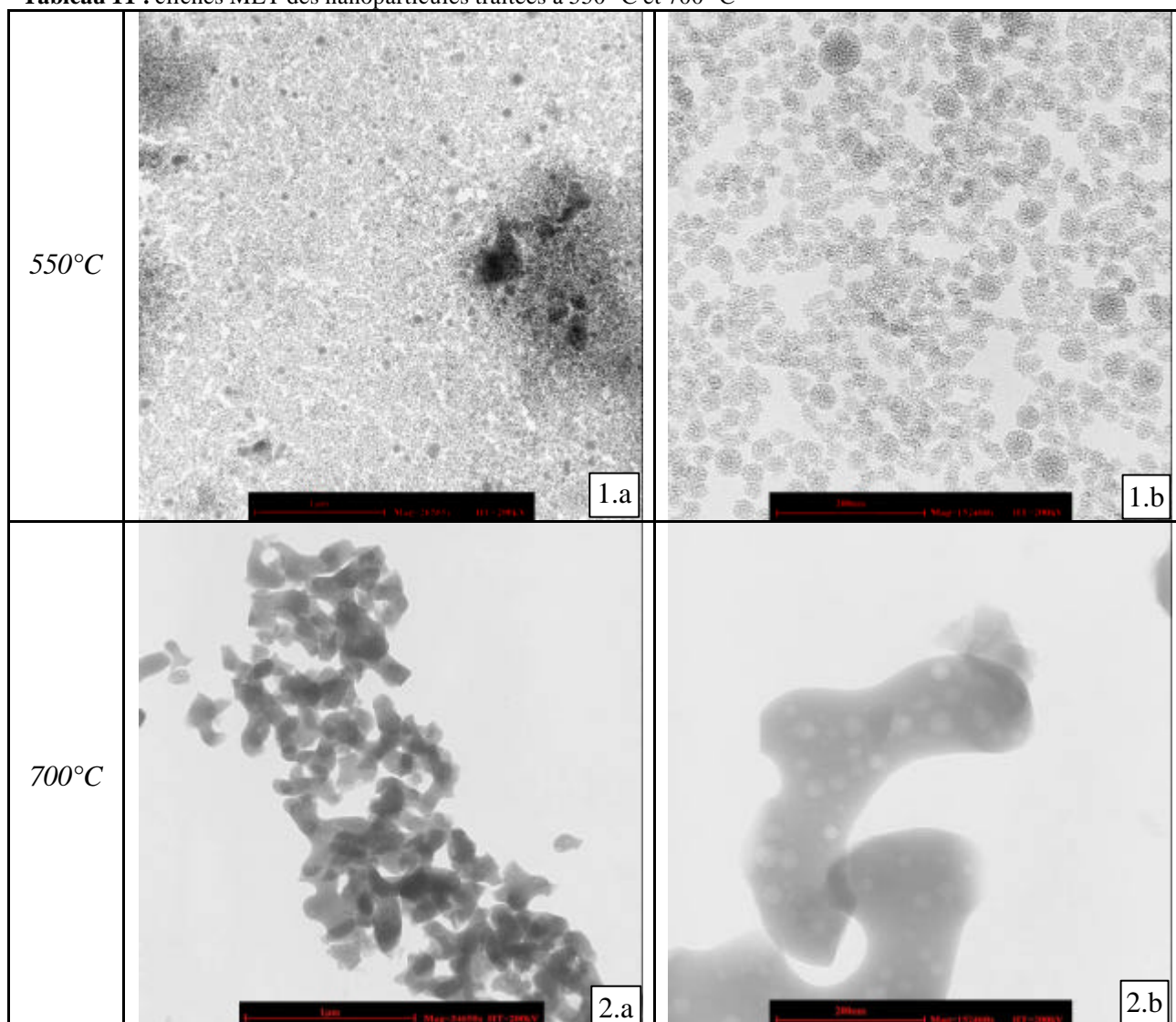
Comme cela a été observé pour les nanoparticules décrites précédemment (*cf.* Tableau 2 en page 49), les clichés des nanoparticules traitées à 30 °C (clichés 1.a à 1.d) montrent que leur taille est de 40 à 50 nm de diamètre, conformément aux attentes, avec des agrégats d'environ 100 nm à 300 nm. La présence de ces agrégats explique les observations formulées d'après les distributions de taille des particules par DDL (100 à 300 nm). La déshydratation induite par le traitement à 150 °C ne modifie pas la morphologie des particules ni leur texture. La perte de matière organique lors du traitement à 300 °C semble faire agréger les particules : l'échantillon a l'air un peu plus compact (clichés 3.c par rapport aux clichés 1.c et 2.c). Par contre, à 550 °C l'échantillon semble plus aéré (clichés 4.c et 4.d), ce qui est à corréliser avec le départ de la matière organique.

Tableau 10 : clichés MEB des nanoparticules de type NP V T 30°-30 ayant subi les traitements thermiques

Traitement	x 5 000 <u>5 μm</u>	x 20 000 <u>5 μm</u>	x 50 000 <u>500 nm</u>	x 100 000 <u>nm</u>
30 °C	 1.a	 1.b	 1.c	 1.d
150 °C	 2.a	 2.b	 2.c	 2.d
300 °C	 3.a	 3.b	 3.c	 3.d
550 °C	 4.a	 4.b	 4.c	 4.d
700 °C	 5.a	 5.b	 5.c	 5.d

Enfin, un changement de morphologie est observé pour l'échantillon traité à 700 °C : les particules ont coalescé (clichés 5.b à 5.d). Les dimensions du réseau continu formé semblent aussi plus importantes que les nanoparticules de départ : les dimensions caractéristiques sont d'une à plusieurs centaines de nm. Le matériau présente une morphologie de type éponge, ce qui lui confère une macroporosité importante dans le réseau de silice et permet ainsi à la masse volumique apparente de l'échantillon de rester faible (300 à 400 kg.m⁻³) par rapport au lot calciné à 550°C (350 à 450 kg.m⁻³).

Ces deux derniers échantillons ont également été analysés par MET, dont les clichés sont présentés dans le Tableau 11.

Tableau 11 : clichés MET des nanoparticules traitées à 550° C et 700 °C

Les clichés pris confirment le caractère fortement poreux des nanoparticules traitées à 550 °C (*cf.* cliché 1.b du tableau). Celles-ci mesurent majoritairement 30 nm et peuvent mesurer jusqu'à 60 nm, ce qui correspond aux observations de DDL.

L'échantillon traité à 700 °C est constitué d'une phase continue dont le diamètre moyen du réseau est d'une centaine de nanomètres, comme cela a été observé par MEB. Ce réseau est dense : l'échantillon a perdu toute la porosité interne qui était la caractéristique des lots précédents. Ceci corrobore les mesures de porosité.

Spectroscopies de Résonance Magnétique nucléaire du ^1H et du ^{29}Si

Les cinq échantillons ont été analysés par RMN du ^{29}Si ; les spectres MAS-DEC sont présentés sur la Figure 20.

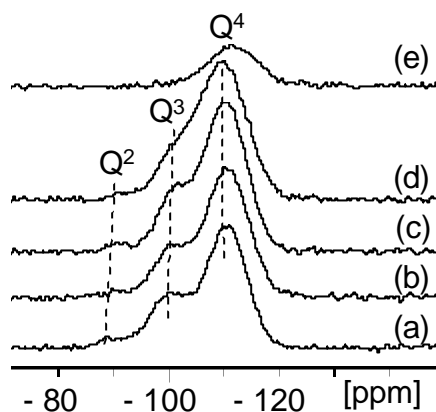


Figure 20 : spectres RMN MAS-DEC du ^{29}Si des nanoparticules traitées (a) à 30 °C ; (b) à 150 °C ; (c) à 300 °C ; (d) à 550 °C ; (e) à 700 °C

Pour les lots traités à 30 °C, 150 °C et 300 °C, trois résonances sont distinguées aux environs de -110 ppm, -100 ppm et -92 ppm. Elles sont respectivement attribuées aux sites Si de type Q^4 ($\text{Si}(\text{OSi})_4$), Q^3 ($\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}$), et une faible population Q^2 ($\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2$).

Chaque spectre a été déconvolué avec le logiciel DmFit 2008^[14] ; les proportions et les déplacements chimiques des différentes résonances simulées sont données dans le Tableau 12.

Les espèces les plus condensées (Q^3 et Q^4) sont majoritaires, ce qui traduit un degré de condensation élevé ($\text{DC} > 90\%$). Lorsque la température du traitement thermique augmente, la quantité des espèces Q^2 et Q^3 diminuent au profit des unités Q^4 , ce qui correspond à une augmentation du degré de condensation. L'échantillon traité à 700 °C ne présente quant à lui plus qu'un seul type de population de type Q^4 , ce qui indique l'absence de groupements silanol de surface et une condensation totale.

Tableau 12 : proportions des différentes populations de Si des échantillons simulées avec le logiciel DmFit et degré de condensation (DC) des lots.

Echantillon	Proportions (%) et déplacements [ppm]			DC* (%)
	Si de type Q^2	Si de type Q^3	Si de type Q^4	
NP – 30	4,3 [-90]	26,2 [-100]	69,5 [-110]	91,3
NP – 150	2,6 [-91]	23,9 [-101]	73,5 [-111]	92,7
NP – 300	2,8 [-91]	22,5 [-101]	74,7 [-110]	93,0
NP – 550	1,9 [-92]	15,0 [-101]	83,1 [-110]	95,3
NP – 700	0,0 []	0,0 []	100,0 [-112]	100,0

* $\text{DC} = \Sigma (n \text{Q}^n)/4$

Pour les espèces Q^2 et Q^3 , un léger déplacement des résonances vers les champs faibles est observé lorsque la température de traitement augmente.

Les lots traités à 550 °C et 700 °C ont également été analysés par spectroscopie RMN du ^1H après déshydratation à 90 °C pendant 24 h. Les autres échantillons comportent trop de matière organique pour pouvoir exploiter cette technique. Les spectres sont présentés sur la Figure 21.

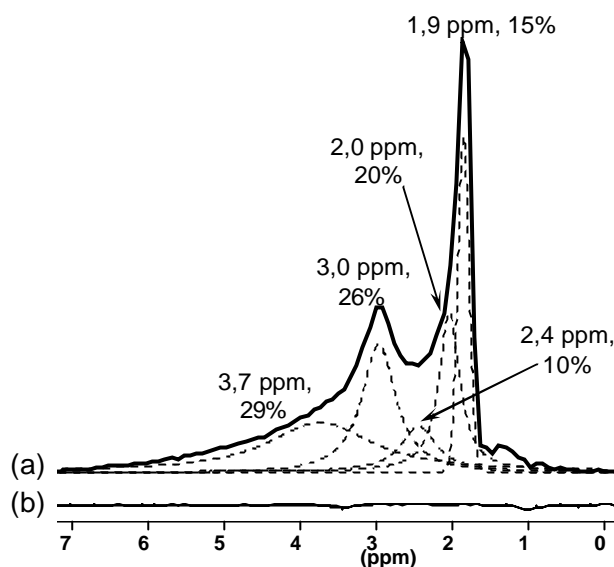


Figure 21 : spectres RMN MAS du ^1H des nanoparticules traitées (a) trait plein : à 550 °C ; pointillés : déconvolutions des résonances ; (b) à 700 °C

Les données recueillies montrent qu'après soustraction de l'artefact dû au signal de sonde, le spectre du produit calciné à 550 °C peut être décomposé en 5 contributions (b). Les deux premières résonances, à 1,9 et 2,0 ppm, sont probablement dues à des silanols isolés ; celles à 2,4 et 3,0 ppm à des silanols géminés ($=\text{Si}(\text{OH})_2$) ou vicinaux ($=\text{Si}(\text{OH})-\text{O}-\text{Si}(\text{OH})=$). La résonance large observée à 3,7 ppm est due à aux groupements en interaction hydrogène ou à des molécules d'eau en interaction hydrogène. Il n'y a pas de molécule d'eau libre.

En revanche, le spectre (b) des nanoparticules traitées à 700 °C est parfaitement superposable au signal de sonde enregistré, ce qui conduit à un spectre final sans aucune résonance. Il ne semble plus y avoir de groupements silanol, ce qui tend à montrer une condensation totale du matériau, comme l'a montré la RMN du ^{29}Si .

Bilan des nanoparticules traitées thermiquement (hors conductivité)

Certaines caractérisations (masse volumique apparente, TG, IR) ont permis de caractériser le départ progressif de la matière organique (tensioactif, polymère) des nanoparticules ayant subi les traitements thermiques. D'autres analyses (MEB, MET, adsorption-désorption d'azote, mesure de masse volumique apparente, RMN) ont mis en évidence les conséquences de ces traitements sur la texture et la structure des particules (porosité, morphologie, masse volumique apparente). Ainsi, les micro- et mésoporosités accessibles par adsorption d'azote sont plus importantes et la masse volumique apparente plus faible pour le lot calciné à 550 °C ; à 700 °C, les nanoparticules coalescent et perdent toute leur organisation (DRX) ainsi que leur micro- et mésoporosité.

Les mesures de conductivité thermique seront discutées dans un paragraphe ultérieur.

3.3 Lyophilisation

Les nanoparticules ont également été lyophilisées soit après synthèse, puis dans certains cas calcinées, soit après calcination et redispersion dans l'eau distillée à 5 g.L^{-1} . Dans le premier cas, la lyophilisation est un procédé de récupération des particules qui permet d'éviter l'utilisation de PANa. Pour certains matériaux, cette voie possède la particularité de modifier certaines propriétés texturales du produit (morphologie des agrégats ^[15], structuration. ^[16] Ainsi, une conséquence fréquemment rencontrée est la diminution de la masse volumique apparente de l'échantillon ^[17]); dans le cas présent, c'est également un des objectifs du recours à ce procédé.

Masse volumique apparente

Les masses volumiques apparentes d'échantillons lyophilisés et non lyophilisés ont été estimées ; les résultats sont présentés dans le Tableau 13.

Tableau 13 : masse volumique apparente de nanoparticules à porosité vermiculaire lyophilisées et non lyophilisées

Type de nanoparticules	Traitement	Masse volumique apparente [kg.m^{-3}]
NP V TE 30°-30	30 °C (non lyophilisées)	650 – 760
	550 °C (non lyophilisées)	350 – 450
	<i>lyophilisées</i> + calcination 550 °C*	120 – 160*
	calcination + redispersion et lyophilisation	200 – 240

* Echantillon récupéré sans PANa

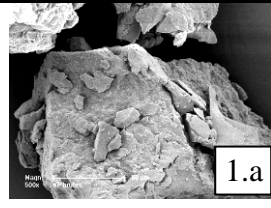
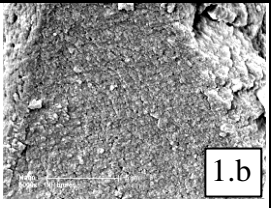
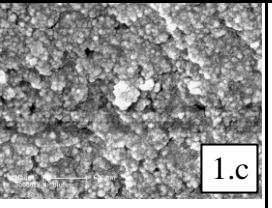
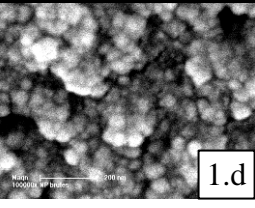
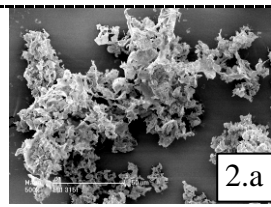
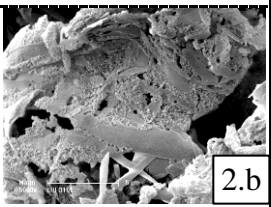
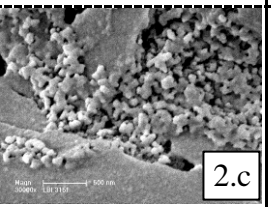
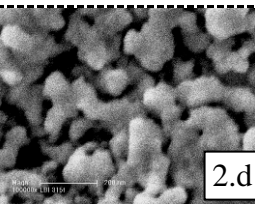
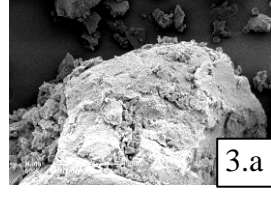
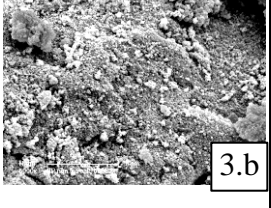
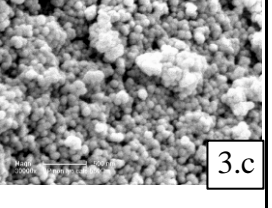
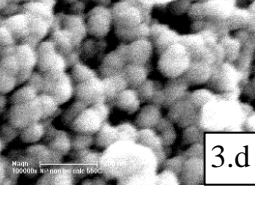
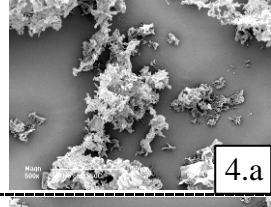
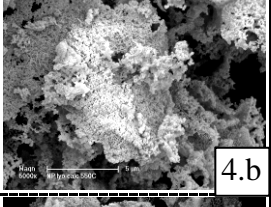
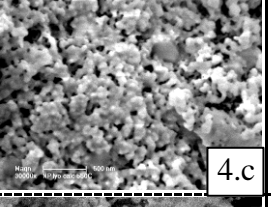
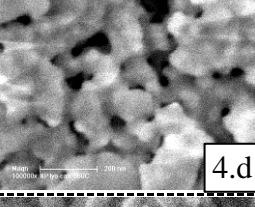
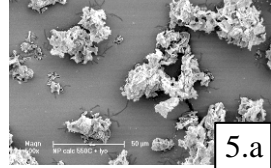
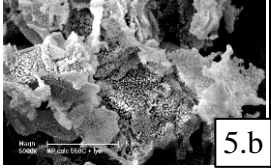
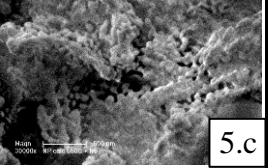
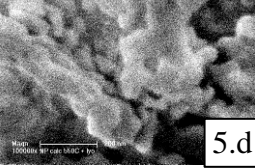
Par rapport aux nanoparticules de référence non lyophilisées, l'échantillon lyophilisé directement après la synthèse possède une masse volumique apparente plus faible (jusqu'à 120 kg.m^{-3}). Toutefois, comme pour ce procédé il n'y a pas eu recours au PANa pour récupérer les particules, l'absence de ce polymère peut expliquer en partie l'écart de densité constaté pour les nanoparticules brutes. Des analyses supplémentaires pourront permettre de conclure si d'autres phénomènes propres à la lyophilisation peuvent également expliquer cet écart, par exemple des observations par MEB.

En revanche, la différence observée entre l'échantillon calciné à 550 °C d'une part, et l'échantillon calciné puis lyophilisé d'autre part, est entièrement due à la lyophilisation.

Microscopie Electronique à Balayage

La morphologie et la texture des échantillons lyophilisés ont été étudiées par MEB. Les résultats sont présentés dans le Tableau 14, avec les clichés d'échantillon brut (non lyophilisé) comme référence.

Tableau 14 : clichés MEB des nanoparticules à porosité vermiculaire lyophilisées et/ou calcinées

Echant.	x 500 50 μm	x 5 000 5 μm	x 30 000 500 nm	x 100 000 200 nm
<i>brut</i>	 1.a	 1.b	 1.c	 1.d
<i>lyo.</i>	 2.a	 2.b	 2.c	 2.d
<i>calciné 550 °C</i>	 3.a	 3.b	 3.c	 3.d
<i>lyo. + calciné 550 °C</i>	 4.a	 4.b	 4.c	 4.d
<i>calciné 550 °C + lyo.</i>	 5.a	 5.b	 5.c	 5.d

Les clichés à faible grossissement révèlent que l'échantillon lyophilisé a une texture plus aérée (cliché 2.a) : il y a de la macroporosité intergrains, l'ensemble paraît moins compact que les blocs observés sur l'échantillon non lyophilisé (cliché 1.a). En plus des nanoparticules mésoporeuses, une autre phase est présente sous forme de gros cristaux de type aciculaire (cf. cliché 2.b) : ce sont des cristaux de CTA introduit en excès. Alors que les grains de l'échantillon brut sont constitués d'arrangements compacts de nanoparticules sphériques, l'échantillon lyophilisé montre

des arrangements moins denses de particules moins agrégées (clichés 2.a et 2.b). Les grains ne sont plus des blocs denses mais semblent plutôt des assemblages de feuilles constituées des nanoparticules. Les clichés à fort grossissement confirment la morphologie sphérique des nanoparticules ainsi que leur taille (de 25 à 50 nm) et celle de leurs agrégats (100 à 200 nm), qui sont en bon accord avec les mesures de DDL. Les nanoparticules lyophilisées semblent quant à elles former des amas de taille supérieure mais où la porosité interparticulaire semble également plus importante.

Le même phénomène est observé pour les échantillons calcinés à 550 °C : l'échantillon calciné non lyophilisé est constitué d'un arrangement compact de nanoparticules mais ne comporte plus de cristaux de CTA, alors que les échantillons calcinés ayant subi une lyophilisation présentent une texture différente, en feuillets (clichés 4.b et 5.b), qui paraît plus aérée.

Les trois échantillons lyophilisés (lyophilisation simple, lyophilisation puis calcination et calcination puis lyophilisation) présentent donc des agrégats de particules en forme de feuillets. La lyophilisation a donc une influence sur la texture des échantillons en modifiant la morphologie des agrégats.

L'ordre des traitements de calcination et lyophilisation a lui aussi une importance : dans le cas où la calcination précède la lyophilisation, les nanoparticules semblent plus agrégées, voire commencent à coalescer (clichés 4.d et 5.d).

Porosité

La porosité des particules lyophilisées puis calcinées ainsi que des particules calcinées puis lyophilisées a été étudiée. Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote sont présentées sur la Figure 22 et les données issues de l'analyse sont reportées dans le Tableau 15.

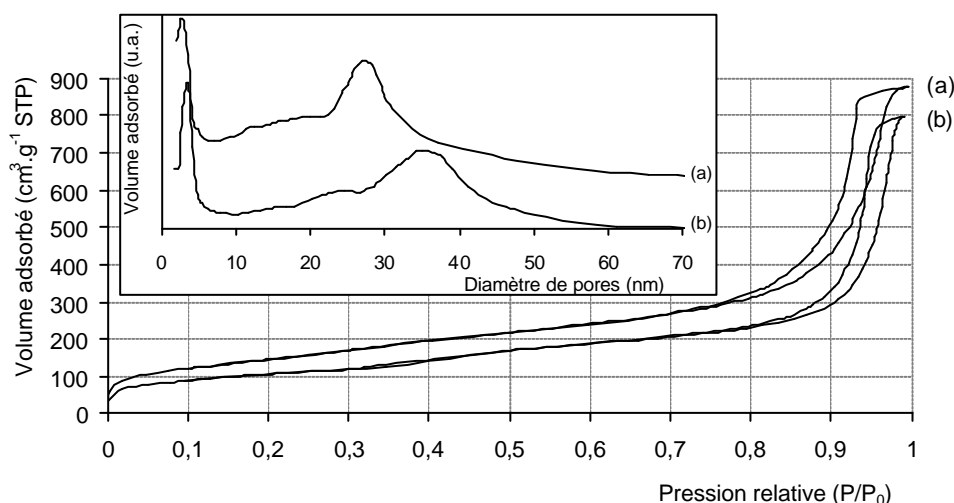


Figure 22 : isothermes d'adsorption-désorption d'azote des particules lyophilisées : (a) nanoparticules lyophilisées puis calcinées ; (b) nanoparticules calcinées puis lyophilisées. En encart les distributions de taille de pores calculées selon la méthode BJH.

Les isothermes ont la même allure que celles des échantillons non lyophilisés. Les volumes adsorbés sont tout aussi importants, et dans le cas de l'échantillon calciné puis lyophilisé on observe le saut d'adsorption dû à la porosité intraparticulaire pour des pressions relatives voisines de 0,3.

Tableau 15 : données issues de la manométrie d'adsorption-désorption d'azote : surface spécifique (S_{BET}), surface microporeuse S_{micro} (méthode t), surface mésoporeuse $S_{\text{més}} = S_{\text{BET}} - S_{\text{micro}}$, volume total et volume poreux

Echantillon	S_{BET} [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]	S_{micro} [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]	$S_{\text{més}}^a$ [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]	$\varnothing_{\text{p, dés}}$ [nm]	Volume poreux [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ STP]
NP -l -c	533	\varnothing^b	533	2-5 20-50	1,31
NP -c -l	374	5	369	2-5 20-50	1,21

Les données issues de l'adsorption-désorption d'azote confirment que la porosité est équivalente à celle des échantillons non traités.

Il est important de noter que dans le cas présent, la lyophilisation n'a pas été réalisée directement à partir de la suspension colloïdale de synthèse : les particules ont tout d'abord été récupérées par floculation avec du PANa, puis redispersées à $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ dans l'eau et lyophilisées. Ceci pourrait alors expliquer que les résultats ne diffèrent pas des échantillons bruts. La porosité due à la lyophilisation n'apparaît pas dans la gamme d'analyse.

Bilan de la lyophilisation

D'après les clichés de microscopie, au cours de la lyophilisation a lieu une structuration du matériau : les nanoparticules ne sont plus assemblées en de grands blocs compacts, mais en des amas de taille inférieure, dont la morphologie semble également plus feuilletée. Les nanoparticules sont arrangées en feuilles irrégulières. En conséquence, il y a création d'une méso-macroporosité intergrains. Il résulte de ce changement de texture une diminution considérable de la masse volumique apparente globale des échantillons. La présence de matière organique dans le produit n'influe pas sur la lyophilisation ; en revanche, l'ordre chronologique entre lyophilisation et calcination des nanoparticules semble avoir une importance sur l'état d'agrégation de celles-ci.

4. Mesures de conductivité

Influence de la taille des nanoparticules

Au sein d'un même système de nanoparticules (porosité vermiculaire), la conductivité thermique d'échantillons de différentes tailles a été mesurée. Pour étendre la gamme de taille et observer un effet plus marqué de la taille des particules sur la conductivité, des particules micrométriques de silice mésoporeuse organisée de type MCM-41¹ (matériau massif dont la taille des particules varie de 300 nm à 1 µm) ont également été analysées. Les valeurs sont récapitulées dans le Tableau 16.

Tableau 16 : caractéristiques principales (type de porosité, temps d'inhibition, taille des particules mesurée par MET, masse volumique apparente) des particules calcinées et leur conductivité thermique

Echantillon	Type	Temps d'inhibition	Taille (M.E.) [nm]	r_{app} [kg.m ⁻³]	Conductivité [W.m ⁻¹ .K ⁻¹]
ACF 2901	MCM-41 massive	/	200 – 1000	205	0,036
LBI 212	NP V TE 30°-62	5 min 30	62	350	0,031
LBI 218	NP V TE 30°-20	4 min	20	370	0,030

Les valeurs relevées pour les nanoparticules calcinées sont voisines de 0,030 W.m⁻¹.K⁻¹, ce qui est une conductivité équivalente aux mousses de polystyrène expansées (XPS) utilisées par Emball'Iso.

Les mesures de conductivité thermique sont équivalentes, aux incertitudes de mesure près. Pour ce type de matériau, la taille des nanoparticules ne semble pas jouer de rôle déterminant : il y a probablement d'autres facteurs (arrangement des particules, porosité) qui prévalent sur celui-ci.

Les particules micrométriques ont une conductivité légèrement supérieure (0,036 W.m⁻¹.K⁻¹) du fait de leur taille : en effet, les pores interparticulaires sont trop grands pour limiter la conduction en phase gazeuse et le flux de chaleur se transmet essentiellement par la porosité intergrains.

Influence de la porosité

La conductivité thermique de nanoparticules de taille équivalente (20 à 30 nm) mais de structure poreuse différente a ensuite été mesurée. Pour comparaison, la conductivité thermique de particules micrométriques de silice mésoporeuse organisée de type MCM-41 (matériau massif) a

¹ Synthèse de MCM-41 à partir de CTAB, TEOS et NH₄OH.

également été analysée. Leur organisation de pores est similaire à celle des nanoparticules de type NP O 41 TE 30-x. Les résultats sont présentés dans le Tableau 17.

Tableau 17 : conductivité thermique de nanoparticules de différentes porosité mais de taille similaire

Echantillon	Type	Taille (M.E.) [nm]	r_{app} [kg.m ⁻³]	Conductivité [W.m ⁻¹ .K ⁻¹]
LBI 314	NP O 41 TE 30°-x	30	335	0,031
LBI 300*		30	350	0,038
LBI 218	NP V TE 30°-20	20	370	0,030
LBI 270	NP D LU 30°-17	17	635	0,052
ACF 2901	MCM-41 massive	200 – 1000	205	0,036

* Echantillon constitué d'un mélange de 22 lots

Les nanoparticules poreuses conduisent à des valeurs de conductivité semblables ($\sim 0,030$ W.m⁻¹.K⁻¹) quel que soit le type de porosité (porosité vermiculaire ou organisée). En revanche, les nanoparticules denses sont beaucoup plus conductrices ($0,052$ W.m⁻¹.K⁻¹) : la part de conduction solide doit y être plus importante pour justifier un tel écart. Ceci justifie pleinement le fait de travailler avec des matériaux poreux pour diminuer la conduction solide et minimiser la conduction en phase gazeuse.

Les particules micrométriques ont une conductivité légèrement supérieure ($0,036$ W.m⁻¹.K⁻¹) aux nanoparticules poreuses car leurs pores interparticulaires sont trop grands pour limiter la conduction en phase gazeuse. En revanche, elles s'avèrent plus isolantes que les nanoparticules denses : il y a tout de même une influence de la porosité interne.

Influence de la lyophilisation

L'influence de la lyophilisation a été étudiée sur les nanoparticules à porosité vermiculaire, disponibles en plus grande quantité que les autres types de nanoparticules. La taille retenue pour ces nanoparticules est la taille supposée optimale de 20 nm fixée dans les objectifs. Les nanoparticules n'ont pas été calcinées pour ne pas introduire de nouveau paramètre d'étude (agglomération ou coalescence des nanoparticules, condensation des groupements de surface ...).

Les mesures ont été réalisées sur les échantillons calcinés et non calcinés à différents stades de compression. Les résultats sont illustrés par la Figure 23.

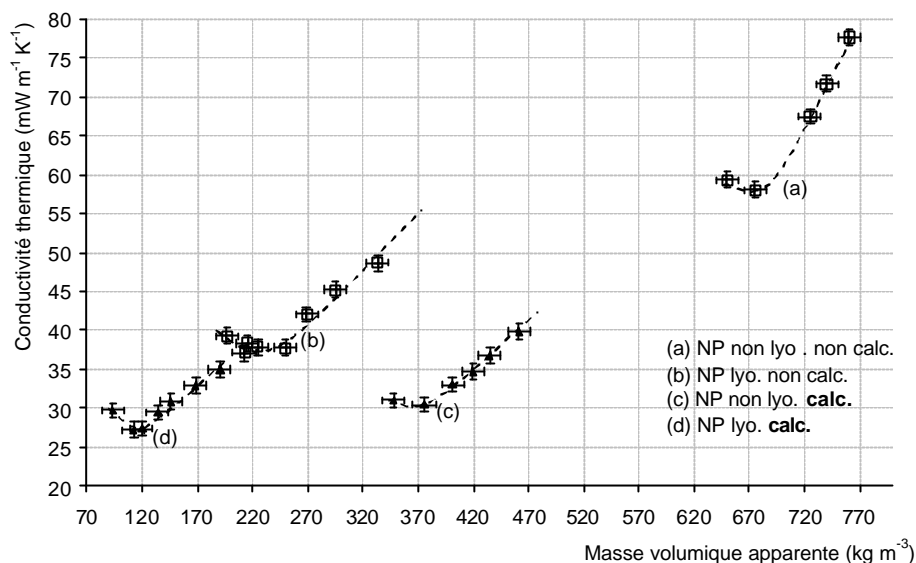


Figure 23 : conductivité thermiques de nanoparticules de 20 nm (a) non lyophilisées ni calcinées ; (b) lyophilisées mais non calcinées ; (c) non lyophilisées mais calcinées ; (d) lyophilisées et calcinées

Toutes les courbes de conductivité présentent un minimum lors de la compression, laissant supposer un arrangement optimal des nanoparticules lorsque celles-ci sont suffisamment proches sans pour autant posséder trop de conduction solide.

Les nanoparticules non calcinées ni lyophilisées sont denses : 650 à 760 kg.m⁻³, notamment en raison de la présence de la matière organique à l'intérieur des pores. Conformément aux résultats précédents, lorsque la porosité n'est pas accessible (pores bouchés par la matière organique) la conductivité globale est particulièrement élevée : 0,058 à 0,078 W.m⁻¹.K⁻¹. Ceci s'explique par la masse volumique apparente élevée du matériau et de la présence de la matière organique supposée plus conductrice.

Les nanoparticules non calcinées traitées par lyophilisation s'avèrent beaucoup moins denses : de 200 à 330 kg.m⁻³. Comme la solution-mère de synthèse des nanoparticules a été lyophilisée directement après synthèse, il n'y a pas eu de floculation par ajout de PANa : il y a donc moins de matière organique, ce qui explique en partie ces résultats. Les clichés MEB ont également montré un changement d'organisation des nanoparticules qui peut conduire à un ensemble globalement moins dense : la diminution de masse volumique apparente peut donc aussi être attribuée à l'étape de lyophilisation. En conséquence, la conductivité globale chute jusqu'à 0,037 W.m⁻¹.K⁻¹, ce qui montre très nettement l'influence de la lyophilisation sur un échantillon. Cette valeur est toutefois trop élevée par rapport aux objectifs du projet.

L'échantillon précédent contient de la matière organique, ce qui explique sa conductivité relativement élevée. C'est pourquoi l'influence de la lyophilisation a été mesurée sur des lots

calcinés pour vérifier si la conductivité peut encore diminuer en l'absence de matière organique. Deux façons d'opérer ont été suivies :

- soit la suspension de nanoparticules a été lyophilisée puis calcinée (il n'y a donc pas eu d'étape de floculation)
- soit les particules floculées (avec PANa) ont été séchées et calcinées, puis redispersées pour être lyophilisées

Le premier lot a subi une mesure en étant progressivement comprimé tandis que seule une mesure ponctuelle a été réalisée pour le deuxième.

La Figure 23 montre qu'en absence totale de PA, la lyophilisation suivie d'une calcination permet d'obtenir des nanoparticules de masse volumique encore plus faible que celle des nanoparticules calcinées non lyophilisées (moins de 100 kg.m^{-3}). La conductivité diminue légèrement de $0,030$ à $0,027 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

La conductivité thermique de l'échantillon qui a successivement été calciné puis lyophilisé est de $0,032 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, ce qui est un résultat meilleur qu'avec des nanoparticules lyophilisées non calcinées, mais sensiblement équivalent aux mesures relevées sur les nanoparticules calcinées. Il semble donc que l'utilisation de PANa pour récupérer les nanoparticules par floculation les fasse trop agréger entre elles. Sur ce système agrégé, la calcination favorise la coalescence entre particules et/ou d'agrégats non dissociables. L'étape de lyophilisation qui suit perd de son efficacité.

Enfin, un autre échantillon de nanoparticules de 30 nm a successivement été nanofiltré, lyophilisé puis calciné. La conductivité relevée sur ce lot non comprimé est de $0,029 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, ce qui est la plus faible valeur obtenue sur des nanoparticules de silice mésoporeuse non comprimée. Ce résultat est particulièrement intéressant : en combinant les effets de la nanofiltration (pas d'utilisation de PA, suppression du tensioactif en excès en phase liquide), de la lyophilisation (restructuration, diminution de la masse volumique apparente) et de la calcination (libération de la porosité) il a été possible d'élaborer un matériau superisolant. Il est également probable qu'une légère compression du matériau aboutirait, comme cela a été observé dans les cas précédents, à un minimum de conductivité abaissé de quelques mW.

En revanche, le coût de la synthèse (très faible rendement) et des traitements post-synthèse empêche d'en envisager une production industrielle.

Influence du traitement thermique

Les conductivités des nanoparticules soumises à différents traitements thermiques ont été étudiées ; les mesures relevées sont données sur les Figure 24 et Figure 25.

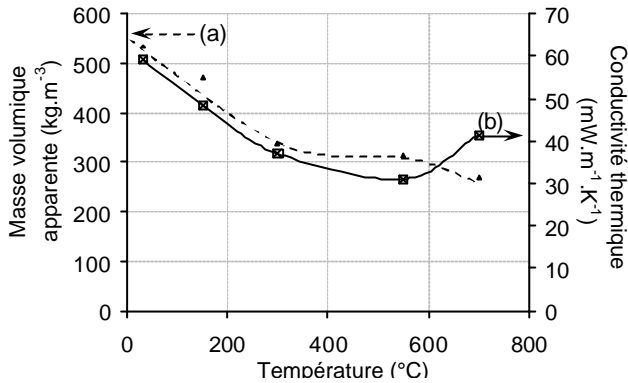


Figure 24 : masse volumique apparente et conductivité thermique des nanoparticules en fonction de la température du traitement thermique

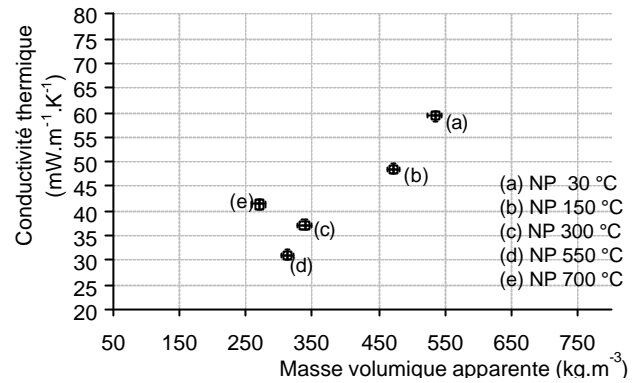


Figure 25 : conductivité thermique en fonction de la masse volumique des nanoparticules

L'échantillon brut a une masse volumique apparente élevée (de 650 à 760 kg.m⁻³) car le tensioactif et le polymère y sont présents. La conductivité globale y est donc élevée (0,058 à 0,077 W.m⁻¹.K⁻¹). A 150°C, la matière organique n'est pas encore affectée mais l'eau physisorbée est éliminée : la masse volumique apparente diminue de 530 à 640 kg.m⁻³. A 300 °C, 75 % du tensioactif est éliminé : la masse volumique diminue à 390 - 470 kg.m⁻³ ; lorsque le matériau est calciné à 550 °C pour éliminer toute la matière organique, la masse volumique diminue jusqu'à 350 kg.m⁻³. Le traitement à 700 °C a entraîné la création d'une macroporosité autour de la phase solide, qui rend l'échantillon moins dense : jusqu'à 300 kg.m⁻³.

Au final, lorsque la température du traitement thermique augmente, la masse volumique apparente du matériau diminue : la matière organique est progressivement éliminée aux températures choisies. Les faibles masses volumiques apparentes relevées sont dues à l'importante macroporosité observée par microscopie électronique.

Parallèlement à la diminution de la masse volumique apparente, la conductivité globale chute également. Ainsi, les relevés de mesure de chaque courbe sont respectivement de 0,060 W.m⁻¹.K⁻¹, 0,049 W.m⁻¹.K⁻¹, 0,037 W.m⁻¹.K⁻¹ et 0,032 W.m⁻¹.K⁻¹ pour des températures de 30 °C, 150 °C, 300 °C et 550 °C. Par contre, la coalescence des nanoparticules et l'effondrement de la porosité interne conduit à la formation d'une phase solide dense de dimensions importantes qui apporte une forte conduction solide au sein du matériau : la conductivité globale augmente jusqu'à 0,041 W.m⁻¹.K⁻¹.

Ensuite, chaque lot a été comprimé progressivement. Les résultats sont présentés sur la Figure 26.

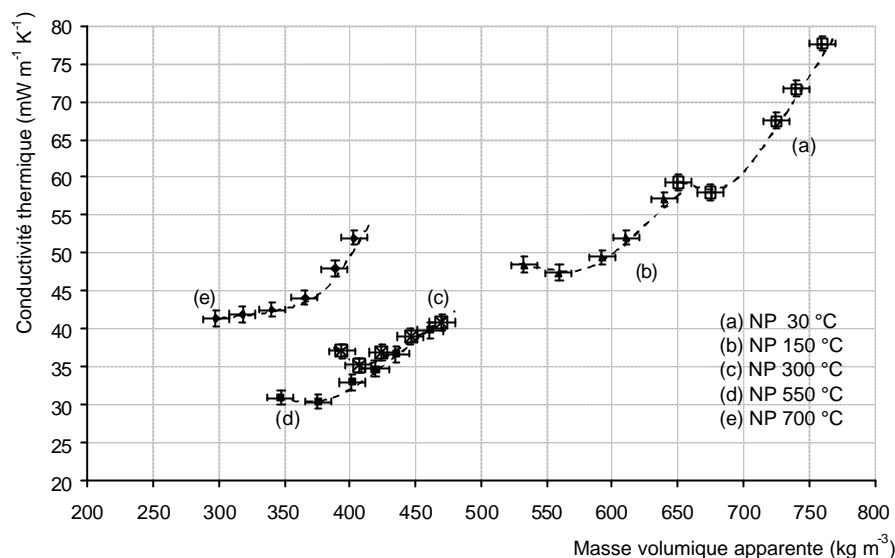


Figure 26 : conductivités thermiques des nanoparticules ayant subi un traitement thermique, en fonction de leur densité apparente au cours des compressions imposées

Tout d'abord, pour des traitements inférieurs à 700 °C toutes les courbes tracées présentent un minimum de conductivité qui apparaît lors de la compression du matériau. Pour chaque échantillon, il y a donc un réarrangement des nanoparticules pour obtenir un compromis entre la conduction solide (particules proches) et la conduction gazeuse par la porosité intergrains (particules plus éloignées). Ainsi, les minima relevés sur chaque courbe sont respectivement de 0,058 W.m⁻¹.K⁻¹, 0,047 W.m⁻¹.K⁻¹, 0,035 W.m⁻¹.K⁻¹ et 0,031 W.m⁻¹.K⁻¹ pour des températures de 30 °C, 150 °C, 300 °C et 550 °C. L'échantillon traité à 700 °C se distingue des autres par le fait que sa conductivité thermique augmente tout de suite sans passer par un minimum : de 0,041 – 0,052 W.m⁻¹.K⁻¹.

Enfin, on notera qu'après chaque minimum de conductivité observé, les courbes des particules non coalescées semblent se diriger pour des masses volumiques élevées selon une direction asymptotique commune à tous les échantillons granulaires : ceci décrit clairement l'influence de la conduction solide. Lorsque les grains sont trop comprimés, celle-ci devient très importante et prévaut sur les autres composantes de la conductivité, quelle que soit la nature du matériau granulaire et du traitement qu'il a subi.

L'étude systématique à partir d'un même lot a permis de montrer que la conductivité thermique est corrélée à la masse volumique apparente des échantillons et à leur porosité (intra- ou interparticulaires). Les mesures en compression mettent également en évidence l'importance de l'interface entre les particules. En particulier, la distance entre les particules est primordiale : si elle est trop élevée le pouvoir isolant de l'interface n'est pas optimal ; si la distance est trop faible, par exemple lorsque les particules sont jointives, la conduction solide est favorisée et la conductivité

globale augmente. Il est donc capital de trouver un compromis de distance entre les particules pour optimiser les propriétés thermiques. La distance interparticulaire peut se calculer à partir de la porosité (cf. § ci-après).

Détermination de la résistance thermique de contact

Calcul de la porosité intraparticulaire ω_{intra}

On considère les échantillons en poudre comme une dispersion de particules sphériques dans une matrice gazeuse (l'air). Les particules, poreuses ou non-poreuses, peuvent être en contact les unes avec les autres.

En considérant un arrangement régulier des particules en un réseau cubique, cubique centré ou hexagonal, il est possible de déterminer la porosité intraparticulaire ω_{intra} par des modèles géométriques.

Il en résulte que ω_{intra} vaut :

- 0,12 pour une porosité sphérique
- 0,25 pour une porosité à canaux 1D
- 0,60 pour une porosité à canaux 3D

Calcul de la masse volumique des particules ρ_{solide}

Or on a :

$$\begin{aligned}\rho_{solide} &= \rho_{bulk} \cdot \left(1 - \frac{V_{poreux}}{V_{total}}\right) \quad \text{avec } \rho_{bulk} = 2300 \text{ kg.m}^{-3} \text{ pour la silice} \\ &= \rho_{bulk} \cdot \left(1 - \frac{\mathbf{r}_{bulk} - \mathbf{r}_{solide}}{\mathbf{r}_{bulk} - \mathbf{r}_{gaz}}\right) \\ &= \rho_{bulk} \cdot (1 - \omega_{intra}) \quad \text{par définition de } \omega_{intra}\end{aligned}$$

Dans notre cas (particules de silice à porosité 1D), on a donc :

$$\mathbf{r}_{solide} = 2300 (1 - 0,25) = 1725 \text{ kg.m}^{-3}$$

Calcul de la porosité interparticulaire ω_{inter}

$$\text{Par définition :} \quad \omega_{inter} = \frac{\mathbf{r}_{solide} - \mathbf{r}_{app}}{\mathbf{r}_{solide} - \mathbf{r}_{gaz}}$$

avec ρ_{app} la masse volumique apparente, déterminée lors de la mesure de conductivité thermique

ρ_{gaz} la masse volumique du gaz. Dans notre cas, $\rho_{gaz} = \rho_{air} = 1 \text{ kg.m}^{-3}$.

Calcul de la distance moyenne entre les particules l_g

$$\text{On a : } l_g \sim d_s \cdot [y (1 - \omega_{\text{inter}})^{-0,33} - 1]$$

avec : d_s le diamètre moyen de la particule [m]
 $y = 1$ pour un cube et $y = 0,9$ pour une sphère

Calcul de la résistance thermique de contact R_c

Un circuit thermique série permet d'exprimer la conductivité du milieu homogène équivalent :

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_{\text{solide}}} \times \frac{d_s}{d_s + l_g} + \frac{R_c}{d_s + l_g}$$

avec R_c la résistance thermique interparticulaire [$\text{K} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$]

$$\text{On a donc : } \frac{1}{I} = \frac{R_c}{d_s + l_g} \Leftrightarrow R_c = \frac{d_s + l_g}{I}$$

⇒ **En ayant donc mesuré $l = f(r_{\text{app}})$, on est donc en mesure de tracer $l = f(R_c)$**

APPLICATION aux nanoparticules ayant subi un traitement thermique

On prend pour exemple le cas des nanoparticules de 30 nm traitées à 550 °C, qui ont conduit aux valeurs de conductivité les plus faibles des particules ayant subi un traitement thermique. Les résultats sont reportés dans le tableau Tableau 18.

Tableau 18 : conductivité thermique [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$], masse volumique apparente [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$], distances moyennes interparticulaires [m] et résistances thermiques de contact [$\text{W} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$] de nanoparticules de silice mésoporeuses traitées à 550 °C

Conductivité l [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]	0,0310	0,0305	0,0330	0,0348	0,0368	0,0398
Masse volumique apparente r_{app} [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]	313	341	361	379	405	431
Porosité intraparticulaire w_{intra}	0,25					
Masse volumique des particules r_{solide} [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]	1 725					
Porosité interparticulaire w_{inter}	0,82	0,80	0,79	0,78	0,77	0,75
Taille des particules [m]	30×10^{-9}					
Distance moyenne entre les particules l_g [m]	12,2 $\times 10^{-9}$	11,0 $\times 10^{-9}$	10,2 $\times 10^{-9}$	9,60 $\times 10^{-9}$	8,74 $\times 10^{-9}$	7,95 $\times 10^{-9}$
Résistance thermique de contact R_c [$\text{K} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$]	1,36 $\times 10^{-6}$	1,34 $\times 10^{-6}$	1,22 $\times 10^{-6}$	1,14 $\times 10^{-6}$	1,05 $\times 10^{-6}$	0,95 $\times 10^{-6}$

La conductivité est alors reportée en fonction de la porosité des particules sur la Figure 27,

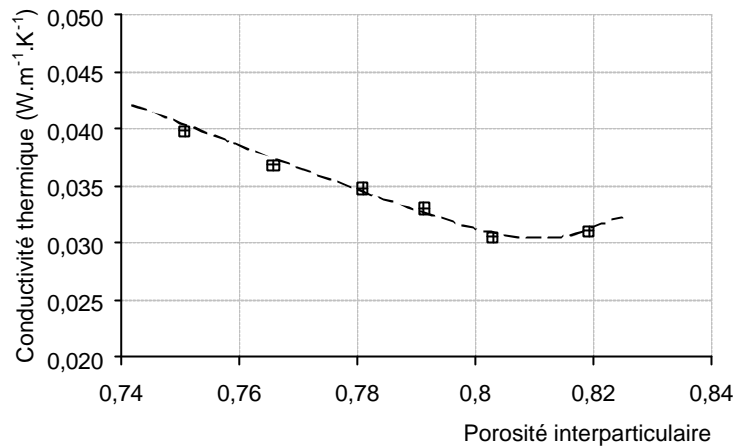


Figure 27 : conductivité thermique des nanoparticules traitées à 550 °C en fonction de leur porosité

On constate que la conductivité thermique diminue lorsque la porosité du matériau augmente, jusqu'à connaître un minimum. Le fait de rapprocher les particules sous compression permet donc dans un premier temps de réduire la conductivité ; puis lorsque les particules sont trop proches la conduction solide devient importante et la conductivité globale augmente. Il y a donc une distance optimale de conductivité pour ces particules.

Grâce aux calculs précédents, la conductivité thermique des nanoparticules est alors reportée en fonction de leur distance interparticulaire sur la Figure 28.

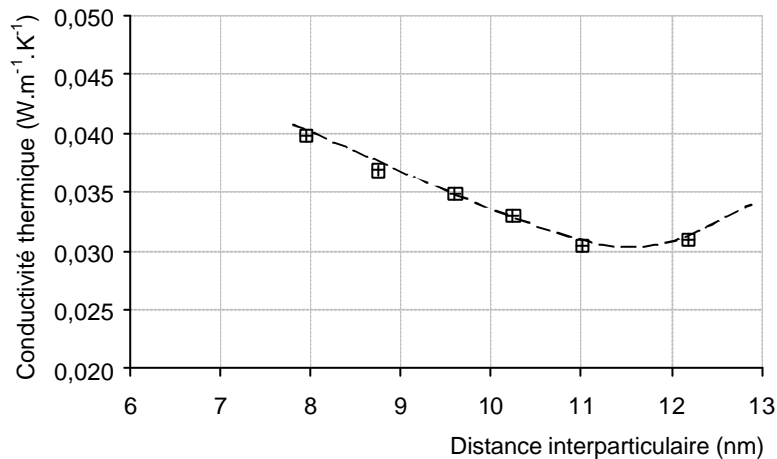


Figure 28 : conductivité thermique des nanoparticules traitées à 550 °C en fonction de leur distance interparticulaire

D'après la Figure 28, la conductivité semble être optimale pour une distance interparticulaire voisine de 11,5 nm. Ceci confirme la théorie spécifiant qu'une porosité proche de 10 nm est optimale (cf. chapitre I).

Enfin, la conductivité thermique des nanoparticules traitées à 550 °C est tracée en fonction de leur résistance thermique de contact sur la Figure 29.

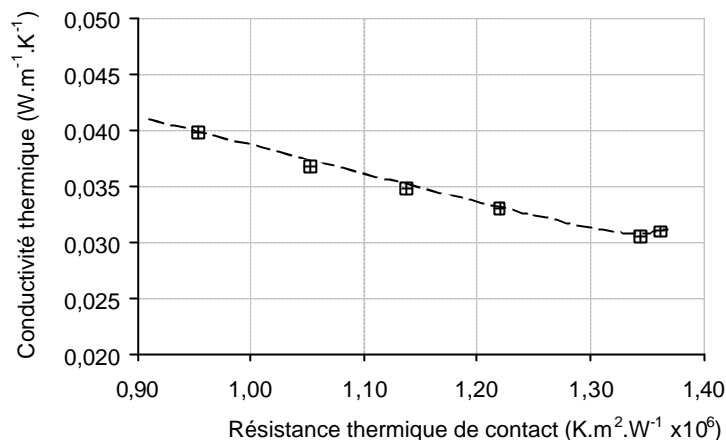


Figure 29 : conductivité thermique des nanoparticules traitées à 550 °C en fonction de leur résistance thermique de contact

On constate que la conductivité thermique diminue lorsque la résistance thermique des particules augmente. Cette résistance atteint toutefois une limite à la distance interparticulaire optimale.

5. Conclusion

Trois types de nanoparticules de silice mésoporeuse ont été synthétisés :

- des nanoparticules à porosité organisée (NP O 41 TE)
- des nanoparticules à porosité vermiculaire (NP V TE)
- des nanoparticules denses, non poreuses (NP D Lu)

Dans un premier temps, chaque type de nanoparticules a été finement caractérisé (masse volumique apparente, DRX, MEB, MET, porosité, ATG-ATD, Fluorescence X, RMN du ^{29}Si), pour établir les références.

Plusieurs méthodes ont été identifiées pour améliorer les propriétés, notamment d'isolation thermique, de ces matériaux. Il a été montré que plusieurs paramètres texturaux influençaient directement la conductivité thermique : la méso- ou macroporosité externe des nanoparticules, leur micro- ou mésoporosité interne, leur masse volumique apparente.

En étudiant des particules de différentes tailles (de quelques nm à quelques μm), l'influence de la porosité externe a pu être mise en évidence. Lorsque la taille des particules est dans la même

gamme (quelques dizaines de nm), aucune influence n'est détectée ; en revanche, lorsque le diamètre des particules change d'ordre de grandeur (quelques microns), la mésoporosité texturale est différente et les particules sont légèrement moins isolantes. De même, des particules denses coalescées sont plus isolantes que des nanoparticules denses (de porosité obstruée) moins agrégées : il y a là encore un effet de la porosité externe.

En revanche, les particules micrométriques s'avèrent plus isolantes que de petites nanoparticules denses, ce qui met en évidence l'importance de la porosité intraparticulaire. Ceci a également été démontré en effectuant des traitements thermiques sur les nanoparticules : lorsque celles-ci sont denses en raison de la matière organique qui obstrue leurs pores, les particules sont assez conductrices. Au fur et à mesure que le tensioactif est éliminé à l'intérieur des pores et que de la micro-/mésoporosité interne apparaît la conductivité thermique des particules diminue jusqu'à ce qu'elles ne renferment plus de matière organique.

Des traitements post-synthèse ont permis de modifier des paramètres-clé : la lyophilisation des particules a ainsi permis de limiter leur agrégation et de diminuer leur masse volumique apparente et donc leur conductivité thermique. En revanche, si les particules sont déjà soudées entre elles, cette technique n'est pas assez efficace. En effet, lorsque les particules sont calcinées avant d'être lyophilisées, elles sont déjà collées entre elles et la lyophilisation ne suffit pas à les séparer. Dans ce cas, on a observé une conductivité thermique plus élevée que lorsque la lyophilisation est effectuée avant la calcination. Ceci est illustré sur la Figure 30.

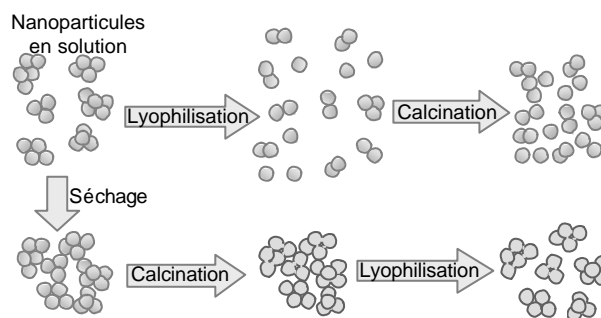


Figure 30 : illustration des effets des traitements de calcination et lyophilisation selon l'ordre dans lequel ils sont appliqués

La calcination des nanoparticules permet de libérer leur porosité interne mais risque de les coller entre elles.

Pour autant, la présence seule de porosité intraparticulaire ne suffit pas à expliquer certains résultats. De même, la porosité externe ne constitue pas non plus une condition suffisante pour assurer une bonne isolation thermique. En fait, il faut jouer avec un ensemble de paramètres texturaux (porosité interne et externe, masse volumique apparente) et trouver un compromis entre ces facteurs pour obtenir une faible conductivité. Il est donc primordial de travailler avec des

particules poreuses présentant également une certaine porosité externe et une faible masse volumique apparente.

Les différentes mesures de conductivité thermique effectuées sur les nanoparticules non traitées et traitées sont récapitulées dans le Tableau 19 et illustrées sur la Figure 31.

Tableau 19 : conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$) et masse volumique apparente [$kg.m^{-3}$] mesurées pour les nanoparticules de silice mésoporeuse en fonction du traitement post-synthèse appliqué

Echantillon	NP O 41 TE 30-x	NP V TE 20-x	NP D LU 20-x
Traitement			
particules brutes ^s		mini* : 0,058	
calcination	taille 30 nm : 0,031	taille 20 nm : 0,030 taille 62 nm : 0,031	taille 17 nm : 0,052
lyo. (sans calc)	0,035	mini : 0,037	
lyo. + calc	0,032	mini : 0,027	
calc. + lyo.		0,033	
nf + lyo + calc	0,029		
30 °C		mini : 0,058	
150 °C		mini : 0,047	
300 °C		mini : 0,035	
550 °C		mini : 0,031	
700 °C		mini : 0,041	

^s particules brutes de synthèse récupérées après floculation avec PANa

* le terme « mini » (pour minimum) indique que la conductivité a été mesurée en compression. La valeur reportée est le minimum constaté sur la courbe.

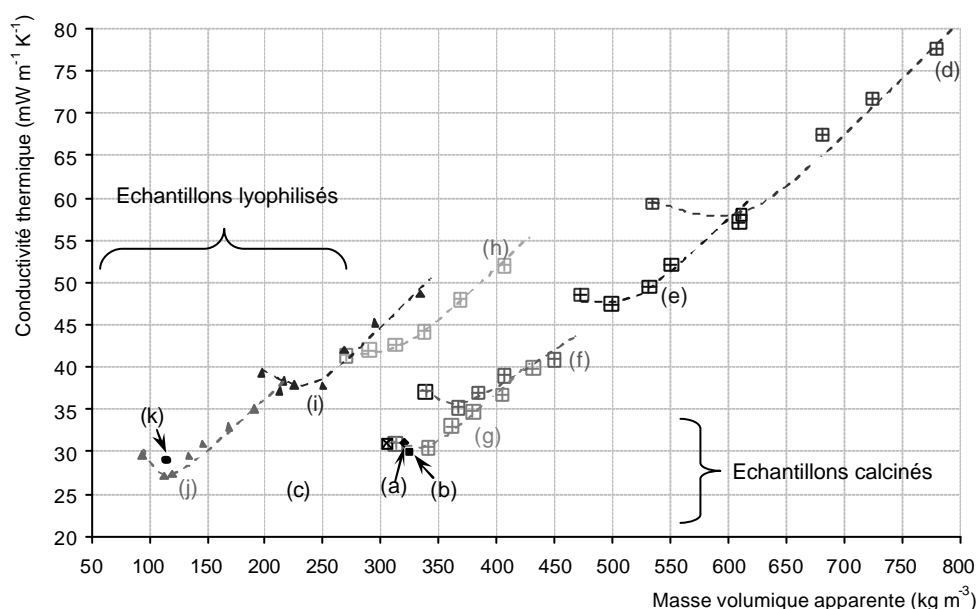


Figure 31 : récapitulatif des mesures de conductivité thermique réalisées sur les nanoparticules de silice mésoporeuse : (a) LBI 212 ; (b) LBI 218 ; (c) LBI 314 ; (d) NP-30 ; (e) NP-150 ; (f) NP-300 ; (g) NP-550 ; (h) NP-700 ; (i) NP-30 – l ; (j) NP-l – c ; (k) NP –nf –l – c

II. SMO MASSIVES

Le deuxième type de silice mésoporeuse organisée étudié dans le cadre de ce travail sont les matériaux massifs de type SBA-15. Ils permettront de comparer l'influence des traitements sur des matériaux massifs plutôt que sur des nanoparticules. D'autre part, deux protocoles de synthèses ont été suivis afin de disposer de matériaux présentant une morphologie différente pour une porosité interne semblable.

1. Présentation des matériaux

La famille des SBA-x (SBA : Santa Barbara) a été découverte en 1995 par HUO et al.^[18]. Les premiers matériaux de type SBA-15 ont été synthétisés par ZHAO *et al.*^[19] Cette phase, de symétrie hexagonale, est obtenue en présence d'un copolymère tribloc amphiphile de type POE-POP-POE.¹

Deux types de SBA-15 ont été synthétisés ici selon la nature de la source de silice (TEOS ou TMOS). Les protocoles ont été décrits en détail en annexe ; ils sont brièvement rappelés ici. Le tensioactif est tout d'abord dissous dans une solution acide de HCl sous un léger chauffage (40 °C). La source de silice (TEOS ou TMOS) est alors ajoutée et agitée 5 min. Le tout est alors transféré dans un flacon en PP et placé sans agitation pendant 24 h dans un bain-marie préalablement réglé à 40°C. Le flacon est alors placé dans une étuve à 90 °C, toujours en statique. Après 17 h l'échantillon est récupéré par filtration sur Büchner sans lavage et séché à l'étuve à 80 °C pendant une nuit.

La nomenclature SBA-TE et SBA-TM est utilisée pour différencier les échantillons selon la nature de la source de silice, respectivement le TEOS et le TMOS.

Dans le prolongement des résultats précédents sur les nanoparticules de silice mésoporeuse différents traitements post-synthèse ont été appliqués aux SBA-15 de départ : lyophilisation, calcination ... Ces traitements seront respectivement désignés par les suffixes -l et -c.

La calcination des matériaux est effectuée à 500 °C pendant 4 h après une montée en température de 6 h.

¹ POE : poly(oxyde d'éthylène) (OCH₂CH₂)_n avec 0 ≤ n ≤ 120; POP : poly(oxyde de propylène) (OCH₂CHCH₃)_m avec 0 ≤ m ≤ 70. Le polymère utilisé pour cette synthèse est le Pluronic® P123 de formule OE₂₀-OP₇₀-OE₂₀.

2. Caractéristiques physico-chimiques des SBA-15

Masses volumiques apparentes

Plusieurs lots de SBA-15 des deux types ont été synthétisés ; les masses volumiques apparentes de chacun d'entre eux ont été relevées. Des disparités peuvent être constatées entre certains lots, mais une gamme générale peut être dégagée. Ainsi, les synthèses de SBA-15 aboutissent classiquement à un solide dont la masse volumique apparente (non tassée et tassée) varie entre 110 kg.m^{-3} et 180 kg.m^{-3} sans traitement post-synthèse. Ces valeurs sont particulièrement faibles pour des composés bruts : les masses volumiques apparentes des silices mésoporeuses ou de silices amorphes sont d'habitude de l'ordre de 300 à 700 kg.m^{-3} , et d'autres solides minéraux comme les phyllosilicates avoisinent les 1000 kg.m^{-3} .

Ces faibles densités sont obtenues indifféremment pour les deux protocoles. La grande porosité de ces matériaux ne suffit pas à expliquer ce phénomène.

Diffraction de Rayons X

Des exemples de diffractogrammes obtenus sur des produits calcinés et non-calcinés sont présentés sur la Figure 32.

Le diffractogramme de rayons X des matériaux bruts de synthèse et calciné du matériau SBA-TM présente 3 pics indexables en (100), (110), et (200) dans une symétrie hexagonale (groupe d'espace $P6mm$). Après calcination sous air à $500 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 4 heures, les pics sont décalés vers les grands angles suite à une contraction du réseau lors du traitement thermique.

Dans le cas des SBA-TE 3 pics sont également observés, indexables en (100), (200) et (210). La faible intensité et résolution des pics ne permettent pas de détecter le pic indexé en (110). Après calcination la présence des pics est toujours observée, ce qui montre que la structure est préservée ; par contre l'intensité des pics est plus faible : la configuration de l'équipement utilisé n'est pas adaptée à l'analyse aux bas-angles. Il n'est pas possible de pouvoir trancher entre une organisation médiocre du matériau ou une mauvaise préparation du porte-échantillon.

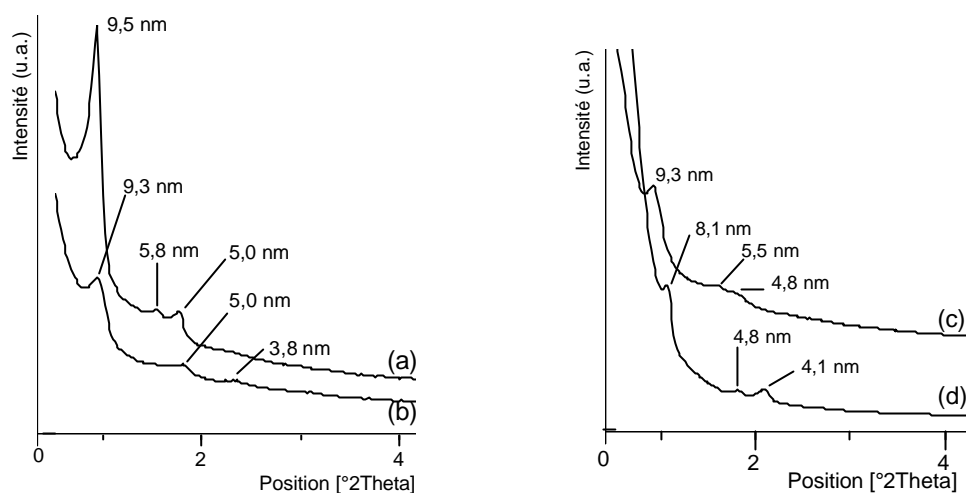


Figure 32 : diffractogrammes expérimentaux de rayons X (Cu.K α) d'une SBA-TM (a) non calcinée et (c) calcinée ; d'une SBA-TE (b) non calcinée et (d) calcinée

Microscopie Electronique à Balayage

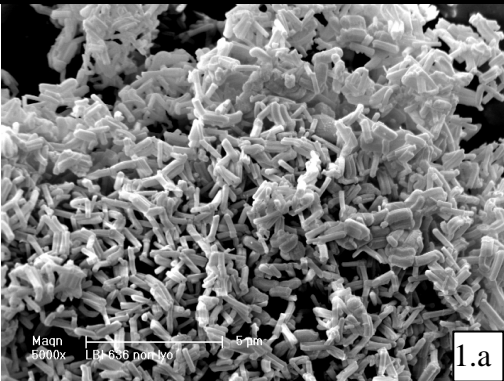
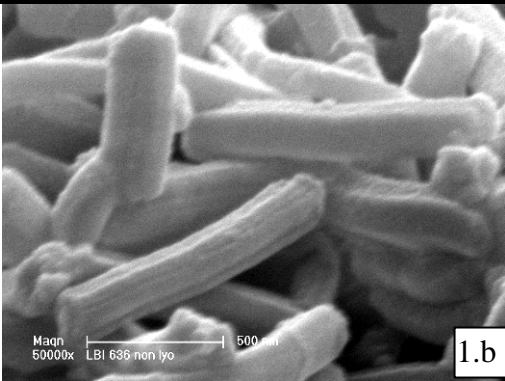
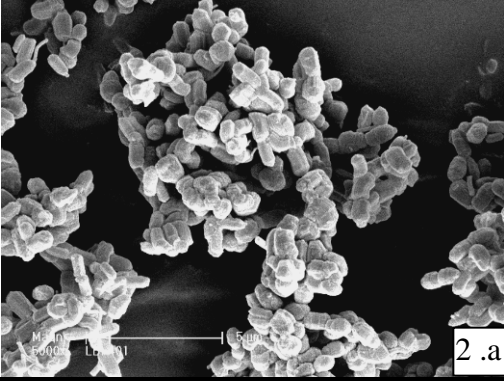
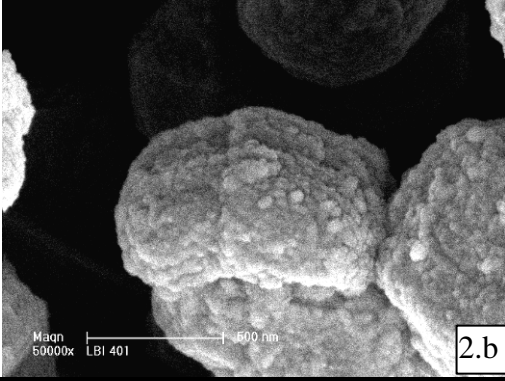
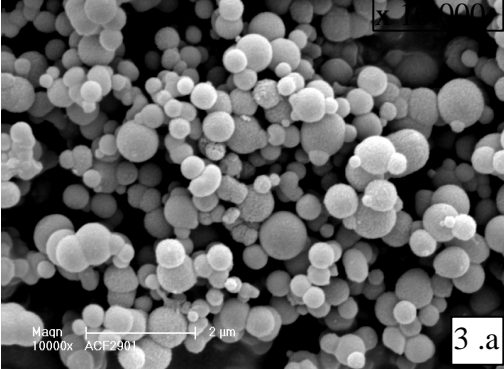
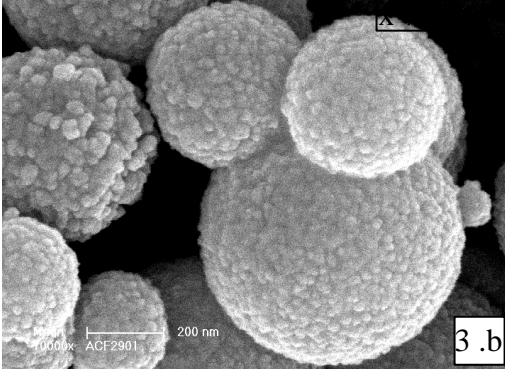
Les clichés MEB des deux types de SBA-15 sont présentés dans le Tableau 20 et les dimensions caractéristiques de leurs particules sur la Figure 33. A titre de comparaison, des clichés de MCM-41 sont également présentés dans le Tableau 20 (série 3).

Contrairement à ce qui était attendu, la synthèse par voie TEOS ne conduit pas à des particules sphériques de 1 à 2 μm de diamètre mais à des particules fibrillaires allongées de dimensions d'environ 1 x 0,2 μm (cliché 1.b). Celles-ci sont agglomérées sans arrangement particulier en de gros amas de 20 μm (1.a). Cela engendre une grande méso- macroporosité interparticulaire.

La synthèse par voie TMOS a conduit à des particules de morphologie semblable mais de rapport longueur/largeur différent soit d'environ 1 μm x 0,4 μm . Par contre le cliché à fort grossissement fait apparaître la présence de rugosité de surface ou de nanoparticules constituant les fibres de SBA-15. Des observations sur coupe permettraient de trancher. A noter que le deuxième cas de figure (nanoparticules) expliquerait la faible résolution des diffractogrammes RX.

La MCM-41 présentée ici pour comparaison est de morphologie sphérique avec des tailles de particules variant de 0,2 à 1 μm . Sa surface est constituée de petites nanoparticules de taille de 20 à 50 nm.

Tableau 20 : clichés MEB de SBA-15 synthétisées par voie TEOS et par voie TMO comparés à ceux de MCM-41

Gross. Echant.	x 5 000	x 50 000
SBA-TE <u>5 μm</u>	 1.a	 1.b
SBA-TM <u>500 nm</u>	 2.a	 2.b
MCM-41 ¹	 3.a	 3.b

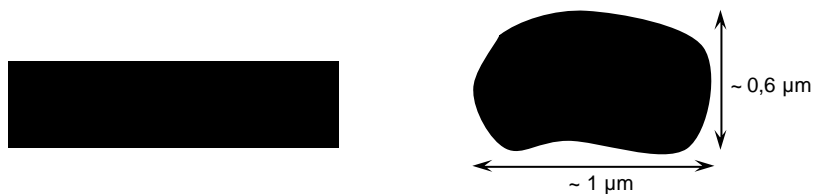


Figure 33 : représentation schématique à l'échelle des particules de SBA-TE et SBA-TM avec leurs dimensions caractéristiques

¹ Merci à Anne-Catherine Faust pour son aide précieuse pour cet échantillon

Analyses thermiques

Un thermogramme représentatif est présenté sur la Figure 34.

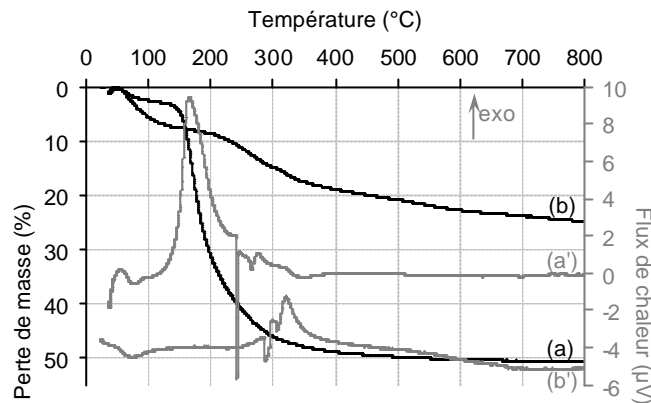


Figure 34 : (a) et (a') analyses thermogravimétriques et (b) et (b') analyses thermiques différentielles d'une SBA-TE et d'une MCM-41, respectivement.

Après une première perte de masse de 3 % associée à un phénomène endothermique attribuée au départ d'eau physisorbée, une importante perte de masse de 46 % est observée accompagnée d'un exotherme intense dont le maximum est centré sur 180 °C. Ceci correspond à la décomposition progressive du copolymère tribloc servant de tensioactif. A la température de calcination (480 °C), toute la matière organique est éliminée.

Porosité

La porosité des deux types d'échantillons calcinés a ensuite été étudiée. Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote sont présentées sur la Figure 35. Pour comparaison, l'isotherme d'adsorption d'une MCM-41 sphérique est également présentée.

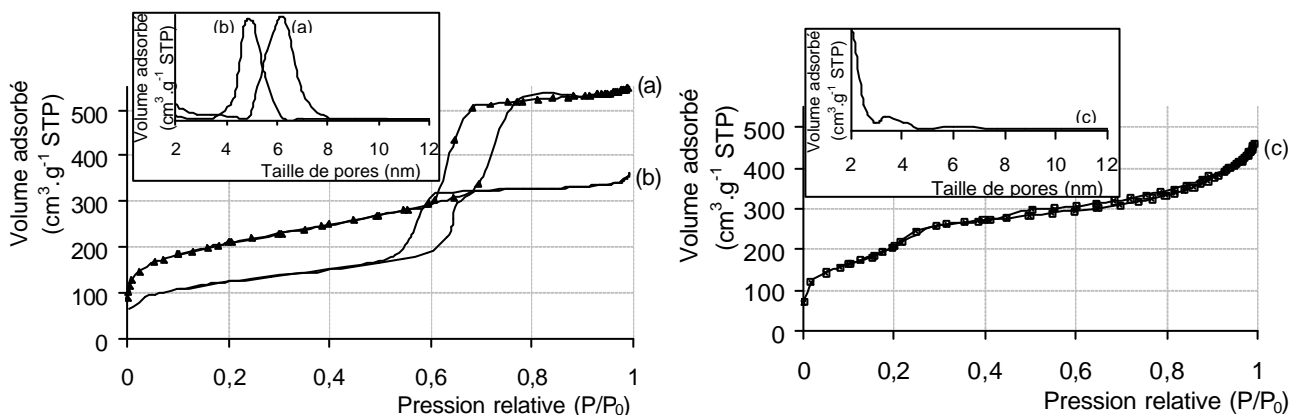


Figure 35 : isothermes d'adsorption-désorption d'azote d'échantillons (a) de SBA-TE -c ; (b) de SBA-TM -c ; (c) d'une MCM-41. En encart les distributions de taille des pores.

Les isothermes des SBA sont de type IVa avec une hystérèse H1, caractéristique de solides mésoporeux comportant des pores de section constante (dans ce cas des pores cylindriques). L'allure globale des isothermes est la même, cependant on observe un décalage dans les volumes adsorbés et le positionnement de la marche d'adsorption. Ces différences indiquent des caractéristiques poreuses distinctes. Pour les deux types de matériaux, les volumes adsorbés sont importants (350 à $550 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), laissant supposer des surfaces d'adsorptions conséquentes. Les boucles d'hystérèse se situent dans une gamme de pression relative moyennement élevée, ce qui indique des tailles moyennes de mésopores, et s'étalent sur un domaine de pression de $0,1 P/P_0$, ce qui dénote une distribution de pores assez étroite.

L'isotherme de la MCM-41 est totalement réversible. Un saut d'adsorption est observé pour des pressions relatives voisines de $0,2$ - $0,3 P/P_0$, dénotant la présence de petits mésopores de taille plus faible que dans le cas des SBA-15.

Ces observations sont confirmées par les données recueillies et présentées dans le Tableau 21.

Tableau 21 : données recueillies par manométrie d'adsorption-désorption d'azote : surface spécifique (S_{BET}), surface microporeuse (S_{micro}), diamètre moyen des pores ($\phi_{\text{p,dés}}$), et volume poreux des SBA-TE -c et SBA-TM -c

Echantillon	S_{BET} [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]	S_{micro} [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]	$S_{\text{més}}_0$ [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]	$\phi_{\text{p,dés}}$ (BJH) [nm]	Volume poreux [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ STP]
SBA-TE -c	748	289	459	5-8	0,77
SBA-TM -c	442	98	344	4-6	0,54
MCM-41 -c	743	\emptyset^*	743	2-5	0,55

*aucune microporosité n'a été détectée pour cet échantillon

Les surfaces spécifiques sont respectivement de 750 et $440 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour la SBA-TE et la SBA-TM. Une analyse par la méthode du t-plot permet de constater la présence d'une microporosité caractéristique de ce type de matériau,^[20] respectivement à hauteur de 290 et $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Les mesures de surface spécifique et surface microporeuses par la méthode BET et la méthode du t-plot sont toutefois à considérer avec prudence sur ces matériaux.^[20]

La microporosité étant plus importante dans le cas de la SBA-TE, la surface spécifique est également plus élevée dans ce cas, alors que la surface microporeuses est proche de celle de la SBA-TM. Les tailles des pores sont typiques des mésoporeux et sont en assez bon accord avec les distances de corrélation mesurées en DRX (compte-tenu de l'épaisseur des parois à prendre en compte pour cette dernière technique).

Pour comparaison, la surface spécifique de la MCM-41 de morphologie sphérique est équivalente à celle de la SBA-TE. Si le diamètre moyen des pores détecté est plus faible dans cette gamme d'analyse, le volume total adsorbé est équivalent à celui de la SBA-TE et le volume poreux est quasiment égal à celui de la SBA-TM.

Les caractéristiques de ces matériaux sont récapitulées dans le Tableau 22.

Tableau 22 : caractéristiques des silices mésoporeuses de type SBA-15 synthétisées

Echant.	r_{app} [kg.m ⁻³]	Structure	Morphologie des particules	Taille	S_{BET} [m ² .g ⁻¹]	Diamètre des pores [nm]
SBA-TE	110-180	hexagonale	Vermiculaire allongée	0,2 x 1 µm	750	5 – 8
SBA-TM	110-180	hexagonale	Vermiculaire large	0,6 x 1 µm	440	4 – 6
MCM-41	190-230	hexagonale	sphérique	0,2 – 1 µm	740	2 – 5

3. Traitements post-synthèse

Les analyses précédentes ont montré que les matériaux synthétisés sont peu denses, présentent une organisation de pores régulière et une porosité importante ; ce sont donc de bons candidats pour un matériau isolant thermique.

Pour améliorer les propriétés de ces échantillons en vue d'optimiser leurs performances en isolation thermique, des traitements post-synthèse ont été appliqués selon les résultats obtenus sur les nanoparticules de silice mésoporeuse. Ainsi, les SBA-TM et SBA-TE ont été calcinées et/ou lyophilisées. Lorsque les deux traitements ont été effectués, la lyophilisation a été réalisée avant la calcination.

Masses volumiques apparentes

Les masses volumiques apparentes de séries de SBA-15 calcinées et/ou lyophilisées sont récapitulées dans le Tableau 23. Les masses volumiques apparentes des MCM-41 lyophilisées et/ou calcinées sont données pour comparaison.

Tableau 23 : masses volumiques apparentes relevées sur les échantillons de SBA-15 –TE et –TM bruts, lyophilisés et/ou calcinés

Echantillon	Lyophilisation	Calcination	Masse volumique apparente [kg.m ⁻³]
SBA-TE	non lyophilisée	non calcinée	152 – 173
		calcinée	149 – 165
	lyophilisée	non calcinée	28 – 35
		calcinée	26 – 32
SBA-TM	non lyophilisée	non calcinée	137 – 152
		calcinée	125 – 152
	lyophilisée	non calcinée	36 – 42
		calcinée	34 – 41
MCM-41	non lyophilisée	non calcinée	330 – 350
		calcinée	205 – 235
	lyophilisée	non calcinée	250 – 290
		calcinée	140 – 165

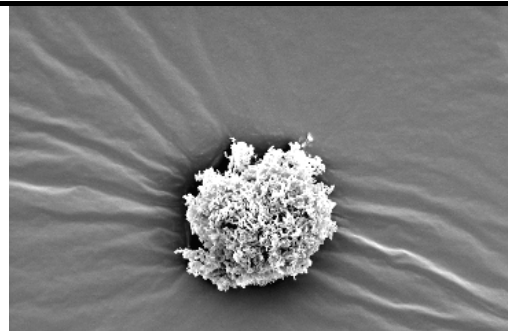
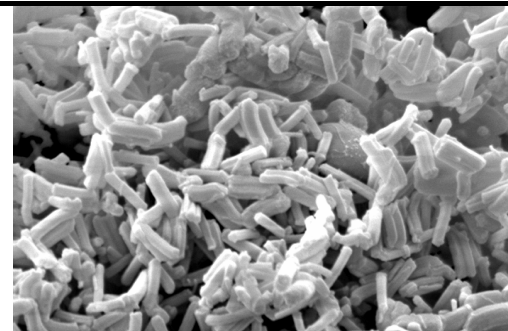
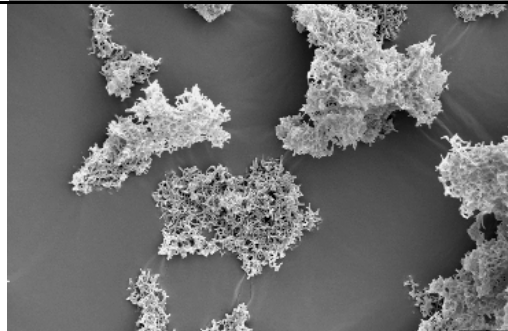
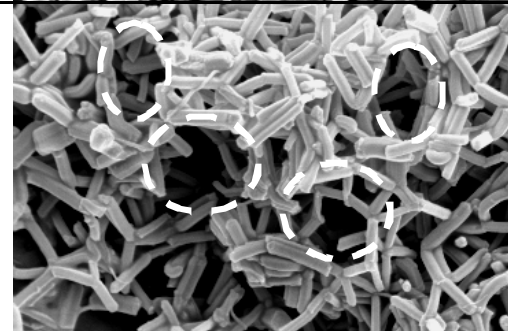
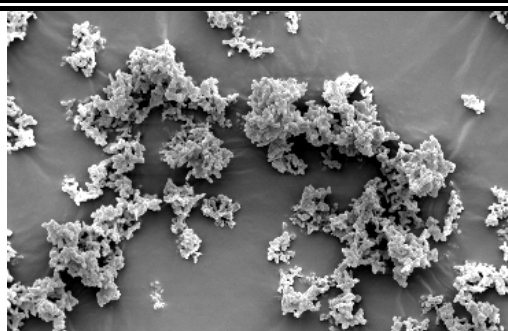
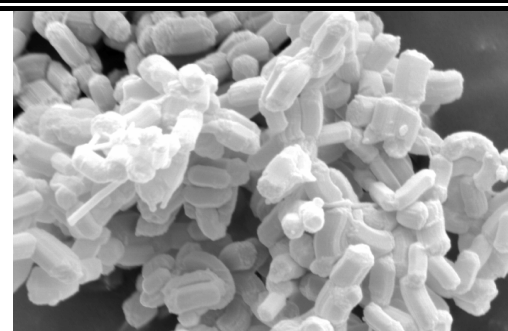
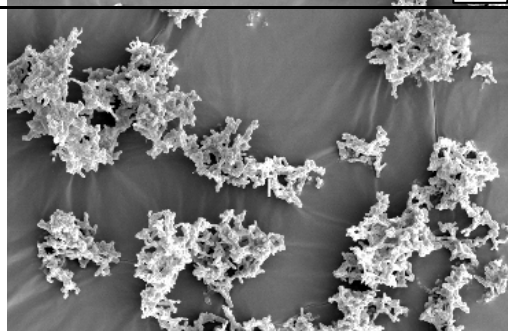
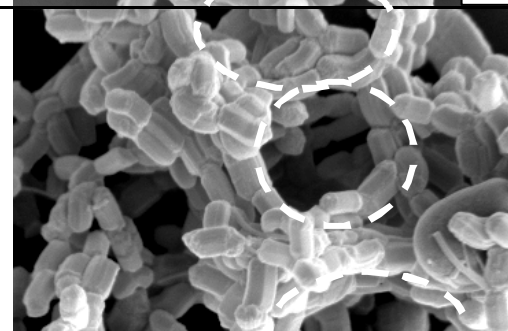
Tout d'abord, on constate que dans tous les cas, la calcination des SBA-15 entraîne systématiquement une légère diminution de la masse volumique apparente. Cette diminution est faible au vu de la quantité de tensioactif détecté dans le matériau par TG. La mésoporosité interparticulaire présente dans le matériau n'est peut-être que faiblement affectée par la calcination.

En revanche, la lyophilisation engendre une diminution importante de la masse volumique apparente. Là encore, il est possible que la texture de l'échantillon ait été modifiée par une restructuration des particules. Ceci demande confirmation par microscopie électronique.

Microscopie Electronique à Balayage

Les clichés MEB des échantillons de SBA-TE et SBA-TM bruts et lyophilisés sont présentés dans le Tableau 24.

Tableau 24 : clichés MEB d'échantillons de SBA-TE et SBA-TM bruts et lyophilisés

Echantillon	x 1 000	x 10 000
SBA-TE	 <p>Maqn 1000x LBI 636 non lyo 20 µm 1.a</p>	 <p>Maqn 10000x LBI 636 non lyo 2 µm 1.b</p>
SBA-TE -1	 <p>Maqn 1000x LBI 636 LYO 20 µm 2.a</p>	 <p>Maqn 10000x LBI 636 LYO 2 µm 2.b</p>
SBA-TM	 <p>Maqn 1000x LBI 637 non lyo 20 µm 3.a</p>	 <p>Maqn 10000x LBI 637 non lyo 2 µm 3.b</p>
SBA-TM -1	 <p>Maqn 1000x LBI 637 LYO 20 µm 4.a</p>	 <p>Maqn 10000x LBI 637 LYO 2 µm 4.b</p>

Par rapport à l'échantillon brut décrit précédemment, la SBA-TE lyophilisée présente une texture plus aérée. On constate que l'arrangement des fibres est moins compact (cliché 2.b) et que celles-ci ont tendance à s'organiser entre elles pour former des macropores d'environ 2 μm de diamètre. A plus faible grossissement, les agglomérats paraissent plus épars et semblent organisés selon des feuillettes, contrairement à l'échantillon brut.

Le même phénomène d'organisation des fibres autour de macropores est observé pour l'échantillon de SBA-TM.

La création de cette macroporosité au sein du matériau peut expliquer les variations de masse volumique apparente observées précédemment.

Ces observations demandent confirmation par des mesures de porosité.

Porosité

Les analyses par manométrie d'adsorption-désorption d'azote conduisent à des résultats identiques entre les échantillons de SBA-15 lyophilisés et non-lyophilisés que ce soit sur le plan qualitatif (types d'isotherme et d'hystérèse, allure de l'isotherme, emplacement de l'hystérèse, volume total adsorbé) ou quantitatif (surfaces spécifique, microporeuse et mésoporeuse, volume adsorbé, volume poreux, distribution de taille de pores). Les tracés sont superposables et les valeurs relevées égales. Ceci est logique au vu des clichés MEB établis : la porosité due à la phase de lyophilisation est de la macroporosité, qui n'est pas accessible par cette technique, limitée par la valeur supérieure d'analyse (de l'ordre de 50 nm).

4. Mélanges de produits avec une phase SBA-15

Objectif

Des mélanges de produits ont été réalisés à partir d'échantillons de SBA-15. Le but est de mélanger des produits dont les particules ont des tailles très différentes, pour que les plus petites d'entre elles s'immiscent dans les pores interparticulaires des plus grandes afin d'opposer une résistance thermique supplémentaire aux flux de chaleur et d'optimiser l'arrangement de toutes les particules.

Choix des matériaux

Le mélange testé ici est un produit constitué d'une phase SBA-15 lyophilisée d'une part, et de silice pyrogénée de type Aerosil 380 d'autre part. Ce dernier matériau a été choisi pour ses performances d'isolation thermique : la conductivité thermique est de $0,025 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ sans

compression.^[21] Il est rappelé que l'Aerosil 380 est une silice obtenue par pyrolyse de SiCl_4 dans une flamme oxyhydrique et qu'elle est formée de particules unitaires sphériques et denses de 7 nm de diamètre agrégées en amas de quelques dizaines de nm. Outre sa conductivité thermique, les principales propriétés sont sa très faible masse volumique apparente (de 30 à 50 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) et sa surface spécifique de 380 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (d'où le nom du produit). Ce type de produit est commercialisé par la société Degussa en de forts volumes de production, ce qui en fait un produit consommable en grandes quantités.

Protocole

Le protocole a été décrit dans le chapitre II et est brièvement rappelé ici.

La SBA-15 est tout d'abord dispersée dans de l'eau distillée ; une fois le mélange homogène, l'Aerosil 380 est progressivement ajoutée. La concentration globale du matériau est de 40 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Après une agitation d'une heure, le tout est mis à lyophiliser pendant au moins 48 h. Les proportions massiques des mélanges sont de 25 %, 50 % et 75 % en Aerosil, ce qui amène avec les composés purs à cinq points de mesure pour établir un premier diagramme de mélange.

Caractérisations

Tous les mélanges ont été caractérisés par mesure de leur masse volumique apparente et de conductivité thermique ; ces résultats seront présentés dans le paragraphe ci-après. Il est à noter qu'une observation par MEB aurait pu permettre d'étudier les arrangements des particules.

5. Mesures de conductivité thermique

Influence de la morphologie

Le but des deux types de protocoles était d'aboutir à deux morphologies différentes pour en étudier l'influence sur la conductivité thermique globale. En effet, les lignes de conduction suivies lors du transfert de chaleur peuvent être modifiées selon la courbure de la particule (extrémité d'une fibre de type « grain de riz » par exemple).

Malheureusement, les deux sources de Si ont conduit à des morphologies fibrillaires / vermiculaires similaires, les différences résidant dans le rapport longueur/largeur des particules, ce qui limite l'intérêt de ce paramètre. Des modifications des paramètres de synthèse sont donc à revoir (agitation du milieu ou non) pour mener cette étude à bien.

Des mesures ponctuelles ont néanmoins été réalisées sur les deux types de matériaux ; les résultats sont présentés dans le Tableau 25.

Tableau 25 : conductivités thermiques des deux types de SBA-15 -c synthétisées comparées à celle de la MCM-41

Echantillon	Morphologie des particules	Masse volumique apparente [kg.m ⁻³]	Conductivité thermique [W.m ⁻¹ .K ⁻¹]
SBA-TE	vermiculaire allongée	190	0,040
SBA-TM	vermiculaire large	180	0,045*
NH ₄ F-SBA	fibrillaire	230	0,036
MCM-41	sphérique	205	0,036
Kieselgel K60	granulaire	470	0,063

* : mesure réalisée par le LGMPA de Nantes

Les masses volumiques apparentes sont similaires pour des deux lots de SBA-15. Celle de la MCM-41 est du même ordre de grandeur alors que celle du Kieselgel est beaucoup plus élevée. Ce dernier n'est pas calciné, ce qui pourrait expliquer cette valeur élevée. La SBA-15 à larges pores (NH₄F-SBA) possède un conductivité plus basse que les deux autres SBA-15 (0,036 W.m⁻¹.K⁻¹). La conductivité thermique la plus faible est celle de la MCM-41, montrant bien que ce n'est pas nécessairement l'échantillon de plus faible masse volumique apparente qui est le plus isolant. D'autres paramètres sont à prendre en compte ; dans ce cas, il pourrait s'agir de la morphologie des particules, indiquant que les notions d'arrangement des particules et d'interfaces entre elles sont importantes.

Influence des traitements post-synthèse

L'étude précédente portant sur les nanoparticules a démontré que l'isolation thermique des matériaux poreux n'est efficace que lorsque les pores ne sont pas obstrués par la matière organique : celle-ci doit toujours être éliminée, par exemple par calcination, pour améliorer la conductivité thermique du matériau. Les conductivités thermiques des échantillons bruts n'ont donc pas été mesurées.

En revanche, des mesures ponctuelles des conductivités thermiques des échantillons lyophilisés et non lyophilisés ont été réalisées et sont présentées dans le Tableau 26.

Tableau 26 : mesures ponctuelles des conductivités thermiques de SBA-15 lyophilisées calcinées comparées à celles de la MCM-41

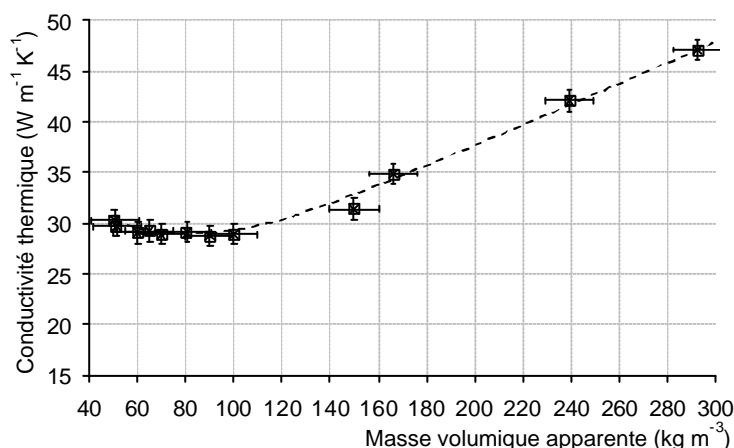
Echantillon	Masse volumique apparente [kg.m ⁻³]	Conductivité thermique [W.m ⁻¹ .K ⁻¹]
SBA-TE -l -c	45	0,028
SBA-TM -l -c	40	0,029
NH ₄ F-SBA -l -c	85	0,034
MCM-41 -c -l	155	0,036
Kieselgel K60 -l	300	0,050

Comme cela avait déjà été observé précédemment, une forte diminution de la masse volumique apparente est observée ; en conséquence, la conductivité globale chute de 0,040 à 0,028 W.m⁻¹.K⁻¹ pour la SBA-15 synthétisée avec le TEOS, et de 0,045 à 0,029 W.m⁻¹.K⁻¹ pour celle synthétisée avec le TMOS. La création de la méso-macroporosité observée par MEB a donc introduit de l'air, au sein de l'échantillon. Ainsi, la conductivité du matériau lyophilisé tend alors à se rapprocher de celle de l'air ($\lambda = 0,025 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

En revanche, la conductivité de la MCM-41 est inchangée à 0,036 W.m⁻¹.K⁻¹ malgré une diminution sensible de la masse volumique apparente. Ceci confirme que la porosité des échantillons est un critère nécessaire mais pas suffisant pour diminuer la conductivité du matériau. En l'occurrence, la porosité engendrée par la lyophilisation est de la macroporosité qui ne permet pas d'influencer la conductivité. En effet, les pores sont trop importants pour s'opposer efficacement au transfert de chaleur.

De même, la conductivité de la NH₄F-SBA n'évolue pas non plus par rapport au matériau non lyophilisé, malgré une masse volumique apparente plus faible.

Un suivi de la conductivité de l'échantillon lyophilisé en fonction de la compression permet également de caractériser plus finement celui-ci. Les résultats sont présentés sur la Figure 36.

**Figure 36** : conductivité thermique en fonction de la masse volumique apparente de l'échantillon SBA -TE -l -c au cours d'une compression mécanique imposée

La courbe relevée décrit un léger minimum de conductivité ($0,028 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) à peine marqué : l'arrangement entre les particules est presque optimal. Elle connaît ensuite une augmentation progressive avec la masse volumique apparente, due à la conduction solide devenant de plus en plus importante.

Mélange SBA-15 / Aerosil 380

Les mesures de conductivité des mélanges de SBA-15 –l–c et d'Aerosil 380 sont présentées dans le Tableau 27 et illustrées par la Figure 37.

Tableau 27 : conductivité thermique et masses volumiques apparentes des mélanges SBA-15 / Aerosil 380

% massique Aerosil 380	% massique SBA-15	Masse volumique apparente [kg.m^{-3}]	Conductivité thermique [$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$]
0	100	51	0,028
25	75	47	0,028
50	50	53	0,026
75	25	76	0,024
100	0	47	0,025

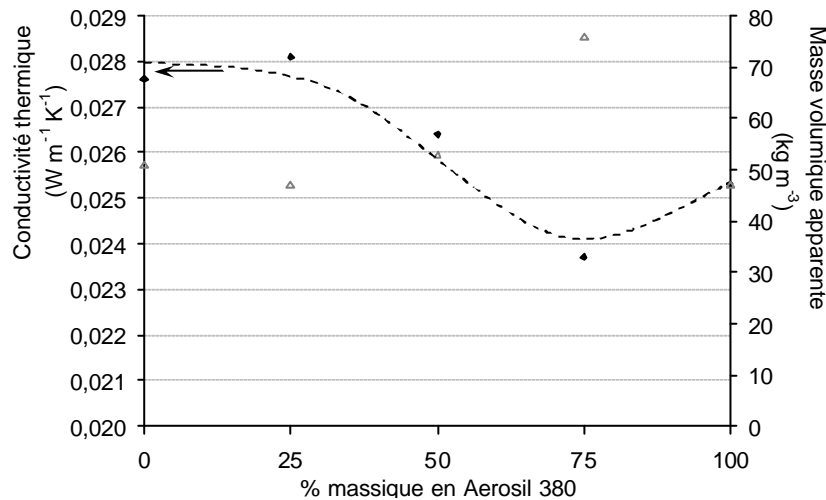


Figure 37 : conductivité thermique et masse volumique apparente des mélanges de SBA-15 et d'Aerosil 380

Les mesures montrent un minimum de conductivité de $0,024 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour un mélange de 75 % en Aerosil. Aux incertitudes de mesure près, ce résultat est légèrement inférieur à celui obtenu sur l'Aerosil 380 seule. Ce phénomène a été reproduit sur d'autres lots de ce même type de mélange. En revanche, la diminution constatée n'est peut-être pas assez significative.

6. Bilan des SBA-15

Deux modes opératoires ont été suivis pour synthétiser des phases de type SBA-15, selon la source de Si employée (TEOS ou TMOS). Les deux protocoles ont abouti à une morphologie des particules micrométriques de type vermiculaire dont le rapport longueur/largeur est différent.

Dans un premier temps, les deux types d'échantillons ont été caractérisés (masse volumique apparente, DRX, MEB, porosité, ATG-ATD). Ensuite, des traitements post-synthèse de lyophilisation puis de calcination ont été appliqués avant d'être caractérisés une nouvelle fois. Il a été montré qu'au cours de la phase de lyophilisation il y avait création de méso- macroporosité interparticulaire consécutive à une organisation préférentielle des particules.

Parallèlement à la masse volumique apparente des échantillons, les valeurs de conductivité thermique ont considérablement diminué : de 0,040 à 0,028 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. La lyophilisation est donc un procédé indispensable pour améliorer sensiblement les performances d'isolation thermique des matériaux.

III. LES MOUSSES MESOSCOPIQUES : MCFs

Dans l'optique d'obtenir une phase poreuse continue très poreuse, des matériaux de type mousse mésoscopique (MCF, MesoCellular Foams) ont été élaborés. Ces matériaux ont la particularité d'être constitués d'un réseau continu méso-macroporeux, à la manière d'un aérogel et présentent une porosité de plus de 80 %. Ces sont des matériaux cellulaires –semblables au béton expansé– dont les cellules, communément appelées fenêtres, peuvent être interconnectées ou non. Ils constituent une classe de matériaux assimilés aux aérogels, tridimensionnels, continus, avec des très larges mésopores et dont la taille et la forme des pores peut être facilement contrôlées.

1. Présentation des matériaux

Protocole expérimental

Le protocole est détaillé en annexe. Il est rappelé que le mode opératoire suivi, de SCHMIDT-WINKEL *et al.*^{[22],[23]}, dérive de la synthèse des SBA-15 par une transition de phase entre la phase hexagonale (SBA-15) et mésoscopique (MCF).^[24] En effet, un agent de gonflement des micelles (le 1,3,5-triméthylbenzène, TMB) est ajouté à la solution de tensioactif (Pluronic® P123) pour élargir les micelles ; dans les proportions utilisées, une émulsion de type huile dans l'eau est formée. Lettow *et al.* ont montré que celui-ci gonfle les micelles de tensioactif au point qu'elles ne permettent plus la formation des canaux droits, qui se disloquent progressivement en des cellules interconnectées.^[24] Un matériau de type MCF peut ainsi être caractérisé par son ratio TMB/P123, dont dépendent la taille des pores, l'épaisseur des parois ...^[25] Le ratio TMB/P123 a été varié entre 0,6 et 1,6. Un ajout de NH₄F a également pu être opéré pour obtenir un matériau présentant de plus larges pores et de plus fines parois

Par la suite, les échantillons seront notés MCF-x où x est le rapport TMB/P123.

2. Caractérisations

Masses volumiques apparentes

Les masses volumiques apparentes des échantillons ont été relevées et sont regroupées dans le Tableau 28.

Tableau 28 : masses volumiques apparentes d'échantillons bruts de type MCF pour différents rapports TMB/P123

Echantillon	Masse volumique apparente [kg.m⁻³]
MCF -0,4	325
MCF -1,0	350
MCF -1,4	310
MCF -1,0 +NH ₄ F	420

Les MCFs sont des matériaux relativement denses : plus de 300 kg.m⁻³. Ces valeurs sont toutefois moins élevées que les masses volumiques apparentes d'autres matériaux mésoporeux comme les nanoparticules (700 à 800 kg.m⁻³). Cela peut laisser supposer une texture comportant peut-être plus de porosité texturale.

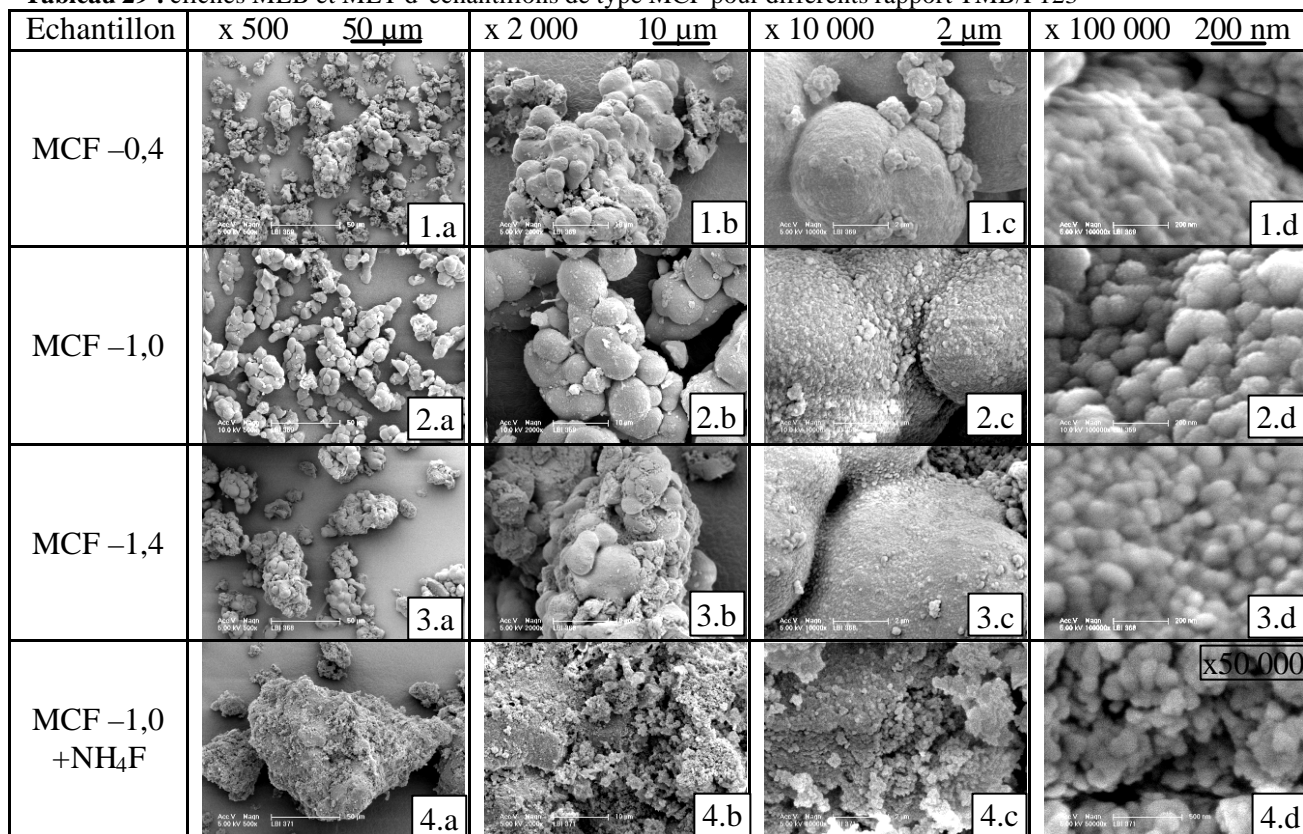
Le rapport TMB/P123 ne semble pas avoir de conséquence directe sur la densité des échantillons. Le lot contenant le NH₄F en plus du TMB semble encore un peu plus dense que les autres. Ceci demande à être confirmé par d'autres caractérisations (MEB, MET, porosité).

Diffraction de Rayons X

Les échantillons ont été analysés plusieurs fois par DRX. Les diffractogrammes recueillis ne montrent aucun pic de diffraction. Ce type de produit est amorphe et ne présente aucune organisation de pores régulière à longue distance.

Microscopies Electroniques à Balayage et en Transmission

Les techniques de Microscopie Electronique permettent de caractériser plus finement la morphologie et l'organisation de ce type de matériau. Les clichés MEB et MET sont respectivement présentés dans les Tableau 29 et Figure 38.

Tableau 29 : clichés MEB et MET d'échantillons de type MCF pour différents rapport TMB/P123

A faible grossissement, pour des matériaux élaborés en absence de sel, des amas globulaires sont observés avec une distribution hétérogène (1.a et 3.a) ou homogène (cliché 2.a) pour une taille moyenne de quelques dizaines de microns. A plus fort grossissement (séries b et c), ces amas se présentent sous forme de « grappes » constituées de grandes cellules (globules) sphériques de 1 à 10 μm soudées les unes aux autres. Les clichés à très fort grossissement (série d) montrent que ces globules sont eux-mêmes formés de nanoparticules sphériques de 40 à 70 nm de diamètre. Toutes ces observations sont conformes à celles de la littérature. ^{[22],[23]}

Deux effets sont constatés lorsque le ratio TMB/P123 augmente : tout d'abord, les gros amas particuliers augmentent de taille (série de clichés 1.a à 3.a). Ensuite, le diamètre moyen des grandes cellules micrométriques composant ces amas augmentent également (clichés 1.c à 3.c). Il n'est en revanche pas possible de déterminer avec précision par cette technique si la taille des nanoparticules élémentaires augmente aussi.

Les clichés MEB montrent des morphologies très différentes pour le protocole utilisant du NH₄F : des amas de grande taille et de morphologie non définie, absence de globules sphériques et présence de nanoparticules d'aspect pulvérulent.

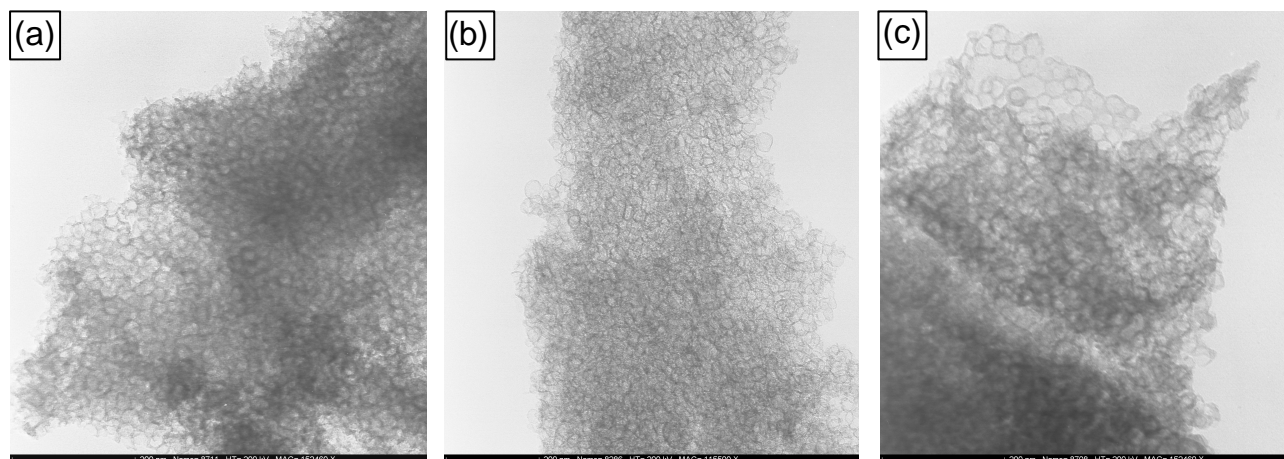


Figure 38 : clichés MET des échantillons de type MCF pour différents ratios TMB/P123 : (a) TMB/P123 = 0,4 ; (b) TMB/P123 = 1 ; (c) TMB/P123 = 1,4

Les clichés révèlent effectivement un réseau minéral continu constitué de pores (petites fenêtres) dont l'arrangement est non organisé : la synthèse de mousse mésoscopique a donc bien abouti. Les petites fenêtres peuvent être interconnectées ou non.

Les données déduites des clichés MET (taille des fenêtres, taille des parois) sont récapitulées dans le Tableau 30.

Tableau 30 : caractéristiques des fenêtres des MCFs observées par MET

Echantillon	Diamètre des fenêtres [nm]	Épaisseur de la paroi [nm]
MCF -0,4	17 - 30	2,1 – 2,9
MCF -1,0	21 - 40	2,8 – 4,7
MCF -1,4	19 - 45	3,5

Si les différences des tailles mesurées sont faibles, une tendance se dégage néanmoins : la taille des fenêtres semble augmenter avec le ratio TMB/P123, conformément à la littérature.^{[22],[23]} Plus il y a de TMB et plus les micelles de tensioactifs gonflent et les pores sont donc plus importants. De la même façon, l'épaisseur des parois a également tendance à augmenter, aux incertitudes de mesure près.

Analyses thermogravimétriques

Les échantillons ont ensuite été analysés par TG-ATD. Les résultats sont présentés sur la Figure 39 et les données expérimentales (ratio TMB/P123, pertes de masse, température du maximum du pic endothermique associé au départ d'eau [T_{endo}], et maxima des exothermes [T_{exo}]) dans le Tableau 31.

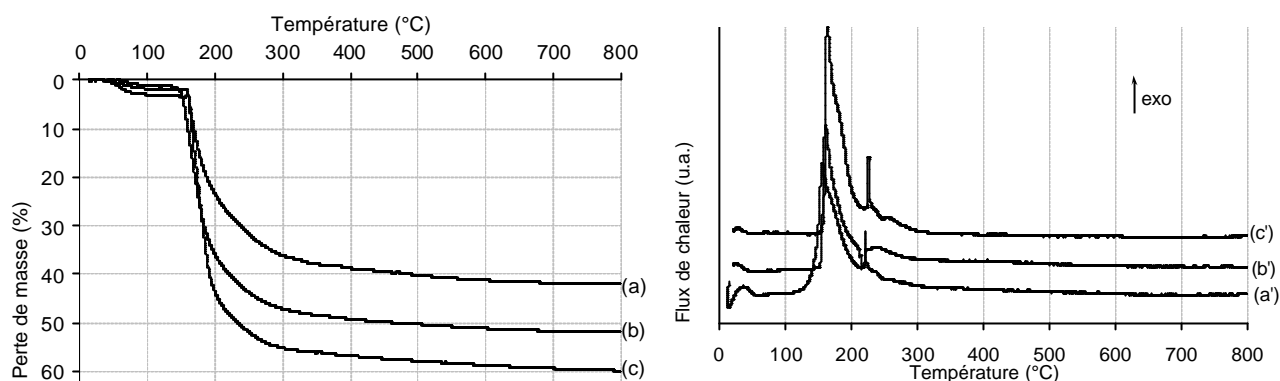


Figure 39 : analyses thermogravimétriques et analyses thermiques différentielles d'échantillons de MCFs (a) et (a') MCF -0,4 ; (b) et (b') MCF -1,0 ; (c) et (c') MCF -1,4

Tableau 31 : ratio TMB/P123 et pourcentages théorique et expérimental de la proportion de matière organique (TMB + P123) dans le milieu

Echantillons	% eau [T _{endo}]	%organique théo	%organique exp [T _{exo}]
MCF -0,4	2 [58]	39	42 [157]
MCF -1	2 [60]	47	50 [162]
MCF -1,4	4 [50]	52	56 [164]

Le protocole de synthèse dérivant de celui des SBA-15, l'allure des thermogrammes est très similaire à ces matériaux avec, après le départ de l'eau physisorbée à 50-60 °C, une perte de masse importante dès 150 °C. Les pertes de masse expérimentales totales de matière organique dans les échantillons sont voisines des proportions théoriques. En revanche, les pertes sont si brutales qu'il n'est pas possible de différencier les contributions respectives du tensioactif et de l'agent de gonflement : la technique n'est pas assez sensible pour cela. On notera toutefois un très léger déplacement du maximum de l'exotherme qui pourrait être une conséquence du changement de proportions de TMB et P123.

3. Traitements post-synthèse

3.1 Calcination

Les échantillons bruts ont tout d'abord été calcinés à 500 °C pendant 4 h pour libérer la porosité.

Masse volumique apparente

Les masses volumiques apparentes des MCFs calcinés sont présentées dans le Tableau 32.

Tableau 32 : masses volumiques apparentes des échantillons de MFCs calcinés et variations par rapport aux lots bruts

Echantillon	Masse volumique apparente [kg.m ⁻³]	Variation
MCF -0,4	190 – 235	-30 à -45 %
MCF -1,0	180 – 205	-40 à -50 %
MCF -1,4	180 – 210	-35 à -45 %
MCF -1,0 +NH ₄ F	250	-40 %

Par rapport aux échantillons bruts, les masses volumiques apparentes ont chuté de $\sim 300 \text{ kg.m}^{-3}$ à $\sim 200 \text{ kg.m}^{-3}$, ce qui représente une baisse de 30 à 50 % par rapport aux lots bruts. Ceci est relativement conforme aux attentes, puisque les échantillons contiennent théoriquement entre 39 % et 52 % de matière organique (cf. Tableau 31).

Porosité

Les échantillons calcinés ont été analysés par manométrie d'adsorption-désorption d'azote ; les isothermes sont présentées sur la Figure 40.

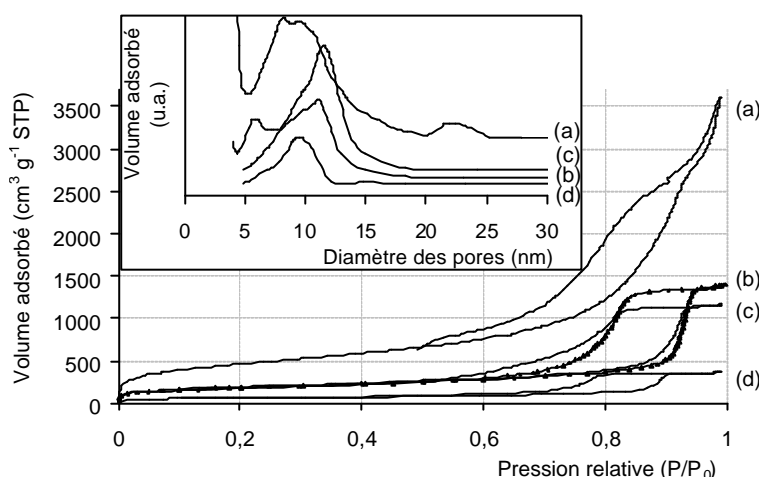


Figure 40 : isothermes d'adsorption-désorption d'azote et distribution de taille de pores (en encart) des MFCs : (a) MCF -0,4 -c ; (b) MCF -1,0 -c ; (c) MCF -1,4 -c ; (d) MCF -1,0 -NH₄F -c

En premier lieu, il est important de noter que les volumes adsorbés sont particulièrement élevés : de 400 à $3500 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1} \text{ STP}$ (!). Ces valeurs ont tendance à diminuer lorsque le rapport TMB/P123 augmente. Une proportion plus importante de l'agent de gonflement semble donc réduire la porosité totale.

Les isothermes présentent de larges et importantes hystérèses H1 pour des pressions relatives élevées, dénotant la présence de larges mésopores. Elles sont également de plus faible amplitude lorsque le ratio TMB/P123 augmente.

Enfin, l'échantillon où le NH₄F a été rajouté semble nettement moins poreux que les autres.

Ces observations sont confirmées par les données issues des analyses (Tableau 33).

Tableau 33 : données d'adsorption d'azote : surfaces spécifique (S_{BET}), microporeuse (S_{micro}), mésoporeuse ($S_{\text{més}} = S_{\text{BET}} - S_{\text{micro}}$), diamètre moyen de pores et tailles maximales, et volume poreux des MCFs

ratio TMB/P124	S_{BET} [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]	S_{micro} [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]	$S_{\text{més}}$ [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]	$\emptyset_{\text{p, dés}}$ (BJH) [nm] (max)	Volume poreux [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ STP]
0,4	1 657	90	1567	6–18 (8) 20–25 (22)	5,6
1,0	680	150	531	5 – 15 (11)	2,2
1,4	675	198	477	5 – 14 (12)	1,8
1,0 + NH_4F	235	60	175	5 – 12 (9)	0,6

Les surfaces spécifiques et mésoporeuses ainsi que le volume poreux diminuent lorsque la proportion d'agent de gonflement augmente ; en parallèle, les distributions de tailles de pores sont de moins en moins larges. En revanche, les tailles maximales des pores augmentent légèrement (de 8 nm à 12 nm). L'agent de gonflement permet donc bien d'agrandir les pores du matériau en formant des émulsions huile dans eau dont la taille des gouttes d'huile augmente.

La porosité de l'échantillon MCF -0,4 est exceptionnellement développée. De larges mésopores sont présents, et l'allure de l'isotherme ainsi que la distribution de pores calculée d'après l'adsorption peut laisser supposer la présence de pores encore plus larges. La limite supérieure d'analyse par adsorption d'azote peut alors être atteinte. L'échantillon a donc été analysé par porosimétrie au mercure, qui permet de détecter les macropores du matériau.

Porosimétrie au mercure

La courbe d'intrusion-extrusion au mercure de l'échantillon MCF -0,4 est présentée sur la Figure 41.

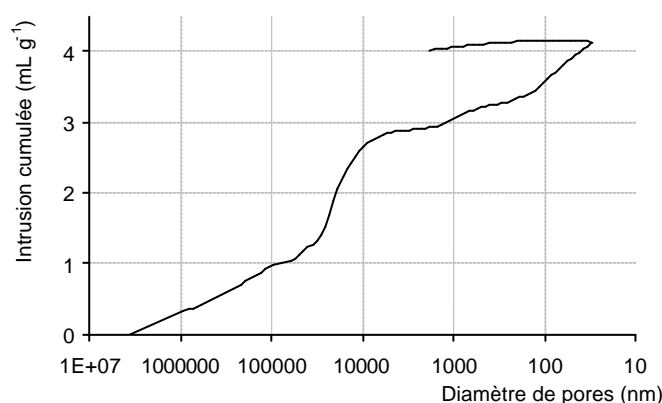


Figure 41 : courbe d'intrusion-extrusion au mercure de l'échantillon MCF -0,4. Le retour en extrusion est incomplet suite à un problème survenu sur l'appareil.

Comme cela était attendu, la présence de macropores de 1 à 20 μm est décelée. Ces pores pourraient correspondre à la macroporosité entre les objets sphériques des amas micrométriques

observés par MEB (globules) ou entre les amas eux-mêmes. La distribution de pores qui résulte de l'analyse confirme cette observation (figure non montrée), même si l'importance de ces pores semble faible.

3.2 Influence de la lyophilisation

Pour aboutir à la masse volumique apparente la plus faible possible, les échantillons calcinés ont ensuite été redispersés dans l'eau à 40 g.L^{-1} et lyophilisés.

Masse volumique apparente

Les masses volumiques apparentes des MCFs lyophilisés sont données dans le Tableau 34.

Tableau 34 : masses volumiques apparentes des échantillons de type MCF lyophilisés

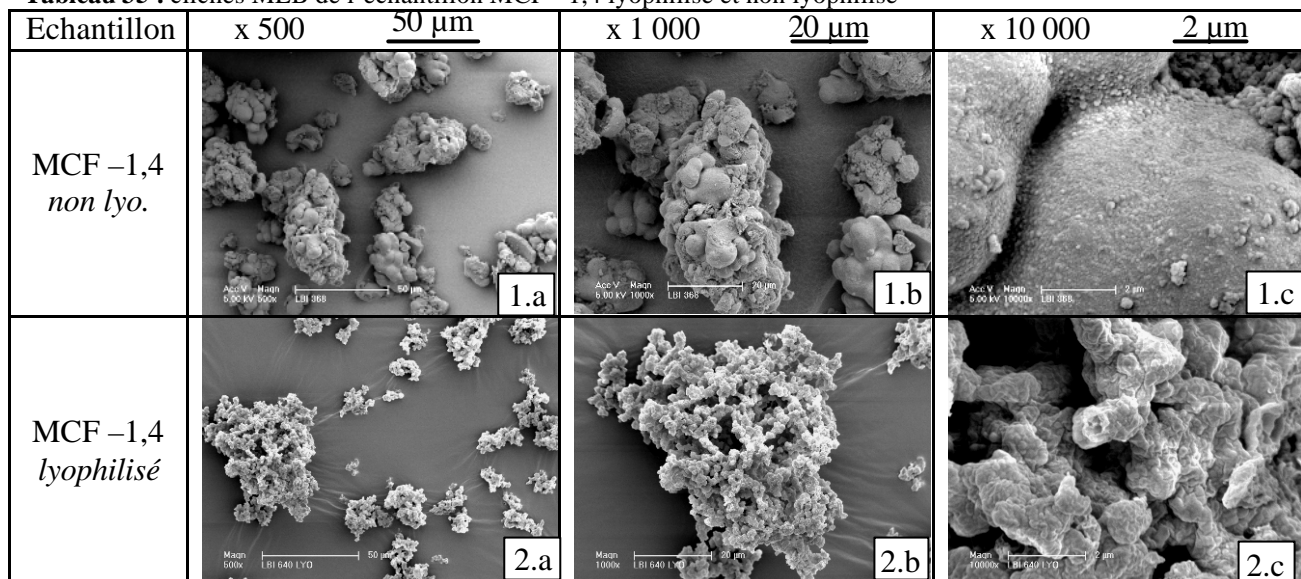
Echantillon	Masse volumique apparente [kg.m^{-3}]
MCF -0,4 -1	105 – 135
MCF -1,0 -1	120 – 175
MCF -1,4 -1	100 – 155
MCF -1,0 + NH_4F -1	60 – 80

Une fois lyophilisés, les MCFs s'avèrent être des matériaux particulièrement peu denses pour des silices mésoporeuses : entre 100 et 180 kg.m^{-3} . Ceci peut présager d'une méso- et/ou macroporosité importante au sein de ce type de matériau, apparue au cours de la lyophilisation. Comme dans les cas précédents (nanoparticules, SBA-15), il est probable qu'une réorganisation texturale ait eu lieu au cours du procédé.

L'échantillon contenant le NH_4F en plus du TMB est encore moins dense : l'échantillon de départ étant plus compact que les autres, l'effet de la lyophilisation pourrait être plus marqué.

Microscopie Electronique à Balayage

Les clichés MEB d'un des échantillons lyophilisés sont présentés dans le Tableau 35.

Tableau 35 : clichés MEB de l'échantillon MCF -1,4 lyophilisé et non lyophilisé

A de faibles grossissements, on observe après lyophilisation des amas qui ne présentent plus la même morphologie. On note en particulier la disparition des globules. La texture globale est différente, les amas sont constitués de particules sphériques d'environ 1 μm et présentent de larges pores. Ces observations montrent qu'il y a eu une réorganisation importante pendant la lyophilisation. Les clichés à forts grossissements montrent que les particules micrométriques sont constituées des nanoparticules déjà observées sur le matériau non lyophilisé. La macroporosité détectée explique la diminution des masses volumiques apparentes.

Porosité

Les échantillons calcinés et lyophilisés ont été analysés par manométrie d'adsorption-désorption d'azote ; les isothermes sont présentées sur la Figure 42 et les données recueillies sont récapitulées dans le Tableau 36.

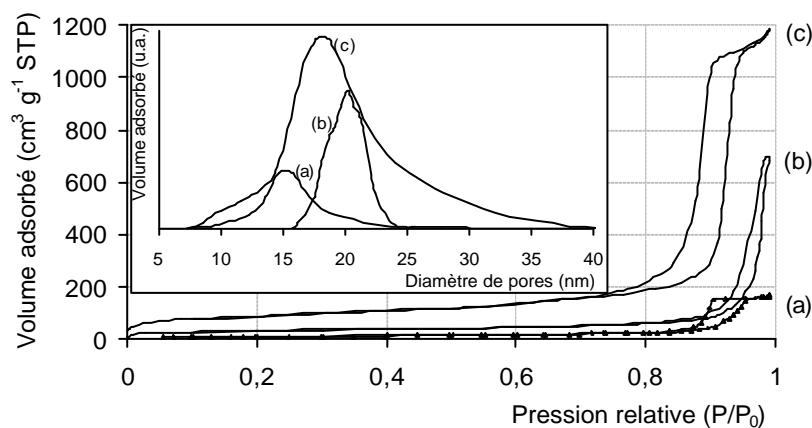


Figure 42 : isothermes d'adsorption-désorption d'azote des MCFs lyophilisés : (a) MCF -0,4 -1 -c ; (b) MCF -1,0 -1 -c ; (c) MCF -1,4 -1 -c

Par rapports aux échantillons non lyophilisés, les isothermes sont différentes : les volumes adsorbés sont plus faibles et les boucles d'hystérèses s'étendent sur une gamme de pressions relatives plus étroite. De plus, il y a une inversion de l'ordre des échantillons : le MCF -0,4 -1 -c est l'échantillon le moins poreux des trois et le MCF -1,4 -1 -c est celui qui développe la porosité la plus importante.

Tableau 36 : données d'adsorption d'azote : surfaces spécifique (S_{BET}), microporeuse (S_{micro}), mésoporeuse ($S_{\text{mésop}} = S_{\text{BET}} - S_{\text{micro}}$), diamètre moyens de pores et tailles maximales, et volume poreux des MCFs

ratio TMB/P123	S_{BET} [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]	S_{micro} [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]	$S_{\text{mésop}}$ [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]	$\varnothing_{\text{p, dés}}$ (BJH) [nm]	Volume poreux [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ STP]
0,4	35	\varnothing	\varnothing	9 – 22	0,3
1,0	104	28	76	16 – 22	1,1
1,4	313	60	253	9 – 40	1,8

Toutes les mesures confirment la nouvelle tendance : les surfaces spécifique, microporeuse et mésoporeuse ainsi que le volume total et le volume poreux augmentent lorsque le ratio TMB/P123 augmente.

Sachant qu'au départ les ratios TMB/P123 les plus élevés sont caractéristiques des produits dont les pores sont les plus grands mais les moins nombreux, la lyophilisation semble favoriser les réarrangements texturaux des produits dont les pores sont les plus larges.

Par rapport aux produits non lyophilisés, la porosité globale des échantillons lyophilisés est plus faible. On observe notamment une diminution importante de la surface spécifique ce qui semble indiquer qu'il y a eu effondrement de la structure mésoporeuse (fenêtres). Ceci indique une fragilité mécanique de ce matériau. Il a été vu précédemment que pour un faible rapport TMB/P123 les parois sont moins épaisses, ce qui augmente la fragilité du produit. C'est pourquoi la perte de surface spécifique est plus importante lorsque le rapport TMB/P123 est faible. Les réarrangements texturaux qui ont lieu favorisent probablement la création de macroporosité non détectable par adsorption d'azote, au détriment de la mésoporosité.

4. Mesures de conductivité

Des mesures de conductivités ponctuelles ont été réalisées sur les échantillons de MCFs calcinés et sur les lots à la fois lyophilisés et calcinés. Les résultats sont présentés dans le Tableau 37.

Tableau 37 : conductivités thermiques ponctuelles et masses volumiques apparentes des échantillons de MCFs calcinés et des lots calcinés et lyophilisés

Echantillon	Masse volumique apparente [kg.m ⁻³]	Conductivité thermique [W.m ⁻¹ .K ⁻¹]
MCF -0,4 -c	282	0,042
MCF -1,0-c	259	0,040
MCF -1,4-c	179	0,040
MCF -0,4 -l -c	102	0,033
MCF -1,0 -l -c	85	0,033
MCF -1,4 -l -c	93	0,032

La conductivité des échantillons non lyophilisés avoisine les 0,040 W.m⁻¹.K⁻¹ quel que soit l'échantillon. Les variations de masse volumique apparente constatées ne montrent pas de différence significative entre les échantillons. La taille des fenêtres des cellules ainsi que l'épaisseur des parois ne semblent pas être les facteurs déterminants pour la conductivité thermique globale.

L'échantillon le plus poreux en adsorption d'azote est le MCF -0,4 mais celui-ci ne s'avère pas plus isolants que les deux autres.

Les échantillons lyophilisés présentent des conductivités thermiques de 0,033 W.m⁻¹.K⁻¹, inférieures à celles des mêmes matériaux bruts. Ici non plus la taille des pores ne semble pas jouer un rôle primordial puisque tous les échantillons possèdent une conductivité thermique équivalente aux incertitudes de mesure près.

Les analyses d'adsorption d'azote ont montré que la porosité globale des échantillons est beaucoup plus faible dans le domaine d'analyse. La lyophilisation semble aboutir à l'effondrement partiel de la structure mésoporeuse et conduit à des réarrangements texturaux importants qui favorisent probablement la création de macroporosité non détectable par adsorption d'azote. Ce traitement contribue à diminuer la masse volumique apparente et les conductivités thermiques

Enfin, une étude de la conductivité de l'échantillon MCF -1,0 -l -c a été réalisée en fonction de la compression appliquée. Le résultat est présenté sur la Figure 43.

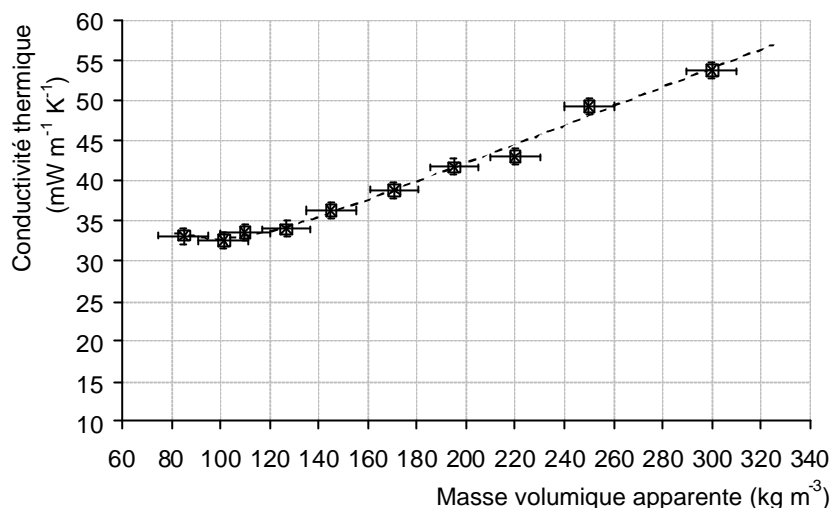


Figure 43 : conductivité thermique en fonction de la masse volumique apparente de l'échantillon MCF -1,0 -1 -c ndrement de la au cours d'une compression mécanique

La courbe relevée décrit un léger minimum de conductivité ($0,032 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) à peine marqué : l'arrangement entre les particules est presque optimal. Elle connaît ensuite une augmentation progressive avec la masse volumique apparente, due à la conduction solide devenant de plus en plus importante.

5. Bilan des MCFs

Les MCFs sont des mousses mésoscopiques *i.e.* des silices mésoporeuses qui se présentent sous forme d'une phase continue d'un réseau poreux de pores non organisés. Ces matériaux sont caractérisés par le rapport TMB/P123 qui évalue les quantités d'agent de gonflement et de tensioactif de l'échantillon. Ce ratio est révélateur de la taille de pores : plus il y a de TMB, plus les pores sont larges sous l'effet d'une expansion des micelles de tensioactif (en ce cas nous sommes plutôt en présence de microémulsion huile dans eau).

Les MCFs s'avèrent particulièrement poreux, et plus particulièrement les lots dont le ratio TMB/P123 est le plus faible. Après lyophilisation, cette tendance s'inverse et la porosité globale diminue. La masse volumique apparente diminue notablement suite à une réorganisation des particules.

Si les mesures de conductivité ont montré l'influence de la porosité globale sur la conductivité thermique de l'échantillon, elles n'ont pu mettre en évidence l'influence de la taille des fenêtres des cellules. Par contre, elles ont là encore montré l'importance de la lyophilisation : ce traitement fait chuter la conductivité globale de $0,043$ à $0,033 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

IV. SYNTHÈSE DE MONOLITHES

Les échantillons synthétisés sous forme granulaire posent problème pour les transferts de chaleur au niveau des jonctions interparticulaires. En effet, le transfert de la conduction solide est très fortement dépendant de la distance interparticulaire : il faut que les particules soient suffisamment proches pour assurer une bonne isolation, mais ne doivent pas être en contact pour éviter que la conduction solide soit trop importante. Un matériau monolithique constitué d'un réseau poreux homogène adéquat peut donc constituer une alternative à ce problème.

Des essais de synthèse de monolithes de silice mésoporeuse ont également été menés. Le but était de comparer les performances d'isolation thermique des monolithes mésoporeux par rapport aux matériaux mésoporeux granulaires correspondants, qui présentent de la porosité interparticulaire. Cela permet également une mise en forme directe du matériau.

Trois protocoles, détaillés en annexe, ont été retenus et testés, inspirés de MELOSH *et al.* [26], [27], SHI *et al.* [28], et EL-SAFETY [29] ; tous ont été modifiés selon une suggestion de YANG *et al.* [30]

1. Observations macroscopiques

Tout d'abord, la réussite des synthèses peut être qualifiée directement d'après l'aspect visuel de l'échantillon : il peut s'agir d'un monolithe intègre, ou d'un monolithe craquelé, ou de plusieurs gros blocs quasi-monolithiques ou encore de simples particules. Des photos de ces cas sont présentées sur la Figure 44.

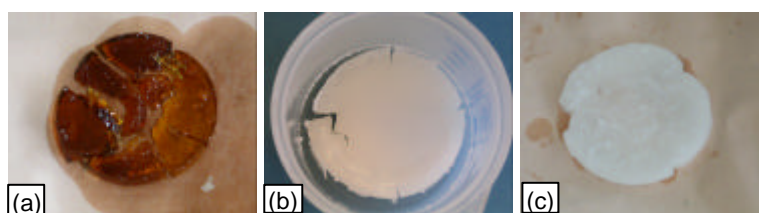


Figure 44 : photos numériques d'échantillons monolithiques de SMO : (a) blocs quasi-monolithiques ; (b) monolithe fissuré ; (c) monolithe intègre. Le diamètre moyen des monolithes est de 5 cm.

Peu de monolithes intègres ont été synthétisés, en dépit des précautions utilisées lors de la phase de séchage. Dans la plupart des cas, les échantillons ont été récupérés sous forme de blocs de taille centimétrique ou de plus gros blocs fissurés. L'étape cruciale est le séchage : malgré la présence de paraffine liquide pour protéger l'échantillon, celui-ci craquèle assez facilement. Les échantillons récupérés sous forme monolithique sont très fragiles.

2. Microscopie Electronique à Balayage

Chaque type de monolithe a été observé par MEB. Les clichés (non présentés) montrent de grands blocs constitués d'un arrangement fin et compact de nanoparticules de diamètre moyen d'environ 30 nm. Contrairement aux échantillons granulaires, les surfaces des blocs ne sont pas de texture aérée. Ceci confirme le caractère (quasi) monolithique des échantillons.

3. Diffraction de rayons X

Une partie des échantillons (quasi) monolithiques a été prélevée et broyée pour être analysée en DRX. Ceci permet de vérifier l'organisation de la porosité au sein des produits. Les diffractogrammes sont présentés sur la Figure 45.

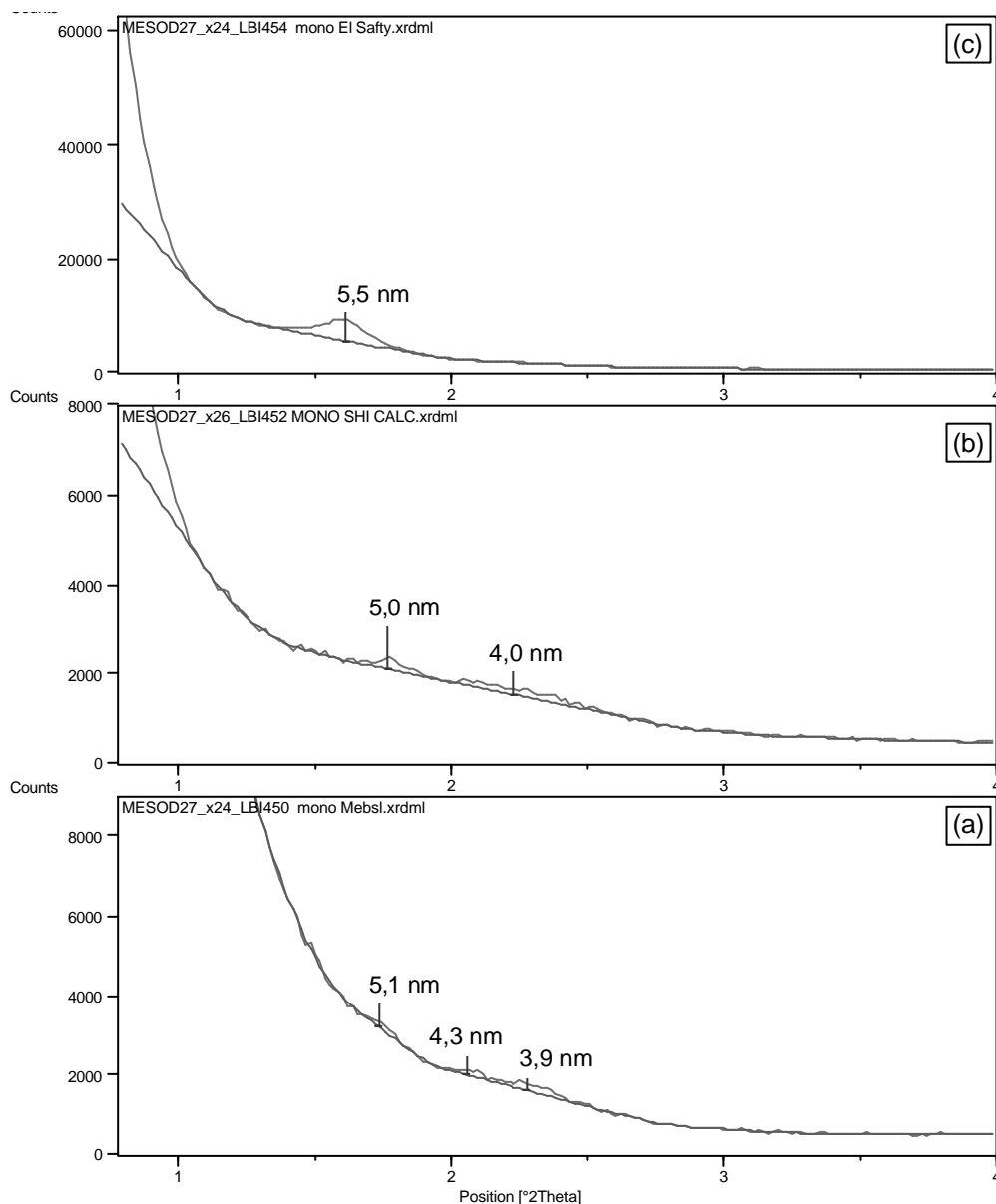


Figure 45 : diffractogrammes de rayons X (Cu.K α) de monolithes mésoporeux synthétisés selon le protocole (a) de MELOSH *et al.* ; (b) de SHI *et al.* ; (c) de EL SAFTY.

L'intensité des pics de diffraction est faible par rapport à la ligne de base en raison de la présence de matière organique (faible contraste électronique avec le réseau minéral). Les pics de diffraction ne sont pas systématiquement détectés pour les échantillons, et nombre d'entre eux semblent être amorphes. Ceci relève toutefois plus de la préparation des échantillons et de l'appareillage peu adapté.

Les trois diffractogrammes présentés sur la Figure 45 sont caractéristiques de matériaux mésoporeux, avec des périodicités relevées variant de 3,9 nm à 5,5 nm selon les échantillons. Il y a donc une certaine organisation de pores. Ceci appelle une confirmation par des mesures de porosité par volumétrie d'adsorption-désorption d'azote.

4. Porosité

Les pores sont libérés de la matière organique par calcination. Celle-ci est effectuée de façon plus douce que sur les matériaux granulaires pour endommager le moins possible le monolithe en limitant son craquellement. Ainsi, les échantillons sont chauffés à une température plus faible (350 °C au lieu de 550 °C) selon une rampe de température plus douce (1 °C en 5 min au lieu de 5 °C par min), mais sur une durée beaucoup plus longue (15 h au lieu de 5 h). Malgré ces précautions, les échantillons ont été fragilisés et ont tendance à s'effriter.

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote sont présentées sur la Figure 46 et les données issues des analyses sont récapitulées dans le Tableau 38.

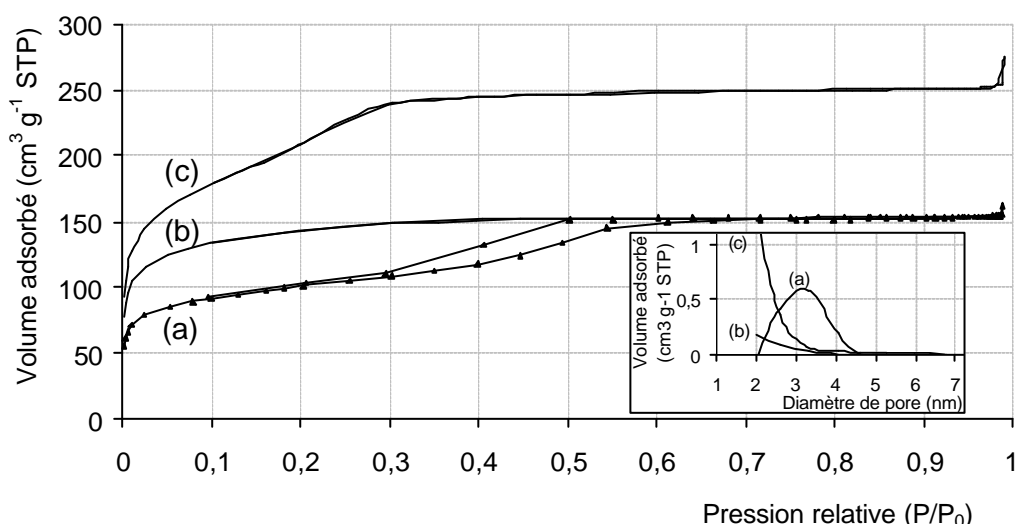


Figure 46 : isothermes d'adsorption-désorption d'azote de monolithes de silice mésoporeuse calcinés : (a) protocole de MELOSH *et al.* ; (b) protocole de SHI *et al.* ; (c) protocole d'EL SAFTY *et al.* En encart les distributions de taille de pores calculées selon la méthode BJH.

L'isotherme (a) du monolithe synthétisé selon le protocole de MELOSH *et al.* est de type IVb, caractéristique d'un matériau mésoporeux. La boucle d'hystérèse s'étalant des pressions relative de

0,3 à 0,6 P/P0 dénote une porosité interne. Aucune adsorption n'est observée pour de fortes pressions relatives : il n'y a pas de porosité texturale, car l'échantillon est monolithique.

L'isotherme (b) du monolithe réalisé d'après le mode opératoire de SHI *et al.* est de type I, caractéristique d'un solide microporeux. Aucune hystérèse n'est observée, la désorption est parfaitement réversible : les pores sont en forme de canaux.

Enfin, l'isotherme du monolithe synthétisé selon le protocole d'EL SAFTY est un intermédiaire entre les deux cas précédents : on observe une partie d'adsorption linéaire avant le plateau d'adsorption. Il n'y a pas non plus d'hystérèse.

Tableau 38 : données recueillies par manométrie d'adsorption-désorption d'azote : surface spécifique (S_{BET}), surface microporeuse (S_{micro}), diamètre moyen des pores ($\emptyset_{\text{p,dés}}$) et volume poreux des monolithes de silice mésoporeuse

Protocole	S_{BET} [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]	S_{micro} [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]	$\emptyset_{\text{p,dés}}$ (BJH) [nm]	Volume poreux [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ STP]
MELOSH	357	157	2-4,5	0,14
SHI	520	325	2-4	0,04
EL SAFTY	723	11	\emptyset	0,17

Les surfaces spécifiques développées par les trois types de matériaux sont grandes (de 350 à 720 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Les surfaces microporeuses sont elles aussi élevées dans les deux premiers cas. Mais la distribution de taille de pores n'a pu être calculée que dans le cas du protocole de MELOSH *et al.*, dont le diamètre de pore varie de 2 à 4,5 nm : ce sont de petits mésopores internes. Dans les autres cas, aucun pore intraparticulaire n'est détecté en dépit des grandes surfaces mesurées. Toutefois, l'allure des distributions de taille de pore suggère que les diamètres de pores se situent en-dessous de la limite basse de détection de l'appareil utilisé (adsorption de plus en plus importante vers les petits pores), ce qui pourrait expliquer l'allure des isothermes observées. Dans cette hypothèse, ceci pourrait également expliquer la faible surface microporeuse de l'échantillon synthétisé d'après le protocole d'EL SAFTY (11 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) : la surface effective est probablement beaucoup plus importante mais l'appareil ne peut pas mesurer la porosité de cette gamme.

5. Mesures de conductivité thermique

Des mesures de conductivité ont été réalisées sur un exemplaire des trois types de monolithe. Pour ce faire, les blocs ont été ajustés aux dimensions de la cellule de mesure. Les résultats sont présentés dans le Tableau 39.

Tableau 39 : conductivités thermiques des différents types de monolithes mésoporeux synthétisés

Echantillon	Protocole	Γ_{app} [kg.m ⁻³]	Conductivité [W.m ⁻¹ .K ⁻¹]
LBI 450	MELSOH	1 225	0,079
LBI 461	SHI	1 010	0,082
LBI 460	EL SAFTY	1 365	0,088

Les masses volumiques apparentes des monolithes mésoporeux sont tout particulièrement élevées, car ils forment une phase continue qui n'a pas de porosité interparticulaire, contrairement aux matériaux granulaires. Malgré une porosité interne importante, ils s'avèrent aussi denses que des matériaux minéraux non poreux.

Les conductivités sont très élevées : plus de 0,080 W.m⁻¹.K⁻¹. Deux explications peuvent être avancées : tout d'abord, la calcination de la matière organique est peut-être incomplète. En effet, même si cette étape a été particulièrement prolongée, la température atteinte est inférieure à celle utilisée pour les mêmes matériaux sous forme granulaire. De ce fait, il reste probablement du tensioactif à l'intérieur de l'échantillon, qui obstrue les pores et contribue à augmenter la masse volumique apparente. Ensuite, les masses volumiques relevées sont particulièrement hautes : ceci est dû à la fois à la forme non granulaire (pas de pore interparticulaire) et au résidu de matière organique présent. Par conséquent, la conduction solide est beaucoup trop élevée et la conductivité thermique globale est très importante.

Il serait intéressant d'arriver à élaborer des monolithes équivalents avec une masse volumique apparente beaucoup plus faible.

Par ailleurs, une étude annexe menée au LGMPA sur la mise en forme des nanoparticules par électrophorèse et compression a abouti à un solide monolithique dense. En revanche, sa conductivité thermique est élevée (0,050 W.m⁻¹.K⁻¹) en raison de sa forte masse volumique apparente (600 kg.m⁻³). En comparant cette mesure avec une étude menée sur de la silice pyrogénée dense (Aerosil 380^[21]) il apparaît que la mesure n'est pas anormale : il faudrait pouvoir diminuer la densité du matériau (peut-être lors de la phase de compactage) pour aboutir à de meilleurs résultats. Il est donc nécessaire d'optimiser ce procédé à ce type de matériau.

6. Bilan sur la synthèse de monolithes

En prenant beaucoup de précautions pour éviter les phénomènes de craquellement (utilisation de paraffine liquide, séchage lent et calcination « douce »), des monolithes ou quasi-monolithes ont

pu être synthétisés selon trois protocoles. D'après la DRX, celui qui aboutit à la meilleure organisation de pores est le mode opératoire d'EL SAFTY. Les mesures de porosité indiquent que tous les trois sont poreux mais ne possèdent pas le même type de porosité : les échantillons de type « voie MELOSH » possèdent une mésoporosité et les autres semblent être microporeux. Ces échantillons pourraient donc être de bons candidats pour l'isolation thermique.

V. CONCLUSION SUR LES SILICES MESOPOREUSES

Dans ce chapitre, quatre familles de silices mésoporeuses ont été étudiées :

- les nanoparticules de silice mésoporeuses (à porosité organisée, porosité vermiculaire et nanoparticules non poreuses),
- les SBA-15, silices mésoporeuses massives à porosité organisée (sous deux morphologies différentes),
- les mousses mésoscopiques, silices mésoporeuses à porosité non-organisée (avec différentes tailles de pores).
- des monolithes de silice mésoporeuse présentant une porosité interne organisée

Ces quatre familles de matériaux se caractérisent par une porosité interne contrôlée (taille régulière, structure poreuse organisée ou non). Par contre, leurs dimensions caractéristiques sont différentes de plusieurs ordres de grandeur (comme l'illustre la Figure 47).

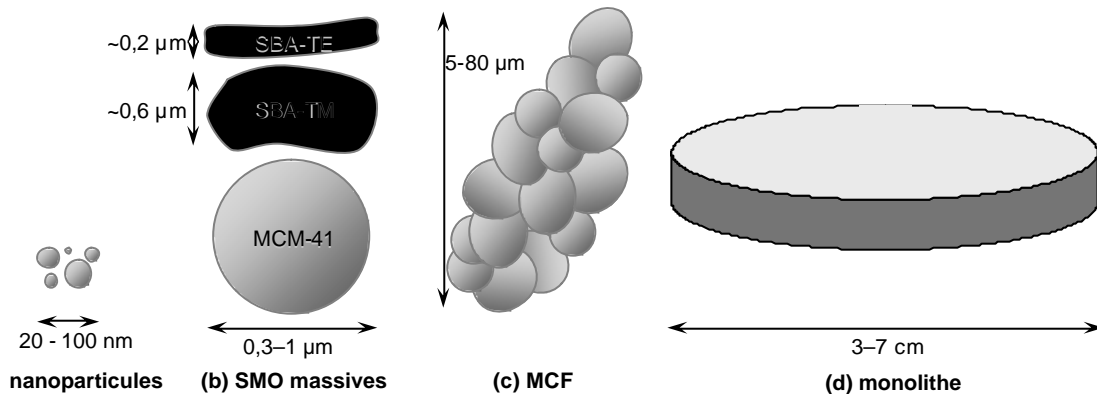


Figure 47 : dimensions des familles de matériaux utilisés dans ce chapitre : (a) nanoparticules de silice mésoporeuse ; (b) silices mésoporeuses organisées massives ; (c) mousses mésoscopiques ; (d) monolithes

Dans un premier temps, chaque famille a été finement caractérisée au moyen de diverses techniques (détermination de masse volumique apparente, DRX, MEB, MET, porosité, ATG-ATD, Fluorescence X, RMN du ^{29}Si) pour établir les références.

Des résultats intéressants ont été obtenus pour les nanoparticules et les matériaux massifs. En ce qui concerne les monolithes de silice mésoporeuse, nous nous sommes heurtés à des contraintes de préparation lors de l'extraction de la matière organique. Ceci a conduit à des résultats trop éloignés des objectifs escomptés. Ce système nécessiterait une étude en soi beaucoup plus approfondie pour optimiser les méthodes de préparation.

L'étude de ces matériaux a montré l'importance primordiale de la porosité interne et externe. La porosité interne peut être contrôlée par les paramètres de synthèse. La porosité externe dépend de divers paramètres (taux d'aggrégation, taille et morphologie des particules ...) sur lesquels des

traitements post-synthèse peuvent jouer un rôle. En particulier, il a été montré qu'il est nécessaire d'extraire la matière organique qui est occlue au sein de la porosité interne et celle qui entoure les particules. A cette fin, la calcination s'est révélée efficace mais un soudage des particules est observé lorsque celles-ci sont agrégées avant traitement. Un autre traitement post-synthèse s'est révélé particulièrement performant : la lyophilisation. Elle permet à la fois de minimiser l'agrégation des particules et d'engendrer des réorganisations texturales en créant de la macroporosité. Il en résulte une diminution considérable de la masse volumique apparente et de la conductivité thermique globale. L'ordre des traitements s'est avéré important sur l'état d'agrégation des particules : la lyophilisation effectuée avant la calcination permet de minimiser l'agrégation et le soudage des particules aboutissant à un matériau peu dense et plus isolant. Lorsque la calcination est appliquée sur des particules déjà agrégées, celles-ci se soudent entre elles et ne peuvent plus être dissociées par une lyophilisation ultérieure. Dans ce cas, la lyophilisation permet quand même une réorganisation texturale mais il en résulte un matériau plus dense et moins isolant.

Il est à noter que le traitement de lyophilisation peut dans certains cas conduire à l'effondrement de la structure poreuse comme dans le cas des mousses mésoscopiques, ce qui a conduit à une modification texturale très importante du matériau. Les observations MEB ont montré la formation d'une importante macroporosité ; cependant la perte de mésoporosité interne conduit à un matériau certes moins dense que le matériau initial mais dont les performances ne sont pas aussi avancées que celles attendues.

Ensuite, les matériaux ont subi des modifications texturales et structurales soit par le changement de certains paramètres de synthèse (temps d'inhibition, réactifs ...) soit par traitements post-synthèse (traitements thermiques à différentes températures, traitement de lyophilisation, traitement de nanofiltration ...)

La taille des nanoparticules peut être contrôlée par des paramètres de synthèse comme le temps d'inhibition de réaction ou la température de synthèse. Il est alors possible de synthétiser des nanoparticules de 20 à 30 nm de diamètre, correspondant aux objectifs fixés. Celles-ci sont toutefois agrégées en amas de l'ordre de 100 nm.

Il a été démontré, par une étude poussée du départ progressif de la matière organique (tensioactif, polymère), que la porosité des particules et leur conductivité thermique est optimale une fois les particules calcinées à 500 °C : la matière organique n'obstrue plus les pores internes. Une température supérieure (700 °C) fait coalescer les nanoparticules et fait augmenter la conductivité thermique. La meilleure conductivité obtenue pour des nanoparticules traitées thermiquement sans autre traitement supplémentaire est de $0,031 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

L'importance cruciale de la calcination a également été vérifiée pour les autres matériaux.

Une méthode comme la nanofiltration a permis de s'affranchir (partiellement ou totalement) de l'excès de tensioactif et des récupérer les nanoparticules sans recourir à la floculation par un polymère. Toutefois, elle nécessite plus de temps et de matériel adéquat.

Un résultat majeur de cette partie est le traitement post-synthèse des matériaux par lyophilisation. Quel que soit le matériau considéré (nanoparticules, SBA-15 ou MCF), ce procédé a de très forts impacts sur la texture du produit et ses caractéristiques, notamment la masse volumique apparente et la porosité. En effet, au cours de la lyophilisation a lieu une re-structuration du matériau : les particules se réarrangent en transformant de grands blocs compacts en des amas de texture plus aérée et de morphologie différente. Il y a alors apparition d'une méso-/macroporosité intergrains dont découle une diminution considérable de la masse volumique apparente globale des échantillons. Dans tous les cas, une diminution sensible de la conductivité thermique est systématiquement mesurée.

Sous certaines conditions de synthèse douces, des monolithes ou quasi-monolithes ont pu être synthétisés selon trois protocoles. Les mesures de porosité indiquent qu'ils sont tous grandement poreux mais ne possèdent pas le même type de porosité : de la méso- ou microporosité est détectée. Par leur mise en forme particulière et leur porosité élevée, ces échantillons pourraient donc être de bons candidats pour l'isolation thermique. Mais leurs densités particulièrement élevées rendent la part de conduction solide trop importante, et les conductivités thermiques globales qui en résultent sont très élevées ($0,080 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Il serait intéressant d'arriver à élaborer des monolithes équivalents avec une masse volumique apparente beaucoup plus faible.

Au final, de faibles valeurs de conductivité ont été obtenues sur plusieurs types de matériaux.

Tout d'abord, pour des nanoparticules synthétisées dans les conditions optimales (nanoparticules de taille de 30 nm à porosité organisée) et combinant plusieurs procédés post-synthèse : successivement la nanofiltration, la lyophilisation et la calcination. Ceci a conduit à une conductivité de $0,029 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Ensuite le système de SBA-15 lyophilisée et calcinée a montré que malgré une compression importante la conductivité est stable aux environs de $0,028 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Les mousses mésoscopiques (MCFs) se présentent sous forme d'une phase continue d'un réseau poreux de pores non organisés. Ces matériaux sont caractérisés par le rapport TMB/P123 qui

évalue les quantités d'agent de gonflement et de tensioactif de l'échantillon. Ce ratio est révélateur de la taille de pores : plus il y a de TMB, plus les pores sont larges sous l'effet d'une expansion des micelles de tensioactif.

Les MCFs s'avèrent particulièrement poreux, et plus particulièrement les lots dont le ratio TMB/P123 est le plus faible. Après lyophilisation, cette tendance s'inverse et la porosité globale diminue. La masse volumique apparente diminue notablement suite à une réorganisation des particules.

Si les mesures de conductivité ont montré l'influence de la porosité globale sur la conductivité thermique de l'échantillon, elles n'ont pu mettre en évidence l'influence de la taille des fenêtres des cellules. Par contre, elles ont là encore montré l'importance de la lyophilisation : ce traitement fait chuter la conductivité globale de 0,043 à 0,033 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Au final, les silices mésoporeuses sont des matériaux dont les performances d'isolation thermique sont prometteuses : de 0,033 à 0,028 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ après différents traitements (lyophilisation, calcination) selon le type de matériau étudié. En revanche, leur coût de synthèse et les coûts énergétiques des traitements post-synthèse nécessaires pour en optimiser les propriétés, notamment les propriétés d'isolation thermique, sont trop élevés pour en permettre une industrialisation à l'heure actuelle.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE II

-
- [1] J. S. Beck, **Method for synthesizing mesoporous crystalline materials**, *brevet américain US 5057296*, 1991
- [2] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, et J. C. Vartuli, **Composition of porous crystalline materials, its synthesis**, *brevet US 5102643*, 1992
- [3] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. Mc Cullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, **A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates**, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 27, 10834-10843
- [4] C. E. Fowler, D. Khushalani, B. Lebeau, S. Mann, **Nanoscale materials with mesostructured interiors**, *Adv. Mater.* 2001, **13**, 649-652
- [5] R. K. Iler, **The chemistry of silica : solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry**, fig. 1.1 p 19, 1979, *Wiley Interscience*, New-York
- [6] S. A. Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, **Templating of mesoporous molecular sieves by nonionic polyethylene oxide surfactants**, *Science*, 1995, **269**, 1242-1244
- [7] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, **Adsorption of gases in multimolecular layers**, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 309-319
- [8] B. C. Lippens, J. H. De Boer, **Pore systems in catalysts – V. The t-method**, *J. Catal.*, 1965, **4**, 3, 319-323
- [9] J. H. De Doer, B. C. Lippens, B. G. Linsen, J. C. P. Broekhoff, A. Van den Heuvel, T. J. Osinga, **t-curve of multimolecular nitrogen adsorption**, *J. Coll. Int. Sc.*, 1966, **21**, 4, 405-414
- [10] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, **The determination of pore volume and area distribution in porous substance – I. Computations from nitrogen isotherms**, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 373-380
- [11] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, **Modeling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra**, *Mag. Reson. Chem.*, 2002, **40**, 70-76
- [12] S. Sadavisan, C. E. Fowler, D. Kushalani, S. Mann, **Nucleation of MCM-41 nanoparticles by internal reorganization of disordered and nematic-like silica-surfactant clusters**, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 12, 2151-2153
- [13] K. Goto, cité par R. K. Iler dans **The chemistry of silica : solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry**, p 185, 1979, *Wiley Interscience*, New-York
- [14] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, **Modeling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra**, *Mag. Reson. Chem.*, 2002, **40**, 70-76
- [15] A. Pacula, E. Bielanska, A. Gawel, K. Bahrnowski, E. M. Serwicka, **Textural effects in powdered montmorillonite induced by freeze-drying and ultrasound pretreatment**, *Applied Clay Science*, 2006, **32**, 64-72
- [16] P. Delage, F. M. Pellerin, **Influence de la lyophilisation sur la structure d'une argile sensible du Québec**, *Clay Minerals*, 1984, **19**, 151-160
- [17] H. Demais, J. Brendlé, M. Jaber, A.-L. Laza, **Procédé d'exfoliation d'argiles intercalées**, 2005, *brevet français n° FR 2 2882 997 – A1*
- [18] Q. Huo, R. Leon, P.M. Petroff, G. D. Stucky, **Mesostructure design with gemini surfactants: supercage formation in a three-dimensional hexagonal array** *Science*, 1995, **268**, 1324-1327
- [19] D. Zhao, J. Fenf, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, **Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores**, *Science*, 1998, **279**, 549
- [20] A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, F. Fajula, **True microporosity and surface area of mesoporous SBA-15 silicas as a function of synthesis temperature**, *Langmuir*, 17, 26, 2001, 8328-8335
- [21] R. Tomasi, D. Sireude, R. Marchand, Y. Scudeller, P. Guillemet, **Preparation of a thermal insulating material using electrophoretic deposition of silica particles**, *Mater. Sc. Engin. B*, 2007, **137**, 225-231
-

- [22] P. Schmidt-Winkel, W. W. Lukens Jr, D. Zhao, P. Yang, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, **Mesocellular siliceous foams with uniformly sized cells and windows**, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 254-255
- [23] P. Schmidt-Winkel, W. W. Lukens Jr, P. Yang, D. I. Margolese, J. S. Lettow, J. Y. Ying, G. D. Stucky, **Microemulsion templating of siliceous mesostructured cellular foams with well-defined ultralarge mesopores**, *Chem. Mater.* 2000, **12**, 686-696
- [24] S. Lettow, Y. Jin Han, P. Schmidt-Winkel, P. Yang, D. Zhao, G. D. Stucky, J.Y. Ying, **Hexagonal to mesocellular foam phase transition in polymer-templated mesoporous silicas**, *Langmuir*, 2000, **16**, 8291-8295
- [25] W. W. Lukens Jr, P. Yang, G. D. Stucky, **Synthesis of mesoporous silica foams with tunable window and cell dimensions**, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 28-34
- [26] N. A. Melosh, C. A. Steinbeck, B. J. Scott, R. C. Hayward, P. Davidson, G. D. Stucky, B. F. Chmelka, **Mesostructured silica/block copolymer composites as hosts for optically limiting tetraphenylporphyrin dye molecules**, *J. Phys Chem. B*, 2004, **108**, 11909-11914
- [27] N. A. Melosh, P. Davidson, G. D. Stucky, B. F. Chmelka, **Monolithic mesophase silica with large ordering domains**, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 823-829
- [28] Z.-G. Shi, Y.-Q. Feng, L. Xu, S.-L. Da, Y.-Y. Ren, **Synthesis of a silica monolith with textural pores and ordered mesopores**, *Micro. Meso. Mater.*, 2004, **68**, 55-59
- [29] S. A. El-Safty, **Sorption and diffusion of phenols onto well-defined ordered nanoporous monolithic silicas**, *J. Coll.Int. Sc.*, 2003, **260**, 184-194
- [30] H.-F. Yang, Q. Shi, B. Tian, S. Xie, F. Zhang, Y. Yan, B. Tu, D. Zhao, **A fast way for preparing crack-free mesostructured silica monoliths**, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 536-541
-

Chapitre III :

Etude de matériaux

de type phyllosilicate

Res, non verba.
(Des actes et non des paroles)

SOMMAIRE DU CHAPITRE III

PARTIE A : TRAITEMENTS DE PHYLLOSILICATES BRUTS ET MODIFIES	131
I. ETUDE DE PHYLLOSILICATES 2:1	133
1. Présentation des matériaux.....	133
2. Caractérisations	134
2.1 <i>Observations macroscopiques</i>	134
2.2 <i>Diffraction de Rayons X</i>	137
2.3 <i>Analyse élémentaire</i>	141
2.4 <i>Diffusion Dynamique de la Lumière</i>	143
2.5 <i>Microscopies électroniques à Balayage et en Transmission</i>	144
2.6 <i>Porosité des matériaux</i>	147
2.7 <i>Analyses thermiques</i>	152
2.8 <i>Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier</i>	154
2.9 <i>Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire du solide ^1H, ^7Li, et ^{29}Si</i>	155
3. Traitement par atomisation d'un phyllosilicate synthétique	159
4. Conductivité thermique.....	160
5. Bilan des phyllosilicates traités.....	162
II. PHYLLOSILICATES MODIFIES	165
1. Présentation des matériaux.....	165
2. Caractérisations	167
2.1 <i>Masse volumique apparente</i>	167
2.2 <i>Diffraction de Rayons X</i>	168
2.3 <i>Diffusion Dynamique de la Lumière</i>	170
2.4 <i>Microscopies Electroniques à Balayage et en Transmission</i>	172
2.5 <i>Analyses thermogravimétriques</i>	174
2.6 <i>Porosité</i>	175
2.7 <i>Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier</i>	177
2.8 <i>Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire du ^{13}C et ^{29}Si</i>	178
2.9 <i>Conductivité thermique</i>	180
3. Bilan des analyses des phyllosilicates modifiés.....	181
4. Mise en forme d'un phyllosilicate synthétique par atomisation.....	183

PARTIE B : ETUDE DE MISE EN FORME D'UN PHYLLOSILICATE	195
I. Composites phyllosilicates / superabsorbant	196
1. Présentation des matériaux.....	196
2. Caractérisations des échantillons de type bentonite – PANar	196
2.1 <i>Aspect macroscopique</i>	196
2.2 <i>Masses volumiques apparentes</i>	201
2.3 <i>Isothermes de reprise en eau</i>	202
2.4 <i>DRX</i>	203
2.5 <i>Analyses thermogravimétriques</i>	204
2.6 <i>Conductivité thermique</i>	205
3. Bilan sur les composites bentonite-superabsorbant	206
II. Composites phyllosilicates / biopolymères et phyllosilicates / biomolécules	208
1. Préparation des composites	208
2. Caractérisations	209
2.1 <i>Observations macroscopiques</i>	209
2.2 <i>Diffraction de Rayons X</i>	212
2.3 <i>Microscopies Electroniques</i>	216
2.4 <i>ATG-ATD</i>	219
2.5 <i>Manométrie d'adsorption-désorption d'azote</i>	220
2.6 <i>Porosimétrie par intrusion de mercure</i>	222
2.7 <i>RMN du ¹³C et ²⁹Si</i>	223
2.8 <i>Conductivité thermique</i>	226
3. Conclusion des composites bentonite-biopolymères	227
C. CONCLUSION SUR LES PHYLLOSILICATES	228

PARTIE A : TRAITEMENTS DE PHYLLOSILICATES BRUTS ET MODIFIES

INTRODUCTION

Comme cela a été décrit dans le premier chapitre, les phyllosilicates 2:1 résultent d'un empilement de feuillets avec de faibles écartements. Selon les concepts exposés dans le chapitre I, ceci devrait leur conférer une conductivité thermique importante. Cependant, de par leur structure plaquettaire et leur aptitude à s'exfolier ces matériaux paraissent de bons candidats pour l'isolation thermique. Cependant, il est nécessaire de procéder à des traitements pour modifier l'agencement des feuillets et conférer à l'ensemble une faible conductivité thermique. Les phyllosilicates sont connus depuis longtemps pour leurs propriétés isolantes. Classiquement, après un gonflement dans l'eau un séchage flash permet l'extraction de l'eau sans trop altérer la texture qu'elle a engendrée. Cependant le gonflement permet seulement d'arranger les particules entre elles ce qui limite leur conductivité thermique à environ $0,040 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (argiles expansées). L'objectif de notre étude est donc d'appliquer des traitements permettant l'écartement des feuillets voire l'exfoliation et de conserver la porosité créée à l'échelle des feuillets. A cette fin, deux types de traitements ont été mis en œuvre : la lyophilisation et l'atomisation.

- La lyophilisation est un mode de séchage par sublimation du solvant sous vide et s'accompagne généralement d'une création de mésoporosité interparticulaire, dite porosité texturale, minimisant l'agglomération des particules.^[1] En conséquence, les produits lyophilisés possèdent de faibles masses volumiques apparentes.^[2] La lyophilisation modifie donc principalement la texture du matériau (plus floconneux) et induit une mise en forme de celui-ci. Toutefois, ce procédé peut également induire dans certains cas des modifications structurales : en plus de l'extraction du solvant, la charpente minérale peut aussi être affectée et subir des réarrangements.^{[1],[3]}
- L'atomisation est un traitement de mise en forme qui aboutit à des particules sphériques. En effet, la solution précurseur va être vaporisée et confinée dans les gouttelettes d'eau micrométriques qui vont conférer leur morphologie au matériau final. Ce procédé organise les phyllosilicates en objets sphériques de tailles micrométriques. Les propriétés globales qui en résultent sont donc modifiées, en particulier la conductivité thermique.

De plus, des agents organiques ont également été utilisés pour favoriser l'écartement et faciliter l'exfoliation. Dans ce cas, on parlera de phyllosilicates modifiés.

L'étude a porté sur des phyllosilicates 2:1 synthétiques et naturels. Un phyllosilicate synthétique (laponite) connu pour son aptitude à s'exfolier dans l'eau^[4] a été étudié comme cas modèle. Les phyllosilicates naturels (montmorillonites, hectorite et bentonite) ont été choisis en fonction de leur disponibilité et de leur coût en vue d'une exploitation industrielle.

Le traitement d'atomisation a été expérimenté sur la laponite uniquement. En effet, il présente des inconvénients tels que de longues durées, un rendement faible et des conductivités thermiques des matériaux atomisés élevées. Il n'a donc pas été appliqué aux autres phyllosilicates. Par contre l'ensemble des résultats a conduit à une publication dans *New Journal of Chemistry* qui sera présentée à la fin de ce chapitre.

Ainsi, ce chapitre aborde l'étude de phyllosilicates 2:1 de type laponite, hectorite et montmorillonite ainsi que leurs traitements par lyophilisation, atomisation et/ou incorporation d'agents organiques.

I. ETUDE DE PHYLLOSILICATES 2:1

Deux catégories de phyllosilicates 2:1 sont distinguées : ceux n'ayant subi aucun traitement et qui seront appelés « bruts » dans la suite de ce travail, et ceux ayant subi un traitement (lyophilisation, atomisation) et qui seront nommés « traités ».

1. Présentation des matériaux

Deux types de phyllosilicates bruts ont été utilisés : les phyllosilicates de synthèse, dont la pureté est contrôlée, et les phyllosilicates naturels, moins chers mais souvent moins performants en raison des impuretés résiduelles qui entrent dans leur composition, de la taille des particules –plus élevée– et de leur morphologie qui peut différer.

Les caractéristiques de ces produits sont présentées dans le Tableau 1.

Tableau 1 : caractéristiques des phyllosilicates bruts utilisés au cours de ce travail

Référence échantillon	Type de matériau	Origine	Voie de synthèse / fournisseur	Taille des grains	Couleur
Lapo	laponite	Synthèse [§]	Rockwood Ltd	50 µm*	blanche
Hect	hectorite	Wyoming	American Colloid Company	74µm *	brune
Na-MMT	montmorillonite	synthèse	Synthèse par voie fluorure	n.c.**	blanche
MBL 40	montmorillonite	Sardaigne [§]	Argiles du Velay (Arvel)	44 µm *	rosée
MBS 77	montmorillonite	Sardaigne [§]	Argiles du Velay (Arvel)	77µm *	verte
Bent	Bentonite	Wyoming	Comptoir des Minéraux et Matières Premières	106 µm*	grise

[§] : montmorillonite sodique synthétisée au laboratoire avec un taux d'échange $x = 0,20$. Le protocole (milieu fluorure) est détaillé en annexe.

* d : diamètre moyen des grains (agrégats de particules) de phyllosilicates (données du fournisseur)

** n.c. : donnée non connue

[§] Les montmorillonites MBL 40 et MBS 77 proviennent de deux gisements différents de Sardaigne

Il est à noter que les phyllosilicates naturels ont des diamètres moyens de particules de l'ordre de plusieurs dizaines de microns –le facteur limitant de la granulométrie étant la capacité du broyage industriel– alors que les particules des phyllosilicates de synthèse sont plus petites (de l'ordre de la centaine de nm).^[5] Par la suite, le terme de montmorillonite sera abrégé par « MMT » dans le reste du manuscrit.

Les phyllosilicates 2:1 bruts ont subi des traitements de lyophilisation ou d'atomisation pour réaliser une mise en forme du matériau et en améliorer les performances d'isolation thermique. Par

la suite ils seront désignés par le terme de « phyllosilicates traités » Les références des produits sont données dans le Tableau 2.

Tableau 2 : présentation des phyllosilicates seuls traités, utilisés au cours de ce travail

Référence Echantillon	Type de matériau	Traitements post-synthèse	Concentration x [g.L ⁻¹]
Lap -1-x	laponite	lyophilisation	20 < x < 120
Hect -1-x	hectorite	lyophilisation	20
MMT -1-x	montmorillonite	lyophilisation	20
MBL 40 -1-x	montmorillonite	lyophilisation	04 < x < 80
MBS 77 -1-x	montmorillonite	lyophilisation	04 < x < 20
Bent -1-x	bentonite	lyophilisation	04 < x < 140
Lap -c	laponite	calcination	
MMT -c	montmorillonite	calcination	
MBL -c	montmorillonite	calcination	
MBS -c	montmorillonite	calcination	

N.B. : le suffixe « -1 » signifie que le matériau a été lyophilisé ; x indique la concentration (en g.L⁻¹) de la dispersion du phyllosilicate avant la lyophilisation ; le suffixe « -c » signifie que le matériau a été calciné

Il est à noter que la calcination effectuée sur les phyllosilicates bruts avait pour but d'élaborer des échantillons de référence pour étudier l'influence de ce traitement.

2. Caractérisations

2.1 *Observations macroscopiques*

L'aspect des échantillons a tout d'abord été observé de visu dans leurs piluliers. Les phyllosilicates bruts se présentent sous forme de poudres homogènes et finement divisées dont les couleurs varient selon les échantillons (*cf.* Tableau 1).

Les phyllosilicates lyophilisés se présentent sous forme de poudres aérées constituées de grains floconneux. La laponite lyophilisée est constituée de blocs millimétriques en forme de paillettes. Au toucher, tous les échantillons lyophilisés ont tendance à se comprimer sous une contrainte. La texture des échantillons est différente avant et après la lyophilisation.

Les masses volumiques apparentes (ρ_{app}) des échantillons bruts et traités par lyophilisation ont été mesurées et sont présentées dans le Tableau 3.

Il est rappelé que pour chaque échantillon la première valeur correspond à la masse volumique du produit non tassé alors que la deuxième correspond à la masse volumique du produit tassé.

Tableau 3 : masses volumiques apparentes [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$] des phyllosilicates 2:1 bruts et traités par lyophilisation ou calcination à 823 K.

Type de matériau	r_{app} [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$] des matériaux			
	bruts	lyophilisés	calcinés (823 K)	lyo. et calcinés
<i>Laponite</i>	920 – 1200	15 – 25	960 – 1200	40-60
<i>Hectorite</i>	570– 710	50 – 65	540 – 810	90-130
<i>MMT synth</i>	490 – 580	40 – 50	570 – 700	70-110
<i>MMT MBL</i>	690 – 940	110 – 140	800 – 1040	160-260
<i>MMT MBS</i>	770 – 1090	330 – 420	800 – 1000	420-630
<i>Bentonite</i>	670 – 820	25 – 35	1080 – 1300	50-70

* masse volumique apparente des phyllosilicates lyophilisés après dispersion à une concentration de $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ dans l'eau.

Les masses volumiques apparentes des phyllosilicates bruts sont très élevées (de l'ordre de plusieurs centaines de $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) ce qui correspond à des matériaux denses. A titre comparatif, les valeurs des matériaux calcinés à 823 K se situent dans la même gamme, en étant toutefois un peu plus élevées.

D'après les valeurs mesurées, la lyophilisation permet de réduire de façon significative (de 3 à 10 fois) la masse volumique apparente de tous les matériaux. Il est important de souligner que la masse volumique apparente de la laponite lyophilisée à $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ est particulièrement faible ($\sim 20 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$). Les échantillons lyophilisés et calcinés possèdent une masse volumique plus importante que ces derniers : là aussi, la calcination densifie légèrement le produit.

Influence de la concentration

Les masses volumiques apparentes des phyllosilicates naturels ont été reportées en fonction de la concentration de la dispersion avant lyophilisation sur la Figure 1.

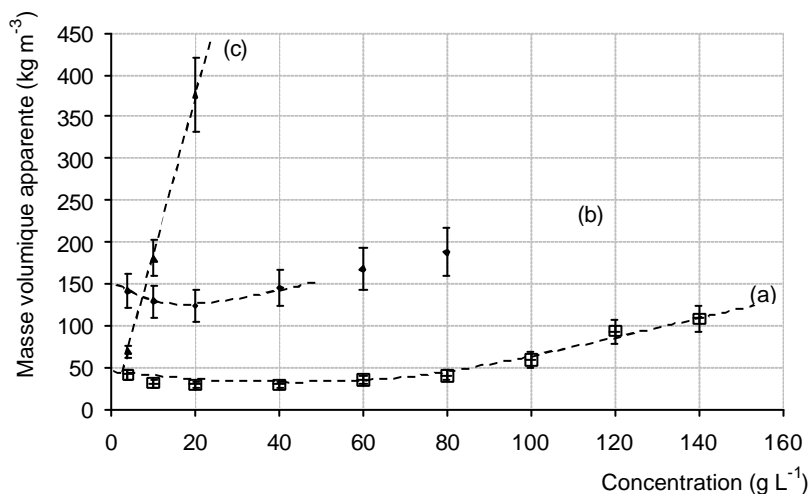


Figure 1 : masses volumiques apparentes de trois types de phyllosilicates lyophilisés en fonction de leur concentration de dispersion avant lyophilisation : (a) bent -1; (b) MBL 40 -1; (c) MBS 77 -1

Etant donné les masses volumiques élevées rapidement obtenues pour la MBS 77 -I (courbe (c)) et la MBL 40 -I (courbe (b)), seule la bent -I a été utilisée pour de fortes concentrations (supérieures à 80g.L^{-1}).

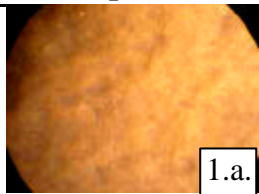
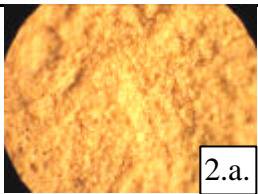
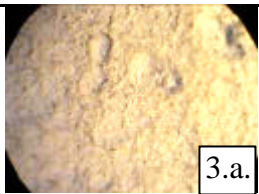
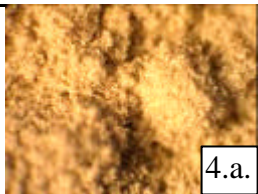
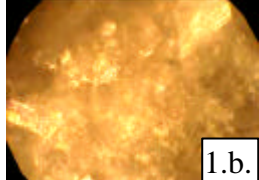

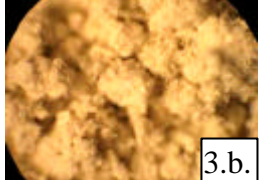
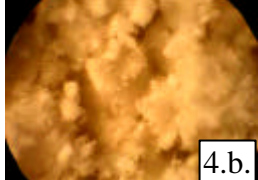
D'après la Figure 1, la masse volumique apparente de la MMT MBS 77 lyophilisée augmente très rapidement avec la concentration alors que les masses volumiques apparentes de la MMT MBL 40 lyophilisée et de la bentonite lyophilisée suivent une fonction parabolique avec un minimum. Dans le cas de la MBL 40, la masse volumique apparente augmente assez tôt (dès 20g.L^{-1}) mais de façon peu prononcée ; celle de la bent -I n'augmente qu'à partir de 60g.L^{-1} .

Ces résultats montrent que le comportement en fonction de la concentration de dispersion est variable selon la nature du phyllosilicate. Avec une granulométrie plus importante ($\sim 100\ \mu\text{m}$) et une densité comparable à l'état brut, la bentonite présente les valeurs de masse volumique apparente les plus faibles quelle que soit la concentration. La lyophilisation ne semble donc pas affecter les phyllosilicates de la même façon et les produits lyophilisés qui en résultent ne s'organisent pas nécessairement en structures aérées comparables.

Les phyllosilicates dispersés dans l'eau forment soit une suspension homogène soit un gel selon leur concentration. Dans les deux cas il y a une structuration en phase aqueuse (différents modes d'association des feuillets)^[6] de laquelle va dépendre la structure résultante après lyophilisation, sachant que la lyophilisation elle-même est susceptible de modifier cette structure. Les phyllosilicates étudiés dans notre cas ont probablement un comportement différent en solution, ce qui explique que les variations de masse volumique apparentes en fonction de la concentration sont différentes. A ce stade de l'étude, il n'est pas possible d'interpréter ces résultats sans caractérisation supplémentaire : il faudrait par exemple pouvoir étudier la phase liquide –ordonnée ou non– avant lyophilisation.

Les phyllosilicates bruts et lyophilisés ont également été observés à la loupe binoculaire. Des clichés représentatifs de ces échantillons sont donnés dans le Tableau 4 (grossissement x7).

Tableau 4 : observations de quelques phyllosilicates bruts et phyllosilicates lyophilisés à la loupe binoculaire.

Echantillon	Laponite	MBL 40	MBS 77	Bentonite
Echantillon brut <u>1 mm</u>	 1.a.	 2.a.	 3.a.	 4.a.
Echantillon lyophilisé (20g.L ⁻¹) <u>1 mm</u>	 1.b.	 2.b.	 3.b.	 4.b.

De visu : les échantillons bruts, avant dispersion, sont constitués d'une poudre finement divisée. La MMT MBL 40 (photo 2.a.) semble d'ailleurs plus finement divisée que la bentonite (photo 4.a.), ce qui correspond aux granulométries annoncées par les fournisseurs soit respectivement $\sim 40 \mu\text{m}$ et $100 \mu\text{m}$. Après dispersion et séchage, la laponite lyophilisée est constituée de blocs millimétriques (cliché 1.b.) et les autres phyllosilicates lyophilisés sont formés de flocons sub-millimétriques. La texture plus aérée peut expliquer les différences de masse volumique apparente observées précédemment entre les phyllosilicates bruts et les phyllosilicates lyophilisés.

Les photos prises permettent de visualiser l'agencement des phyllosilicates à l'état solide avant et après la dispersion en phase liquide. Par rapport à un séchage traditionnel, la lyophilisation permet de conserver cette structuration.

2.2 Diffraction de Rayons X

Les diffractogrammes de rayons X de tous les phyllosilicates bruts sont donnés par la Figure 2.

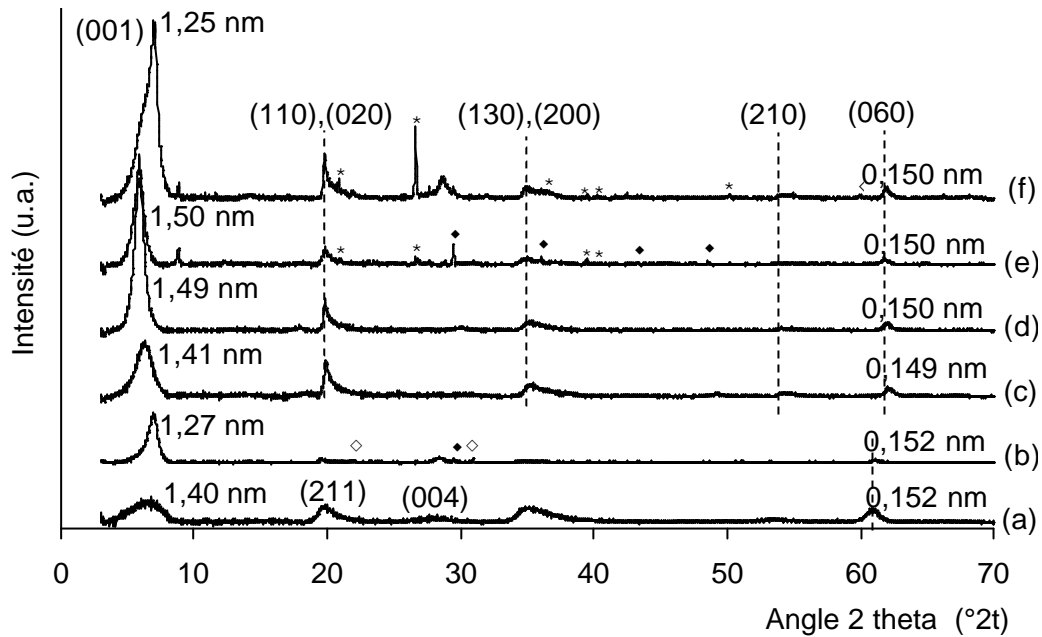


Figure 2 : diffractogrammes de rayons X (Cu $K\alpha$) des phyllosilicates bruts : (a) laponite ; (b) hectorite ; (c) MMT de synthèse ; (d) MMT MBL 40 ; (e) MMT MBS 77 ; (f) bentonite. Autres phases : * quartz ; ♦ calcite ; ◇ dolomite

Les diffractogrammes sont typiques d'une structure de type phyllosilicate : les réflexions détectées sont asymétriques et ont une base large. Ils comportent cinq à six réflexions principales qui peuvent être indexées dans le système monoclinique : (001), (110), (020), (130), (210), (060).^{[7], [8]} Parmi celles-ci, une attention particulière sera portée aux réflexions (001) et (060).

En effet, la réflexion (001) est représentative de l'unité structurale, donc de l'espacement interfoliaire. La distance interréticulaire correspondante d_{001} dépend notamment des cations présents dans l'espace interfoliaire et de leur état d'hydratation. Ainsi, une valeur de 1,25 nm comme celle rencontrée dans le cas de la bentonite (f) correspond à l'épaisseur d'un feuillet (0,96 nm) et d'une couche d'eau de solvation ($\sim 0,25$ nm) ; les valeurs de 1,5 nm des montmorillonites (c), (d), (e) correspondent à deux couches d'eau, qui écartent un peu plus les feuillets.

Le fait que la réflexion (001) soit large indique une polydispersité dans l'empilement des feuillets. La valeur de la réflexion (060) apparaissant au-delà de $60^\circ 2\theta$ est de 0,150 nm pour les MMT (c) à (f), confirmant ainsi leur caractère dioctaédrique, et de 0,152 nm pour la laponite (a) et l'hectorite (b) indiquant leur caractère trioctaédrique.

Les phases identifiées (phyllosilicates et impuretés) sur les diffractogrammes de rayons X sont données dans le Tableau 5.

Tableau 5 : phases cristallisées identifiées sur les matériaux avec impuretés par recherche de phase dans la base de données de l'ICDD

Matériau	Phase(s) identifiée(s)	N° de fiche ICDD*	Formule de la phase
hectorite	hectorite (phase principale)		
	dolomite	01-075-1759	Ca Mg (CO ₃) ₂
	calcite	01-083-0578	CaCO ₃
MMT MBS 77	montmorillonite (phase principale)	00-012-0204	
	quartz	03-065-0466	SiO ₂
	calcite	01-083-0578	CaCO ₃
bentonite	montmorillonite 15 Å (phase principale)	00-013-0135	
	quartz	03-065-0466	SiO ₂

* ICDD : International Centre for Diffraction Data

Si les diffractogrammes de la laponite, de la MMT de synthèse et de la MMT naturelle MBL 40 montrent que ces trois phyllosilicates sont purs, d'autres phases sont présentes dans les diffractogrammes de la bentonite, de la MMT MBS 77 et de l'hectorite.

Après traitement les structures des phyllosilicates sont conservées mais des différences notables sont observées au niveau de la d_{001} (cf. Tableau 6).

Tableau 6 : comparaisons des distances interréticulaires d_{001} des phyllosilicates bruts et des phyllosilicates traités par lyophilisation et/ou calcination

d_{001} [nm]	échantillon brut	échantillon lyophilisé *	échantillon calciné à 823 K	échantillon lyophilisé et calciné
Laponite	1,40	1,28	1,09	1,02
hectorite	1,27	1,24	1,22	1,07
MMT synth.	1,41	1,40	0,97	0,96
MMT MBL40	1,49	1,44	0,96	0,96
MMT MBS77	1,50	1,43	0,99	0,95
bentonite	1,25	1,21	0,96	0,97

* lyophilisation pour une dispersion de 20g.L⁻¹

Pour des calcinations à 823 K, les distances interréticulaires d_{001} sont plus faibles et se rapprochent sensiblement de l'épaisseur théorique d'un feuillet (0,96 nm) : il y a eu départ d'eau de l'espace interfoliaire. Le phénomène est moins marqué pour l'hectorite.

D'après le Tableau 6, les espacements basaux sont plus faibles après lyophilisation, quel que soit l'échantillon. Une partie des molécules d'eau présentes dans l'espace interfoliaire a pu être désorbée au cours de la lyophilisation secondaire. Dans cette phase de lyophilisation, ce n'est plus l'eau-solvant qui est évaporée mais l'eau adsorbée dans les pores.

Les espacements basaux des phyllosilicates lyophilisés et calcinés sont les plus faibles : moins d'un nm. Chacun des traitements a contribué à réduire l'écartement des feuillets en éliminant les molécules d'eau.

Les diffractogrammes de la bentonite et de la laponite lyophilisées montrent des différences notables d'intensité de réflexions particulières (cf. figure 7). Ceci a déjà été observé par PACULA *et al.*, qui ont interprété ce phénomène par un changement de morphologie des particules diffractant dans le domaine de cohérence.^[1] Ainsi dans notre cas les réflexions (001) et (004) de la laponite lyophilisée sont exaltées par rapport aux réflexions (211) et (200). Puisque les acquisitions ont été réalisées en mode réflexion, ceci peut être dû à des effets d'orientation des paillettes lyophilisées qui privilégient certaines directions de diffraction, en l'occurrence les (00ℓ) par rapport aux $(2k\ell)$. Des enregistrements ont également été réalisés en transmission (entre des feuilles de Mylar sur un diffractomètre STOE STADI-P) ; il n'y a alors plus de différence entre la laponite brute et la laponite lyophilisée pour ces réflexions, confirmant cette hypothèse.

L'ensemble de ces observations montrent que la lyophilisation influe non seulement sur la charpente minérale mais aussi sur l'agencement des particules.

La diminution des espacements basaux est encore plus marquée pour les échantillons à la fois lyophilisés puis calcinés. Les effets de la calcination et de la lyophilisation semblent se conjuguer, et encore plus d'eau est désorbée. Les écartements sont très proches de l'épaisseur d'un feuillet. A titre d'exemple, la Figure 3 compare les diffractogrammes de rayons X des échantillons de laponite ayant subi tous les traitements énoncés précédemment.

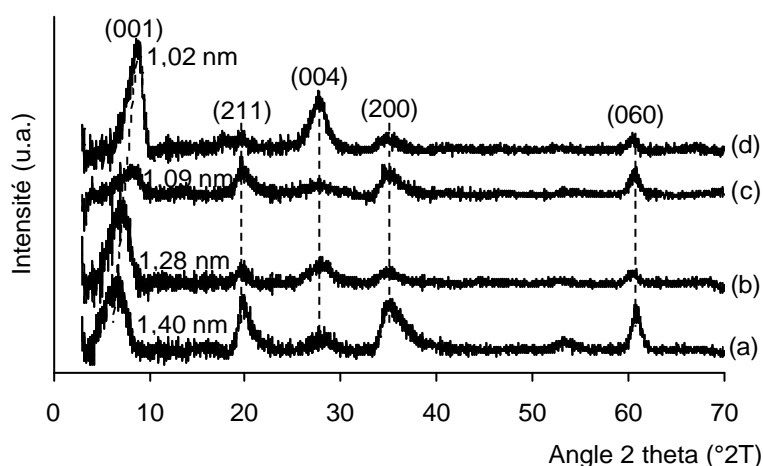


Figure 3 : diffractogrammes de rayons X (Cu $K\alpha$) des matériaux de type laponite ayant subi des traitements : (a) laponite brute ; (b) laponite lyophilisée ; (c) laponite calcinée ; (d) laponite lyophilisée et calcinée

2.3 Analyse élémentaire

Les résultats des analyses sur les phyllosilicates bruts par spectrométrie de fluorescence X sont présentés dans le Tableau 7 ; ils sont exprimés en pourcentage massique des oxydes des éléments dosés. Les valeurs entre parenthèse correspondent aux proportions indiquées par les fournisseurs dans la fiche technique des produits, lorsqu'elles sont disponibles.

Tableau 7 : analyse chimique élémentaire des phyllosilicates bruts déterminée par spectrométrie de fluorescence X. Les concentrations sont exprimées en pourcentage massique d'oxydes

Echant.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Li ₂ O	TiO ₂	SO ₃	P ₂ O ₅	MnO	F	Cl
Laponite	63,9	0,1	31,9	3,6	0,2		0,1			0,3	0,1			
Hectorite	57,3 (61,8)	2,9 (1,6)	25,4 (20,3)	4,1 (2,8)	2,7 10,1	1,0 (1,2)	0,3 (0,3)	0,0 (1,3)	0,3	0,4	0,0	0,1	5,2	0,3
MMT synth.	68,6	25,6	5,4	0,4										
MBL40	63,7	24,9	4,2	0,3	2,4	3,6	0,3		0,3	0,1				0,3
MBS77	59,7 (56,9)	20,4 (17,8)	6,8 (6,0)	0,0 (0,3)	4,6 (3,1)	5,0 (4,2)	2,2 (1,1)		0,5 (0,4)	0,3 (0,0)	0,1 (0,5)	0,1 (0,0)		
Bentonite	65,0 (63,6)	22,1 (21,4)	3,0 (2,0)	2,4 (2,7)	1,5 (0,7)	4,5 (3,8)	0,9			0,4	0,1			

Une méthode de calcul proposée par R. Le Dred permet de remonter à la formule chimique par demi-maille des phyllosilicates à partir des dosages de fluorescence X en prenant en compte la charge des éléments détectés. Le calcul est détaillé en annexe. Ces formules sont données dans le Tableau 8.

Tableau 8 : formules chimiques par demi-maille des phyllosilicates bruts étudiés calculées d'après les dosages de spectrométrie de fluorescence X.

Echantillon	Formule par demi-maille
Laponite*	$\text{Na}_{0,35} [\text{Si}_{4,00} (\text{Mg}_{2,75} \text{Li}_{0,15}) \text{O}_{10} (\text{OH})_2]$
Hectorite*	$(\text{K}, \text{Ca}, \text{Na})_{0,33} [\text{Si}_{4,00} (\text{Mg}_{2,66} \text{Li}_{0,33}) \text{O}_{10} (\text{F}, \text{OH})_2]$
MMT de synthèse	$\text{Na}_{0,04} [\text{Si}_{3,95} (\text{Al}_{1,74} \text{Mg}_{0,46}) \text{O}_{10} (\text{OH})_2]$
MMT MBL 40	$\text{K}_{0,01} \text{Ca}_{0,18} \text{Na}_{0,02} [\text{Si}_{4,37} (\text{Al}_{1,01} \text{Mg}_{0,43} \text{Fe}_{0,09}) \text{O}_{10} (\text{OH})_2]$
Bentonite	$\text{K}_{0,07} \text{Ca}_{0,10} \text{Na}_{0,28} [\text{Si}_{3,91} (\text{Al}_{1,56} \text{Mg}_{0,27} \text{Fe}_{0,20}) \text{O}_{10} (\text{OH})_2]$

* Formules données par le fournisseur

Le modèle suivi a toutefois quelques limitations. Il considère un phyllosilicate 2:1 de structure « idéale » dont la formule est $\text{Na}_x [\text{Si}_4 (\text{Al}_{2-x} \text{Mg}_x) \text{O}_{10} (\text{OH})_2]$. La présence d'autres phases cristallines (CaCO_3 , CaSO_4 ...), d'autres espèces minérales (phosphates, sulfates) ou

d'impuretés (Fe, Ti, ...) fausse alors les calculs. Pour rectifier les erreurs il faut doser spécifiquement chaque élément par une autre méthode (échange cationique, dosage par RMN ...)

Lorsqu'il s'agit de phyllosilicates naturels, l'analyse chimique peut varier d'un point à un autre du gisement sans que le minéral lui-même ne change, d'où les différences constatées entre les concentrations mesurées et les valeurs avancées par les fournisseurs. Les éléments comme le soufre et le phosphore sont probablement présents sous forme de sulfates et phosphates, respectivement. Les phyllosilicates de synthèse (MMT synthétisée au laboratoire, laponite) ne comportent pas d'impuretés car leur composition est contrôlée au cours de la synthèse. A l'inverse, les gisements de phyllosilicates naturels comportent d'autres phases (calcite, quartz ... cf. DRX) ainsi que des impuretés à l'état de traces (Ti, S, P, Mn, F ...)

Quelques remarques peuvent être formulées d'après les formules établies :

- MMT de synthèse : une des difficultés rencontrées généralement dans l'étude des phyllosilicates est les substitutions d'éléments. Au vu de la formule, il n'y a des substitutions que dans la couche octaédrique et non dans la couche tétraédrique ; la MMT de synthèse est donc pure.
- bentonite : Les quantités de S (0,3 %), Ti (0,1 %), et P (moins de 0,1 %) détectées ont été négligées. On remarquera qu'une partie des éléments de la couche octaédrique est substituée par du fer considéré entièrement sous forme de Fe III. En absence d'autre phase de type CaSO₄ ou CaCO₃, tout le calcium est présent sous forme de cations de compensation dans l'espace interfoliaire, au même titre que le potassium.
- laponite : La formule montre également que la laponite ne possède pas de substitution dans la couche tétraédrique. La littérature rapporte de rares substitutions d'atomes de Si par des atomes d'Al : Na_{0,33} K_{0,01} [(Si_{3,98} Al_{0,03}) (Mg_{2,74} Li_{0,18} Ti_{0,01}) O₁₀ (OH)₂] ^{[4],[8]}
- hectorite : Le fournisseur ne mentionne ni aluminium ni fer dans la formule bien qu'ayant détecté ces éléments dans sa composition ... Les quantités de Ti (0,3 %), Cl (0,3 %) P (moins de 0,1%) et Mn (moins de 0,1 %) détectées ont été négligées. A noter également la présence de fluor qui se substitue en partie aux groupements hydroxyles latéraux.

Les phyllosilicates traités n'ont pas été dosés puisque ni leur composition ni leur concentration ne varie dans les conditions des traitements appliqués (lyophilisation et/ou calcination) : les analyses élémentaires ne sont donc pas nécessaires dans ce cas.

2.4 Diffusion Dynamique de la Lumière

Les particules de montmorillonite ou d'hectorite sont trop grosses pour être observées par diffusion dynamique de la lumière, dont la limite supérieure de détection est 10 μm . Seule la laponite brute a pu être analysée par cette technique. Elle a été dispersée dans l'eau distillée à une concentration de 20g.L^{-1} et la suspension obtenue a été agitée pendant 24 h à température ambiante. Les distributions de taille sont présentées sur la Figure 4.

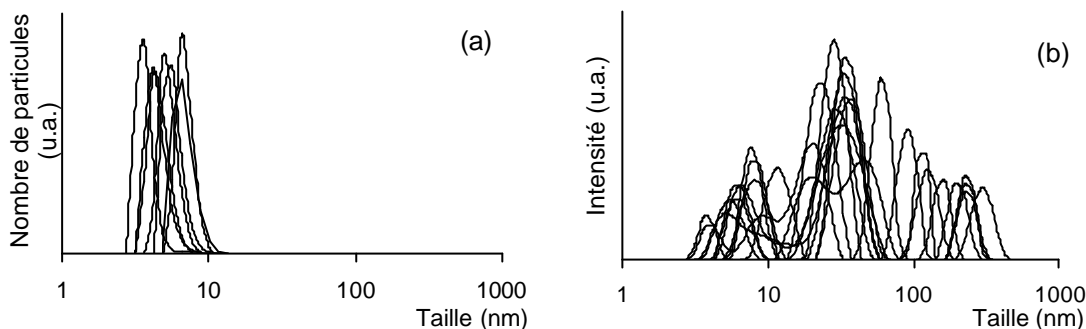


Figure 4 : Distributions (a) en nombre et (b) en intensité des tailles de particules de laponite brute déterminées par DDL

La distribution de taille en nombre de la laponite brute montre une population de particules comprises entre 3 et 10 nm et centrée sur 5-6 nm (Figure 4(a)). Ces tailles sont inférieures aux dimensions des disques élémentaires de 25 nm x 1 nm.^{[5],[9],[10],[11]} Cette disparité est probablement due à la forme des particules qui est loin du modèle sphérique idéal pour cette technique. Ces résultats sont à considérer qualitativement et seules les tendances en seront déduites.

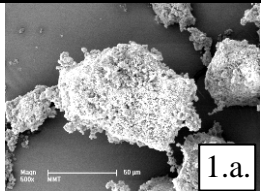
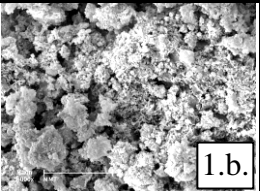
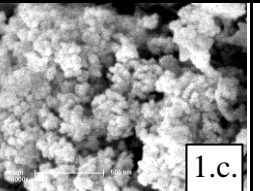
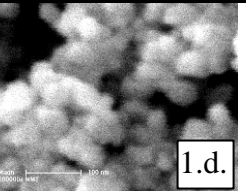
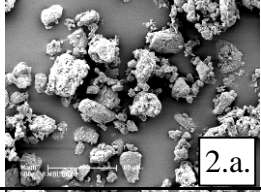
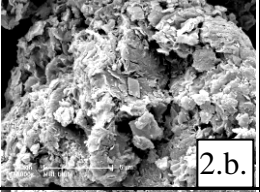
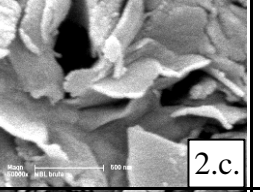
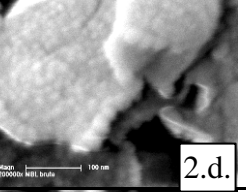
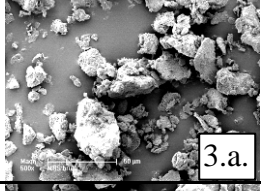
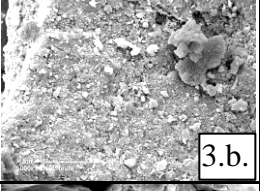
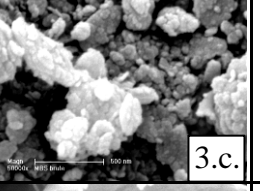
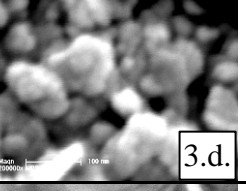
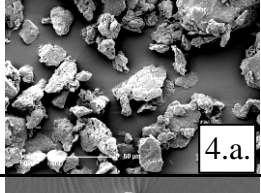
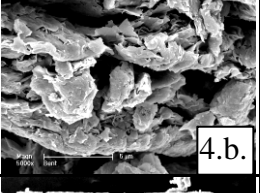
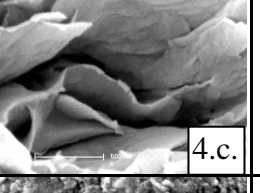
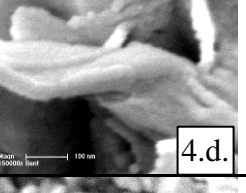
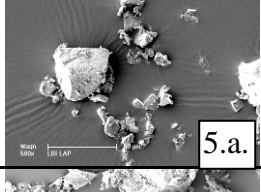
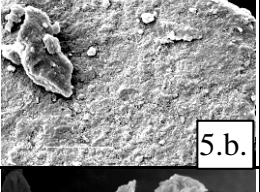
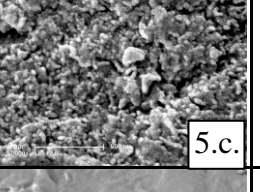
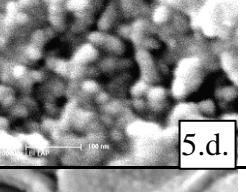
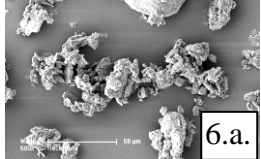
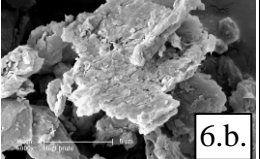
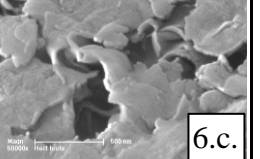
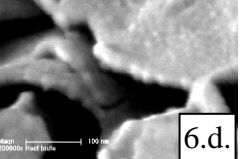
La distribution de taille en intensité (b) fait apparaître une distribution très polydispersée pouvant être décomposée en trois populations respectivement centrées sur 8 nm, 28 nm et 160 nm. Les deux dernières populations n'apparaissent pas sur la distribution en nombre car elles sont très minoritaires. Ces populations sont probablement le résultat d'agrégation de disques élémentaires de laponite. La présence majoritaire de particules de petite taille est probablement à corrélérer avec l'exfoliation des feuillets de laponite dans l'eau^[4] Les particules présentes sont donc des disques élémentaires de laponite isolés et/ou empilés.

Ces deux observations tendent à montrer qu'il y a exfoliation totale des feuillets de laponite dans l'eau avec quelques disques élémentaires et agrégats résiduels. Ceci est conforme aux propriétés de ce phyllosilicate : la laponite est en effet connue pour s'exfolier complètement par simple dispersion dans l'eau et est utilisée par ailleurs pour cette propriété.^[4]

2.5 Microscopies électroniques à Balayage et en Transmission

Les tailles et morphologies des phyllosilicates ont ensuite été observées par MEB et MET. Des clichés représentatifs des phyllosilicates bruts sont présentés dans le Tableau 9.

Tableau 9 : clichés MEB représentatifs de phyllosilicates bruts pris à différents grossissements

Ech.	x 500 50 µm	x 5.000 5 µm	x 50.000 500 nm	x 200.000 100 nm
MMT brute	 1.a.	 1.b.	 1.c.	 1.d.
MBL brute	 2.a.	 2.b.	 2.c.	 2.d.
MBS brute	 3.a.	 3.b.	 3.c.	 3.d.
Bentonite brute	 4.a.	 4.b.	 4.c.	 4.d.
Laponite brute	 5.a.	 5.b.	 5.c.	 5.d.
Hectorite brute	 6.a.	 6.b.	 6.c.	 6.d.

A l'exception de la MBS, les phyllosilicates naturels présentent une morphologie de type « rose des sables » de quelques micromètres (clichés 2.c, 4.c. et 6.c). Les phyllosilicates de synthèse ont généralement des tailles et morphologie de particules différentes. Dans le cas des phyllosilicates de synthèse (MMT synth., laponite) et de la MBS, des agrégats de nanoparticules sont observés

(clichés 1.d, 3.d et 5.d). Des tailles de l'ordre de 25 nm ont été mesurées pour les phyllosilicates de synthèse et de 60 nm pour les phyllosilicates naturels.

Aux faibles grossissements, les amas de laponite et de MBS des clichés 3.b et 5.b apparaissent plus denses que les autres phyllosilicates. Ceci est en accord avec les masses volumiques apparentes relevées précédemment : la texture microscopique des phyllosilicates peut donc être corrélée avec leurs masses volumiques apparentes macroscopiques.

La laponite brute a également été observée par MET. Un cliché représentatif est présenté sur la Figure 5.

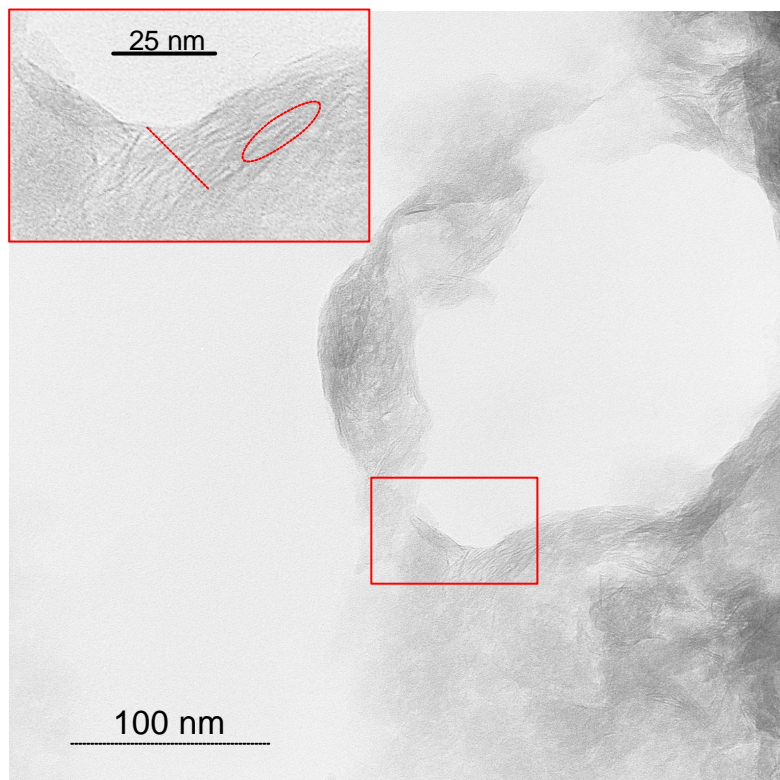
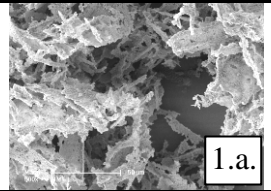
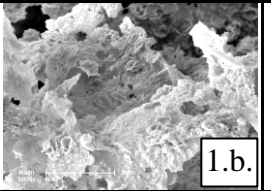
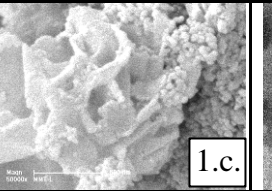
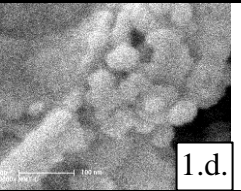
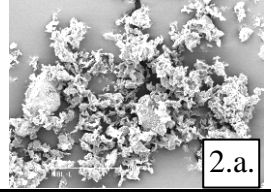
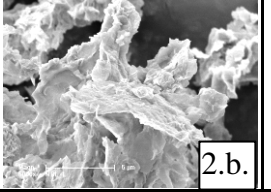
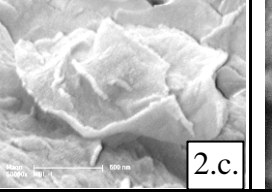
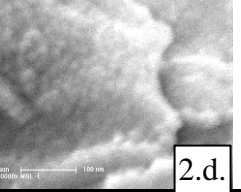
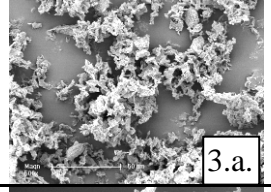
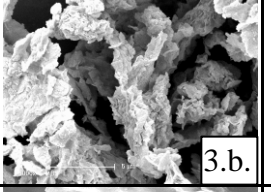
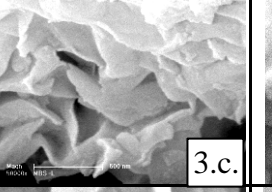
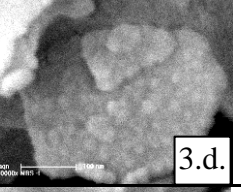
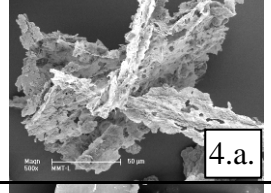
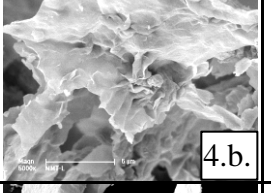
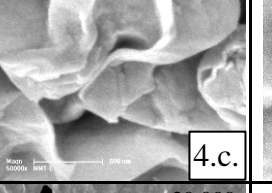
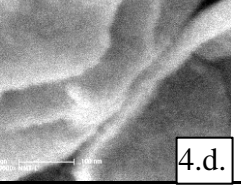
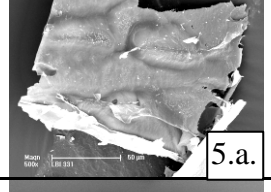
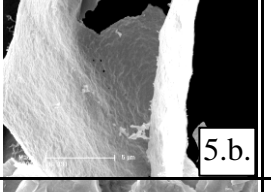
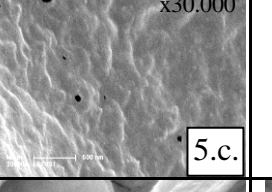
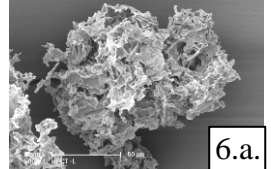
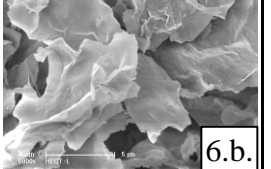
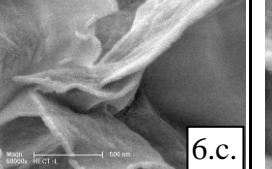
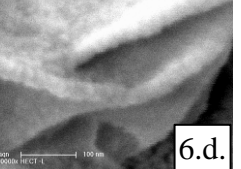


Figure 5 : cliché MET de la laponite brute avec un zoom en encart. Le trait pointillé représente un empilement de 14 feuillets pour une distance de 20,14 nm soit un espacement entre les feuillets de 1,44 nm.

Le cliché montre la présence de particules d'environ 100 nm en moyenne. Les disques de 25 nm décrits par la fiche technique et observées au MEB ne sont pas retrouvés. Cela peut être dû à un phénomène de superposition des particules propre à l'observation en transmission. De plus, des clichés pris à plus fort grossissement montrent dans la masse des feuillets de 25 nm de long. Ces feuillets sont régulièrement empilés, avec un espacement mesuré de 1,44 nm, ce qui est en bon accord avec la distance interréticulaire déterminée par diffraction de rayons X ($d_{001} = 1,40$ nm). Il est d'ailleurs rappelé que d'après l'allure de la réflexion (001), il y a une grande polydispersité de l'empilement des feuillets.

Des clichés MEB des phyllosilicates lyophilisés sont présentés dans le Tableau 10.

Tableau 10 : clichés MEB représentatifs de phyllosilicates lyophilisés pris à différents grossissements

Ech.	x 500 50 μ m	x 5.000 5 μ m	x 50.000 500 nm	x 200.000 100 nm
MMT -1	 1.a.	 1.b.	 1.c.	 1.d.
MBL -1	 2.a.	 2.b.	 2.c.	 2.d.
MBS -1	 3.a.	 3.b.	 3.c.	 3.d.
Bent -1	 4.a.	 4.b.	 4.c.	 4.d.
Lapo -1	 5.a.	 5.b.	 x30.000 5.c.	n.d.*
Hect -1	 6.a.	 6.b.	 6.c.	 6.d.

* non déterminé ; pour des raisons techniques aucun cliché n'a pu être pris à ce grossissement pour cet échantillon

D'une manière générale pour les échantillons traités, un changement de morphologie est constaté. Contrairement aux montmorillonites naturelles où les blocs observés sont de la même taille que les amas bruts, les autres phyllosilicates lyophilisés présentent à faible grossissement des objets beaucoup plus gros que les particules brutes de départ. D'une manière générale, les amas sont plus aérés. Dans les cas des MMT, les clichés aux forts grossissements montrent que les feuillets sont constitués de nanoparticules. Dans le cas de la laponite, on observe des feuillets denses de très

grande dimension. Ces objets peuvent être des plaquettes en rose des sables (cliché 4.a.), des blocs (cliché 5.a.) ou des amas aérés (clichés 1.a. et 6.a.)

La morphologie en feuillets de plusieurs μm ou dizaines de μm , comme le montre la série des clichés « b ». Ces structures en feuilles sont issues d'agrégats de particules selon une orientation préférentielle.

Ainsi, les phyllosilicates les plus affectés par ce changement de texture sont par ordre décroissant la laponite, la MMT de synthèse, la MBS, la MBL, la bentonite et l'hectorite.

La restructuration qui résulte de la lyophilisation peut s'expliquer par le comportement des phyllosilicates en solutions concentrées. La physico-chimie et la rhéologie des mélanges phyllosilicate-eau a été étudiée par COUSSOT et VAN DAMME.^[6] Ainsi, l'extraction de quantités croissantes d'eau d'une suspension de smectite écrase le système de pores. Ceux-ci deviennent de plus en plus anisotropes et l'orientation moyenne des feuillets tend à s'aligner tandis qu'en même temps l'épaisseur des particules augmente. Ceci implique nécessairement un enchevêtrement croissant et un glissement latéral de feuillets ou de paquets de feuillets les uns sur les autres.^[12]

Les clichés MET (non présentés) de la laponite lyophilisée montrent qu'il n'y a eu ni exfoliation, ni écartement des feuillets : les feuillets observés sont empilés régulièrement avec un espacement de 1,5 nm, valeur supérieure à celle déterminée par DRX (1,28 nm) ; mais compte tenu de la polydispersité des empilements de feuillets, ces deux valeurs ne sont pas incohérentes. Les clichés de l'hectorite lyophilisée présentent également des empilements réguliers de feuillets avec un écartement mesuré de 1,1 nm, valeur là encore inférieure à la d_{001} relevée en DRX (1,24 nm).

2.6 Porosité des matériaux

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote des phyllosilicates bruts sont présentées sur la Figure 6.

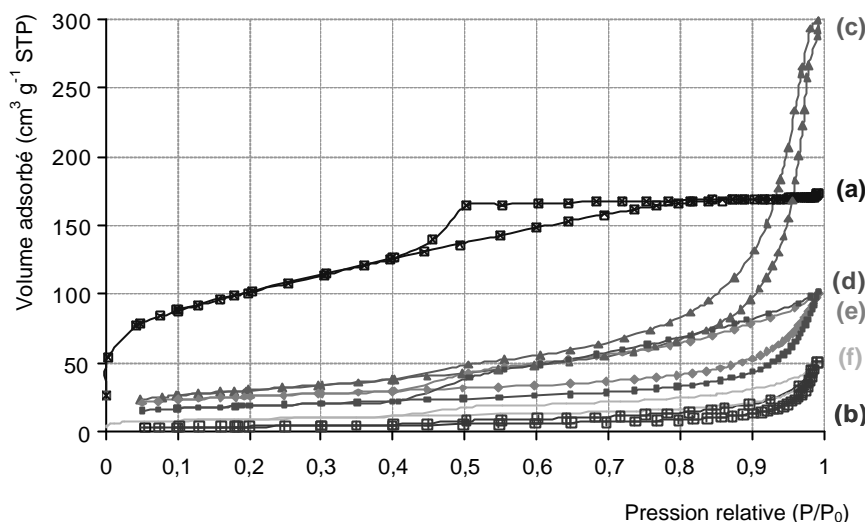


Figure 6 : isothermes d'adsorption-désorption d'azote des phyllosilicates bruts : (a) laponite ; (b) hectorite ; (c) MMT de synthèse ; (d) MMT MBL 40 ; (e) MMT MBS 77 ; (f) bentonite

Les isothermes d'adsorption-désorption de la bentonite, des montmorillonites et de l'hectorite sont typiques de celles rencontrées dans le cas des phyllosilicates. Elles sont de type II b¹ dont l'allure est caractéristique de solides non poreux et de solides macroporeux.^[13] Une telle hystérèse a une forme concave (formation progressive de la monocouche d'adsorption) suivie d'un domaine linéaire (formation de la multicouche d'adsorption), et change de courbure pour de grandes valeurs de P/P_0 (porosité texturale). Cette forme particulière résulte d'une adsorption mono-multicouche sur une surface ouverte, en l'occurrence les feuillets, où les molécules d'azote adsorbées écartent progressivement les feuillets lorsque la pression relative augmente.^[13] L'isotherme présente une boucle d'hystérèse de type H3² : dans ce cas, il n'y a pas de plateau d'adsorption pour les valeurs de P/P_0 voisines de 1. Ce type d'hystérèse est caractéristique d'agrégats de plaquettes assemblées parallèlement entre elles, et sa forme est due à un effet de gonflement résultant de l'écartement croissant des feuillets avec la pression relative.^[13]

La laponite est en revanche un cas à part : son isotherme est de type IV b caractéristique d'un solide mésoporeux. Dans le domaine d'adsorption de la monocouche, la courbe a la même allure qu'un matériau non poreux de même surface (type II) ; mais pour des pressions plus élevées, on observe une augmentation de la quantité adsorbée liée à la condensation capillaire dans les mésopores. L'isotherme finit par un plateau lorsque le remplissage des pores est terminé. L'isotherme présente une boucle d'hystérèse de type H2 en forme triangulaire avec une montée

¹ Selon la classification officielle de l'IUPAC, redéfinie d'après la classification proposée par BRUNAUER, DEMING.L., DEMING W. et TELLER (classification BDDT)

² Selon la classification officielle de l'IUPAC en 1985, redéfinie d'après la classification proposée par DE BOER en 1958.

régulière pour l'adsorption et une branche de désorption abrupte. Cette hystérèse a été attribuée à des pores relativement larges mais avec des ouvertures étroites (bouteilles) ; mais elle est aussi caractéristique de solides constitués de petites particules sphéroïdales présentant de la porosité intergains (porosité texturale).^[13] Ceci est bien le cas rencontré avec la laponite dont les particules primaires sont des sphères de 100 nm de diamètre.

La gamme de pression dans laquelle se situe la boucle d'hystérèse est représentative de la taille des pores ainsi que de leur distribution.

Les surfaces spécifiques des matériaux ont été estimées selon le modèle BET. Il est rappelé que cette méthode basée sur l'adsorption d'azote conduit à des valeurs de surface spécifique largement sous estimées par rapport à la surface réelle du phyllosilicate.^{1 [14]} La surface mesurée par la méthode BET n'est représentative que de la surface externe du phyllosilicate. La méthode du *t*-plot permet d'estimer la surface microporeuse (S_{micro}) lorsqu'il y a présence de micropores ; elle est comprise dans la surface totale. Le modèle BJH a été utilisé pour déterminer la taille des pores REF.

Les caractéristiques énoncées ci-dessus sont récapitulées dans le Tableau 11.

Tableau 11 : surfaces spécifique, mésoporeuse, et microporeuse, et taille des pores des phyllosilicates bruts

Phyllosilicate	laponite	hectorite	MMT synth	MMT MBL 40	MMT MBS77	bentonite
S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	351	14	104	68	93 ²	33
S_{micro} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	57	2	0	31	53	12
$S_{\text{mésop}}$ ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	294	12	104	37	40	21
$\varnothing_{\text{p, BJH}}$ (nm)	3-5	n.d.*	n.d.*	n.d.*	n.d.*	n.d.*

* Les mesures de diamètre de pores n'ont pas été réalisées pour ces échantillons étant donné qu'elles n'ont pas de sens physique en raison de la forme plaquettaire des pores.

Conformément au volume total adsorbé relevé sur l'isotherme, les surfaces spécifiques et mésoporeuses³ sont plus importantes dans le cas de la laponite et de la montmorillonite de synthèse, puis pour les autres montmorillonites. L'hectorite s'avère être sensiblement moins poreuse que les autres phyllosilicates et ne présente pas de microporosité.

Lorsque l'on compare ces données aux clichés MEB, une corrélation peut être établie entre la granulométrie et la surface mésoporeuse. En effet, les phyllosilicates qui présentent les mésoporosités les plus importantes sont ceux qui apparaissent comme les plus denses au MEB et dont les clichés à fort grossissement révèlent la présence de nanoparticules *i.e.* la laponite, la MMT

¹ La surface spécifique réelle du phyllosilicate peut être estimée par d'autres méthodes, reposant sur l'introduction progressive d'un réactif (éthylène glycol, bleu de méthylène) dans une suspension aqueuse jusqu'à saturation (*cf.* chapitre. I)

² Le fournisseur (ARVEL) avance une surface spécifique réelle de 250 à 400 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$

³ Dans ce travail, la surface mésoporeuse est définie comme la différence des surfaces spécifique et microporeuse.

de synthèse et dans une moindre mesure la MBS. A l'inverse, les phyllosilicates qui se présentent sous forme de feuilles développent moins de surface. Plus le solide est divisé en particules et plus il développe de surface.

Le diamètre moyen des pores de la laponite est de 3 à 5 nm, ce qui est proche de la limite inférieure de détection de l'appareil (2 nm). Il se peut que de grands méso-macropores soient présents (porosité texturale intergains); s'ils se situent au-delà de la limite supérieure de l'appareil (75 nm), ils ne sont alors pas détectés.

Pour les produits lyophilisés et les produits calcinés, les isothermes présentent des allures similaires aux produits bruts avec un volume total adsorbé légèrement plus faible, et ne sont pas présentées. En revanche, les caractéristiques physico-chimiques déterminées à partir de ces isothermes (surfaces spécifique, microporeuse, et mésoporeuse) sont regroupées dans le Tableau 12.

Tableau 12 : surfaces spécifique, mésoporeuse et microporeuse des échantillons de phyllosilicates traités

Phyllosilicate	laponite			hectorite			MMT synth		
	brute	-I-20	-c	brute	-I-20	-c	brute	-I-20	-c
S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	351	26	204	14	7	8	104	27	98
S_{micro} ($m^2.g^{-1}$)	166	11	51	2	6	3	0	15	10
$S_{més0}$ ($m^2.g^{-1}$)	185	15	153	12	1	5	104	12	88

Phyllosilicate	MMT MBL 40			MMT MBS 77			Bentonite					
	brute	-I-20	-c	brute	-I-20	-c	brute	-I-20	-c	-I-4	-I-10	-I-80
S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	68	67	68	93	76	25	33	12	23	10	8	5
S_{micro} ($m^2.g^{-1}$)	31	30	28	53	29	8	12	3	11	5	4	4
$S_{més0}$ ($m^2.g^{-1}$)	37	37	40	40	47	17	21	9	12	5	4	1

On remarque que les surfaces mésoporeuses et les surfaces microporeuses des phyllosilicates calcinés sont plus faibles que celles des échantillons bruts dans la majeure partie des cas, mais sont toutefois supérieures aux surfaces développées par les échantillons lyophilisés aux incertitudes de mesure près. Comme l'avait montré la DRX, les deux traitements (calcination et lyophilisation) ont entraîné un départ d'eau dans l'espace interfoliaire, le réduisant et diminuant ainsi la microporosité. Les observations MEB ont montré que la lyophilisation produisait des réarrangements texturaux; dans le cas de la calcination, il y a probablement eu coalescence des particules. Dans les deux cas, ces modifications texturales ont probablement affecté la mésoporosité.

Il est important de noter que les diminutions de surfaces spécifiques sont beaucoup plus importantes pour les deux phyllosilicates de synthèse. Ceci peut être expliqué par la plus faible taille de leurs particules élémentaires. En effet, dans les phyllosilicates bruts ces particules de plus

petite taille vont développer plus de mésoporosité interparticulaire, laquelle sera beaucoup plus affectée lors de la lyophilisation qui engendre une réorganisation au niveau des particules élémentaires.

Alors que la lyophilisation conduit à une diminution de la surface spécifique, les mesures de masse volumique apparente et les clichés MEB indiquent une plus faible densité des matériaux à l'issue de ce traitement. Ceci indique une macroporosité texturale plus importante, qui ne peut pas être détectée par la technique d'adsorption-désorption d'azote. Des caractérisations par d'autres techniques pourraient être utiles pour confirmer cette porosité texturale.

A l'échelle microscopique, la lyophilisation affecte les phyllosilicates présentant une mésoporosité texturale importante liée à la petite taille des particules élémentaires. En revanche, elle a un effet de structuration très marqué dans tous les cas à l'échelle macroscopique.

Influence de la concentration

L'influence de la lyophilisation et de la concentration de dispersion a été étudiée sur les phyllosilicates précédents. Par souci de clarté, seul le cas de la bentonite est présenté sur la Figure 7 ; les données d'adsorption sont reportées dans le Tableau 12 précédent.

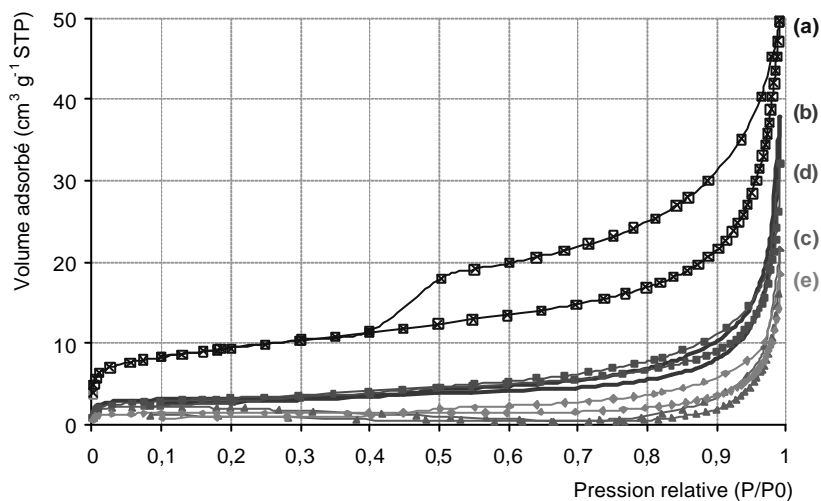


Figure 7 : isothermes d'adsorption-désorption d'azote de la bentonite brute (a) comparée aux échantillons de bentonite lyophilisée : (b) bentonite lyophilisée après dispersion à 4g.L^{-1} ; (c) bentonite lyophilisée après dispersion à 10g.L^{-1} ; (d) bentonite lyophilisée après dispersion à 20g.L^{-1} ; (e) bentonite lyophilisée après dispersion à 80g.L^{-1}

L'allure des isothermes est similaire pour les échantillons lyophilisés ; en revanche il n'y a plus l'hystérèse observée sur l'échantillon brut et l'adsorption est complètement réversible. Le volume adsorbé est également plus faible : avec la concentration, la restructuration qui a lieu conduit à des blocs de taille plus importante dont la mésoporosité texturale mesurée est moins

élevée. Les fortes concentrations de phyllosilicates en solution conduisent à des réarrangements défavorisant la mésoporosité intergrains. Ces analyses ne permettent pas d'étudier la macroporosité mais les mesures de masse volumique apparente montrent que la restructuration qui a lieu en solution l'affecte également (cf § 1.2.1.2).

2.7 Analyses thermiques

Les courbes de TG et d'ATD des phyllosilicates bruts sont illustrées sur la Figure 8 et Figure 9. Pour ne pas surcharger la figure, seules les ATD de la bentonite, représentative des cas rencontrés, et de la laponite (cas particulier), sont représentées.

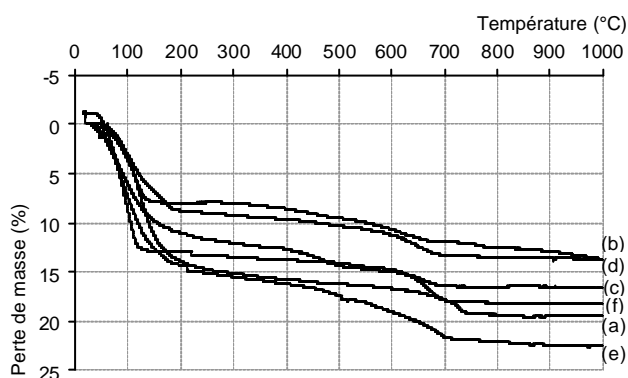


Figure 8 : analyses thermogravimétriques des phyllosilicates bruts : (a) laponite ; (b) hectorite ; (c) MMT de synthèse ; (d) MMT MBL 40 ; (e) MMT MBS 77 ; (f) bentonite

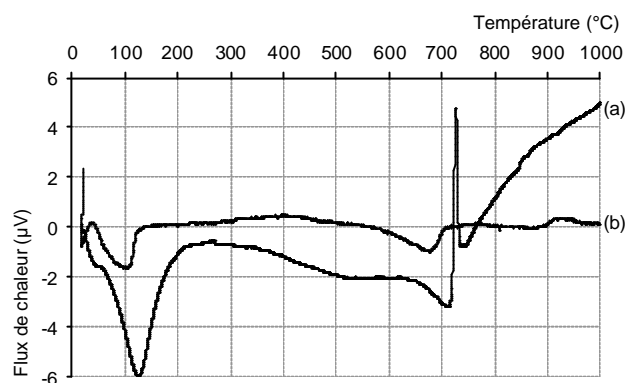


Figure 9 : analyses thermiques différentielles (a) de la laponite brute ; (b) de la bentonite brute

Pour toutes les courbes de TG il y a une première perte en masse observée avant 200°C, correspondant à la déshydratation du matériau ; elle est associée à un phénomène endothermique sur le signal ATD caractéristique d'un départ de l'eau physisorbée. La masse d'eau perdue varie de 5 % à 15 % selon les échantillons car les conditions de stockage sont différentes. En effet, les échantillons n'ont pas la même histoire thermique : dans les conditions de stockage ils ont pu reprendre différemment de l'humidité ambiante. Pour s'affranchir de ce phénomène, il faut faire subir aux échantillons une déshydratation (étuve ou dessiccateur), puis une réhydratation en milieu à humidité contrôlée (75 % d'humidité ou plus). Dans notre cas, les échantillons ont été analysés tels quels.

On observe ensuite une perte de masse régulière s'étalant sur une large plage de température (200 °C à 800 °C). Elle est généralement due à une déshydroxylation des matériaux car il n'y a pas de matière organique dans ces matériaux. Le départ des groupements hydroxyle correspond à un

phénomène de condensation des groupements silanol de surface et modifie la chimie de surface du matériau. Il est rappelé que les groupements hydroxyle qui condensent sont présents sur les extrémités des feuillets. Dans le cas de la laponite, cela conduit à un changement de phase : un important pic exothermique est observé vers 750 °C (cf. Figure 9.a) La laponite se transforme en enstatite, dont la présence a été vérifiée par diffraction de rayons X sur le produit calciné à 900 °C.

Les données issues des thermogrammes (pertes de masse, minima des pics endothermiques) sont présentées dans le Tableau 13.

Tableau 13 : pertes de masse des phyllosilicates bruts et lyophilisés entre 25 °C et 200 °C, température T_{endo} des pics endothermiques associés au départ d'eau, perte de masse entre 200 °C et 800 °C et températures T_{exo} des minima des pics exothermiques associées à celles-ci

Echantillon	Perte de masse (%) entre 25 et 200 °C [T_{endo} , °C]	Perte de masse (%) entre 200 °C et 800 °C	Perte de masse totale (%)
laponite	14,0 [47,127]	5,5 (6,4)	19,5
hectorite	7,8 [122]	5,9 (6,4)	13,7
MMT synth	10,1 [82, 114]	6,6 (7,3)	16,7
MBL	8,7 [90, 116]	4,9 (5,4)	13,6
MBS	14,1 [97, 116]	8,4 (9,8)	22,5
bentonite	12,7 [101]	5,6 (6,4)	18,3
laponite -l	9 [87]	6 (6,6)	
MMT synth -l	11,0 [77, 111]	5,7 (6,4)	16,7
MBL -l	8,5 [116, 173]	8,7 (9,5)	17,2
MBS -l	5,0 [118, 167]	7,1 (7,5)	12,1
bentonite -l	3,5 [74, 95, 146]	7,3 (7,6)	10,8

*perte de masse sur produit sec en tenant compte de la perte d'eau physisorbée

Les thermogrammes et les analyses thermiques différentielles des phyllosilicates lyophilisés sont semblables aux produits bruts. Ils sont présentés sur la Figure 10.

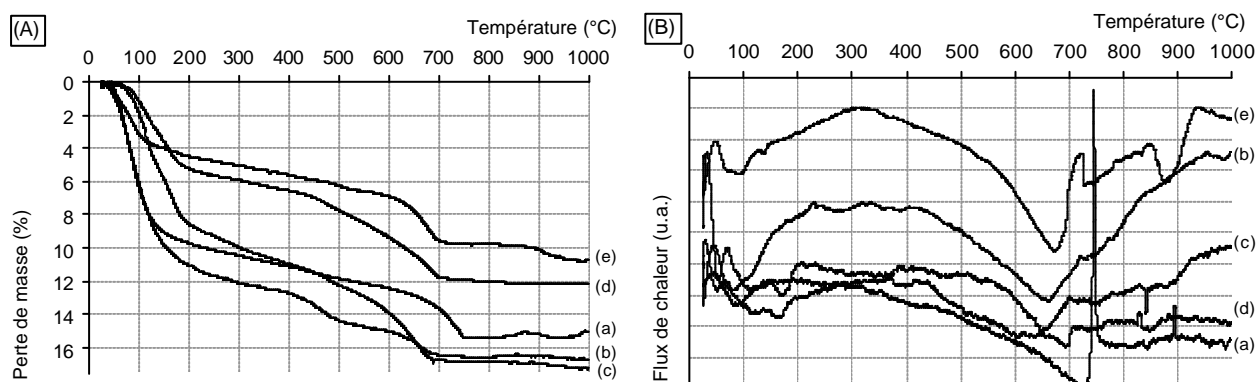


Figure 10 : (A) courbes ATG et (B) flux de chaleur des phyllosilicates lyophilisés : (a)laponite ; (b) MMT de synthèse ; (c) MBL ; (d) MBS ; (e) bentonite

L'allure des courbes thermogravimétriques après lyophilisation est similaire, mais les pertes de masse sont différentes selon les échantillons. Ainsi, la déshydroxylation est moins importante pour la MBS (-5 %), est identique pour la bentonite, et est un peu plus importante dans le cas de la MMT de synthèse (2 %) et de la MBL (4 %). La quantité d'eau déshydroxylée après lyophilisation dépend donc de la nature du phyllosilicate. Il n'a pas été possible de relier ce phénomène à la granulométrie ou à la morphologie des échantillons.

Influence de la concentration

L'influence de la concentration a été testée sur une série d'échantillons de laponite lyophilisée dont la concentration de dispersion varie entre 20 et 120 g.L⁻¹. Les tracés, tous identiques, ne sont pas présentés. Les mêmes pertes de masse (déshydratation, déshydroxylation et transition de phase) s'opèrent au même moment sur la même plage de température dans des proportions équivalentes pour tous les échantillons. Le comportement thermique du matériau lyophilisé n'est pas affecté, quelle que soit la concentration de dispersion.

2.8 Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier

Les spectres IR de la laponite brute et la laponite lyophilisée sont présentés sur la Figure 11.

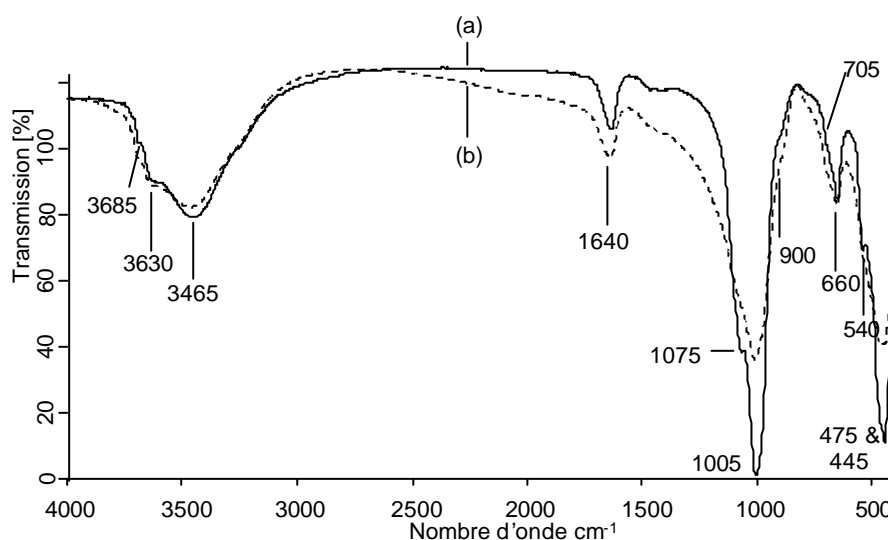


Figure 11 : spectre IRTF (a) de la laponite lyophilisée comparé à (b) la laponite brute

Le spectre montre une bande large complexe entre 3000 et 3700 cm⁻¹ dans une gamme de fréquences habituellement attribuées aux groupements hydroxyle de surface et à l'eau adsorbée. La

principale composante de cette bande est constituée d'un recouvrement de plusieurs contributions : les vibrations d'élongation des silanols participant à des liaisons hydrogène (liés) (3630 cm^{-1}), celles des liaisons Si-OH et Mg-OH isolées (3685 cm^{-1}) et les vibrations d'élongation O-H à 3465 cm^{-1} dues à l'eau physisorbée.^[15] Cette bande multicomposante est semblable pour les deux matériaux. Cependant, les produits n'ont pas été déshydratés, et la présence d'eau ne permet pas une comparaison fine de cette bande entre les deux échantillons. Une différence notable est observée au niveau des bandes situées sur la gamme spectrale $800\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ correspondant à la région des bandes de vibration attribuées au liaisons du réseau de silice. Cette différence traduit une modification structurale de la charpente minérale suite au traitement de lyophilisation.

2.9 Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire du solide ^1H , ^7Li , et ^{29}Si

Les échantillons de laponite brute et laponite lyophilisée déshydratés¹ d'une part, et déshydratés puis réhydratés² d'autre part, ont été analysés par RMN du ^1H , ^{29}Si et ^7Li . Les spectres MAS-DEC du ^{29}Si sont présentés sur la Figure 12.

¹ Déshydratation à 90 °C sous vide ($2\text{--}3\text{ }\mu\text{m Hg}$) pendant 22 h.

² Réhydratation sous atmosphère contrôlée en humidité (NaCl, 75 %) pendant 48 h.

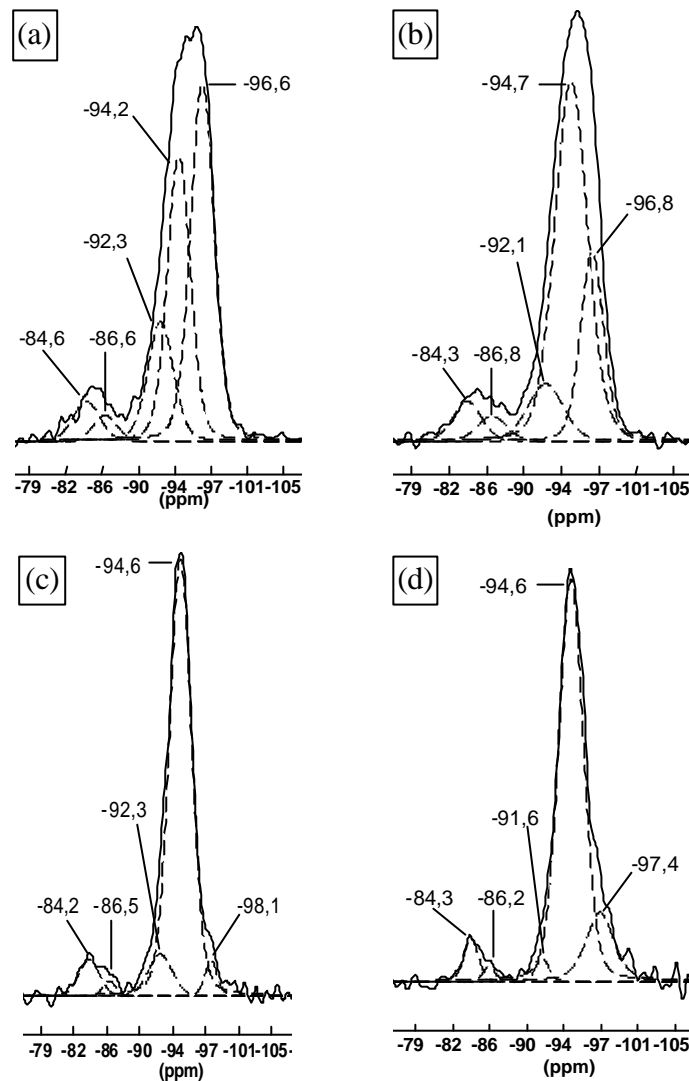


Figure 12 : spectres MAS-DEC du ^{29}Si des échantillons de laponite (a) brute déshydratée ; (b) lyophilisée déshydratée ; (c) brute déshydratée puis réhydratée ; (d) lyophilisée déshydratée puis réhydratée

Il est rappelé que la notation Q^n désigne un atome de Si lié à n atomes de $(-\text{O}-\text{Si})$ et $(4-n)$ groupements hydroxyle : $Q^n \equiv \text{Si} - (\text{OSi})_n (\text{OH})_{4-n}$.

Ces spectres ont été déconvolués avec l'aide du logiciel DmFit^[16] en 5 contributions : deux composantes à environ -84,5 et -86,5 ppm correspondant à des espèces Q^2 de type $(\cdots\text{SiO})_2-\text{Si}(\text{OH})(\text{OMg})$ et deux composantes à environ -95 et -97 ppm correspondant à des espèces Q^3 de type $(\cdots\text{SiO})_3-\text{Si}(\text{OMg})$ formant les couches tétraédriques des disques de laponite.^[17] La cinquième composante à environ -92 ppm pourrait caractériser des espèces Q^2 $(\cdots\text{SiO})_2-\text{Si}(\text{OH})_2$.^[18] Cependant des expériences de RMN ^{29}Si CP-MAS à différents temps de contact infirment cette hypothèse. Les données issues des simulations sont reportées dans le Tableau 14.

Tableau 14 : données issues des simulations des spectres : déplacement chimique δ [ppm], largeur à mi-hauteur Δ [ppm] et intégration du signal [%] des contributions des résonances ainsi que leurs attributions.

Echantillon		brut						lyophilisé					
		déshydraté			déhydr.+réhydr.			déshydraté			déhydr.+réhydr.		
Espèce		δ	Δ	Q	δ	Δ	Q	δ	Δ	Q	δ	Δ	Q
Q ²	(\cdots SiO) ₂ -	-84,6	3,3	5	-84,2	2,7	6	-84,3	3,4	6	-84,3	1,7	5
	Si(OH)(OMg)	-86,6	2,9	3	-86,5	1,7	2	-86,8	3,5	4	-86,2	1,4	1
Q ³	(\cdots SiO) ₃ -	-92,3	3,1	15	-92,3	3,2	8	-92,1	4,2	10	-91,6	1,6	2
	Si(OMg)	-94,2	2,8	33	-94,6	3,0	80	-94,7	3,9	59	-94,6	3,0	75
		-96,6	2,9	43	-98,1	1,6	4	-96,8	2,7	22	-97,4	3,3	16

Le rapport Q²/Q³ à partir des simulations est d'environ 8/92. A partir des dimensions de la maille (0,53 x 0,92 x 1 nm) et de la taille des nanodisques élémentaires (d=25 nm, h=0,92 nm), la proportion de mailles constituant la couronne des nanodisques par rapport au nombre total de mailles dans le disque a été évaluée à 10 %. Ceci indique que les espèces Q² observées sont essentiellement à la bordure des nanodisques élémentaires. D'après la littérature, la résonance à -84,5 correspondrait aux espèces Q² de bordure. Par contre la résonance à -86,5 correspondrait à des espèces Q² internes et indiquerait la présence de lacunes dans la couche tétraédrique.^[17]

La déshydratation a un effet drastique sur les proportions des différentes résonances. L'effet le plus marquant est l'exaltation des espèces à -95 ppm et dans une proportion moindre celle à -84,5 ppm et parallèlement la diminution de l'intensité des résonances des espèces à -86,5 et -97 ppm. Ceci semble indiquer que les espèces Q³ et Q² dont les résonances sont respectivement à -95 et -84,5 ppm correspondent à des sites hydratés (proximité de molécules d'eau de ces sites silicium). Par conséquent, les espèces Q³ et Q² dont les résonances sont à -97 et -86,5 ppm correspondent à des sites déshydratés (pas de molécule d'eau à proximité).

Pour les échantillons, déshydratés ou déshydratés/réhydratés, on observe une proportion légèrement plus importante d'espèce Q³ et Q² déshydratés (résonances à -97 et -86,5 ppm) que pour leurs homologues non lyophilisés

Pour la RMN du ¹H, seuls les échantillons déshydratés ont été analysés car la présence d'eau entraînerait une résonance large entre 3 et 5 ppm qui recouvrirait les autres contributions. Les spectres sont donnés sur la Figure 13.

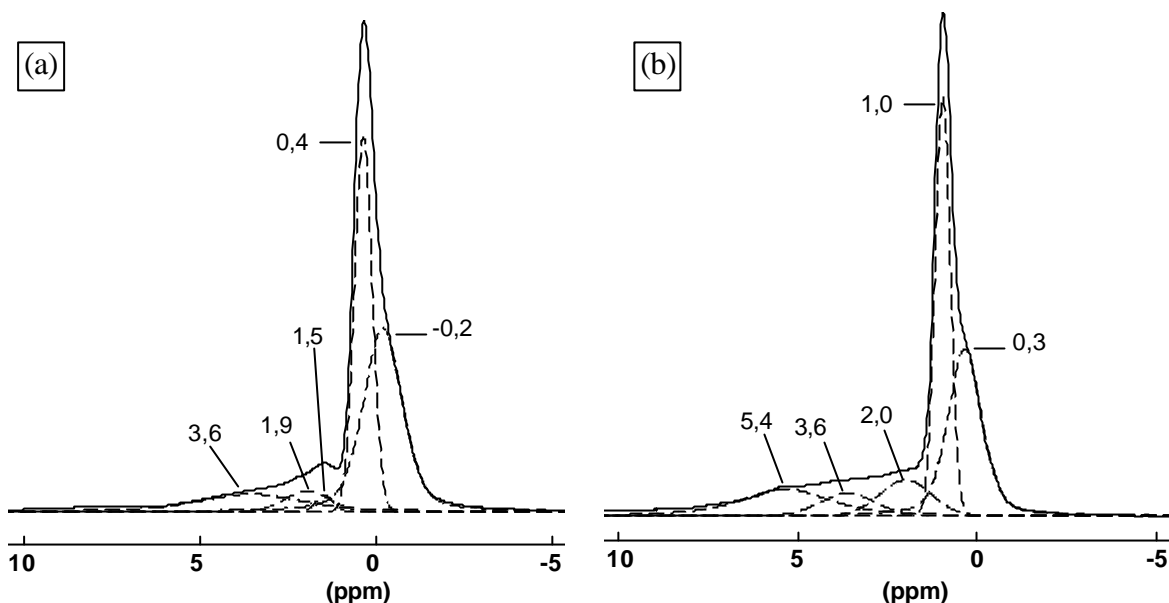


Figure 13 : spectres MAS diu ^1H (a) de la laponite brute et (b) de la laponite lyophilisée déshydratées

La simulation de ces spectres a montré la présence de cinq contributions, dont les déplacements chimiques et proportions sont légèrement modifiées d'un échantillon à l'autre. Les deux composantes à hauts champs pourraient être attribuées à des sites Mg-OH .^[17] La résonance à 3,6 ppm présente sur les deux spectres est caractéristique de l'eau présente dans l'espace interfoliaire et qui n'a pu être éliminé dans les conditions opératoires.^[18] L'absence de pics à 4,5 ppm caractéristique de molécules d'eau de surface est en accord avec une déshydratation efficace. Les deux autres résonances à 1,5 et 1,9 ppm pour la laponite brute et à 3,6 et 2 ppm pour la laponite lyophilisée sont probablement caractéristiques de deux types de SiOH .

Pour la laponite brute, la position de la résonance à un déplacement chimique négatif a été attribuée dans la littérature à des sites Mg-OH dont le proton est très acide.^[19] Les données issues des simulations sont reportées dans le Tableau 15.

Tableau 15 : données issues des simulations de spectres : déplacement chimique δ [nm], largeur à mi-hauteur Δ [nm] et intégration du signal (%) ainsi que les attributions des résonances

Echantillon		Brut déshydraté			Lyophilisé déshydraté		
		δ	Δ	Q	δ	Δ	Q
1	Mg-OH	-0,2	1,3	44	0,3	1,1	34
		0,4	0,6	37	1,0	0,5	34
-----		-----		-----		-----	
3	Si-OH	1,5	0,6	2	2,0	1,7	10
4		2,0	1,5	5	3,6	1,8	7
5		3,6	3,6	12	5,4	2,9	15

Pour le produit lyophilisé les résonances caractéristiques de Mg-OH sont déplacées vers les champs faibles ainsi que celle à 1,5 attribuée à un site Si-OH qui serait déplacé à 5,4ppm dans le produit lyophilisé. Ceci semble indiquer que les hydroxyles correspondants sont engagés dans des liaisons hydrogène de nature différente. Les analyses telles que le MEB et les DRX ont montré que les particules élémentaires s'étaient probablement associées par les côtés. Si cette association est réalisée par des liaisons de type hydrogène, cela pourrait expliquer les différences observées par ^1H RMN.

L'analyse par RMN du ^7Li des laponites brute et lyophilisée a conduit à des spectres très similaires pour les deux produits, à savoir deux résonances à -0,4 et -0,1 ppm (proportions d'environ 50/50) correspondant respectivement à des sites hydratés et déshydratés.^[20]

3. Traitement par atomisation d'un phyllosilicate synthétique

L'ensemble des résultats obtenus sur cette partie ont été rassemblés dans une publication présentée dans le § 4 de la page 183.

4. Conductivité thermique

Des mesures ponctuelles de conductivité thermique ainsi que des études en compression ont été menées sur les échantillons. Les résultats des mesures ponctuelles¹ sur les phyllosilicates bruts, lyophilisés, et atomisés sont regroupées dans le Tableau 16.

Tableau 16 : conductivités thermiques λ [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$] et masses volumiques apparentes ρ_{app} [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$] in situ lors de la mesure de conductivité thermique exprimées en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ des phyllosilicates bruts, lyophilisés et/ou calcinés.

Echantillon	Brut		Calciné		Lyophilisé		Lyophilisé et calciné	
	r_{app}	l	r_{app}	l	r_{app}	l	r_{app}	l
<i>Laponite</i>	1050	0,149	1220	0,160	20	0,031	40	0,036
<i>Hectorite</i>	555	0,072	575	0,068	70	0,045	75	0,045
<i>MMT synth.</i>	550	0,165	590	0,095	45	0,038	70	0,046
<i>MBL 40</i>	710	0,071	750	0,080	200	0,055	440	0,052
<i>MBS 77</i>	780	0,082	500	0,053	820	0,084	440	0,056
<i>Bentonite</i>	810	0,083	830	0,082	35	0,045	55	0,045

Les phyllosilicates bruts sont des matériaux très denses, de masse volumique apparente de 500 à plus de 1000 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Les conductivités thermiques mesurées sur ces matériaux sont très élevées ($> 0,080 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) car la conduction solide est très importante dans le matériau. Il est intéressant de noter que les phyllosilicates naturels présentent des conductivités thermiques (presque deux fois) plus faibles que celles des phyllosilicates de synthèse. Ceci pourrait être lié à la taille des particules primaires, plus grandes dans le cas des phyllosilicates bruts. De par leur morphologie de type feuille les phyllosilicates ont tendance à s'empiler. Ces particules n'étant pas planes mais probablement ondulées, il se crée une macroporosité entre les particules qui sera plus marquée pour des tailles de particules plus importantes.

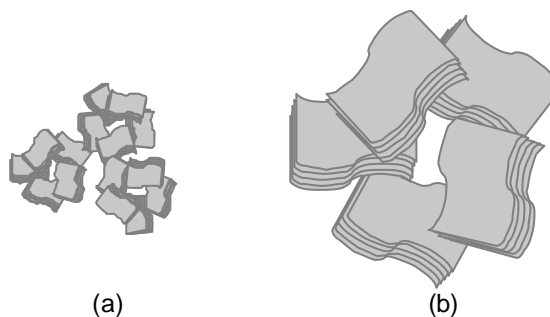


Figure 14 : représentation schématique de particules de phyllosilicates : (a) phyllosilicate de synthèse ; (b) phyllosilicates naturels

¹ Le principe des mesures ponctuelles et des mesures en compression est détaillé dans la partie expérimentale en annexe

Les phyllosilicates lyophilisés, beaucoup moins denses car plus aérés possèdent une conductivité thermique sensiblement plus faible. L'écart de conductivité entre le matériau brut et lyophilisé est d'autant plus important pour les phyllosilicates de synthèse. En effet il semblerait que la lyophilisation conduise à un assemblage des particules par les côtés pour aboutir à des morphologies de type feuille, lesquelles vont créer de la macroporosité en s'empilant (comme décrit dans le § précédent). Cet effet est plus marqué pour les phyllosilicates de synthèse dont les particules sont de plus petite taille.

La calcination des phyllosilicates bruts à 823 K (soit en dessous des températures de transition de phase de certains matériaux) conduit à des phyllosilicates de même structure avec un espacement basal réduit de par le départ des molécules d'eau présentes initialement dans l'espace interfoliaire. Ceci conduit à des matériaux à la fois plus denses et moins poreux. Dans le cas des matériaux lyophilisés, la calcination n'influence pas la texture mais seulement l'espacement basal. Il en résulte des matériaux légèrement plus denses mais de conductivité thermique comparable.

Il est à noter que la laponite lyophilisée présente une conductivité de $0,031 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, valeur équivalente à celles des polystyrènes expansés et polystyrènes extrudés. Une étude de sa conductivité thermique en compression a été réalisée. Celle-ci a consisté à soumettre la laponite lyophilisée à une compression mécanique pour optimiser l'arrangement des particules en densifiant le matériau. Les variations de conductivité thermique mesurées en fonction de la masse volumique apparente sont présentées sur la Figure 15.

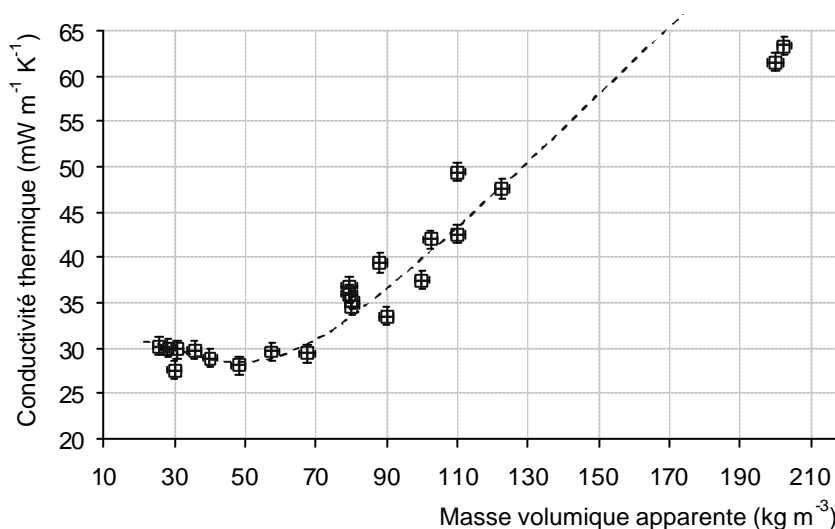


Figure 15 : comportement thermique de la laponite lyophilisée (concentration de dispersion : 20 gL^{-1}) en fonction d'une compression mécanique qui densifie l'échantillon.

Deux régions peuvent être distinguées sur la courbe. Dans une première partie, la conductivité thermique de la laponite lyophilisée est constante –voire diminue légèrement, aux incertitudes de mesure près– lorsque le matériau est comprimé de 16 à $\sim 70 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ et est de l'ordre

de la conductivité du matériau non comprimé *i.e.* $\sim 0,030 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Ce phénomène est tout à fait intéressant. En effet, lors de la compression, les particules floconneuses de laponite lyophilisée sont rapprochées physiquement ; la composante de conductivité thermique due à la conduction solide devrait alors augmenter sensiblement. Le fait que la conductivité globale reste constante –voire diminue légèrement– indique qu'un autre phénomène encore inexpliqué compense l'augmentation due à la conduction solide.

Dans une deuxième partie, la conductivité augmente rapidement avec la densité du matériau : la composante due à la conduction solide devient trop importante et la conductivité globale augmente en conséquence. Par ailleurs, les compressions exercées sur cet échantillon ne permettent pas de lui conférer une tenue mécanique suffisante pour être mis sous forme de bloc.

5. Bilan des phyllosilicates traités

Cette étude a montré que la calcination affectait peu la texture du matériau contrairement à la lyophilisation. En effet, par rapport aux phyllosilicates bruts, les phyllosilicates lyophilisés ont montré une texture plus aérée (observations macroscopiques, optiques (binoculaire), et microscopiques) et se présentent sous forme feuilletée. Leurs densités sont beaucoup plus faibles. La structure d'empilement propre aux phyllosilicates est conservée. Seule une diminution de l'espacement basal (001) est observée due à la déshydratation au sein de l'espace interfoliaire. La forme de cette dernière réflexion est différente pour les produits lyophilisés et traduit une modification de l'empilement suite à ce traitement. Les matériaux bruts et lyophilisés se différencient en partie par leur micro- et mésoporosité. D'après les analyses par manométrie d'adsorption-désorption d'azote, les phyllosilicates bruts développent des surfaces spécifiques et des volumes poreux dus à la micro- et mésoporosité plus importants. Ceci est particulièrement marqué pour les phyllosilicates de synthèse qui de par la petite taille de leurs particules élémentaires développent une porosité texturale plus importante. La diminution de la micro- et mésoporosité à l'issue du traitement de lyophilisation indique une modification texturale dans l'agencement des particules élémentaires du phyllosilicate. Cependant cette technique ne permet pas de caractériser la macroporosité qui semble importante au sein de ces matériaux.

D'après les analyses DRX et observations MEB, il apparaît que la lyophilisation conduit à un assemblage des particules élémentaires par les côtés pour former des particules de morphologie de type feuilles non planes. Ainsi, leur empilement conduirait à la formation de macroporosité, laquelle contribue à diminuer la conductivité thermique des matériaux.

La calcination des phyllosilicates bruts à 823 K (soit en dessous des températures de transition de phase de certains matériaux) conduit à des phyllosilicates de même structure avec un espacement basal réduit de par le départ des molécules d'eau présentes initialement dans l'espace interfoliaire. Ceci conduit à des matériaux à la fois plus denses et moins poreux. Dans le cas des matériaux lyophilisés, la calcination n'influence pas la texture mais seulement l'espacement basal. Il en résulte des matériaux légèrement plus denses mais de conductivité thermique comparable.

Le traitement de lyophilisation conduit à des performances en termes d'isolation thermique nettement améliorées, qui varient selon les matériaux (conductivité thermique de $0,030 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à $0,055 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Les conductivités de l'ordre de $0,055 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ n'ont rien d'exceptionnel puisqu'elles sont atteintes industriellement par de la vermiculite ou de la perlite expansée ($\sim 0,045 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). En revanche, celle de $0,030 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ atteinte par la laponite lyophilisée est le niveau de performance thermique des polystyrènes classiques. Ceci est d'autant plus remarquable que cette conductivité est conservée même sous une légère compression. Au vu de ses performances, ce matériau pourrait être une alternative aux polystyrènes dérivés du pétrole. Cependant, son prix de revient actuel reste trop élevé pour un développement industriel.

Proposition d'un mécanisme du réarrangement structural de la lyophilisation

1. Dans un premier temps, les phyllosilicates sont dispersés dans une suspension aqueuse. Une partie de l'eau va s'adsorber dans les espaces interfoliaires et tout autour des particules. On parle de gonflement des phyllosilicates.^{[21],[22]} A concentration élevée il peut se former un gel qui a pour origine la structuration des particules gonflées de phyllosilicates.^[23] Cependant, selon nos conditions opératoires aucun gel n'a été observé quelles que soient la concentration et la nature du phyllosilicate utilisé.
2. Les suspensions de phyllosilicates sont rapidement congelées dans un bain d'azote liquide ($\sim 5 \text{ min}$). L'eau cristallise^{1:[24]} et augmente son volume d'occupation au sein du matériau, ce qui entraîne un nouvel écartement des feuillets et modifie l'arrangement des particules. Cependant, il est important de noter qu'étant donné le choix de la méthode de congélation, la vitesse de congélation est élevée et par conséquent la nucléation de la glace se fait en davantage de points et est moins développée (les cristaux de glace sont de petite taille).^[3] Il

¹ La congélation affecte l'eau présente dans les pores et l'eau adsorbée à la surface des particules. Mais toute l'eau n'est pas entièrement convertie en glace. Une partie reste mobile dans un état semi-liquide ou liquide, tapissant les surfaces du phyllosilicate (voir ref. ^[24])

Il y a ensuite sublimation de l'eau. C'est au cours de cette étape qu'il y a création de macroporosité.^[25] D'autre part, le fait que les macrostructures (feuillettes observées par MEB) obtenues à l'issue de ce traitement ne sont plus redispersables dans l'eau montre qu'il y a eu création de liaisons fortes entre les particules.

L'eau cristallisée dans l'espace interfoliaire est également sublimée. En conséquence les feuillettes se rapprochent jusqu'à une distance plus faible que dans les phyllosilicates bruts.

Le mécanisme proposé est illustré par la Figure 16.

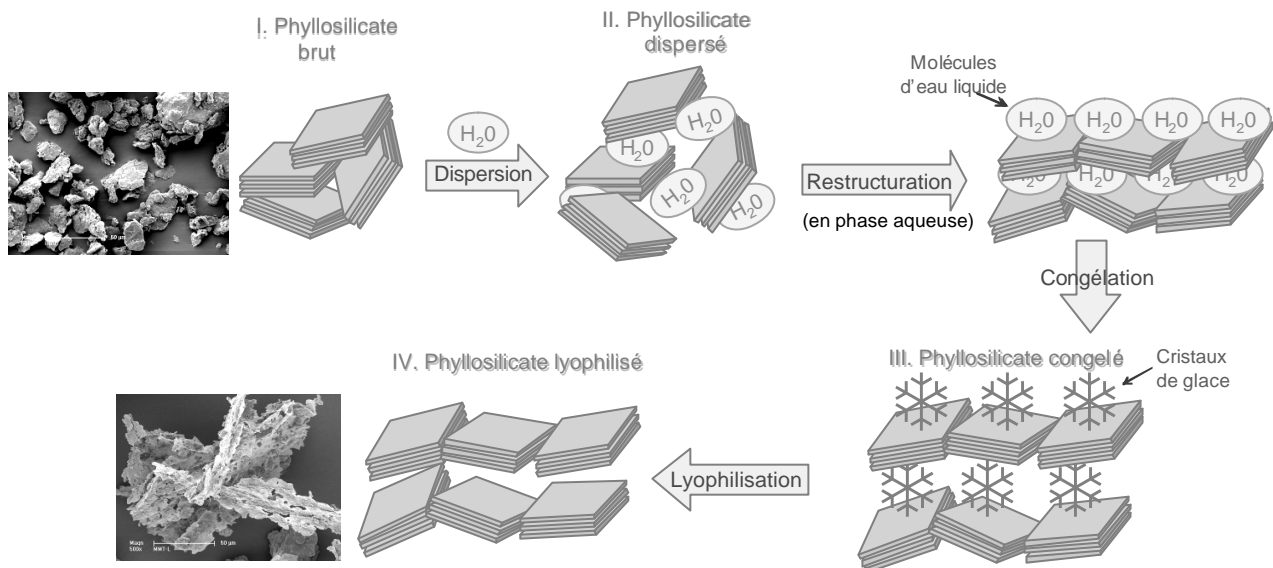


Figure 16 : illustration du mécanisme de lyophilisation proposé d'après les caractéristiques relevées sur les produits lyophilisés

II. PHYLLOSILICATES MODIFIES

Certains des phyllosilicates étudiés dans la première partie ont ensuite été modifiés par incorporation d'agents organiques de type tensioactif pour tenter d'améliorer les performances d'isolation thermique des matériaux ainsi que leur mise en forme.

La matière organique est intercalée au sein du phyllosilicate puis éliminée pour libérer de la porosité, ce qui devrait permettre de réduire la conduction solide donc la conductivité thermique globale du matériau.

Deux stratégies sont suivies pour ce type de traitement. Tout d'abord, l'incorporation d'agents organiques dans les phyllosilicates peut se faire par intercalation des molécules de tensioactif cationique (CTAB¹) ou neutre (brij²) dans l'espace interfoliaire. Ceci a pour but d'augmenter le plus possible l'espace interfoliaire afin d'obtenir un empilement dont l'écartement des feuillettes est plus important que dans le phyllosilicate de départ. L'intercalation de molécules organiques (en phase aqueuse) est généralement une étape de pré-traitement pour faciliter une exfoliation ultérieure (ultrasons, lyophilisation ou autre traitement). L'élimination de la matière organique entraîne une libération de la porosité ce qui devrait permettre de réduire la conduction solide, donc la conductivité thermique globale du matériau. Ce cas est illustré par la Figure 17.

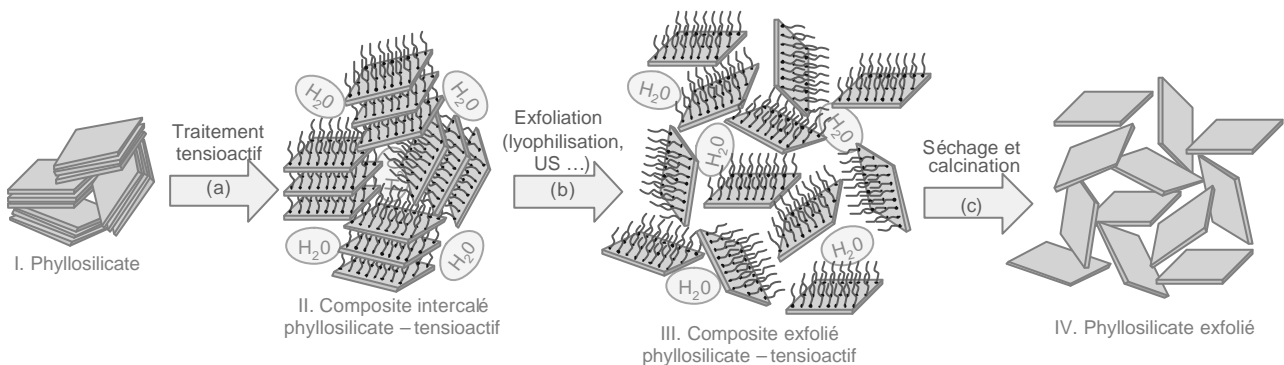


Figure 17 : principe de l'incorporation d'agents organiques aux phyllosilicates : cas de l'intercalation

1. Présentation des matériaux

Les phyllosilicates de départ retenus sont la MMT de synthèse, l'hectorite et la laponite.

¹ CTAB : bromure de cetyltriméthylammonium $C_{16}N(CH_3)_3Br$

² Alkyl éther de poly(oxyde d'éthylène glycol) ou polyoxyéthylène alkyl éther

Les tensioactifs sont des molécules organiques amphiphiles présentant généralement une tête polaire hydrophile (amine protonée, groupement éther ...) et une partie hydrophobe (chaîne carbonée). Ils peuvent ainsi être anioniques, cationiques ou non-ioniques. Dans le cas présent, deux tensioactifs ont été utilisés : un cationique, le bromure d'hexadecyltriméthylammonium (abrégé par la suite CTAB), et des neutres de type polyoxyéthylèneglycol alkylether (noms commerciaux : brij 56, brij 58, brik 97, et brij 700). Les caractéristiques de ces tensioactifs ont été données dans le chapitre II.

Les tensioactifs de type tetraalkylammonium sont couramment utilisés pour l'intercalation dans l'espace interfoliaire des phyllosilicates. En effet lorsqu'ils sont mis en contact avec le phyllosilicate il y a échange ionique avec les cations de compensation interfoliaires.^[26] Les phyllosilicates sont ainsi rendus organophiles. Dans notre étude, la MMT de synthèse et l'hectorite ont été modifiées par le CTAB (^[26]; le mode opératoire est détaillé en annexe). Des dispersions à 4 g.L⁻¹ dans une solution aqueuse de CTAB 0,5 M ont été préparées et laissées sous agitation pendant 24 h avant lyophilisation. Dans le cas de la montmorillonite de synthèse, un pré-traitement d'activation acide a également été réalisé pour faciliter l'incorporation de matière organique.^{[27],[28]} En effet, les phyllosilicates traités par activation à l'acide présentent des caractéristiques physico-chimiques (acidité, surface spécifique, porosité ...) qui diffèrent des phyllosilicates non traités. En particulier, ce type de traitement favorise l'intercalation de molécules organiques (par exemple un tensioactif comme le CTA⁺) dans l'espace interfoliaire et favorise ainsi une éventuelle exfoliation ultérieure de l'échantillon. L'activation à l'acide permet d'obtenir un phyllosilicate dont la surface est chargée plus négativement (départ des groupes -OH de bordure des feuillets ^[29]) à des valeurs de pH plus élevées (pH>10).^[30] Ceci favorise les interactions ultérieures avec les chaînes de CTA⁺.^[31]

Après lyophilisation, une partie de chaque échantillon a été calcinée à 823 K pour retirer la matière organique.

En ce qui concerne la laponite, elle a été modifiée par des brij (mode opératoire détaillé en annexe). En effet, MONTGONDRIY *et al.* ont montré que l'utilisation de tensioactif de type brij stabilise les suspensions de laponite par protection stérique des plaquettes.^{[32],[33]} La formation du gel est alors retardée. Des suspensions à 20 g.L⁻¹ ont été préparées et laissées sous agitation pendant 24 h avant lyophilisation.

Les phyllosilicates modifiés sont présentés dans le Tableau 17.

Tableau 17 : présentation des phyllosilicates modifiés

Echantillon	Type de phyllosilicate	Agent organique	Traitements post-synthèse
CTAB-MMT -l	montmorillonite	CTAB	lyophilisation
ac-CTAB-MMT -l	montmorillonite	CTAB	traitement acide + lyophilisation
CTAB-MMT -l -c	montmorillonite	CTAB	lyophilisation + calcination
CTAB-hect -l	hectorite	CTAB	lyophilisation
CTAB-hect -l -c	hectorite	CTAB	lyophilisation + calcination
brij X-lapo -l	laponite	brij X	lyophilisation
brij X-lapo -l -c	laponite	brij X	lyophilisation + calcination

N.B. : le suffixe « -l » signifie que le matériau a été lyophilisé ; le suffixe « -c » signifie que le matériau a été calciné ; X indique le type de brij utilisé

2. Caractérisations

Les traitements avec tensioactif n'apportent pas de changement à l'aspect visuel. Par contre, comme cela a été observé pour les phyllosilicates bruts (cf. première partie), après lyophilisation et calcination le cas échéant, les poudres apparaissent moins denses.

2.1 Masse volumique apparente

Les masses volumiques apparentes mesurées sur les phyllosilicates modifiés sont reportées dans le Tableau 18.

Tableau 18 : masses volumiques apparentes (kg.m^{-3}) des phyllosilicates non calcinés modifiés par ajout de CTAB ou de brij puis lyophilisation comparées aux masses volumiques apparentes des phyllosilicates bruts (non modifiés) et lyophilisés

Echantillon Traitement	masses volumiques apparentes (kg.m^{-3})					
	laponite		hectorite		MMT de synth.	
	non calc.	calcinée	non calc.	calcinée	non calc.	calcinée
<i>brut</i>	920–1160	960–1210	570 – 700	540 – 810	490 – 580	570 – 700
<i>lyophilisé</i>	14 – 25	40-60	50 – 60	90 – 130	40 – 50	70-110
<i>ajout de CTAB</i>			100 – 160	120 – 180	120 – 150	260 – 330
<i>CTAB acide+CTAB</i>					150 – 220	220 – 330
<i>ajout de brij</i>						
brij 97	80 – 90	120 – 140				
brij 56	80 – 140	100 – 130				
brij 700	110– 130	30 – 40				
brij 58	40 – 50	50 – 70				

Les phyllosilicates modifiés et lyophilisés sont plus denses que les phyllosilicates qui n'ont subi que le traitement de lyophilisation et moins denses que les phyllosilicates bruts. La quantité de matière organique incorporée densifie les échantillons lyophilisés. Pour les phyllosilicates bruts la

calcination modifie peu la masse volumique apparente. Par contre, pour les phyllosilicates modifiés et lyophilisés, la calcination conduit à des masses volumiques plus élevées, à l'exception de la laponite modifiée par le brij 700. Le départ de la matière organique s'accompagne certainement d'un réarrangement structural conduisant à la densification du matériau.

2.2 Diffraction de Rayons X

Les diffractogrammes ont été enregistrés sur tous les échantillons. Par souci de clarté, seuls ceux de la montmorillonite échangée au CTAB avec et sans lavage (cf. conditions présentées en annexe), puis lyophilisée, ainsi que celui du CTAB sont présentés sur la Figure 18. Les d_{001} de phyllosilicates bruts, modifiés avec et sans lavage, et lyophilisés sont reportés dans le Tableau 19.

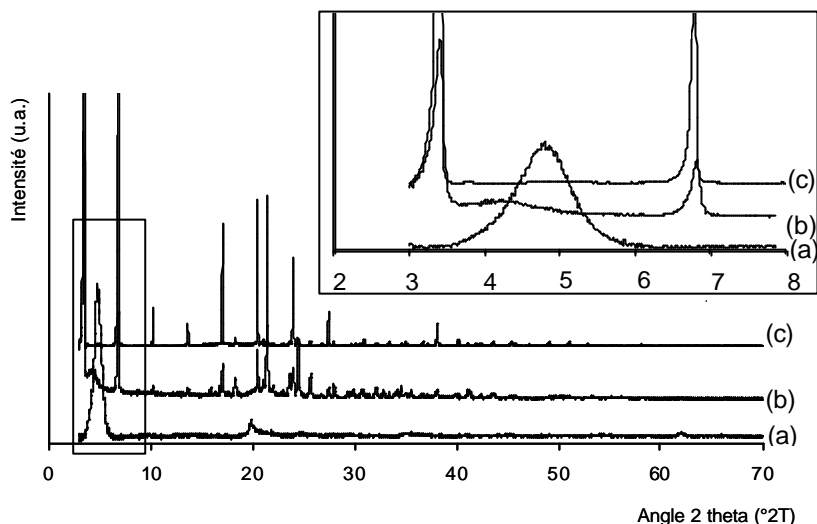


Figure 18 : diffractogramme de rayons X (Cu K α) de (a) montmorillonite prétraitée à l'acide, modifiée au CTAB lavée puis lyophilisée ; (b) la montmorillonite prétraitée à l'acide, modifiée au CTAB non lavée puis lyophilisée ; (c) du CTAB. En encart un zoom aux bas angles.

Le CTAB est un composé cristallisé dont le diffractogramme de rayons X présente de nombreux pics fins et intenses. On distingue les pics du CTAB de ceux des phyllosilicates modifiés car leur réflexion (001) n'est pas confondue avec une autre réflexion.

Le diffractogramme de la CTAB-MMT non lavée et lyophilisée présente des pics caractéristiques du tensioactif, lesquels révèlent la présence de CTAB en excès et non intercalé. Le pic large à environ 4 ° 2thêta correspond probablement à la réflexion (001) de la MMT. Sa position décalée vers les bas angles ($d_{001}=2,1$ nm) indique l'intercalation de tensioactif dans l'espace interfoliaire. Le diffractogramme de la CTAB-MMT lavée présente des pics caractéristiques d'une MMT. Dans ce cas le lavage a permis d'enlever tout le CTAB en excès. La position de la réflexion (001) déplacée vers les bas angles par rapport à l'échantillon brut indique également l'intercalation

de tensioactif dans l'espace interfoliaire. Cependant la distance interréticulaire est plus faible ($d_{001}=1,8$ nm), ce qui pourrait s'expliquer par un arrangement différent des molécules de tensioactif dû à de plus faibles proportions. Ceci traduirait donc une extraction partielle du CTAB intercalé lors du lavage à l'eau chaude.¹ D'après les positions de la d_{001} reportées dans le Tableau 19, le CTAB a été intercalé dans les MMT et hectorites non traitées à l'acide. D'autre part, avec et sans pré-traitement à l'acide les valeurs d_{001} sont semblables, indiquant un taux d'intercalation comparable.

Par ailleurs, la largeur de la raie (001) indique une polydispersité dans l'empilement des feuillets (largeur à mi-hauteur : $0,9$ °2 θ).

Tableau 19 : distances interréticulaires des réflexions (001) des échantillons de montmorillonite et d'hectorite modifiées au CTAB comparées aux références (MMT brute et MMT seule lyophilisée)

Echant. d_{001} [nm]	brute		-I		-CTAB -I		ac-CTAB	ac-CTAB
	non calciné	calciné	non calciné	calciné	non calciné	calciné	non lavée -I	-lavée -I
MMT	1,41	0,97	1,40	?	2,09	1,12	2,10	1,84
hectorite	1,27	n.m.	1,24	n.m.	1,95	n.m.		

L'influence de la calcination a seulement été analysée sur la MMT modifiée. Une valeur de 1,12 nm a été mesurée pour la d_{001} , donc plus faible que celle de la MMT brute (1,41 nm). Ceci indique non seulement le départ du CTAB de l'espace interfoliaire mais aussi un rapprochement des feuillets. Cependant cette distance reste supérieure à celle de l'échantillon brut calciné (0,97 nm), ce qui indique une modification de la structure du phyllosilicate après intercalation et lyophilisation.

Tous les diffractogrammes des laponites modifiées ont été enregistrés. Par souci de clarté, seul celui de la laponite modifiée avec du brij 58 et lyophilisée est donné sur la Figure 19.

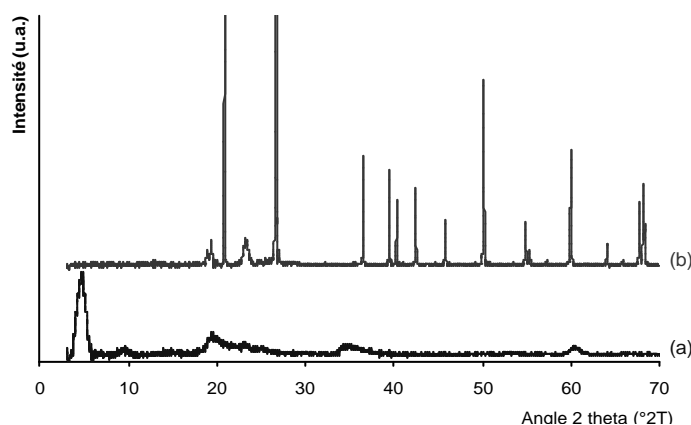


Figure 19 : diffractogramme de rayons X (Cu K α) de (a) laponite modifiée au brij 58 et lyophilisée ; (b) brij 58

¹ Le lavage à l'eau chaude (~313 K) est utilisée pour extraire plus de tensioactif qu'avec de l'eau non chauffée. Le lavage est répété trois fois.

Le brij 58 cristallise et son diffractogramme de rayons x présente également des pics de diffraction fins et intenses ainsi que quelques pics un peu plus larges. Le matériau modifié au brij 58 conserve la structure de type laponite.

Les diffractogrammes des laponites modifiées présentent les pics caractéristiques de phyllosilicates. Les distances interréticulaires d_{001} des échantillons reportées dans le Tableau 20 sont plus élevées (~1,85 nm) que celle de la laponite brute (1,4 nm) et indiquent donc l'intercalation du tensioactif. Par contre, aucun pic caractéristique du tensioactif n'est observé ce qui semble indiquer l'absence de tensioactif en excès, bien que les échantillons n'aient pas été lavés.

Tableau 20 : distances interréticulaires des réflexions (001) des échantillons de laponite modifiés au CTAB, comparées aux références (laponite brute et laponite seule lyophilisée)

Echantillon		laponite	lapo -I	brij 56-lapo	brij 58-lapo	brij 97-lapo	brij 700-lapo
d_{001} [nm]	lyophilisé	1,40	1,28	1,86	1,86	1,86	1,87
	calciné	1,09	1,02	1,06	1,04	1,05	1,03

Après calcination, les espacements basaux diminuent pour atteindre des valeurs similaires (~1,05 nm) à la laponite non modifiée (lyophilisée ou non), qui correspondent à l'épaisseur d'un feuillet. Ceci indique non seulement le départ de la matière organique, mais aussi le rapprochement des feuillets. Par contre, dans ce cas, il semble qu'il n'y ait pas eu de réarrangement structural dû à la modification et à la lyophilisation.

2.3 Diffusion Dynamique de la Lumière

Comme énoncé dans la première partie du chapitre, les particules de montmorillonites sont trop grosses pour être observées par DDL dont la limite supérieure de détection est 10 μm . Seules les échantillons de laponite modifiée peuvent donc être analysés.

Les distributions de taille en nombre de la laponite modifiée avec du brij 58 sont illustrées par la Figure 20. Celles des autres échantillons ne seront pas données pour ne pas encombrer les graphiques.

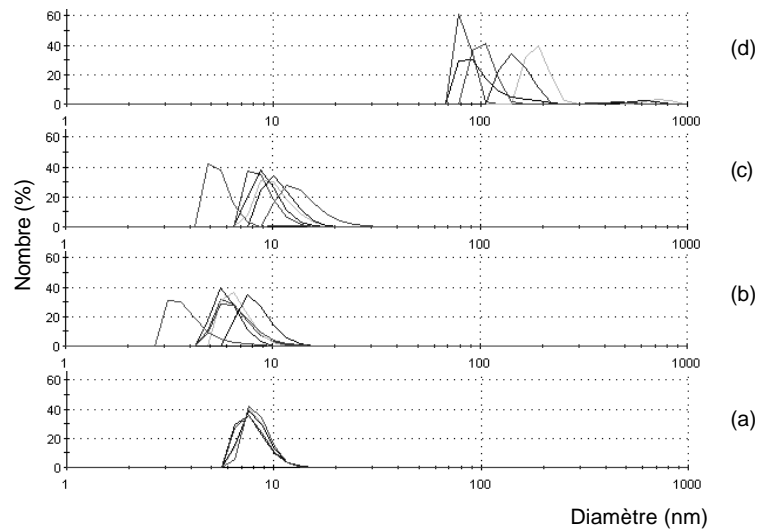


Figure 20 : distribution de taille en nombre de particules de laponite modifiée par ajout de brij : exemple du composite laponite – brij 58. (a) brij 58 solubilisé seul dans l'eau à 20 g.L^{-1} ; (b) laponite seule dispersée dans l'eau (20 g.L^{-1}); (c) laponite (20 g.L^{-1}) modifiée avec du brij 58 (20 g.L^{-1}) dans l'eau ; (d) redispersion dans l'eau après lyophilisation de laponite modifiée avec du brij 58

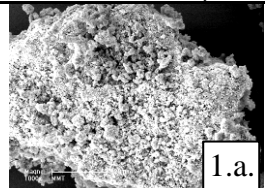
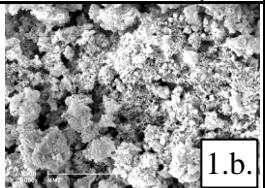
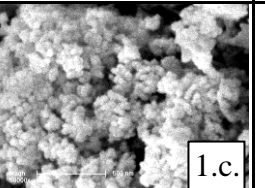
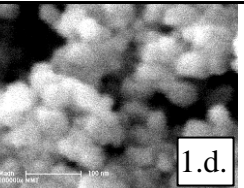
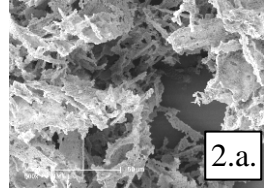
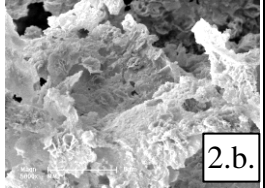
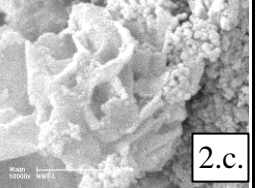
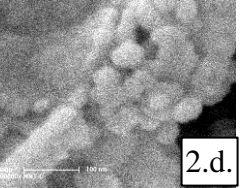
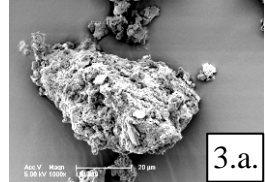
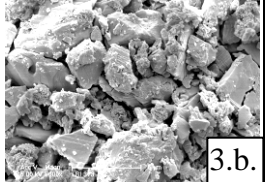
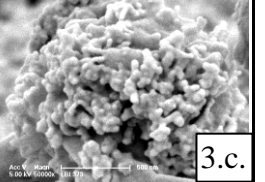
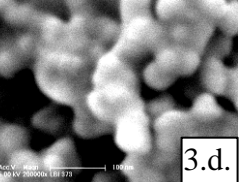
La distribution en taille illustrée sur la Figure 20 (a) montre des micelles du tensioactif de 6 à 11 nm. Comme cela a été vu dans la première partie du chapitre, la laponite seule dispersée dans l'eau conduit à une population de taille inférieure à 20 nm, soit plus petite que les disques élémentaires. La forme des particules est loin du modèle sphérique idéal pour cette technique. Ces résultats sont à considérer qualitativement et seules les tendances en seront déduites. L'analyse de l'échantillon de laponite et du brij 58 en solution aqueuse montre également une seule population, mais légèrement décalée vers des tailles plus importantes. Il semble donc que les particules de laponite sont plus agrégées, probablement par des interactions entre les chaînes de brij adsorbées à la surface. En effet, l'adsorption des chaînes poly(oxyde d'éthylène) est connue.^{[34],[35]} D'autre part, à partir des dimensions de la maille de la laponite et des disques élémentaires, le nombre de maille par disques est estimé à environ 1000. Pour une concentration de 20 g.L^{-1} en brij et en laponite, le nombre de groupes $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ par site siloxane (8 par maille) est de 1,57. La surface est donc saturée et il y a probablement des molécules de brij en excès qui forment probablement des micelles.

En revanche, la redispersion des particules composites lyophilisées montre une distribution en taille polydispense. En effet, deux populations dont les tailles sont sensiblement plus importantes que dans les cas précédents sont détectées : une population importante de particules de 60 nm à 250 nm de diamètre, et une population moins importante de 500 nm à 1 μm . Il semble donc que la lyophilisation conduise à la formation d'agrégats dont la redispersion n'est pas effective dans nos conditions (agitation à température ambiante pendant 1 h).

2.4 Microscopies Electroniques à Balayage et en Transmission

Les clichés de microscopie électronique à balayage des phyllosilicates modifiés au CTAB sont reportés dans le Tableau 21.

Tableau 21 : clichés de microscopie électronique à balayage à différents grossissements d'une montmorillonite traitée à l'acide, échangée au CTAB, lavée à l'eau chaude et lyophilisée ainsi que le matériau brut et le produit lyophilisé pour comparaison.

Ech.	x 1 000 25 μm	x 5 000 5 μm	x 50 000 500 nm	x 200 000 100 nm
MMT brute	 1.a.	 1.b.	 1.c.	 1.d.
MMT -I	 2.a.	 2.b.	 2.c.	 2.d.
ac -CTAB -MMT -I	 3.a.	 3.b.	 3.c.	 3.d.

La morphologie de la MMT traitée est semblable à celle de la MMT brute. Par ailleurs, des cristaux géométriques de CTAB cristallisé (non montrés) sont observés, confirmant l'analyse DRX.

Des clichés de microscopie électronique en transmission de montmorillonite échangée au CTAB, lavée à l'eau chaude (313 K) puis lyophilisée sont donnés sur la Figure 21.

Les clichés MET confirment d'une part l'écartement des feuillets de montmorillonite par intercalation de CTAB, mais aussi une exfoliation partielle : certaines zones de l'échantillon sont exfoliées. Les écartements entre les feuillets sont variables selon les zones analysées, et varient entre 1,61 nm et 2,19 nm, ce qui est en bon accord avec les distances interréticulaires calculés d'après les diffractogrammes de rayons X (2,09 nm).

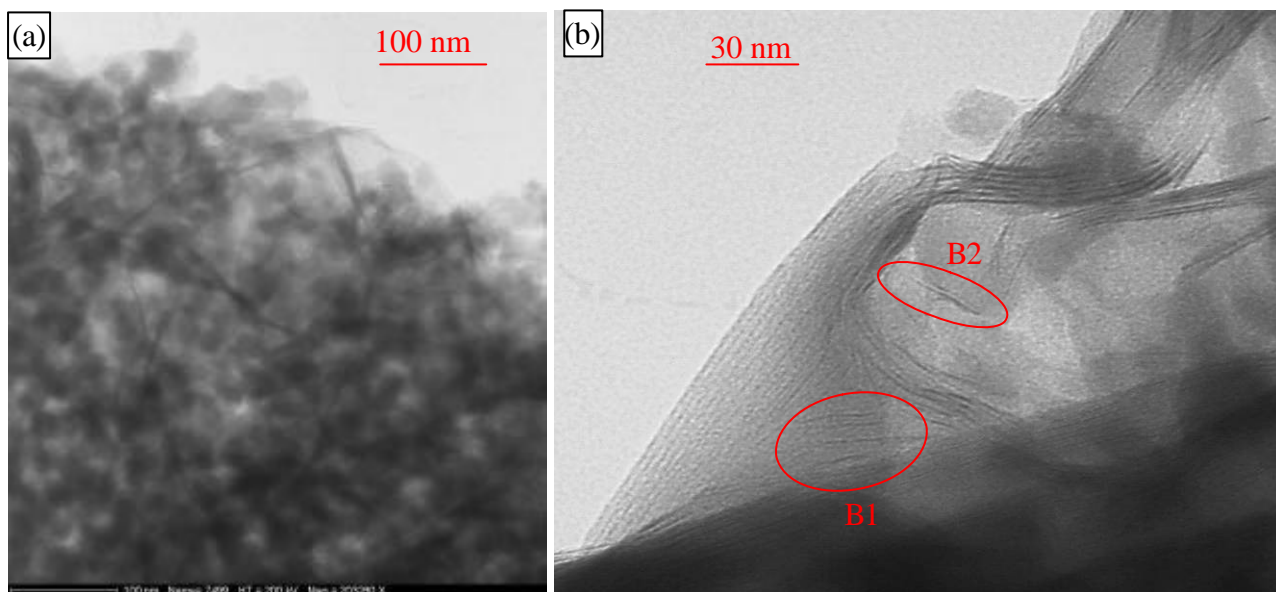
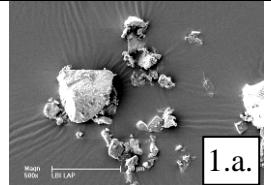
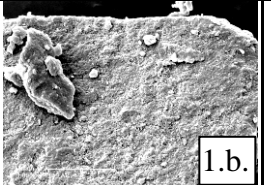
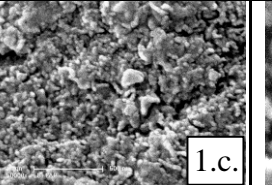
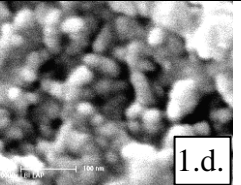
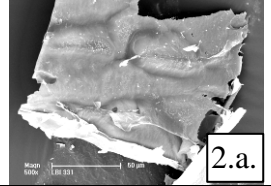
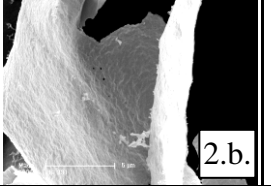
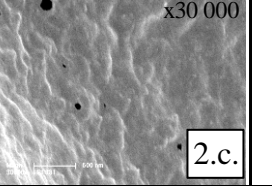
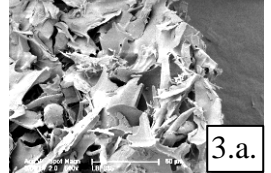
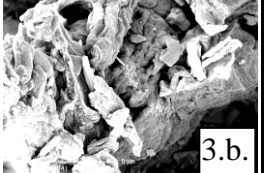
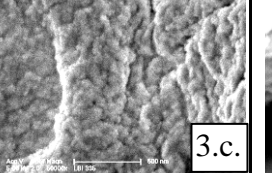
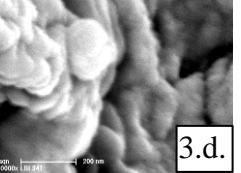


Figure 21 : clichés de microscopie électronique en transmission de montmorillonite échangée au CTAB, lavée à l'eau chaude (313 K) et lyophilisée. (a) zone montrant la coexistence de morphologie en feuillets et de nanoparticules ; (b) zoom sur une zone montrant des feuillets intercalés avec divers espacements (B1) et des feuillets élémentaires isolés (B2)

Des clichés MEB d'un échantillon de laponite modifiée avec du brij 58 sont présentés dans le Tableau 22.

Tableau 22 : clichés de microscopie électronique à balayage à différents grossissements d'une laponite modifiée au BRIJ 58 et lyophilisée

Ech.	x 500 25 µm	x 5 000 5 µm	x 50 000 500 nm	x 100 000 250 nm
Laponite brute				
Lapo -1				n.d.
brij 58 - lapo -1				

Pour de faibles grossissements, des agglomérats aérés sont observés ainsi que de gros blocs de laponite. Pour des grossissements plus importants, on retrouve les particules primaires de

laponite de 100 nm agrégées. Par comparaison avec la laponite seule lyophilisée, on retrouve dans les deux cas une morphologie de type paillette, mais les dimensions caractéristiques de ces macrostructures sont beaucoup plus importantes dans le cas de la laponite seule lyophilisée que dans le cas du composite.

Les clichés MET permettent de constater que les échantillons sont partiellement exfoliés quels que soient les brij utilisés.

2.5 Analyses thermogravimétriques

Les courbes d'analyses thermogravimétriques des phyllosilicates modifiés au CTAB sont présentées sur la Figure 22.

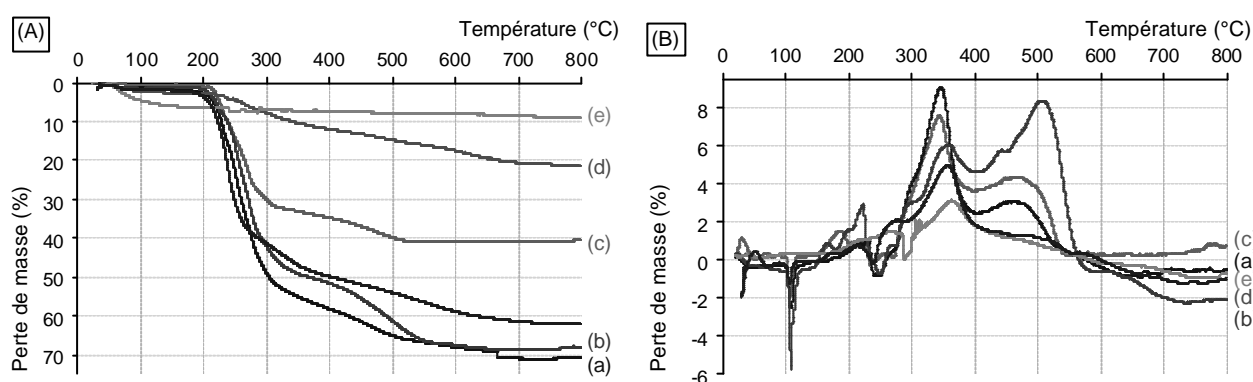


Figure 22 : (A) courbes d'analyses thermogravimétriques et (B) flux de chaleur de phyllosilicates modifiés au CTAB : (a) CTAB-MMT -I; (b) CTAB-hect -I; (c) mélange de quartz et de 40% de CTAB ; (d) CTAB-MMT -I lavée à l'eau froide ; (e) CTAB-MMT -I lavée à l'eau chaude

La courbe (c), qui est obtenue sur un mélange de quartz et de CTAB servant de référence, montre que le CTAB se décompose en deux étapes. Une première perte de masse de 32 % intervient entre 200 °C et 300 °C et une deuxième perte de 8 % intervient entre 300 °C et 500 °C. La décomposition est totale puisque le mélange a été réalisé à 40 %.

Les courbes thermogravimétriques des phyllosilicates modifiés au CTAB (a) et (b) montrent également deux pertes de masse sur les mêmes plages de température que le CTAB de référence, la première étant d'environ 50 % et la deuxième d'environ 20 %. On a donc une perte totale de masse de 70 % correspondant aux proportions de CTAB initialement introduit dans le milieu.

Pour les phyllosilicates modifiés ayant subi un lavage, les thermogrammes sont différents. Lorsque le lavage a été réalisé à l'eau froide on observe une première perte de masse de 8 % entre 200 °C et 300 °C et de 10 % entre 350 et 700 °C. Dans le cas de l'échantillon lavé à l'eau chaude, la perte due à l'eau physisorbée est plus importante, de 7 % entre 40 et 200 °C. Entre 200 et 700 °C une perte de seulement 1 % est observée. Le lavage à l'eau froide semble avoir permis d'éliminer le

tensioactif en excès. En effet les DRX avaient montré l'absence de CTAB cristallisé. Par contre le lavage à l'eau chaude semble conduire à l'élimination non seulement du CTAB en excès mais aussi du CTAB intercalé, ce qui explique un comportement plus hydrophile du matériau (quantité d'eau physisorbée plus importante) et une perte de matière organique quasi-nulle au-delà de 200 °C.

Dans le cas du lavage à l'eau froide, le décalage dans les plages de températures associées aux pertes de matière par rapport au CTAB de référence semble indiquer que la décomposition du tensioactif est retardée. Ceci indique que ce dernier est fortement lié au phyllosilicate (interactions électrostatiques).

Dans le cas de l'échantillon pré-traité à l'acide, la première perte de masse entre 200 et 300 °C est plus faible et la deuxième qui s'étend sur une gamme de température plus grande (300 – 700 °C comme pour l'échantillon lavé à l'eau froide) est plus importante. Ceci semble indiquer une proportion de CTAB en forte interaction plus importante. Cette différence pourrait s'expliquer par une plus grande proportion de CTAB intercalé conduisant à une plus faible proportion de CTAB.

Les analyses thermiques effectuées sur les différents échantillons de laponite modifiées avec les brij ont montré des thermogrammes similaires avec des pertes d'environ 50 % s'étalant de 120 à 470 °C, correspondant à la proportion massique de brij introduite lors de la synthèse.

2.6 Porosité

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote de montmorillonites modifiées au CTAB et lyophilisées sont présentées sur la Figure 23 ; leurs caractéristiques poreuses sont données dans le Tableau 23.

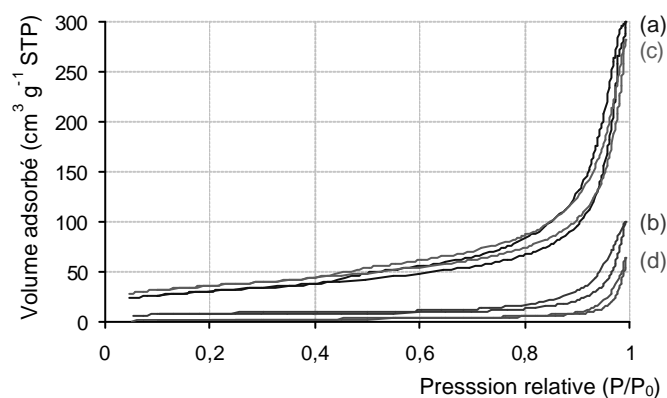


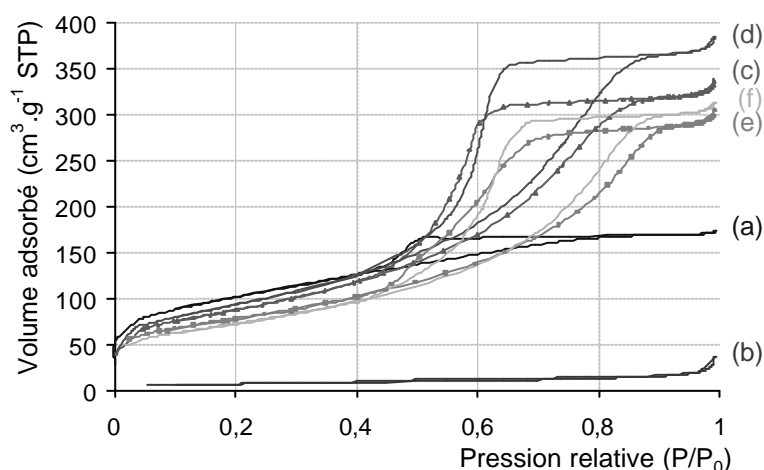
Figure 23 : isothermes d'adsorption-désorption d'azote des montmorillonites modifiées au CTAB : (a) montmorillonite brute ; (b) montmorillonite lyophilisée ; (c) CTAB-MMT -I -c ; (d) CTAB-MMT lavée -I -c

Tableau 23 : surfaces spécifiques S_{BET} , surfaces microporeuses S_{micro} évaluées par la méthode du *t-plot*, surfaces mésoporeuses $S_{més0}=S_{BET}-S_{micro}$, et volume poreux des échantillons de phyllosilicates modifiés au CTAB, comparées aux références

Echantillon		S_{BET} [m ² .g ⁻¹]	S_{micro} [m ² .g ⁻¹]	$S_{més0}$ [m ² .g ⁻¹]	V_{poreux} [cm ³ .g ⁻¹]
<i>MMT de synthèse</i>	brute	104	0	104	0,47
	mmt -l	27	15	12	0,16
	mmt -c	98	10	88	0,45
	CTAB-MMT -l -c	130	31	99	0,44
	CTAB-MMT lavée -l -c	8	0	8	0,10
<i>hectorite</i>	brute	14	2	12	0,08
	hect -l	7	6	1	0,02
	hect -c	8	3	5	0,06
	CTAB-hect -l -c	58	16	42	0,12

Les isothermes des deux phyllosilicates modifiés sont de même type que la montmorillonite de départ. Par contre, lorsqu'ils ne sont pas lavés, une surface spécifique plus importante est observée alors que la lyophilisation sur le phyllosilicate brut conduisait à une surface plus faible. C'est ce qui est observé pour la MMT modifiée et qui a été lavée avant la lyophilisation. Il semble donc qu'il y ait une création de mésoporosité due à la présence de CTAB en excès. En effet, la décomposition du CTAB au cours de la calcination libère la porosité occupée par les nanocristaux formés lors de la lyophilisation.

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote de laponites modifiées au brij et lyophilisées sont présentées sur la Figure 24 ; leurs caractéristiques poreuses sont données dans le Tableau 24.

**Figure 24** : isothermes d'adsorption-désorption d'azote des laponites modifiées au brij : (a) laponite brute ; (b) laponite lyophilisée ; (c) brij 97-lapo -l -c ; (d) brij 56-lapo -l -c ; (e) brij 700-lapo -l -c ; (f) brij 58-lapo -l -c

L'allure des isothermes des laponites modifiées avec les brij est semblable à la laponite brute ; toutefois, le volume total adsorbé est plus important. La boucle d'hystérèse est beaucoup plus haute, indiquant des pores plus nombreux, et est déplacée vers les pressions relatives plus élevées sur une gamme un peu plus large, ce qui dénote des pores plus grands et une distribution de taille plus large.

Tableau 24 : surfaces spécifiques S_{BET} , surface microporeuse S_{micro} , surface mésoporeuse $S_{\text{més}}$, diamètre de pores $\varnothing_{\text{p, BJH}}$, et volume poreux des échantillons des laponites modifiées au brij, comparées aux références

Echantillon	S_{BET} [m ² g ⁻¹]	S_{micro} [m ² g ⁻¹]	$S_{\text{més}}$ [m ² g ⁻¹]	$\varnothing_{\text{p, BJH}}$ (nm)*	V_{poreux} [cm ³ .g ⁻¹]	
brute	351	166	189	3 – 5	0,22	
lyophilisée	26	11	17	n.d.**	0,06	
laponite	brij 97-lapo -1	307	27	280	3 – 7	0,60
	brij 56-lapo -1	333	34	299	3 – 7	0,68
	brij 700-lapo -1	276	23	253	3,5 – 9	0,52
	brij 58-lapo -1	259	9	250	3 – 8	0,53

* Etant donné l'allure de l'isotherme, la distribution de pores a été déterminée d'après la branche de désorption

** n.d. : valeurs non déterminées car elles n'ont pas de sens dans ce cas.

Les surfaces BET sont du même ordre de grandeur ou plus faibles. Ceci traduit en réalité une diminution de la surface microporeuse et une augmentation de la surface mésoporeuse. Il y a création de mésoporosité en présence de ces tensioactifs. Etant donné la concentration de tensioactif utilisé par rapport à celle du phyllosilicate, le taux de saturation de la surface est dépassé et donc il y a du tensioactif en excès. Par contre, la DRX n'a pas montré de phase cristallisée caractéristique du tensioactif, ceci tend à montrer que le tensioactif en excès forme des agrégats non cristallisés de type micellaire. Ces agrégats ont été figés lors de la lyophilisation et ont libéré de la mésoporosité lors de la calcination.

Les distributions de taille de pores calculées par la méthode BJH (non montrées ici), confirment les observations des isothermes : les pores dans les composites sont d'une manière générale de taille plus importante et d'une distribution plus grande. Il est à noter que la gamme de taille de ces mésopores devrait correspondre à la taille des micelles de tensioactif de type brij. Toutes ces observations démontrent la création de mésoporosité par ajout de brij à la laponite.

2.7 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

Les spectres infrarouge des laponites non calcinées modifiées avec divers brij sont présentés sur la Figure 25.

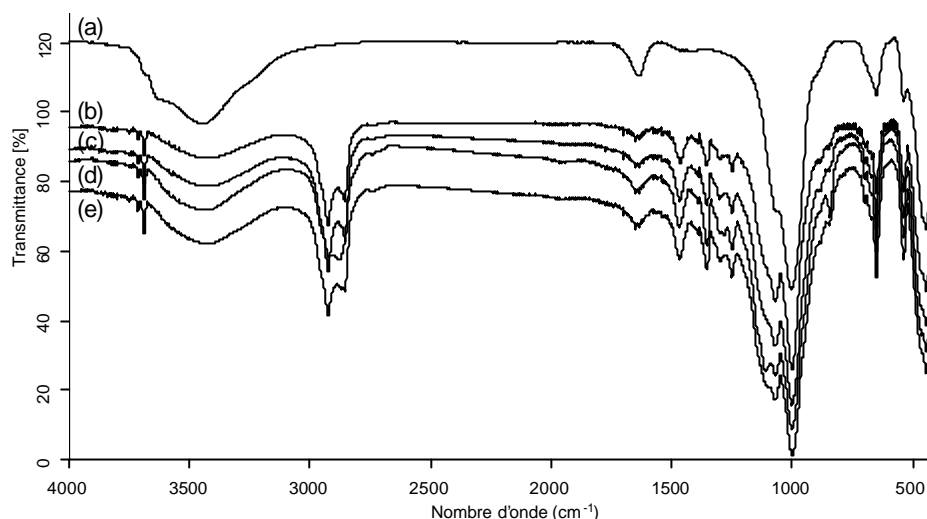


Figure 25 : spectres IR des échantillons de laponite modifiés avec divers brij : (a) laponite -1; (b) brij 97-lapo -1; (c) brij 56-lapo -1; (d) brij 700-lapo -1; (e) brij 58-lapo -1 ;

Les spectres IR des échantillons composites présentés sur la figure XX sont assez similaires. On observe les bandes caractéristiques de la charpente minérale : deux bandes fines à 3715 et 3690 cm^{-1} caractéristiques des groupements -OH isolés, respectivement Mg-OH et Si-OH, une bande large multicomposante entre 3100 et 3700 cm^{-1} avec un maximum à 3440 cm^{-1} avec la principale contribution de la bande caractéristique de l'eau physisorbée sur les silanols (ou Mg-OH) à 3465 cm^{-1} ,^[15] et celle des silanols (ou Mg-OH) correspondants engagés dans une liaison hydrogène (3630 cm^{-1}). Des bandes situées entre 900 et 1200 cm^{-1} , caractéristiques de liaisons Si-O-Si sont observées ainsi qu'une bande centrée vers 550 cm^{-1} . Les autres bandes, observées entre 2800 et 3000 cm^{-1} , à 1470, 1360, 1305, 1255 cm^{-1} sont caractéristiques des liaisons -CH et traduisent la présence de tensioactif. Il est à noter que les bandes des Si-OH et Mg-OH isolés sont mieux résolues que dans le spectre de la laponite seule. Ceci est dû au fait que pour ce dernier matériau la quantité d'eau physisorbée est plus importante et donc l'intensité de la bande de vibration correspondante prédomine et recouvre partiellement celle des -OH isolés.

2.8 Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire du ^{13}C et ^{29}Si

Les spectres de résonance magnétique nucléaire du ^{13}C des phyllosilicates modifiés au CTAB sont présentés sur la Figure 26. L'attribution des pics de résonance a été faite par comparaison avec un spectre simulé du CTAB en ^{13}C RMN liquide avec le logiciel ACD/I-LAB.^{[36],[37]}

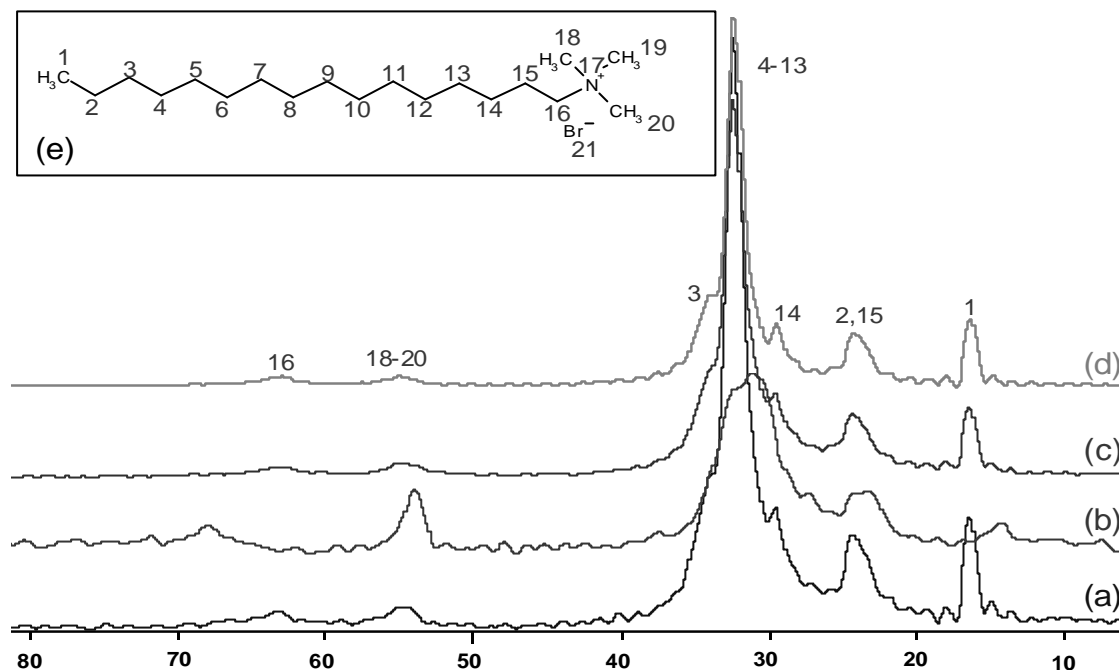


Figure 26 : spectres de résonance magnétique nucléaire du ^{13}C : (a) CTAB-MMT non lavée -1 ; (b) CTAB-MMT lavée -1 ; (c) CTAB-hect -1 ; (d) CTAB pur ; en encart (e) : formule du CTAB et attribution des résonances

Les déplacements chimiques sont reportés dans le Tableau 25.

Tableau 25 : déplacements chimiques et attributions des résonances des spectres de la Figure 26.

Atome(s)	1	2, 15	14	4 – 13	3	18 – 20	16
Déplacement chimique δ [ppm]	16	24	29	30 - 34	35	55	63

Les spectres de la MMT et de l'hectorite modifiées au CTAB sont semblables à celui du CTAB pur : on observe principalement les résonances du CTAB en excès. Par contre, dans le cas de la *MMT modifiée et lavée les résonances apparaissent plus larges et décalées pour certaines (celles caractéristiques du C1, du C16). La résonance des $-\text{CH}_3$ de la tête ammonium ne semble pas être affectée. Ces variations de déplacements chimiques traduisent une conformation différente surtout due au confinement de la molécule dans l'espace interfoliaire.

Les pics de résonances caractéristiques du CTAB sont retrouvés dans tous les produits, y compris dans l'échantillon lavé à l'eau chaude. L'environnement du CTAB est identique que ce soit le tensioactif en excès ou le tensioactif intercalé dans le phyllosilicate.

2.9 Conductivité thermique

Enfin, des mesures ponctuelles de conductivité thermique ont été réalisées sur les échantillons. Les résultats des mesures sont récapitulés dans le Tableau 26.

Tableau 26 : conductivités thermiques (λ) exprimées en $\text{mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ et masses volumiques apparentes in situ (ρ_{app}) exprimées en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ des phyllosilicates modifiés au CTAB, comparées aux conductivités des phyllosilicates bruts et des phyllosilicates seuls traités

Echantillon	Masse volumique apparente [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]	Conductivité thermique [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]
MMT brute	550	0,165
MMT -l	45	0,038
MMT -l -c	590	0,095
CTAB-MMT -l	120	0,036 (0,045*)
CTAB-MMT -l -c	270	0,037
ac-CTAB-MMT -l	160	0,064 (0,048*)
ac-CTAB-MMT lavée -l	150	0,092*
ac -CTAB-MMT -l -c	230	0,068
hect -l	70	0,045
hect -l -c	75	0,045
CTAB-hect -l	111	0,040 (0,041)
CTAB-hect -l -c	125	0,045

* : mesures réalisées par le LGMPA de Nantes

Le traitement au CTAB ne permet pas d'améliorer les conductivités thermiques. Lorsque le phyllosilicate est lavé, la conductivité thermique est supérieure car le matériau se densifie et est moins poreux suite au départ du CTAB en excès et d'une partie du CTAB intercalé. D'une façon générale, les valeurs de conductivité sont plus faibles pour la MMT de synthèse que pour l'hectorite. Ceci s'explique par le fait que la taille des particules est plus faible, ce qui apporte une porosité texturale beaucoup plus importante (§ 1.2.6 p148). Le prétraitement acide conduit à des conductivités supérieures. D'après les analyses par TG-ATD, ce prétraitement conduit à plus de CTAB intercalé. Par conséquent la porosité générée par le CTAB en excès est plus faible, ce qui pourrait justifier les mesures de conductivité thermique.

Les conductivités des échantillons de laponite modifiés sont reportées dans le Tableau 27.

Tableau 27 : conductivités thermiques (λ) exprimées en $\text{mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ et masses volumiques apparentes in situ (ρ_{app}) exprimées en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ des phyllosilicates modifiés au brij

Echantillon	Masse volumique apparente [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]		Conductivité thermique [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]	
	pilulier	in situ		
<i>Références</i>	laponite brute	920-1160	1 046	0,149
	lapo-1	14-25	20	0,029
<i>Echantillons modifiés</i>	brij 97-lapo -1	80-90	128	0,039
	brij 56-lapo -1	80-140	85	0,035
	brij 700-lapo -1	110-130	54	0,039
	brij 58-lapo -1	40-50	97	0,036
	lapo -c	960-1210	1220	0,160
<i>Echantillons modifiés et calcinés</i>	lapo-1-c	n.d.*	15	0,031
	brij 97-lapo -1-c	120-140	75	0,041
	brij 56-lapo -1-c	100-130	35	0,039
	brij 700-lapo -1-c	30-40	33	0,035
	brij 58-lapo -1-c	50-70	66	0,040

*n.d. valeur non déterminée

Comparés à la laponite seule, les échantillons composites sont légèrement plus denses et possèdent des conductivités thermiques légèrement plus élevées (0,035 à $0,039 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Ces différences sont dues essentiellement à la présence de matière organique. Par contre après calcination les masses volumiques sont légèrement supérieures mais les conductivités thermiques restent du même ordre de grandeur.

3. Bilan des analyses des phyllosilicates modifiés

Trois systèmes composites ont été étudiés, à savoir deux phyllosilicates (une MMT de synthèse et une hectorite naturelle) modifiés par du CTAB et la laponite modifiée par des tensioactifs de type brij. Dans les deux cas la présence de matière organique densifie légèrement le matériau par rapport au phyllosilicate seul.

Dans tous les cas il y a eu intercalation du tensioactif dans l'espace interfoliaire, ce qui a conduit à une exfoliation partielle du phyllosilicate. Cependant, à l'issue de la calcination des feuillet empilés avec de faibles écartements sont obtenus. Il n'y a donc pas eu de création de porosité. Par contre, la présence de tensioactif en excès a conduit à la formation soit de nanocristaux

pour le CTAB soit d'agrégats micellaires pour le brij, qui dans le cas de la calcination libèrent de la porosité (cf. Figure 27).

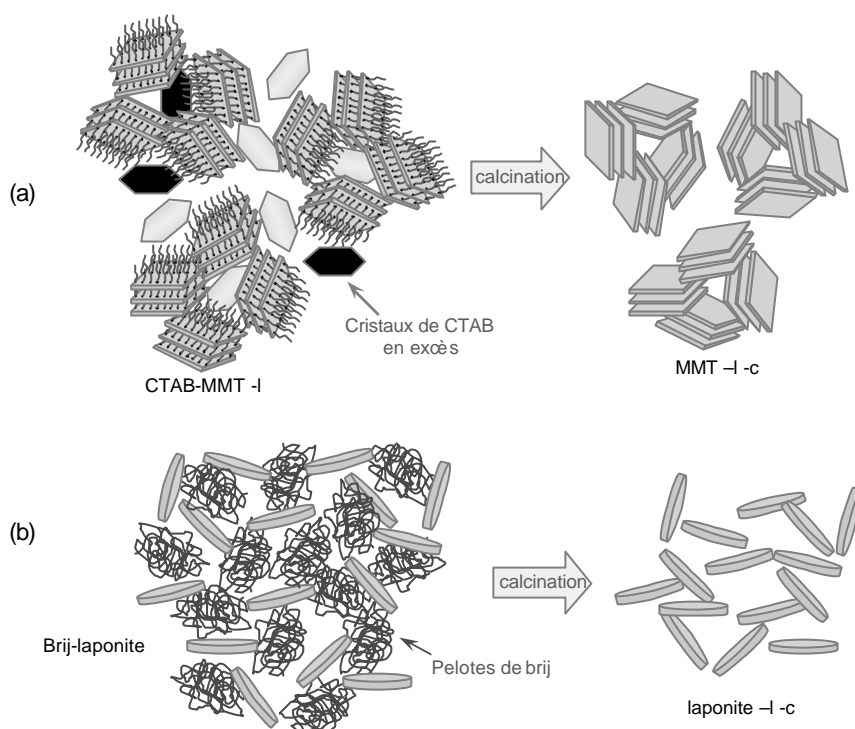


Figure 27 : représentation schématique de l'origine de la porosité des phyllosilicates modifiés : (a) cas de la MMT modifiée au CTAB ; (b) cas de la laponite modifiée au brij

La DRX et les analyses thermogravimétriques ont montré qu'un lavage à l'eau chaude (313 K) permettait d'enlever le CTAB en excès mais aussi une partie du tensioactif intercalé. Après traitement de lyophilisation et calcination le matériau est moins poreux et plus dense et présente une conductivité thermique plus élevée que son homologue non lavé.

D'une façon générale, un traitement de lyophilisation suivi d'une calcination apporte de la mésoporosité. Plusieurs phénomènes se déroulent pendant ce traitement : d'une part la création de mésoporosité due au départ de tensioactif en excès, et d'autre part la disparition de microporosité due au départ de tensioactif intercalé dans l'espace interfoliaire.

Dans le cas de la modification au CTAB, la formation de macrostructures de type feuille est observée à l'issue de la lyophilisation, contrairement aux phyllosilicates lyophilisés sans traitement. Néanmoins, celles-ci sont observées dans les systèmes brij-laponite mais avec des dimensions caractéristiques plus faibles.

Ce phénomène avait été observé pour les phyllosilicates bruts mais avec des dimensions caractéristiques plus importantes.

La modification de phyllosilicates

à partir de tensioactifs ne permet pas d'améliorer la conductivité thermique par rapport à leurs homologues non modifiés lyophilisés. Malgré la porosité générée par le tensioactif en excès, les masses volumiques apparentes sont légèrement plus élevées ce qui entraîne des conductivités légèrement supérieures. Par contre l'intercalation n'a aucun effet sur la conductivité thermique.

4. Mise en forme d'un phyllosilicate synthétique par atomisation

Un traitement post-synthèse d'atomisation a également été réalisé sur une suspension de laponite. Le but recherché était d'utiliser les disques élémentaires de laponite comme brique élémentaire de construction pour la synthèse de matériaux hiérarchiquement contrôlés. En effet ; lorsque la laponite est mise en suspension dans l'eau, elle s'exfolie pour former des suspensions colloïdales de nanoparticules.^{[4],[5]} Le séchage par voie aérosol d'une telle suspension va conduire à la formation de particules sphériques dont la morphologie et la taille est directement liée à celles des gouttes de solution générées par atomisation. Ce procédé de mise en forme génère des objets sphériques. L'objectif de ce travail est de contrôler la porosité interparticulaire et d'étudier l'influence d'une telle mise en forme sur les propriétés de conductivité thermique du phyllosilicate. Nous avons étendu cette étude à des composites laponite-tensioactif. L'utilisation des tensioactifs neutres type brij est connu pour stabiliser les suspensions colloïdales de laponite.^[38] Nous avons donc fait varier la concentration en tensioactif afin d'étudier son rôle sur l'arrangement des disques élémentaires de laponite au sein des particules sphériques.

Cependant, ce procédé de mise en forme développé au laboratoire a conduit à l'obtention de très faibles quantités (quelques centaines de mg) de matériau pour de longues durées de traitement (supérieures à 48 h). De ce fait, une seule mesure de conductivité thermique a été réalisée sur le système laponite atomisée, qui a conduit à une valeur de $0,060 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Cette valeur étant très supérieure à celle obtenue sur la laponite lyophilisé ($0,031 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), nous avons orientée l'étude de ces matériaux atomisés sur une étude structurale et texturale fine afin de comprendre les mécanismes de formation. Les résultats de cette étude ont donné lieu à une publication dans *New Journal of Chemistry*, présentée ci-après (*New J. Chem.*, 2009, **33**, 1116-1126).

Laponite and hybrid surfactant/laponite particles processed as spheres by spray-drying†

Laurent Bippus, Maguy Jaber and Bénédicte Lebeau*

Received (in Montpellier, France) 14th November 2008, Accepted 28th January 2009

First published as an Advance Article on the web

DOI: 10.1039/b820429b

Laponite elementary disc crystals dispersed in water in the presence or absence of non-ionic Brij58 surfactant have been used as nanobuilding blocks to form laponite and laponite/surfactant spherical particles by spray-drying. The size distribution of the spherical spray-dried particles ranges from 70 to 1000 nm (average size about 220 nm). Although raw laponite (RL) was almost totally exfoliated in water, the spray-dried spherical particles were found partially delaminated and stable when spread into water. Based on a full characterization by several techniques such as dynamic light scattering, scanning and transmission electron microscopies, X-ray diffraction, thermal analyses, nitrogen volumetric sorption and solid-state multi-nuclear NMR studies, a mechanism has been proposed to explain the formation of the spherical micron size particles: a face-to-face and edge-to-edge stacking of the elementary disc crystals leads to the formation of few-layer laponite platelets that aggregate within the restricted volume of water droplets during the drying stage. In the presence of Brij58, elementary disc crystals are covered by surfactant molecules adsorbed on their surface. As a consequence, surfactant molecules fill the interlayer space to form spherical Brij58/laponite nanocomposite particles. These spray-dried laponite and Brij58/laponite spherical particles present a high potential for sorption applications.

Introduction

During recent decades the interest towards nanoparticles has mainly increased because of their properties such as surface reactivity that are different from those of the bulk material. However, decreasing the size brings disadvantages such as toxicity¹ and/or manipulation difficulties.² Nanoparticles are interesting, not only for their unique properties, but also for their potential to be used as nanobuilding blocks. Interest in nanobuilding blocks is growing as they have been recognized to be basic units for the elaboration of hierarchically-organized materials by self-assembling processes.^{3,4} As there are various types of inorganic nanobuilding blocks and several ways to link them together, the resulting materials are numerous.⁵ Moreover, this strategy allows a better control of the structure of the final material and offers an easier shape modelling.

Materials resulting from nanobuilding blocks can be used in different application domains such as catalysts,^{6,7} varnishes and adhesives,⁸ or marginally in two-terminal circuit device nano-applications^{9,10} or non-volatile random access memory.¹¹ Most nanobuilding units are nanocrystals that can be

classified according to their one-, two- or three-dimensionalities¹² such as tubes, wires, plates,^{13,15} multipods, crosses, stars.¹⁶ These different dimensionalities lead to materials with various morphologies such as films,¹⁷ fibres,^{18,19} mushroom-like particles,²⁰ spheres,^{21,22} or monoliths.²³

In order to control the self-assembly process of nanoobjects for the elaboration of hierarchically organized materials, several techniques have been identified, for instance gas-phase synthesis,²⁴ emulsion-based methods,²⁵ templated approach²⁶ or spray-drying.²⁷ The latter is a technique which is being increasingly used because of its distinctive ability to easily control morphology by leading to spherical particles, moreover, it could be developed at the industrial level.

The aerosol process has already been used to synthesize many materials. Coupling with an evaporation-induced self-assembly (EISA) mechanism,^{28,29} it has been particularly studied to form silica-surfactant mesostructures such as spherical mesoporous particles^{28,33} and hollow spheres,³⁴ nanocrystalline transition-metal oxide spheres³⁵ and spherical organotale particles.³⁶ Colloidal suspensions of pre-formed objects such as silica nanoparticles were also used as precursor solutions to form spherical mesostructured materials.³⁷ One interest of the aerosol process is to confine the reaction volume inside spherical solvent droplets.

We have proceeded to the elaboration of spherical laponite particles from the spray-drying of colloidal laponite suspensions stabilized with a non-ionic surfactant or in its absence. Laponite is a synthetic industrial clay of the smectite family, and is known as a 2 : 1 phyllosilicate whose primary nanoparticles—constituted of aggregates of stacked elementary discs particles—are about 100 nm.³⁸ Laponite is known to

Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse, Equipe de Matériaux à Porosité Contrôlée, LRC CNRS 7228, Université de Haute-Alsace, ENSCMu, 3 rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse cedex, France. E-mail: benedicte.lebeau@univ-mulhouse.fr, Fax: +33389336885; Tel: 33389336882

† Electronic supplementary information (ESI) available: Fig. SMI: Thermogravimetric curves of surfactant-free materials and Brij58/laponite materials. Fig. SM2: FTIR spectra of (a) RL, (b) SDL and (c) SDL/B-4 samples. Fig. SM3: ²⁹Si MAS-DEC NMR spectra RL and SDL samples. Fig. SM4: ¹H MAS-NMR spectra of dehydrated RL and SDL samples. See DOI: 10.1039/b820429b

1 delaminate when spread out into water in a 10 min process at
 2 room temperature and to form colloidal suspensions.³⁹ More-
 3 over, it has been proved that laponite forms structured gels in
 4 concentrated dispersions.⁴⁰ Due to these properties, laponite is
 5 mainly used in industry as a rheological modifier and film
 6 former. However, laponite and surface modified laponite have
 7 also been used for adsorption of dyes^{41,42} surfactants⁴³ and
 8 biomolecules.⁴⁴

9 In the present study, laponite elementary disc crystals and
 10 laponite stacked discs resulting from the exfoliation of raw
 11 laponite and forming a colloidal suspension have been used as
 12 nanobuilding blocks. A non-ionic surfactant has also been
 13 added to the colloidal laponite suspension in order to stabilize
 14 it and to elaborate surfactant/laponite nanocomposites. In-
 15 deed, Mongondry *et al.* have showed that laponite colloidal
 16 suspensions can be stabilized with a Brij-type surfactant by
 17 steric protection of the polymeric chains.⁴⁵ Brij58 was selected
 18 as it was reported to be the best stabilizer agent for laponite.⁴⁶

19 Samples were characterized by dynamic light scattering
 20 (DLS), scanning electron microscopy (SEM), transmission
 21 electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), ther-
 22 mo-gravimetric/thermodifferential analyses (TGA/TDA), ni-
 23 trogen sorption, Fourier-transform infrared (FTIR) and ¹H,
 24 ⁷Li, ²⁹Si and ¹³C NMR spectroscopies. From these structural
 25 and textural analyses a mechanism of formation of the result-
 26 ing spherical laponite microparticles has been proposed.

27 The notation used for samples is as follows: RL = raw
 28 laponite, SDL = spray-dried laponite, = SDL/B-x = spray-
 29 dried Brij58/laponite nanocomposite (x indicates the initial
 30 concentration of Brij58), 473K-DL = 473 K-dried laponite.

35 Results and discussion

36 Precursor clay suspensions

37 The as-made 20 g L⁻¹ laponite and Brij58/laponite colloidal
 38 suspensions were analyzed by DLS and size distributions are
 39 given in Fig. 1. The size distribution *vs.* scattered intensity of
 40 the laponite suspension showed a polydisperse distribution with
 41 three distinct populations of 3–10, 10–100 and 90–400 nm
 42 centred at about 8, 28 and 160 nm, respectively (Fig. 1(b)).
 43 However, DLS size measurements *vs.* number of particles
 44 showed only one population ranging from 3 to 10 nm and
 45 centred at 5–6 nm indicating that this population is in the
 46 majority (Fig. 1(a)). Considering the size range it unambigu-
 47 ously corresponds to elementary crystal discs and stacked
 48 elementary disc crystals (Fig. 2) although it is much smaller
 49 than the expected value at 25 nm^{38,47–49} Size distribution scales
 50 given by the DLS technique are most probably erroneous
 51 because of the shape of the particles which is very far from the
 52 ideal case of spheres. However, DLS results can be considered
 53 for the observed tendencies and thus for following the size
 54 distribution variations. The two minority populations at 28
 55 and 160 nm could be attributed to aggregated stacked elem-
 56 entary disc particles (primary particles) and clusters of aggre-
 57 gated stacked elementary disc particles (Fig. 2) whose size
 58 diameter was previously reported to be at 35 and 100 nm,
 59 respectively.^{39,30} The presence of mainly elementary crystal

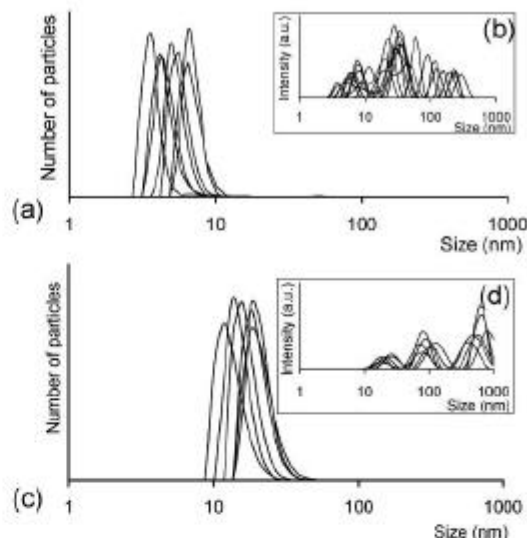


Fig. 1 DLS size distribution of (a), (b) raw laponiteTM and (c), (d) BrijTM/laponiteTM composite in mother-liquors for spray-drying. Insets are distributions *vs.* intensity.

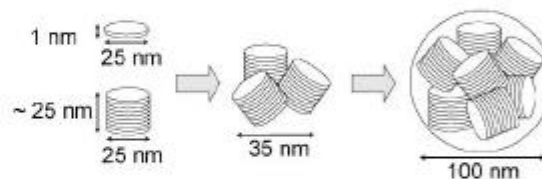


Fig. 2 Schematic representation of laponite particles: (a) elementary disc crystals and stacked discs; (b) aggregate of stacked discs;³⁵ (c) cluster of stacked discs.³⁹

discs in the suspension reflects a quasi total exfoliation of the initial laponite particles.³⁹

A major size population from 10 to 30 nm was observed for Brij58/laponite suspensions indicating the main presence of aggregated stacked elementary disc particles (Fig. 1(c)). The stacking of elementary disc crystals and the subsequent aggregation are probably due to the presence of Brij58 surfactant molecules on the surfaces and edges of elementary disc surfaces^{51,52} that interact between themselves (Fig. 3). From the laponite unit cell and laponite nanodisc dimensions, the number of unit cell per nanodisc was estimated to be around 1000. For 2, 4, 6 and 8 g L⁻¹ concentrations of Brij58, the

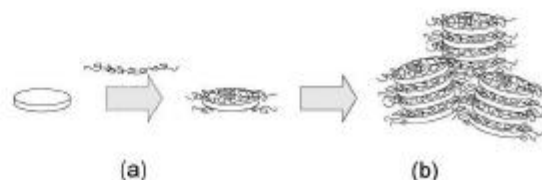


Fig. 3 Schematic representation of (a) Brij58 surfactant adsorption onto a laponite elementary disc crystal⁵⁰ and (b) stacking of Brij58/laponite elementary disc crystals

1 number of $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ groups per accessible siloxane site (8 per
unit cell) is, respectively, 0.16, 0.31, 0.47 and 0.63. These values
seem to indicate that the laponite nanodisc surfaces are not
saturated for the adsorption of Brij58 molecules, which it is in
5 agreement with the observations of Mongondry *et al.*⁴⁵

Similarly to the raw laponite suspension, three populations
were observed for Brij58/laponite suspensions on the scattered
intensity DLS diagram (Fig. 1(d)) but the two at 100 and 600
nm are in minority. It is noteworthy that sizes characteristic of
10 populations observed by DLS are one decade greater for
Brij58/laponite suspensions which reflects a higher degree of
aggregation in the presence of surfactant.

15 Elaboration of spray-dried clay particles

For all spray-dried laponite and Brij58/laponite samples,
powders less dense than the raw laponite clay were obtained.
The apparent volumic mass of raw laponite measured by
simply weighing and measuring the volume occupied by the
20 clay powder in a vial is about 1000 kg m^{-3} *cf.* 500 kg m^{-3} for
the spray-dried laponite and 600 kg m^{-3} for the spray-dried
Brij58/laponite nanocomposites.

Spray-dried laponite and Brij58/laponite powders were
spread out into water at 5 g L^{-1} concentration for DLS
25 analyses. The DLS size distributions *vs.* the number of the
particles are reported on Fig. 4. The size distribution *vs.* the
number of particles obtained from DLS, exhibit one broad
band indicating the presence of a majority population ranging
from 100 to 300 nm and centred at 200 nm. Two other
30 populations from 200 to 1000 nm and 600 to 2000 nm and
centred at 500 and 1000 nm, respectively, were also present as
clearly observed on the curves of size *vs.* intensity. Similar size
distributions were observed for SDL/B-x particles. These

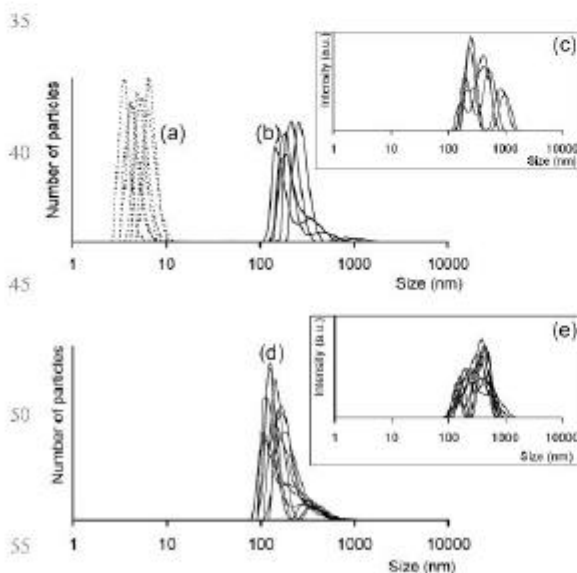


Fig. 4 DLS size distribution of (a) raw laponite™ (dotted lines); (b)
and (c) of sprayed laponite™; (d) and (e) of laponite™/Brij™ composite
SDL/B-8. Insets are size distributions *vs.* intensity.

results indicate the formation of larger particles under spray-
drying process.

Samples were then observed by SEM and representative
micrographs of RL, 473K-DL and SDL samples are reported
in Fig. 5. Low magnification SEM micrographs show that RL
5 and 473K-DL are composed of large aggregates, which appear
with irregular shape for RL but seem to have a plate-like
morphology for the 473K-DL sample. The SDL sample pre-
sents a powdery aspect at this macroscopic scale. High mag-
nification shows roughness for both RL and 473K-DL
10 samples while spherical objects are clearly observed for the
SDL sample. At higher magnification, 30 nm-diameter spher-
ical particles can be distinguished in RL and 473K-DL
samples. These nanoparticles most probably correspond to
15 aggregates of stacked elementary discs and seem to be more
packed in the 473K-DL sample probably as a result of the
drying process at 200 °C.

For SDL and SDL/B-x samples, sphere-like particles were
observed with mean diameter ranging from 70 nm to 1 μm
reflecting a large particle size polydispersity. The SEM micro-
graphs clearly account for the lower density of SDL and SDL/
B-x samples compared to RL and 473K-DL samples. Further-
more, a certain roughness is observed at the surface of the
spherical spray-dried particles: this may indicate the assem-
20 bling of laponite stacked sheets in spherical confined volume.

Spheres were counted and their diameters were measured on
representative SEM micrographs of SDL and SDL/B-x mate-
rials in order to determine their size distribution. Plots of
diameter *vs.* number of particles are presented in Fig. 6. For
all samples the size distribution was broad, ranging from 50 to
30 550 nm and roughly centred at 200 nm. These results are in
good agreement with the size distribution obtained from DLS
analysis and represented by the dotted line. It is noteworthy
that the fact that spray-dried particles could be observed by
DLS reflects their stability in water. This was confirmed by
35 spreading out SDL into water at a $\sim 1 \text{ g L}^{-1}$ concentration for
several days (up to 7) and then directly air-drying the suspen-
sion on the SEM support. Resulting SEM micrographs are
similar to those taken from the initial SDL sample. The
stability of 7-day aged spray-dried particles in water was also
40 confirmed by DLS.

Samples were spread out in water (about 1 g L^{-1}) and air-
dried onto copper grids for TEM analyses. Representative
micrographs of RL, SDL and SDL/B-2 samples are reported
in Fig. 7. RL exhibits particles (size about 100 nm) with
45 undefined shape and more or less aggregated (Fig. 7(a)). At
higher magnification, long-range stacked layers were observed
with an interlayer distance measured from the micrograph of
1.44 nm (Fig. 7(b)). These TEM observations show that during
the drying step, edge-to-edge and face-to-face stacking of
50 laponite that was delaminated in water have occurred.

TEM observations (Fig. 7) confirm both the spherical
morphology and the size polydispersity of the SDL and
SDL/B-x samples that have been observed by SEM. However,
TEM shows that spherical spray-dried particles are constitu-
55 ted by stacked ~ 100 -nm length and ~ 30 -nm height clay
layers which are aggregated. This explains the roughness of the
surface observed by SEM. Furthermore, TEM also shows a
partial delamination of clay layers (see zoom in Fig. 7(b)).

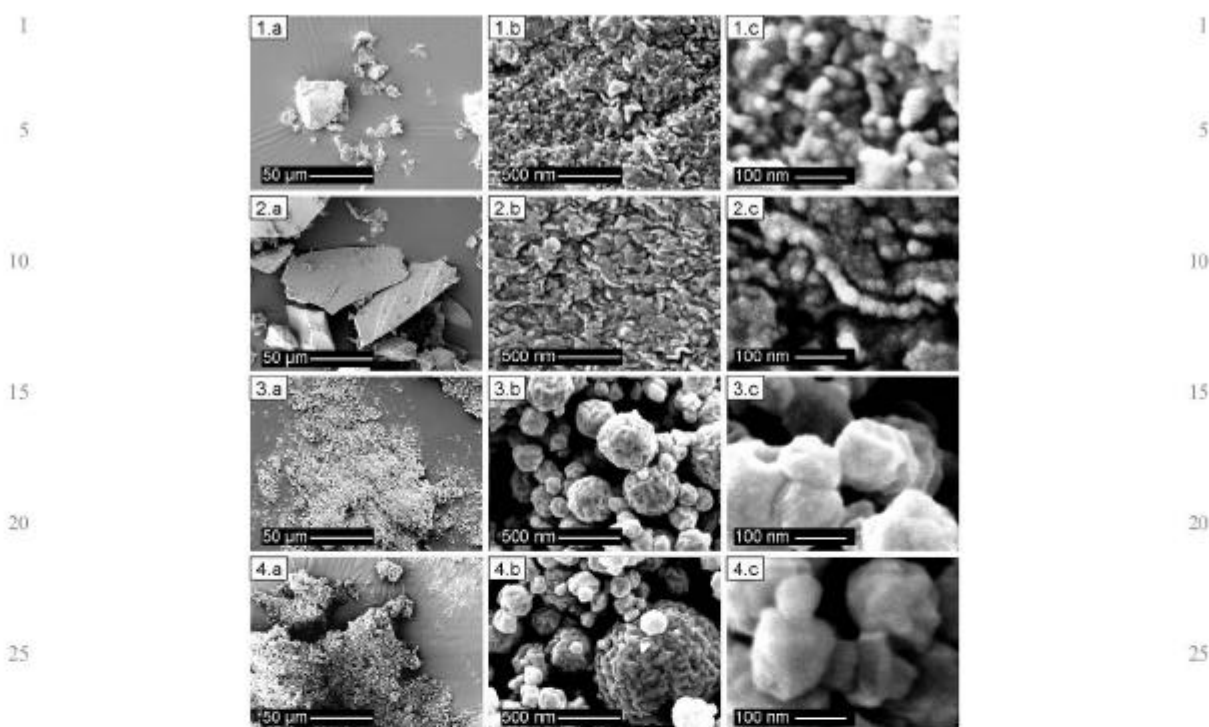


Fig. 5 Scanning electron micrographs of (1) raw laponite[™], (2) 473 K-dried laponite[™], (3) sprayed laponite[™], and (4) laponite[™]/Brij[™] composite SDL/B-8 at several magnifications ((a) $\times 500$, (b) $\times 50\,000$ and (c) $\times 200\,000$)

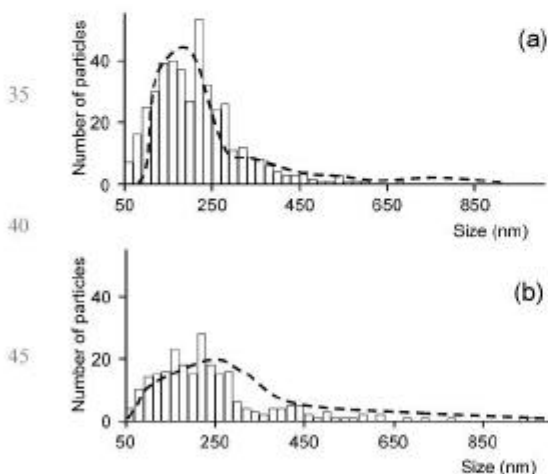


Fig. 6 Particle size distribution of (a) sprayed laponite[™] and (b) laponite[™]/Brij[™] composite SDL/B-8 determined by counting from SEM micrographs. The dotted lines represent size distributions determined by DLS.

The XRD patterns of the RL, 473 K-DL and SDL samples are displayed in Fig. 8A. All XRD patterns show broad diffraction peaks characteristic of the laponite clay structure.⁵³ The $d_{(060)}$ value (0.152 nm) is the same for all samples and its

position confirms the trioctahedral character of the clays. Main differences are observed for the $d_{(001)}$ reflection. The theoretical thickness of the T:O:T layer is 0.96 nm. The structural unit, composed of the layer thickness and the interlayer space, is given by the d -value corresponding to the (001) basal reflection ($d_{(001)}$). This value is 1.37 nm in the laponite, which is in quite good agreement with TEM measurement (1.44 nm). The $d_{(001)}$ values are lower for 473 K-DL (1.29 nm) and SDL (1.05 nm) materials, indicating that there is less water in the interlayer space.

While a quasi-total delamination of the raw laponite was observed by DLS, the XRD show that elementary disc crystals have stacked during the drying processes at 473 K or by aerosol spraying. The SDL/B-x nanocomposite samples were also analyzed by XRD. For all compositions, patterns exhibit diffraction peaks indicating a laponite-like structure. However strong differences are observed in the $d_{(001)}$ region (Fig. 8(b)). The $d_{(001)}$ values are much higher in the presence of Brij58 and increase with the amount of surfactant (Fig. 8B). This indicates the presence of surfactant in the interlayer space. The increase of the $d_{(001)}$ value with the amount of Brij58 can be correlated to the increase of Brij58 amount in the interlayer space leading to different aggregation state of surfactant polymer chains.

Similarly to surfactant-free systems, DLS showed that laponite was quasi-totally exfoliated in water and the introduction of Brij58 molecules has promoted the stacking of the elementary disc crystals followed by an aggregation to form

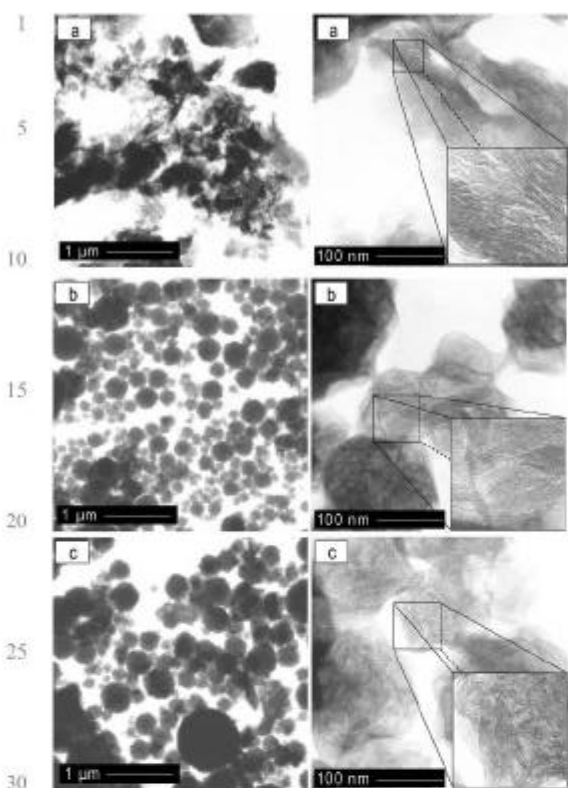


Fig. 7 TEM micrographs of (a) RL, (b) SDL and (c) SDL/B-2 samples

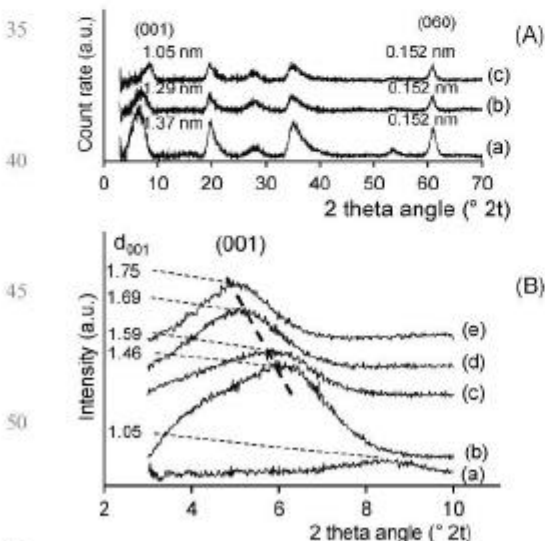


Fig. 8 XRD patterns (A) of (a) RL, (b) 473 K-DL, (c) SDL samples and (B) of (a) SDL, (b) SDL/B-2, (c) SDL/B-4, (d) SDL/B-6 and (e) SDL/B-8 samples with the corresponding inter-reticular distances in nm.

primary laponite particles. XRD analyses confirmed that the formation of primary laponite particles is aided by surfactant molecules which cover elementary discs so explaining their presence in the interlayer space. At 2 and 4 g L⁻¹ Brij58 initial concentrations, the $d_{(001)}$ observed for resulting composites are broader and multicomponent compared to those observed for composites obtained at 6 and 8 g L⁻¹ initial concentrations. This indicates a heterogeneous layer stacking distribution probably as a result of a lower degree of organisation for low amount of surfactant.

The porosity of spray-dried laponite and Brij58/laponite samples has been investigated by nitrogen sorption analyses. N₂-adsorption/desorption isotherms and corresponding pore size distributions are reported in Fig. 11A. Calculated data such as surface area (S_{BET}), microporous area (S_{micro}), pore diameter (ϕ_p) and pore volume (V_p) are listed in Table 1. It is worth noting that clay surface areas measured by nitrogen sorption are underestimated.³⁴

Isotherms of the surfactant-free materials are type IV_b and exhibit a wide triangular H₂ hysteresis at medium relative pressures. This type of isotherm is characteristic of mesoporous materials. The H₂ hysteresis is both characteristic of ink-bottle-like pores (internal porosity) and small sphere-like particles with interparticular textural porosity. This latter case would correspond to raw and dried laponite samples which, as observed by SEM, are constituted of 30-nm spherical particles. Mesoporosity within the spray-dried laponite sample is also textural but in that case created by aggregation of the large stacked layers that constitute the spherical particles observed for this sample by SEM and TEM. For all samples, the same narrow pore size distribution was observed with an average pore diameter at 4 nm. The BET surface area of raw laponite is quite high (351 m² g⁻¹) compared to other clays because the primary particles are very small (25 nm). Although, the BET surface area was in the same value range (Table 1), the contribution of microporosity was much lower for spray-dried laponite sample. This is probably due to the edge-to-edge stacking of stacked elementary disc particles upon the spray-drying process that reduce the textural microporosity observed when stacked elementary discs aggregate, as observed for raw and 200 °C-dried laponite samples. The resulting larger laponite particles create mesoporosity when they aggregate to form the spheres. As a consequence, mesoporosity and pore volume are more important for the spray-dried materials. The N₂ sorption isotherm of this material exhibits also a high increase of N₂ adsorbed volume at high relative pressure ($P/P_0 \sim 0.9$) which characterize the presence of large mesopores and macropores. This extra textural porosity can be correlated to the porosity between spheres and the roughness on their surface which may create large mesopores.

Nitrogen adsorption-desorption isotherms of sprayed Brij-laponite composites are illustrated in Fig. 9B and their porous characteristics are listed in Table 1.

Isotherm shapes of SDL/B-2 and SDL/B-4 materials are similar to those of the SDL material, but the total adsorbed volume is lower. Hysteresis loops expand almost in the same relative pressures range, indicating that pore sizes and their size distributions are similar. The SDL/B-6 sample presents a type III isotherm and no porosity could be detected for the

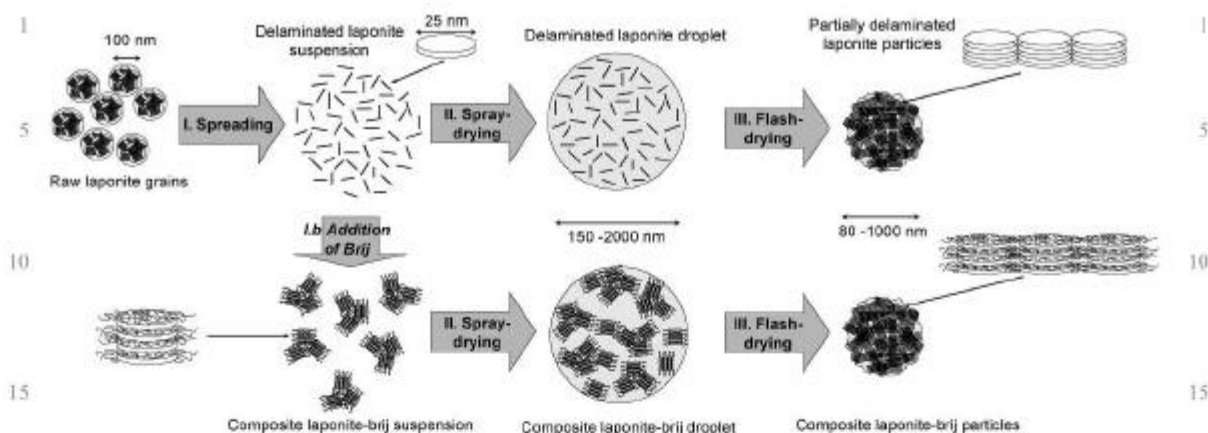


Fig. 11 Schematic representation of the proposed mechanism of formation.

Table 1 N_2 -sorption data of RL, SDL and SDL/B-*x* samples: surface area (S_{BET}), microporous area (S_{micro}), pore diameter (a_p) and pore volume (V_p)

Sample	$S_{BET}/m^2 g^{-1}$	$S_{micro}/m^2 g^{-1}$	a_p/nm	$V_p/cm^3 g^{-1}$
RL	351	166	3-5	0.24
473 K-D laponite	318	137	3-5	0.16
SDL	331	58	3-5	0.29
SDL/B-2	169	147	3-5	0.18
SDL/B-4	89	67	3-5	0.12
SDL/B-6	11	0	n.d. ^a	0.07

^a Desorption branch. ^b n.d.: there is no signification to determine value in this case.

SDL/B-8 sample. Porous characteristics presented in Table 1 show clearly the decrease of porosity with initial Brij58 concentration. This can be explained by the blocking of the textural porosity within spheres by Brij58 surfactant molecules.

Prior to thermal analyses, all samples were previously dehydrated by oven-drying (303 K) and then re-hydrated in volume under controlled moisture (55%, under saturated $Ca(NO_3)_2$ atmosphere). Thermogravimetric curves are reported in Fig. SMI of ESI.† The thermograms of surfactant-free samples present a first loss of weight in the 50–200 °C range which is associated to an endothermic phenomenon and corresponds to the departure of physisorbed water. The second small weight loss (about 3–4%) in the 200–650 °C range corresponds to the dehydroxylation of Si–OH, Mg–OH and/or Li–OH groups. A third and last weight loss is observed in the 650–750 °C temperature range which is associated to an exothermic phenomenon and corresponds, as confirmed by XRD, to the phase transition from laponite to enstatite. The departure of physisorbed water and the phase transition are also observed in the thermograms of spray-dried Brij58/laponite materials. There is also a weight loss in the 200–650 °C temperature range which is more significant than that observed for surfactant-free laponite samples. This weight loss corresponds mainly to the decomposition of the Brij58 surfactant and less to dehydroxylation. Percentages of weight losses (calculated from curves), the temperatures corresponding to

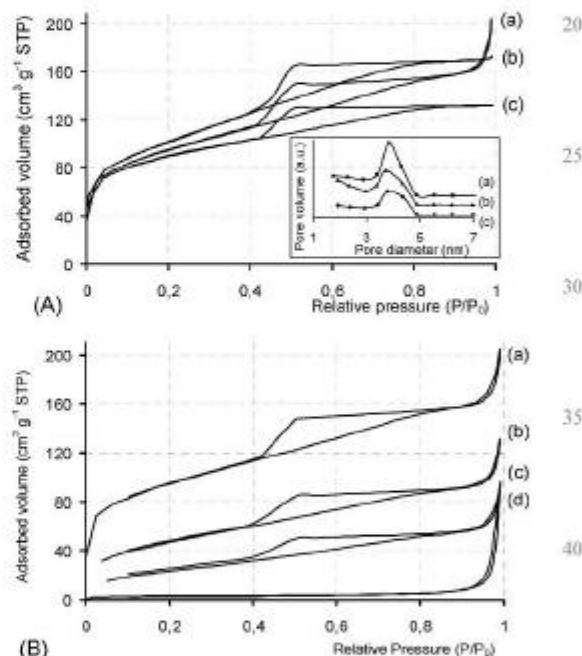


Fig. 9 N_2 adsorption-desorption isotherms and corresponding Halley modified BJH pore size distributions (A) of (a) RL, (b) 473 K-DL, (c) SD? and (B) of SDL (a), SDL/B-2 (b), SDL/B-4 (c) and SDL/B-6 (d) samples

the maxima of the endothermic peaks associated to the departure of water physisorbed (T_w), of the exothermic peaks associated to the surfactant decomposition (T_{Brij}) and of the exothermic peak associated to the phase transition (T_{cris}), the theoretical ($\%_{th}$) and experimental ($\%_{exp}$) Brij58 amounts (weight percentages) are reported in Table 2. The weight loss due to physisorbed water is lower for spray-dried Brij58/laponite composites compared to surfactant-free samples. Moreover, this weight loss decreases with an increased amount

Table 2 Thermal analysis data: percentage weight losses Δw_{50-200} , $\Delta w_{200-650}$ and $\Delta w_{650-750}$ in the 50–200, 200–650 and 650–750 °C temperature ranges (calculated from curves), temperatures corresponding to the maxima of the endothermic peaks associated to the departure of physisorbed water (T_{end}), of the exothermic peaks associated with surfactant decomposition (T_{Brij}) and of the exothermic peak associated to the phase transition (T_{ex}), and the theoretical ($\%_{\text{th}}$) and experimental ($\%_{\text{exp}}$) percentages of Brij58

Sample	Δw_{50-200} [T_w /°C]	$\Delta w_{200-650}$ [T_{Brij} /°C]	$\Delta w_{650-750}$ [T_{ex} /°C]	$\%_{\text{th}}$	$\%_{\text{exp}}$
RL	14.2 [130]	3.0	2.1 [727]		
200 °C-L	12.2 [123]	4.5	5.5 [720]		
SDL	16.7 [107]	3.8	2.1 [746]		
SDL/B-2	9.1 [74]	11.3 [315 ; 360; 380] ^a	1.4 [750]	9.1	12.4
SDL/B-4	5.4 [70]	16.4 [280; 315 ; 400; 450] ^a	2.3 [750]	16.7	17.3
SDL/B-6	6.6 [67]	24.7 [245 ; 280 ; 315 ; 370] ^a	2.0 [750]	27.1	25.8
SP/B-8	3.7 [65]	29.8 [215 ; 300 ; 420] ^a	3.7 [745]	28.6	30.9
Brij58/Quartz	0.7 [50]	37.2 [247 ; 360; 430; 460] ^a		40.0	37.5

^a The temperatures corresponding to the main weight losses are shown in bold and the temperatures corresponding to weak endothermic signals (shoulders) are indicated in italics.

of adsorbed surfactant molecules. These observations can be related to the adsorption of Brij58 surfactant molecules on the laponite platelet surface that reduce the amount of adsorbed water. It is noteworthy that the endotherms are at lower temperature for Brij58/laponite composites which could be related to the presence of water molecules weakly adsorbed possibly due to the presence of surfactant molecules adsorbed and/or the hydrophobic part of the surfactant molecules. The second weight loss is in quite good agreement with the initial amount of surfactant introduced in the suspension. This weight loss starts at higher temperatures (maxima at 315 °C) for SDL/B-2 and SDL/B-4 samples compared to the reference system Brij58/Quartz (maximum at 247 °C) which could be explained by the interaction between surfactant and the laponite platelet surface. Concerning the two samples SDL/B-6 and SDL/B-8, the presence of two exotherms indicates a mixture of Brij58 surfactant molecules in interaction with the laponite platelet surface (maxima at 315 and 300 °C, respectively) and free Brij58 surfactant molecules (maxima at 245 and 215 °C, respectively). These free surfactant molecules are probably aggregated to those interacting with the clay surface. Concerning the exotherm associated to the phase transition, maxima of temperatures are displaced to higher temperatures for spray-dried samples (ca. 750 cf. 725 °C). This can be due to the disordered stacking of clay layers (partial delamination) as observed by TEM.

FTIR spectra of surfactant-free materials were found to be similar (Fig. SM2, ESI†): a broad multicomponent band was observed at around 3700–3000 cm^{-1} , in a range of frequencies usually assigned to surface hydroxyl groups and adsorbed water. The main component of this band consists of the overlapping of two components: Si–OH (at 3630 cm^{-1}) and Mg–OH (at 3685 cm^{-1}) stretching vibrations and the $\nu(\text{O–H})$ stretching frequency at 3465 cm^{-1} due to physisorbed water.⁵⁵ The $\delta(\text{O–H})$ deformation band at 1640 cm^{-1} is another indication of the presence of water. In the low energy region, the spectra show one broad band with a maximum peak at 1005 cm^{-1} assigned to Si–O and Si–O–Si stretching vibrations, one band around 660 cm^{-1} due to O–H bending vibration from adsorbed water, and one band at 540 cm^{-1} assigned to Mg–O vibration. Bands characteristic of the clay were also observed in the FTIR spectra of Brij58/laponite nanocomposites. In addition, these spectra exhibited bands

at 2800–3000 cm^{-1} assigned to C–H stretching, and at 1470, 1360, 1345, 1280 and 1245 cm^{-1} assigned to CH deformations, which are relevant to the presence of Brij58 surfactant molecules. It is also interesting to note that the bands observed in the Si–O–H and HO–H region (3200–3700 cm^{-1}) and at 1640 cm^{-1} are somewhat less intense indicating a lower amount of adsorbed water, which could be related to a higher hydrophobic character due to the presence of surfactant molecules. As a consequence the sharp bands at 3710 and 3690 cm^{-1} assigned to isolated OH groups from Si–OH and Mg–OH, respectively, are increased in intensity.

Finally, solid-state multinuclear magnetic resonance experiments were performed. The ²⁹Si MAS NMR spectra of raw laponite and spray-dried laponite are presented in Fig. SM3 (ESI†). Two main resonances at –94.8 and –85.1 ppm are clearly observed which correspond to Q³ and Q² units, respectively.⁵⁶ Q³ and Q² units represent (SiO)₃Si–(OMg) and (SiO)₂(MgO)Si–OH species, respectively. Q² units account for silicon located on the edge of laponite particles. However, the spectral simulation of the spectra with WINFIT software⁵⁷ have revealed the presence of two resonances at –94.4 and –97.1 ppm which could be assigned to hydrated and dehydrated (SiO)₃Si–OMg species, respectively. Indeed, Mandair *et al.* have observed a shielding of silicon resonances when laponite was heated at 200 °C.⁵⁶ This was attributed to the loss of the interlayer water which interacts via hydrogen bonding with the basal oxygen atom. Similarly, the signal at –85.1 ppm was simulated with two components at –84.1 and –85.8 ppm, which were assigned to hydrated and dehydrated Q² (SiO)₂(MgO)Si–OH species, respectively. Relative amounts of the different Q² and Q³ species were calculated from spectral simulation. The molar ratio Q²/Q³, taking into account the low resolution of ²⁹Si MAS NMR techniques is roughly the same for both RL (8.8/91.2) and SDL (7.7/92.3) samples. Therefore, as observed by FTIR, silanol groups do not seem to be affected by the flash drying process.

Due to the presence of surfactant molecules in spray-dried Brij58/laponite materials, ¹H MAS NMR spectra were only recorded on dehydrated raw and spray-dried laponite and are reported in Fig. SM4 (ESI†). Three resonances with similar intensity and broadness were distinguished from ¹H NMR spectra recorded on surfactant-free materials. The most intense signal at 0.4 ppm, can be assigned to MgOH located in

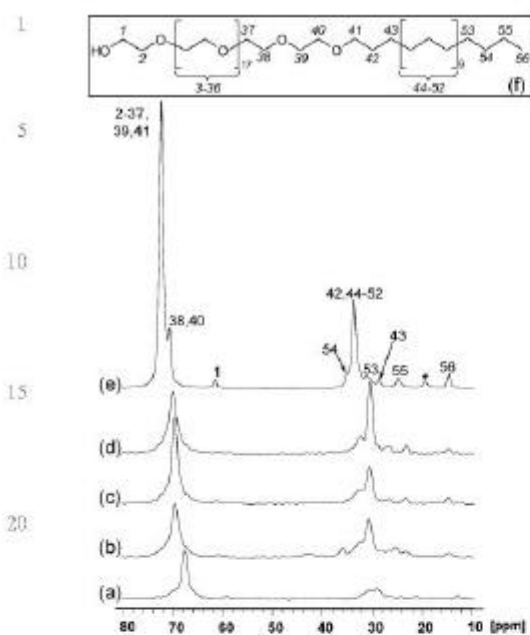


Fig. 10 ^{13}C NMR spectra of sprayed Brij58/laponite composites. (a) SDL/B-2, (b) SDL/B-4, (c) SDL/B-6, (d) SDL/B-8 and (e) pure Brij58. The formula and carbon assignation of Brij58 are shown in inset (f).

the octahedral layers of laponite platelets.⁵⁸ The shoulder observed at -0.6 ppm was assigned, in agreement with the literature, to hydrogen-bond donor OH groups linked to Mg nuclei.⁵⁹ Finally, the small resonance observed at 1.6 ppm may be assigned to Si-OH groups of the tetrahedral layers.⁶⁰

From ^{29}Si and ^1H NMR data it seems that no change has occurred at the hydroxyl group level indicating no condensation under spray-drying.

For both raw and sprayed laponite samples, one ^7Li MAS NMR resonance was observed at -0.4 ppm (spectra not shown). As the chemical shift and intensity of the signal are similar for both samples, it can be concluded that the spray-drying process did not affect the local environment of lithium atoms in the materials.

The ^{13}C CP-MAS solid-state NMR spectra of Brij58/laponite nanocomposites are presented in Fig. 10. Resonance lines were assigned according to a liquid ^{13}C NMR simulated spectrum with ACD/I-LAB software.^{61,62} Spectra show resonances in the $12\text{--}38$ ppm region, which are attributed to CH_2 and CH_3 groups of the alkyl chain, and resonances in the $48\text{--}75$ ppm region, which are attributed to CH_2 groups of the polyethylene oxide chain. ^{13}C NMR data confirm the presence of Brij58 molecules as observed by FTIR and confirm their integrity. Variation in the chemical shifts, intensities and resolution of CH_3 and CH_2 lines from both alkyl and polyethylene oxide chains are most probably due to change of conformation of chains and different chain-to-chain interactions as a consequence of the aggregation type with increased surfactant amount on the clay surfaces.

FTIR did not show any relevant change in bands characteristic of silanol groups. However, TEM showed that stacked layers particles have associated edge-to-edge to each other to form ~ 100 nm-length clay layers. Moreover, the fact that spray-dried spherical laponite particles are stable in water is indicative of the strong interaction of stacked primary laponite particles and aggregates. NMR and FTIR techniques are probably not sensitive enough to detect Si-O-Si bridge formation during the spray-drying process. Quantitative ^1H NMR experiments could help to detect the condensation of a few Si-OH groups.

Mechanism of formation

As is usually observed, laponite particles were initially delaminated in water. DLS is consistent with the main presence of isolated and/or stacked layers. It is noteworthy that the concentration 20 g L^{-1} is above the gelation concentration for laponite ($C_g = 9\text{ g L}^{-1}$) and corresponds to the limit of birefringence area (C_{NI}).⁶³ Above this concentration, laponite platelets form liquid crystal mesophases. Nevertheless, DLS has indicated a size distribution ranging from 5 to 30 nm for 24 h-aged (under stirring) 1 , 5 and 20 g L^{-1} salt-free laponite suspensions in distilled water (although this technique is not really adapted to determine hydrodynamic radii of thin disc particles such as laponite elementary crystal discs). However, a size distribution from 40 to 80 nm was observed for a 7 -day-aged (24 h under stirring and 6 days under static conditions) 20 g L^{-1} salt-free laponite suspension. 24 h-aged (under stirring) suspensions are probably composed of isolated and stacked elementary laponite crystal discs while aggregates were formed in the 7 -day-aged sample. When Brij58 surfactant molecules are introduced in the medium, these layers are covered by surfactant molecules and stacked via surfactant/surfactant interactions. After spray-drying, micron-size spherical particles are formed from both laponite and Brij58/laponite suspensions. The laponite structure was revealed by XRD indicating that the 473 K flash-drying induces a stacking of the layers by self-assembling in a closed volume delimited by the droplet size. Moreover, TEM revealed the edge-to-edge stacking of the stacked particle layers resulting in the formation of 100 nm-length and 30 nm-height layered particles that agglomerate with each other within water droplets to form spherical particles. Interlayer distances d_{001} were higher for Brij58/laponite composites and increased with increased surfactant loading as a consequence of the presence of the surfactant molecules in the interlayer space. Stacking of layers was found to be less ordered by XRD for spray-dried materials. This is probably a consequence of the fast drying process. As it was showed by Gabriel *et al.*,⁶⁵ laponite nanolayers form liquid crystalline (LC) mesophases at high concentration, whose structures depend on the clay concentration. This means that in our system, several LC mesophases probably occurred and succeeded each other during the drying process until one freeze. *In situ* SAXS measurements would help to follow the phase transitions, evaluate the transition kinetics and identify the different mesophases.⁶⁴

Partial delamination was also observed for spray-dried Brij58/laponite composite particles with the delamination

1 degree increasing with the amount of surfactant loading. This
 2 is related to the presence of surfactant molecules in the
 3 interlayer space. As observed by SEM and TEM, a spherical
 4 particle formed under spray-drying presents a significant sur-
 5 face roughness due to the aggregation of plate-like particles
 6 within the water droplets. As a consequence, textural meso-
 7 porosity was created inside and between the spheres and the
 8 microporosity was decreased (N_2 -sorption analyses). The pro-
 9 posed mechanism of formation is schematically represented in
 10 Fig. 11. Finally, spray-dried laponite particles are stable over
 11 several days when they are spread into distilled water, unlike
 12 raw laponite particles, indicating that stacked laponite ele-
 13 mentary discs are strongly linked together. However, no
 14 condensation between SiOH edge groups was observed by
 15 either NMR and FTIR.

Conclusion

20 An aerosol process that combines both the use of nanobuild-
 21 ing blocks and the confinement of reaction volume inside
 22 droplets has been used to form laponite and Brij58/laponite
 23 nanocomposite spherical micron-size particles. Several techni-
 24 ques have been used to characterize and get better insight in
 25 the formation mechanism of these macrostructures. Quasi-
 26 spherical clay particles were obtained by a spray-drying treat-
 27 ment on a laponite colloidal suspension in the presence or
 28 absence of Brij58 surfactant. Sphere sizes ranged from 70 to
 29 1000 nm with an average size of about 220 nm. Laponite
 30 elementary crystal discs used as nanobuilding blocks stack
 31 face-to-face and edge-to-edge to form layered particles with
 32 clay structure, which aggregate in larger spherical particles.
 33 Adding Brij58 to the initial laponite suspension allows not
 34 only to slow down the gelification process by steric protection
 35 of the laponite discs, but also links elementary disc crystals. As
 36 a consequence, the interlayer space is larger in spray-dried
 37 Brij58/laponite composites than in spray-dried laponite. All
 38 spherical particles prepared by spray-drying were found to be
 39 partially delaminated. A mechanism has been proposed to
 40 explain the formation of these particles: a re-stacking of
 41 delaminated layers that occurs under the fast drying of the
 42 laponite suspension associated with the aerosol process.

43 Unlike raw laponite, spray-dried laponite-based materials
 44 are stable in water. This stability is very interesting for
 45 applications such as sorbents for contaminants in liquid
 46 media. Indeed, macrostructures can be easily separated from
 47 the solution and reduce charge effects if used in filtering
 48 devices. These macrostructures present a high surface area
 49 such as laponite nanoparticles but with a larger mesoporosity
 50 proportion. The presence of mesoporosity inside spheres
 51 allows diffusion of large molecules and may help in species
 52 diffusion. Moreover, the laponite structure confers ionic ex-
 53 change ability. Concerning the Brij58/laponite composites, the
 54 presence of surfactant molecules renders the composite more
 55 hydrophobic and enhances its sorption properties for organic
 56 molecules.

Experimental

Materials

5 All chemicals were used as received. Raw laponite (RD grade)
 6 was provided by Rockwood Additives Ltd with the following
 7 chemical formula: $Na_{0.7}^+((Si_8Mg_{5.5}Li_{0.5})O_{20}(OH)_4)^{-0.7}$.³⁹
 8 This trioctahedral phyllosilicate is composed of tetrahedral
 9 layers filled by Si atoms linked by oxygens and octahedral
 10 layers are constituted of Mg and Li atoms linked by oxygens
 11 and hydroxyl groups. This substitution creates a deficit in the
 12 positive charges which is balanced by sodium cations located
 13 in the interlayer space. As shown in Fig. 12, the laponite unit
 14 cell size is $0.53 \times 0.92 \times 1$ nm.⁶⁵

15 The non-ionic surfactant Brij58 was purchased from Fluka.
 16 This amphiphilic diblock copolymer is a poly(ethyleneoxi-
 17 de)alkyl ether surfactant of formula $C_{16}H_{33}(OC_2H_4)_{20}OH$.

Preparation of the laponite and Brij58/laponite suspensions

18 In a typical preparation, laponite suspension is prepared by
 19 spreading raw laponite powder into 500 mL of distilled water
 20 at a 20 g L^{-1} concentration under stirring at room tempera-
 21 ture. The resulting suspension is then maintained under stir-
 22 ring for 24 h before the spray-drying process. For Brij58-
 23 laponite systems, the solid Brij58 surfactant is added to the
 24 homogeneous laponite suspension (before aging under stirring
 25 for 24 h) to a concentration ranging from 2 to 8 g L^{-1} .

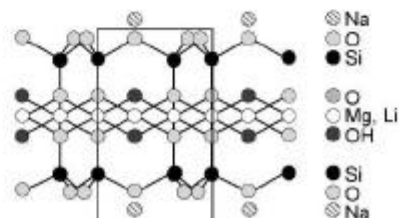
Spray-drying treatment

26 The spray drying apparatus is composed of a constant output
 27 atomizer (TSI model 3076), nominally providing droplet
 28 particles of 2000 nm mean diameter, at a fixed N_2 gas pressure
 29 of 2 bar. The solution was pumped-out and sprayed-out of the
 30 atomizer in the form of fine particles that were then carried by
 31 the N_2 gas flux to a tubular furnace operating at 473 K
 32 allowing the evaporation of water. Dried particles were col-
 33 lected on a 200 nm membrane filter. The spray-drying set-up is
 34 also composed with a vacuum flask refrigerated with an ice-
 35 bath to condense water and a vacuum pump to keep the gas
 36 flux constant in a laminar regime. A global scheme is shown in
 37 Fig. 13.

38 As a reference sample, a part of the laponite suspension was
 39 dried at 473 K in an oven overnight (sample 473 K-DL).

Characterization techniques

40 Apparent densities were determined from the mass and the
 41 global volume occupied by the dried samples placed in a
 42 cylindrical vial. An average value was determined from



43 Fig. 12 Schematic representation of the laponite™ unit cell (inspired
 44 from ref 39)

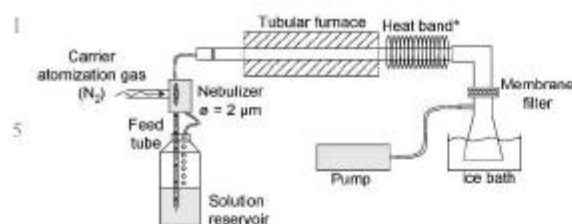


Fig. 13 General scheme of the spray-drying apparatus. *The heat band allows to maintain an elevated temperature to avoid water condensation in the glass tube.

volume measurements taken just after filling the vial with the clay sample and after packing down the powder by gently tapping the filled vial on the bench.

Dynamic light scattering (DLS) measurements were performed using a Malvern Instruments ZetaSizer NanoZS equipped with a He-Ne laser ($\lambda = 633$ nm). Particle sizes were calculated using a non-negative-least-square (NNLS) algorithm. Measurements, repeated five times for each sample, were made on as-made initial suspensions and spray-dried powder spread out in distilled water at a ~ 5 g L⁻¹ concentration.

X-Ray diffraction (XRD) patterns were recorded on a Philips X'Pert diffractometer (Cu-K α radiation: $\lambda = 0.15406$ nm, 2θ scan range: 3–70°, step size: 0.02°/2s) equipped with a X'celerator detector.

Simultaneous thermogravimetric and differential thermal analyses (TGA/DTA) were carried out in simulated dry air (O₂/N₂ mixture) on a Setaram Labsys thermoanalyser. The temperature profile ranged from 298 to 1073 K with a heating rate of 5 K min⁻¹, using alumina as a reference.

Nitrogen sorption analyses were obtained with a Micromeritics Tristar sorptometer using standard continuous procedures at 77.15 K on samples that had been degassed at 363 K for 1 h and then at 403 K under high vacuum for at least 10 h. Surface area was calculated according to the Brunauer–Emmett–Teller (BET) model⁶⁶ over a relative pressure range of 0.05–0.30; microporous area was calculated according to the t-plot method. Pore diameter distribution was calculated according to the Barret–Joyner–Halenda (BJH) method,⁶⁷ modified by the Halsey thickness curve correction⁶⁸ on the desorption branch.

Scanning electron microscopy (SEM) was carried out on a Philips XL 30 microscope equipped with a field-emission gun (FEG) operating at 7 kV accelerating voltage. The samples were previously deposited on carbon tape and sputter-gold-coated.

Transmission electron microscopy (TEM) was performed on a Philips CM 200 microscope operating at 200 kV (LaB₆ filament). As-prepared colloidal suspensions or solid samples spread out in distilled water at ~ 1 g L⁻¹ were deposited onto carbon and formvar-coated 200 mesh copper grids.

Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy was run in the transmission mode with a Bruker equinox 55 FRA 106/S spectrometer operating over a range from 400 to 5000 cm⁻¹, with a 2 cm⁻¹ resolution (32 scans). 1 cm-diameter pellets were

prepared by mixing 1 mg of the sample to analyze with 100 mg of dried KBr.

Magic angle spinning (MAS) multinuclear (¹H, ⁷Li, ¹³C and ²⁹Si) magnetic resonance (NMR) experiments were run on a Bruker Avance 300 spectrometer ($B_0 = 7.1$ T) using conditions reported in Table 3.

Acknowledgements

We would like to thank Dr S. Rigolet and Pr C. Marichal for their assistance and comments concerning NMR spectroscopy. Rockwood Ltd is also acknowledged for the gift of laponite RD.

References

- 1 R. Brayner, *Nano Today*, 2008, **3**(1–2), 48–55.
- 2 D. Baechi, R. Buser and J. Dual, *J. Nanoparticle Res.*, 2000, **2**, 393–399.
- 3 H. Zeng, J. Li, J. P. Liu, Z. L. Wang and S. Sun, *Nature*, 2002, **420**, 395–398.
- 4 Z. Liu, L. Ci, N. Y. J in-Phillipp and M. Rühle, *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**, 4619–4625.
- 5 C. Sanchez, G. J. de A. A. Soler-Illiu, F. Ribot, T. Lalot, C. R. Mayer and V. Cubuil, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 3061–3083.
- 6 H. Bönemann, W. Brijuos, R. Brinckmann, T. Joußen, B. Korall and E. Dinjus, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1991, **30**, 1312–1314.
- 7 M. I. Reetz and S. R. Waldrogl, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1997, **36**, 865–867.
- 8 H. A. Matting and W. Brockmann, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1968, **7**, 598–605.
- 9 H. W. Ch. Postma, T. Teepen, Z. Yao, M. Grifoni and C. Dekker, *Science*, 2001, **293**, 76–79.
- 10 Y. Huang, X. F. Duan, Y. Cui, L. J. Laubon, K. H. Kim and C. M. Lieber, *Science*, 2001, **294**, 1313–1317.
- 11 T. Rueckes, K. Kim, E. Joselevich, G. Y. Tseng, C. L. Cheung and C. M. Lieber, *Science*, 2000, **289**, 94–97.
- 12 Y.-W. Jun, J.-W. Seo, S. J. Oh and J. Cheon, *Coord. Chem. Rev.*, 2005, **249**, 1766–1775.
- 13 R. Jin, Y. Cao, C. A. Mirkin, K. L. Kelly, G. C. Schatz and J. G. Zheng, *Science*, 2001, **294**, 1901–1903.
- 14 J. S. Bradley, B. Teschte, W. Busser, M. Maase and M. T. Reetz, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 4631–4636.
- 15 V. F. Puentes, D. Zanchet, C. K. Erdonmez and A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 12874–12880.
- 16 S.-M. Lee, Y.-W. Sun, S.-N. Cho and J. Cheon, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 11244–11245.
- 17 S. Dirè, G. Brusatin, M. L. Di Vona, P. Egger, M. Ferrari, P. Innocenzi, S. Licocchia, P. Romagnoli, M. Trombetta and L. Zampedri, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2005, **25**, 2051–2054.
- 18 P. Fratzl, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2003, **8**, 32–39.
- 19 M. Stark, S. Grip, A. Rising, M. Hedhammar, W. Engstrom, G. Hjeltn and J. Johansson, *Biomacromolecules*, 2007, **8**, 1695–1701.
- 20 H. Wang, C. Xie, D. Zeng and Z. Yang, *J. Colloid Interface Sci.*, 2006, **297**, 570–577.
- 21 S. Ding, J. Guo, X. Yan, T. Lin and K. Xuan, *J. Cryst. Growth*, 2005, **284**, 142–148.
- 22 M. Mo, J. C. Yu, L. Zhang and S.-K. Li, *Adv. Mater.*, 2005, **17**, 736–760.
- 23 L. Huerta, C. Guillem, J. Latorre, A. Beltran, D. Beltran and P. Amoros, *Solid State Sci.*, 2005, **7**, 405–414.
- 24 S.-B. Xiang and X. Xiang, *Mater. Lett.*, 2007, **61**, 3662–3665.
- 25 H. Yi, H. Song and X. Chen, *Langmuir*, 2007, **23**, 3199–3204.
- 26 P. Yang, T. Deng, D. Zhao, P. Feng, D. Pine, B. F. Chmelka, G. M. Whitesides and D. Stucky, *Science*, 1998, **282**(5397), 2244–2246.
- 27 K. Master, in *Spray-Drying Handbook*, ed. Longman Scientific and Technical, Harlow, 1990.
- 28 Y. Lu, H. Fan, A. Stamp, T. L. Ward, T. Riecker and C. J. Brinker, *Nature*, 1999, **398**, 223–226.

1 **Table 3** Experimental conditions for NMR acquisitions

Nucleus	Probe head	Resonance frequency, ω_0 /MHz	Technique	Pulse width/ μ s	Angle/rad	Repetition delay/s	Contact time/ms	No. of scans
^{29}Si	7 mm	59,63	MAS-DEC ^a	1.33	$\pi/6$	80		~ 600
^{13}C	7 mm	75,48	CP ^b -MAS	4.7	$\pi/2$	4	2	> 14000
$^1\text{H}^c$	2.5 mm	300,14	MAS	3.03	$\pi/2$	2		600
^7Li	2.5 mm	116,64	MAS	1.03	$\pi/8$	0,4		3750

^a DEC – proton decoupling. ^b CP – ^1H ^{13}C crossed polarization. ^c ^1H NMR spectroscopy analyses, samples have been previously dehydrated for 24 h at 363 K under vacuum to remove adsorbed water.

- 10 29 C. J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger and H. Fan, *Adv. Mater.*, 1999, 11, 579–585.
- 30 G. V. Rama Rao, G. P. Lopez, J. Bravo, H. Pham, A. K. Datye, H. Xu and T. L. Ward, *Adv. Mater.*, 2002, 14, 1301–1304.
- 31 M. T. Bore, S. B. Rathod, T. L. Ward and A. K. Datye, *Langmuir*, 2003, 19, 256–264.
- 15 32 N. Baccile, D. Grosso and C. Sanchez, *J. Mater. Chem.*, 2003, 13, 3011–3016.
- 33 I. V. Melnyk, Y. L. Zub, E. Véron, D. Massiot, T. Caociguerra and B. Alonso, *J. Mater. Chem.*, 2008, 18, 1368–1382.
- 34 P. J. Bruinsma, A. Y. Kim, J. Liu and S. Baskaran, *Chem. Mater.*, 1997, 9, 2507–2512.
- 20 35 D. Grosso, G. J. A. A. Soler-Illis, E. L. Crepaldi, B. Charleux and C. Sanchez, *Adv. Funct. Mater.*, 2003, 13, 37–42.
- 36 M. Jaber, F. O. M. Galain and J. Michè-Bredès, *Clays Clay Miner.*, in press.
- 37 F. Iskandar, Mikrajuddin and K. Okuyama, *Nano Lett.*, 2001, 1, 231–234.
- 25 38 Laponite technical data sheet, www.Laponite.com, Rockwood Additives Limited.
- 39 L. M. Daniel, R. L. Frost and H. Y. Zhu, *J. Colloid Interface Sci.*, 2007, 316, 72–79.
- 40 J. M. Saunders, J. W. Goodwin, R. M. Richardson and B. Vincent, *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103, 9211–9218.
- 30 41 Z. Grauer, D. Avnir and S. Yariv, *Can. J. Chem.*, 1984, 62, 1889–1894.
- 42 S. Yariv, M. Muller-Vommoc, G. Kahr and A. Rub, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 1989, 35, 1941–1952.
- 43 B. Brahimi, P. Labbe and G. Reverdy, *Langmuir*, 1992, 8, 1908–1918.
- 44 A. de M. F. Guimarães, V. S. T. Ciminelli and W. L. Vasconcelos, *Mater. Res.*, 2007, 10, 37–41.
- 35 45 P. Mongondry, T. Nicolai and J.-F. Tassin, *J. Colloid Interface Sci.*, 2004, 275, 191–196.
- 46 Several Brij surfactants Brij 56, Brij 58, Brij 97, Brij 700, were tested under our conditions (laponite water suspension at 20 g L⁻¹ and surfactant at 2–8 g L⁻¹) and only Brij 58 surfactant gave stable colloidal suspensions without gelling.
- 40 47 T. Nicolai and S. Coeard, *Langmuir*, 2000, 16, 8189–8293.
- 48 J. D. F. Ramsay and P. Lindner, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1993, 89, 4207–4214.
- 49 A. Mourehid, A. Delville, J. Lambert, E. Lécuyer and P. Levitz, *Langmuir*, 1995, 11, 1942–195048; Y. Qi, M. Al-Mukhtar, J.-F. Alcover and F. Bergaya, *Appl. Clay Sci.*, 1996, 11, 185–197.
- 50 F. Pignon, A. Magnin, J.-M. Piau, B. Cabane, P. Lindner and O. Diat, *Phys. Rev. E*, 1997, 56, 3281–3289.
- 51 A. Nelson and T. Cosgrove, *Langmuir*, 2004, 20, 2298–2304.
- 15 52 A. Nelson and T. Cosgrove, *Langmuir*, 2004, 20, 10382–10388.
- 53 J. M. Pralle, J. I. Garcia, J. Massam and J. A. Mayoral, *J. Mol. Catal. A*, 1998, 136, 47–57.
- 54 V. Médout-Marère, H. Belarbi, P. Thomas, F. Morato, J. C. Giuntini and J. M. Douillard, *J. Colloid Interface Sci.*, 1998, 202, 139–148.
- 20 55 M. D'Angelo, A. Fusco, G. Onori and A. Santucci, *Prog. Colloid Polym. Sci.*, 1993, 83, 350.
- 56 A.-P. S. Mandair, P. J. Michael and W. R. MacWhinnie, *Polyhedron*, 1990, 9, 517–525.
- 57 D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujci, Z. Gan and G. Hoatson, *Magn. Reson. Chem.*, 2002, 40, 70–76.
- 25 58 S. Borsacchi, M. Geppi, L. Ricci, G. Ruggeri and C. A. Veracini, *Langmuir*, 2007, 23, 3953.
- 59 C. Chizallet, G. Costentin, H. Laron-Pernot, M. Che, C. Bonhomme, J. Maquet, F. Delbecq and P. Sauter, *J. Phys. Chem. B*, 2007, 111, 18279–18287.
- 30 60 G. Hartmeyer, C. Marichal, B. Lebeau, S. Rigolet, P. Caultet and J. Hernandez, *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111, 9066–9071.
- 61 A. J. Williams, *ChemNewsCam*, 1999, 9, 4, 16–18.
- 62 Advanced Chemistry Development/Interactive Lab, <http://ilab.aocdlabs.com>.
- 63 J.-C. P. Gabriel, C. Sanchez and P. Davidson, *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 11139–11143.
- 35 64 C. Bossière, D. Grosso, H. Amenitsch, A. Gibaud, A. Coupé, N. Baccile and C. Sanchez, *Chem. Commun.*, 2003, 2798–2799.
- 65 Y. Qi, M. Al-Mukhtar, J.-F. Alcover and F. Bergaya, *Appl. Clay Sci.*, 1996, 11, 185–197.
- 66 S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, 60, 309–319.
- 40 67 E. P. Barrett, L. G. Joyner and P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, 73, 373–380.
- 68 G. D. Halley Jr., *J. Chem. Phys.*, 1948, 16, 931–937.

PARTIE B : ETUDE DE MISE EN FORME D'UN PHYLLOSILICATE

Les deux premières parties qui portaient sur le traitement de phyllosilicates modifiés ou non ont montré l'importance d'un traitement par lyophilisation sur la conductivité thermique. En effet ce traitement conduit à une restructuration des particules élémentaires apportant de la macroporosité. Les matériaux lyophilisés sont peu denses et peu conducteurs. Ceci montre l'importance d'une mise en forme, dont l'objectif est d'organiser les particules élémentaires tout en créant de la porosité.

La problématique principale de cette troisième partie est de conférer à un mélange phyllosilicate – additif organique une tenue mécanique suffisante pour satisfaire une certaine mise en forme tout en essayant d'améliorer les propriétés d'isolation thermique. Comme la porosité est nécessaire pour optimiser la conductivité thermique, nous avons arrêté notre choix sur des polymères ou des macromolécules organiques capables d'absorber de l'eau, à savoir des polymères superabsorbants synthétiques, des biopolymères et des biomolécules. Le rôle de ces additifs sera double : ils s'intercaleront au sein de l'espace interfoliaire pour conduire à une exfoliation totale et/ou ils s'adsorberont à la surface des particules et joueront le rôle de liants poreux.

Le choix de polymères ou macromolécules hydrophiles est basé sur le fait que ces systèmes sont capables d'absorber une grande quantité d'eau (effet de gonflement), ce qui devrait permettre de libérer de la porosité à l'issue de la lyophilisation.

Cette partie aborde donc tout d'abord l'élaboration de nanocomposites de type bentonite – superabsorbant, puis les nanocomposites de type bentonite–biopolymère et bentonite–biomolécules.

I. Composites phyllosilicates / superabsorbant

1. Présentation des matériaux

Le polymère superabsorbant employé dans cette partie est le polyacrylate de sodium réticulé, abrégé PANar dans la suite du manuscrit. Ses caractéristiques sont présentées en annexe. Il est capable d'absorber en quelques secondes jusqu'à mille fois sa masse en eau. Par rapport à un PANA «classique », le fait que le PANar soit déjà réticulé permet aux chaînes de polymère de se gonfler plus rapidement. En effet, c'est un polymère poreux dont les chaînes forment un réseau tridimensionnel. Une fois le polymère en suspension, les chaînes retiennent de véritables poches d'eau au sein du matériau.

Les mélanges de type bentonite – PANa ont été réalisés selon un protocole détaillé en annexe. Sur la base des nomenclatures utilisées précédemment, les échantillons seront dénommés comme suit : bent C_1 – PANar C_2 -I, avec C_1 et C_2 les concentrations respectives en bentonite et PANar ; le suffixe -I indique que le produit est lyophilisé.

2. Caractérisations des échantillons de type bentonite – PANar

Plusieurs paramètres ont été étudiés : l'influence du mode de congélation, l'influence de la concentration en polymère et de la concentration en phyllosilicate. En effet, le coût du procédé de lyophilisation est principalement imputable à l'étape séchage proprement dite. Il est donc nécessaire d'éliminer au préalable la plus grande quantité d'eau possible *i.e.* de travailler avec les concentrations de phyllosilicates les plus élevées possibles. A l'inverse, pour des raisons économiques la concentration en PANar introduit doit être la plus faible possible tout en assurant une cohésion mécanique. Enfin, certains modes de congélation sont plus réalistes d'un point de vue industriel mais ne sont pas sans conséquence sur la texture du matériau.

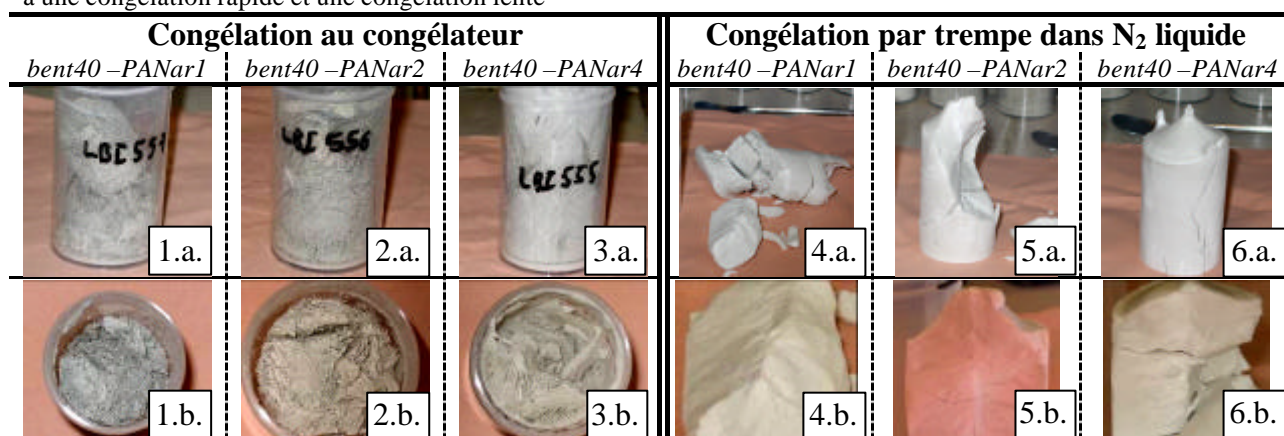
2.1 Aspect macroscopique

Avant la lyophilisation les produits doivent être congelés, ce qui peut être fait de plusieurs façons : bain cryogénique, congélateur, trempe dans l'azote liquide ... C'est une étape critique car

la température et la durée sont déterminantes sur la taille des cristaux d'eau et donc sur la texture du matériau final. La voie la plus lente (congélateur, $T = 262 \text{ K}$, $t > 1 \text{ h}$) ainsi que la plus rapide (flacon PP contenant le gel est plongé dans un bain dans l'azote liquide, $T = 77 \text{ K}$, $t \sim 5 \text{ min}$) ont été étudiées. Une agitation mécanique est maintenue en remuant le flacon dans le bain.

L'influence de la voie de congélation a été étudiée sur trois concentrations de PANAr (1, 2, et 4 g.L^{-1}) pour une concentration de phyllosilicate de 40 g.L^{-1} . La préparation de ces systèmes composites est présentée en annexe. Les photos de deux séries sont présentées dans le Tableau 28.

Tableau 28 : photos des échantillons composites bentonite 40 g.L^{-1} et PANAr 1, 2, et 4 g.L^{-1} après lyophilisation suite à une congélation rapide et une congélation lente




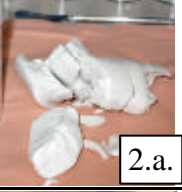
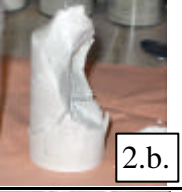
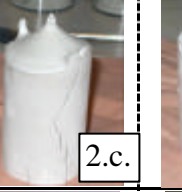
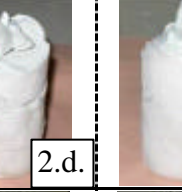
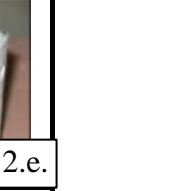

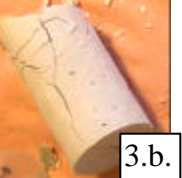

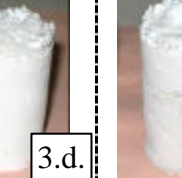



Les échantillons congelés au congélateur (photos 1 à 3) sont feuilletés et aérés ; ils se montrent par ailleurs très friables et n'ont aucune tenue mécanique en main, quelles que soient les concentrations des constituants. A l'inverse, les échantillons congelés par trempe dans l'azote liquide (n° 4 à 6) sont des blocs monolithiques homogènes. Leur tenue mécanique dépend de la concentration des constituants et sera discutée par la suite.

Les différences observées macroscopiquement peuvent s'expliquer par une différence de cinétique de congélation. Dans le cas de la congélation au congélateur, la cristallisation des molécules d'eau est beaucoup plus lente et progressive que dans le cas de la trempe dans l'azote liquide en raison de la température plus élevée (262 K contre 77 K). Les cristaux croissent plus lentement et deviennent plus gros mais moins nombreux que dans le cas de la trempe à l'azote liquide. Les feuilletés des phyllosilicates sont alors plus écartés et la macrostructure résultante est feuilletée et friable. A l'inverse, dans le cas de la trempe dans un bain d'azote liquide, la vitesse de congélation est élevée et par conséquent la nucléation de la glace se fait en davantage de points mais est moins développée (les cristaux de glace sont de petite taille).^[3]

L'objectif étant d'obtenir des blocs possédant une tenue mécanique, le mode de congélation retenu est donc la trempe dans l'azote liquide. L'influence de la concentration en bentonite a été étudiée avec cette voie de congélation. Les concentrations en bentonite ont été variées de 20 à 80 g.L^{-1} et celles de PANar de 1 à 12 g.L^{-1} ¹, gammes pour lesquelles les suspensions peuvent être homogénéisées sans gélification du milieu. Les photos des produits obtenus sont présentées dans le Tableau 29.

Tableau 29 : photos des échantillons composites bentonite – PANar en fonction des concentrations des constituants

		Concentration en PANar				
		1 g.L^{-1}	2 g.L^{-1}	4 g.L^{-1}	8 g.L^{-1}	12 g.L^{-1}
Concentration en bentonite	20 g.L^{-1}					
	40 g.L^{-1}					
	80 g.L^{-1}					

Le Tableau 29 montre que la tenue mécanique dépend des concentrations des constituants. Lorsque les concentrations en phyllosilicate et en PANar sont faibles l'échantillon se désagrège (photo 1.a.). La tenue mécanique est améliorée avec la concentration en phyllosilicate et en PANar : les blocs obtenus sont moins fissurés. D'après ces photos, une tenue mécanique suffisante est obtenue pour un rapport minimal PANar/phyllosilicate de 1:10. Pour un tel ratio, il est probable que les chaînes de polymère soient suffisamment nombreuses pour lier les particules de bentonite.

Par ailleurs, le comportement mécanique a été apprécié au toucher selon son aspect cotonneux ou dur, la compressibilité et friabilité du bloc ... Les résultats sont présentés sur la Figure 28.

¹ Il est techniquement impossible de préparer une solution de PANar de concentration supérieure à 12 g.L^{-1} sans qu'elle ne prenne en masse avant d'être homogénéisée

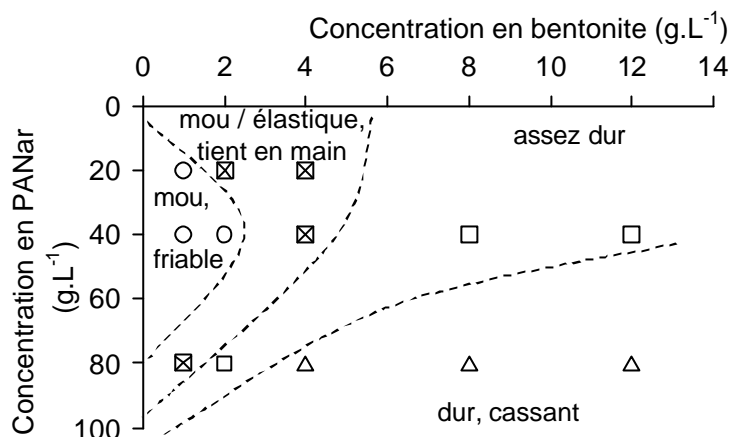


Figure 28 : tenue mécanique des échantillons en fonction de la concentration en bentonite et en PANAr

Plusieurs cas peuvent être distingués sur ce graphique. Tout d'abord, pour de faibles concentrations en PANAr conjuguées à de faibles concentrations de phyllosilicate (marques circulaires), les échantillons n'ont aucune tenue mécanique : ils s'effritent et se désagrègent dès qu'ils sont pris en main. A l'inverse, lorsque les concentrations de phyllosilicate et de polymère sont importantes (marques triangulaires), les échantillons ont une tenue mécanique permettant d'être pris en main, mais sont relativement durs et cassants et ont tendance à se fissurer.

Les échantillons intermédiaires marqués d'une croix présentent une certaine élasticité : ils s'écrasent sous une compression mais reviennent dans une certaine mesure à leur forme initiale ; et s'ils sont d'une assez bonne tenue mécanique en main, ils comportent tout de même des fissures et ne sont pas forcément monoblocs. Ensuite, les échantillons marqués par un carré ont une tenue mécanique correcte, mais n'ont plus le caractère élastique des échantillons précédents.

Le fait d'obtenir des blocs présentant une certaine tenue mécanique correcte montre que la dispersion des deux composants est homogène.

Ces remarques confirment les observations précédentes : la tenue mécanique et le caractère élastique des échantillons dépendent à la fois de la concentration en minéral et de la concentration du polymère. Il est intéressant de noter qu'à une concentration de bentonite de 40 g.L⁻¹, une faible concentration en polymère (inférieure ou égale à 2 g.L⁻¹), on obtient un matériau mou qui s'effrite (composite lâche). C'est la composante minérale qui prédomine sur l'aspect du matériau. Pour une concentration supérieure à 4 g.L⁻¹ en PANAr, le matériau devient mou et élastique avec une tenue mécanique correcte (composite flexible), ce qui semble indiquer que les chaînes de polymère relient entre elles les particules de phyllosilicate, assurant la formation d'un réseau continu tout en conférant une certaine flexibilité. Lorsque la concentration en PANAr est encore augmentée, le

matériau se rigidifie indiquant probablement la dispersion de particules de phyllosilicate dans le réseau de polymère. Une représentation schématique des interactions entre le phyllosilicate et le superabsorbant en fonction de la concentration de ce dernier est proposée sur la Figure 29.

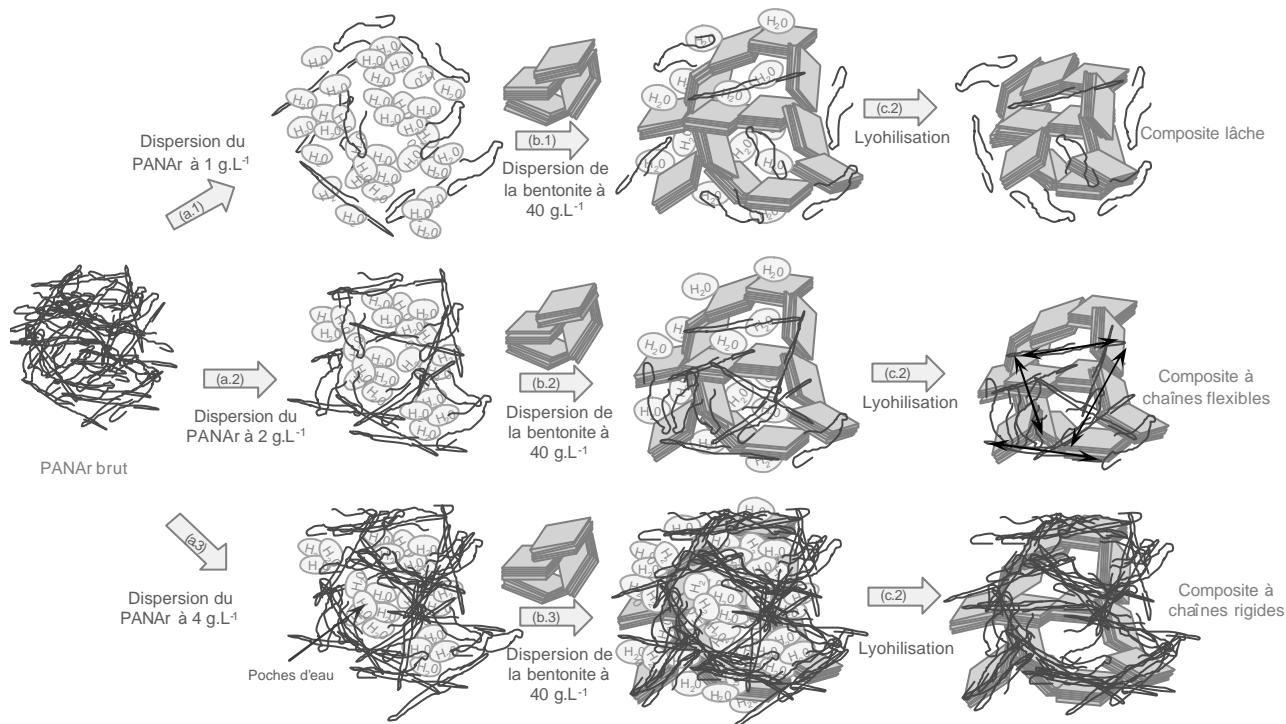




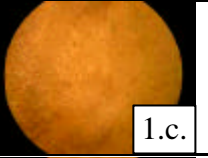
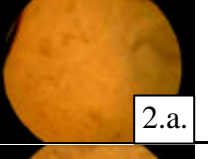
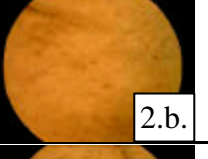
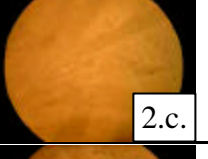
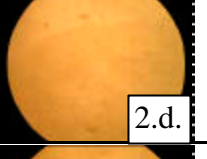

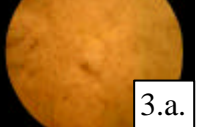


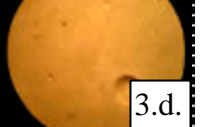
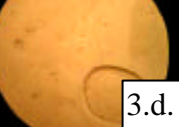
Figure 29 : représentation schématique des interactions entre les chaînes de polymère superabsorbant et la bentonite selon la concentration en polymère

Par contre, le fait de modifier la concentration en bentonite montre un comportement différent. Ainsi, pour une concentration de 80 g.L^{-1} , une faible concentration (1 g.L^{-1}) de PANAr permet d'obtenir un matériau mou /élastique avec une tenue mécanique. A de fortes concentrations le phyllosilicate se structure pour former un réseau minéral continu et par conséquent on obtient probablement un enchevêtrement des deux réseaux phyllosilicates et polymère.

Compte tenu de l'aspect économique mais aussi de la faisabilité expérimentale, l'échantillon présentant le meilleur compromis tenue mécanique / élasticité est le mélange à 40 g.L^{-1} en bentonite et 4 g.L^{-1} en PANAr.

Les composites obtenus sous forme de blocs ont également été observés à la loupe binoculaire (grossissement x 1,5) (cf. Tableau 30).

Tableau 30 : photos prises à la loupe binoculaire des mélanges bentonite – PANar en bloc (grossissement x 1,5)

3 mm		Concentration en PANar				
		<i>1 g.L⁻¹</i>	<i>2 g.L⁻¹</i>	<i>4 g.L⁻¹</i>	<i>8 g.L⁻¹</i>	<i>12 g.L⁻¹</i>
Concentration en bentonite	<i>20 g.L⁻¹</i>	 1.a.	 1.b.	 1.c.		
	<i>40 g.L⁻¹</i>	 2.a.	 2.b.	 2.c.	 2.d.	 2.d.
	<i>80 g.L⁻¹</i>	 3.a.	 3.b.	 3.c.	 3.d.	 3.d.

D'après ces photos, les échantillons composites de concentration en bentonite 20 g.L⁻¹ et 40 g.L⁻¹ semblent homogènes. Par contre, les photos des composites de concentration en bentonite 80 g.L⁻¹ montrent un aspect plus aéré indiquant de grands macropores. De plus pour de fortes concentrations en PANar (8 et 12 g.L⁻¹), des macropores consécutifs à des bulles d'air sont présents. A cette concentration, le milieu est plus difficile à homogénéiser.

2.2 Masses volumiques apparentes

Les masses volumiques des différents mélanges lyophilisés ont été mesurées pour les échantillons en forme de blocs et leurs homologues réduits en poudre par malaxage à la spatule dans le pilulier. Les valeurs sont données dans le Tableau 31.

Tableau 31 : masses volumiques apparentes des composites bentonite – PANAr lyophilisés sous forme de blocs et réduits en poudre

Echantillon	$\Gamma_{app\ bloc} [kg.m^{-3}]$	$\Gamma_{app\ poudre} [kg.m^{-3}]$
bent 20 – PANar 0 –1	n.d.*	32-35
bent 20 – PANar 1 –1	21	15-20
bent 20 – PANar 2 –1	22	43-57
bent 20 – PANar 4 –1	20	46-68
<hr/>		
bent 40 – PANar 0 –1	n.d.**	27-31
bent 40 – PANar 1 –1	43	34-38
bent 40 – PANar 2 –1	35	29-32
bent 40 – PANar 4 –1	38	29-36
bent 40 – PANar 8 –1	44	36-46
bent 40 – PANar 12 –1	44	53-59
<hr/>		
bent 80 – PANar 0 –1	70	36-44
bent 80 – PANar 1 –1	67	64-80
bent 80 – PANar 2 –1	61	68-80
bent 80 – PANar 4 –1	68	59-80
bent 80 – PANar 8 –1	73	56-67
bent 80 – PANar 12 –1	77	72-84

* non déterminé : à cette concentration le phyllosilicate ne peut être obtenue sous forme de bloc

** non déterminé le bloc est tellement cassant que sa masse volumique apparente est difficilement mesurable

D'après le Tableau 31, quelle que soit la concentration donnée du polymère, la masse volumique apparente du produit composite est du même ordre de grandeur pour une concentration de phyllosilicate donnée. La masse volumique augmente avec la concentration en bentonite.

2.3 Isothermes de reprise en eau

Les isothermes de reprise en eau ont été établies sur l'échantillon réduit en poudre le plus chargé en bentonite (80 g.L^{-1}) et en PANAr (4 g.L^{-1}) et son homologue sans PANAr. Les cinétiques obtenues sont reportées sur la Figure 30.

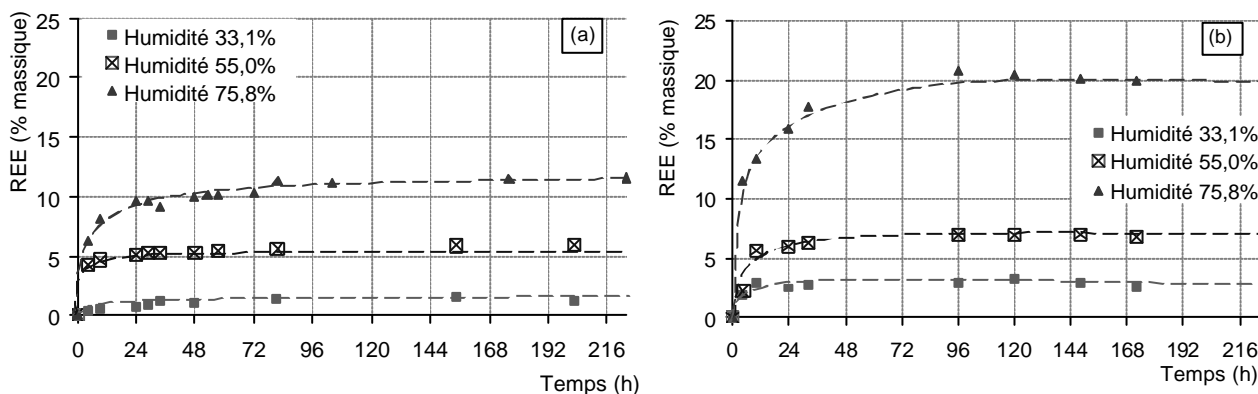


Figure 30 : isothermes de reprise en eau (a) de la bentonite dispersée à 80 g.L^{-1} lyophilisée (échantillon en poudre) ; (b) de la bentonite dispersée à 80 g.L^{-1} avec du polyacrylate à 4 g.L^{-1} , lyophilisée (échantillon en poudre)

Pour les plus faibles taux d'humidité (33 % et 55 %), un taux de reprise en eau maximal (palier) est atteint en environ 12 h alors que pour le taux d'humidité le plus important (75 %) ce palier est atteint en environ 24 h pour l'échantillon sans PANar en plus de 48 h. Le taux de reprise en eau maximal dépend du taux d'humidité, et pour un taux d'humidité donné il est beaucoup plus important dans le cas de l'échantillon contenant le PANar. Ces résultats ne sont pas surprenants mais montrent que les matériaux composites sont encore plus hydrophiles que le phyllosilicate seul et cela pourrait poser des problèmes de conductivité thermique. En effet, la présence d'eau augmente la conductivité thermique des matériaux isolants.^{[39],[40]}

2.4 DRX

Les échantillons composites lyophilisés de concentration 20 à 80 g.L⁻¹ en bentonite et 1 à 4 g.L⁻¹ de PANar ont ensuite été analysés par DRX pour étudier l'influence des concentrations des constituants sur la structure interne du phyllosilicate. Les diffractogrammes enregistrés sur les matériaux en poudre sont présentés sur la Figure 31.

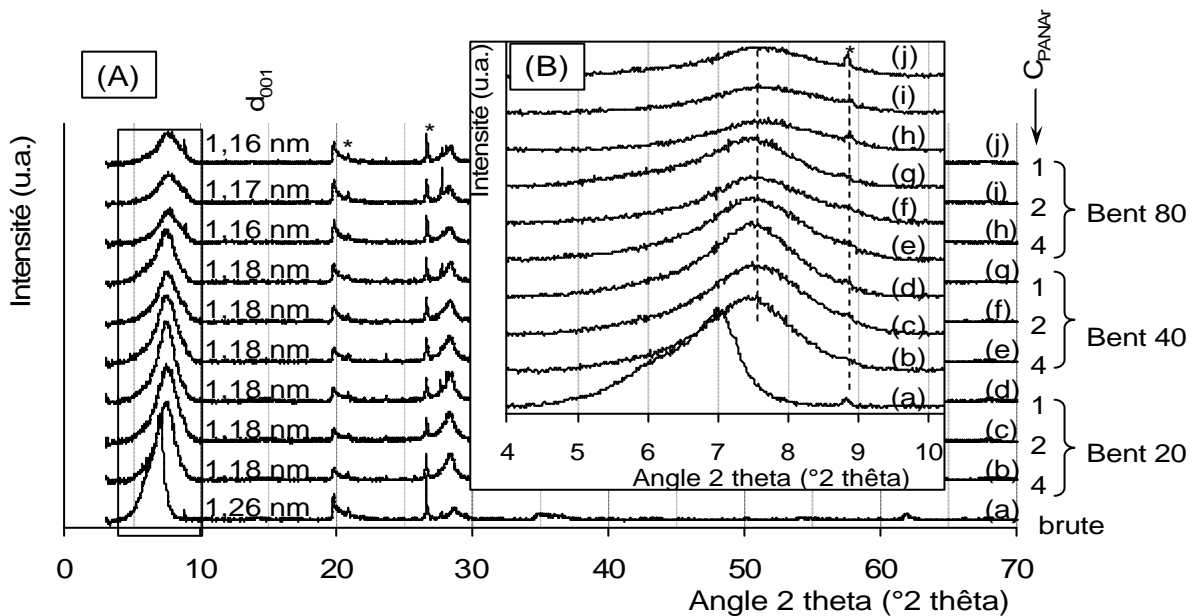


Figure 31 : diffractogrammes de rayons X (Cu Ka) (A) de 3 à 70 °2 theta et (B) de 4 à 10 °2 theta des échantillons lyophilisés de mélange bentonite – PANar. (a) bentonite brute ; (b) bent 20 – PANar4 ; (c) bent 20 – PANar 2 ; (d) bent 20 – PANar 1 ; (e) bent 40 – PANar 4 ; (f) bent 40 – PANar 2 ; (g) bent 40 – PANar 1 ; (h) bent 80 – PANar 4 ; (i) bent 80 – PANar 2 ; (j) bent 80 – PANar 1

L'allure globale des diffractogrammes est similaire et caractéristique d'une structure de type phyllosilicate quelles que soient les concentrations en bentonite et en PANar. La d_{001} caractéristique de l'espacement basal est de l'ordre de 1,16 à 1,18 nm, légèrement inférieure à la bentonite brute. Cette différence est due à la lyophilisation, qui comme cela a été mentionné auparavant, a

probablement supprimé une couche d'hydratation des cations au sein de l'espace interfoliaire. La faible valeur de la d_{001} indique qu'il n'y a pas eu intercalation du polymère dans l'espace interfoliaire. La diminution en intensité des pics de diffraction avec l'augmentation de la concentration en bentonite pourrait être une conséquence d'une structuration différente des particules de phyllosilicate dans la solution.^{[1],[6]} Enfin, la largeur des raies est due à une polydispersité de l'empilement des feuillets : il y a une large distribution d'espacement basal.

2.5 Analyses thermogravimétriques

Les analyses ATG-ATD ont été menées sur tous les échantillons composites lyophilisés, mais seuls quelques échantillons représentatifs sont présentés Figure 32.

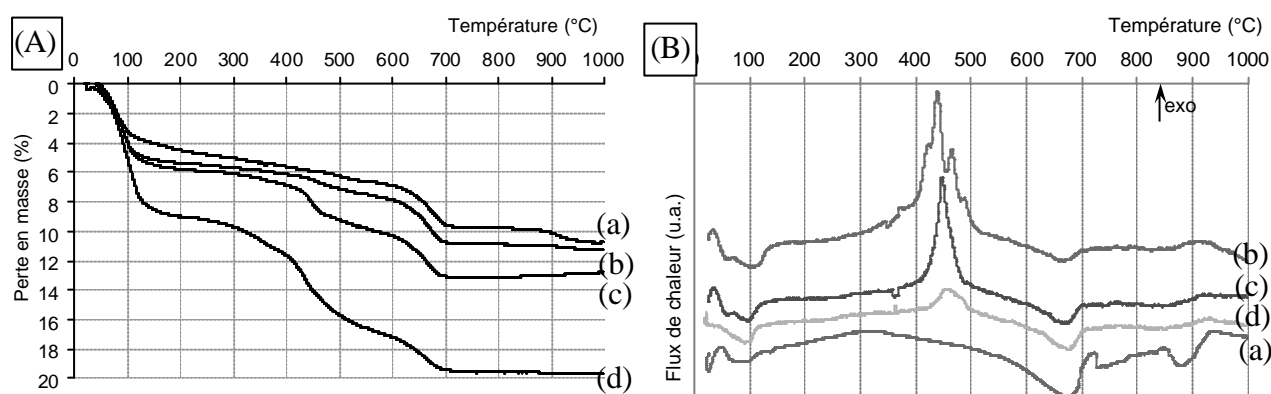


Figure 32 : analyses thermogravimétriques (A) : ATG et (B) : ATD des échantillons lyophilisés : (a) bentonite à 80 g.L⁻¹ + PANa à 1 g.L⁻¹ ; (b) bentonite à 80 g.L⁻¹ + PANa à 4 g.L⁻¹ ; (c) bentonite à 40 g.L⁻¹ sans PANa ; (d) bentonite à 40 g.L⁻¹ + PANa à 4 g.L⁻¹.

Les données issues des analyses sont reportées dans le Tableau 32.

Tableau 32 : données issues des analyse thermogravimétriques : pertes de masse entre 30 et 200 °C, 200 et 550 °C, 550 et 1000 °C avec les températures des maxima des signaux endo- ou exothermiques correspondants.

Traitement de l'échantillon	Perte de masse (%)	Perte de masse (%)	Perte de masse (%)	Perte Orga* (%)
	entre 30 °C et 200 °C [T _{eau} °C]	entre 200 °C et 550 °C [T _{exo} °C]	entre 550 °C et 1000 °C [T °C]	
Bent80 – PANar1	5,2 [91]	2,6 (2,7) [452]	3,8 (4,0) [672]	6,7
Bent80 – PANar4	5,7 [58, 98]	4,6 (4,8) [446]	3,4 (3,5) [668]	8,3
Bent40	8,8 [67]	3,5 (3,8) [/]	3,0 (3,3) [665]	7,1
Bent40 – PANar4	8,8 [58, 107]	8,6 (9,3) [438]	3,2 (3,5) [656]	12,8

* perte de masse entre 200 et 1000 °C rapportée sur la masse de produit sec

Une première perte de masse due à l'eau physisorbée est observée de 0 à 200 °C. Cette perte de ~5,5 % est plus faible pour une concentration en bentonite de 80 g.L⁻¹ que pour une concentration de 40 g.L⁻¹ (8,8 %). Cette différence est probablement due à l'histoire de l'échantillon (stockage entre la lyophilisation et l'analyse). Pour les phyllosilicates contenant du PANAr, on

observe deux pertes de masse successives, de 200 à 700 °C dues à la décomposition de la matière organique (PANAr) et à la déshydroxylation. Dans le cas de la bentonite lyophilisée à 40 g.L⁻¹, une perte de masse de 6,5 % (7,1 % après soustraction du pourcentage d'eau physisorbée) qui correspond à la déshydroxylation. Cette perte de masse est importante et bien que non discernable pour les échantillons composites elle a probablement également lieu, ce qui explique des pertes de masse entre 200 °C et 700 °C supérieures à celles attendues pour la décomposition de la matière organique (1,25 % pour bent80-PANAr1 ; 5 % pour bent80-PANAr4 ; 10 % pour bent40-PANAr4).

2.6 Conductivité thermique

La conductivité thermique des échantillons a ensuite été mesurée avec le dispositif de la bande chauffante, mis en place au LMPC. Les résultats sont donnés par le Tableau 33.

Tableau 33 : Conductivités thermiques mesurées sur les échantillons de mélanges homogènes en blocs et en poudre

Echantillon	Concentration (g.L ⁻¹)		ρ app BLOC [kg.m ⁻³]	Conductivité [W.m ⁻¹ .K ⁻¹]	ρ app POUDRE [kg.m ⁻³]	Conductivité [W.m ⁻¹ .K ⁻¹]
	Phyllo.	Polymère				
LBI 562	20	4	20	0,035	44	0,052
LBI 563	20	2	22	0,032	37	0,042
LBI 564	20	1	21	0,031	42	0,045
LBI 572	20	0	<i>Non bloc*</i>		35	0,045
LBI 565	40	4	39	0,045	41	0,040
LBI 566	40	2	41	0,044	31	0,051
LBI 567	40	1	43	0,046	40	0,046
LBI 576	40	0	<i>Non bloc*</i>		31	0,045
LBI 568	80	4	68	0,039	68	0,044
LBI 569	80	2	91	0,044	76	0,044
LBI 570	80	1	67	0,037	70	0,036
LBI 489-80	80	0	77	0,046	40	0,047

* non bloc : à cette concentration l'échantillon n'est pas sous forme de bloc

Par ailleurs, la conductivité du polyacrylate brut a été mesurée à 0,085 W.m⁻¹.K⁻¹, tandis que celle du polyacrylate lyophilisé (à 1 et 4 g.L⁻¹) a été mesurée à ~ 0,055 W.m⁻¹.K⁻¹.

Les conductivités mesurées sont du même ordre de grandeur (0,040 à 0,050 W.m⁻¹.K⁻¹) quelles que soient les concentrations en bentonite et PANAr pour les échantillons en poudre. Par contre elles sont légèrement plus faibles pour les échantillons blocs (0,030 à 0,040 W.m⁻¹.K⁻¹) pour lesquels un effet de la concentration en bentonite est observé. En effet, des valeurs de conductivité inférieures de l'ordre de 0,030 W.m⁻¹.K⁻¹ ont été mesurées sur les échantillons préparés avec une

concentration de 20 g.L⁻¹ en bentonite. Ceci montre une influence de la mise en forme sur les propriétés thermiques des composites.

Les macropores observés à la binoculaire ne semblent pas avoir une influence sur la conductivité thermique des échantillons. Au regard des résultats obtenus sur les échantillons ne comprenant pas de PANAr, ce dernier ne semble pas influencer la conductivité thermique et son rôle semble donc se cantonner à celui de liant pour conférer une mise en forme de bloc à l'échantillon. Il est cependant intéressant de noter que le PANAr seul présente une conductivité thermique plus élevée (0,055 W.m⁻¹.K⁻¹) que la bentonite lyophilisée (0,045 W.m⁻¹.K⁻¹) et sa présence n'affecte pas la conductivité des composites.

La conductivité thermique du composite {bentonite 80 g.L⁻¹ + PANa 4 g.L⁻¹} a été mesurée au cours de la reprise en eau en atmosphère contrôlée (taux d'humidité 75 %) afin d'étudier l'influence d'eau adsorbée dans le matériau sur ses propriétés thermiques.

Après 36 h correspondant à un taux de reprise en eau de 18 %, une conductivité thermique de 0,046 W.m⁻¹.K⁻¹ a été mesurée alors que la conductivité thermique initiale est de 0,045 W.m⁻¹.K⁻¹. Dans ces conditions, la quantité d'eau adsorbée par reprise en eau ne semble pas affecter la conductivité thermique du matériau.

3. Bilan sur les composites bentonite-superabsorbant

Des composites bentonite-PANar ont été préparés sous forme de blocs pour des concentrations de 12,5 à 20 % en polymère superabsorbant par un traitement de lyophilisation. L'étude de l'influence de la concentration en phyllosilicate et en polymère a montré que le meilleur compromis en termes de tenue mécanique, facilité de préparation et aspect économique est obtenu pour le composite préparé à partir d'un mélange à 40 g.L⁻¹ en phyllosilicate et 4 g.L⁻¹ en PANar. La caractérisation physico-chimique des échantillons a montré que la dispersion des composantes est homogène. Par contre, le polymère n'est pas intercalé et sert de liant entre les particules de phyllosilicate, assurant une mise en forme du matériau en bloc. Quelles que soient les concentrations en phyllosilicate et en polymère, à l'exception des composites blocs obtenus à une concentration de 20 g.L⁻¹ en bentonite, les conductivités thermiques mesurées sur les blocs et les échantillons réduits en poudre sont du même ordre de grandeur que la bentonite seule lyophilisée. Les composites sous forme de blocs obtenus à une concentration de 20 g.L⁻¹ en bentonite présentent

une conductivité plus faible (de l'ordre de $0,030$ à $0,040 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) quelle que soit la concentration en PANAr. Ceci montre l'influence de la mise en forme sur les propriétés thermiques des matériaux composites.

II. Composites phyllosilicates / biopolymères et phyllosilicates / biomolécules

1. Préparation des composites

Cette étude a également été menée avec de la bentonite. D'après l'étude réalisée sur les composites bentonite-PANAr, nous avons sélectionné pour cette partie de l'étude une concentration en bentonite à 40 g.L⁻¹, laquelle semble être le meilleur compromis (aspect économique, facilité de préparation). Les caractéristiques des biopolymères et biomolécules utilisés sont présentées en annexe. Les biopolymères peuvent être classés en différentes catégories : épaississants, gélifiants, liants ... Le protocole expérimental, détaillé en annexe, consiste à préparer dans un premier temps la solution contenant le biopolymère dissous pour des proportions massiques de 1, 10, 100 et 400 % par rapport à la bentonite (soit des taux massiques de 0.99, 9.1, 50, et 80 %). Le phyllosilicate est alors dispersé dans la solution obtenue. Selon le type de biopolymère ou biomolécule, des conditions particulières de température et de pH ont été respectées pour favoriser leur dissolution (*cf.* Tableau 34.)

Tableau 34 : conditions expérimentales (température, pH) des mélanges bentonite-biopolymère pour que ceux-ci soient homogènes.

Biopolym.	caroube	pectine	gélatine	amidon	carragh.	caséine	alginate	dextran	albumine
T (°C)	70*	70	70	70	75	75	75	70	70
pH	n.m.*	3	9	8 [§]	9	7	4	6	6

* : aucune donnée n'ayant été trouvée pour ce biopolymère, la température a été fixée d'après celles trouvées pour les autres biopolymères, et le pH est celui obtenu après solubilisation du biopolymère dans l'eau distillée (non mesuré).

§ pH correspondant à celui de l'amidon dispersé à 40 g.L⁻¹ dans l'eau distillée

Le but étant d'obtenir des solides monolithiques homogènes, la plupart des solubilisations ont été réalisées sous chauffage dont la température a été choisie selon les données de la littérature.¹ Le chauffage est maintenu pendant l'addition et la dispersion du phyllosilicate. En refroidissant, la solution contenant le biopolymère ou la biomolécule gélifie. Le gel obtenu est alors congelé par trempage dans l'azote liquide et lyophilisé. Il est à noter que dans le cas de l'albumine, le chauffage provoque une coagulation et empêche une dispersion homogène. La solubilisation de l'albumine et l'ajout du phyllosilicate se font donc à température ambiante et le mélange obtenu est chauffé à la température de coagulation pour provoquer la gélification.

¹ Recherches sur internet

Nomenclature

Par la suite, tout biopolymère ou biomolécule utilisée sera inclus dans le terme général « biopolymère ». Pour faciliter la lecture, une nomenclature a été mise en place sur le modèle suivant : « biopolym. X – bent », avec X désignant le taux massique de biopolymère introduit. Les taux massiques employés sont de 0.99 %, 9.1 %, 50 % et 80 %, correspondant respectivement à des ajouts de 1 %, 10 %, 100 % et 400 % de biopolymère par rapport à la masse de phyllosilicate.

2. Caractérisations

2.1 Observations macroscopiques

Tout d'abord, un comportement mécanique des échantillons a été évalué en se basant sur des observations macroscopiques *de visu*. Les critères retenus sont la tenue mécanique générale (si l'échantillon se présente sous forme de bloc, morceaux, flocons, poudre ...), la friabilité, l'élasticité sous compression, fissuration etc ... Les caractéristiques mécaniques évaluées sont purement qualitatives et sont présentées sur la Figure 33.

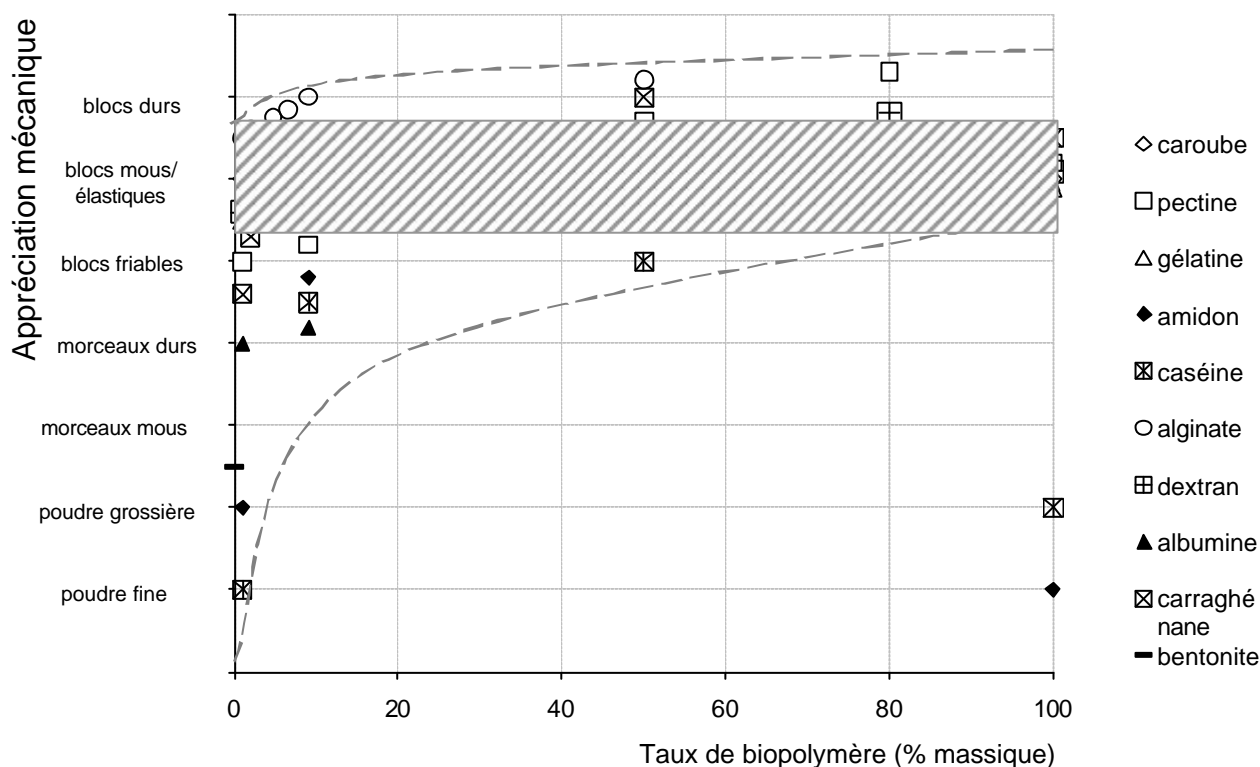


Figure 33 : caractéristiques mécaniques qualitatives des composites de type biopolymère-bentonite lyophilisés obtenus en fonction du taux massique de biopolymère

A concentration de biopolymère équivalente différents degrés de tenue mécanique sont observés, en particulier pour de faibles concentrations. Ceci traduit une influence de la nature du biopolymère.

A 1 % la caséine et l'amidon ne permettent pas d'obtenir une mise en forme du matériau. L'albumine, le carraghénane et la pectine conduisent à des morceaux durs ou des blocs friables. Par contre, la gélatine, le dextran, le caroube et l'alginate permettent d'obtenir des blocs mous présentant une certaine élasticité. Lorsque l'on augmente la concentration en biopolymère, d'une façon générale la tenue mécanique est améliorée. Déjà, à 9,1% en biopolymère, pour le carraghénane et la pectine des blocs sont obtenus et, l'amidon et la caséine conduisent à des blocs friables. Pour les autres biopolymères on n'observe pas de changement notable. A 50 % en biopolymère, tous les composites sont sous forme de monoblocs mous, voire durs pour certains (pectine, carraghénane, alginate) à l'exception du composite bentonite-caséine qui se présente sous forme de blocs friables. Seuls quatre biopolymères ont pu être utilisés pour des proportions massiques à 80 % et ont conduit à des blocs plus durs pour le dextran et la pectine mais mous et élastiques pour l'albumine et le carraghénane. Il est à noter qu'à l'exception de la caséine et de l'amidon l'ensemble des polymères solubilisés conduit à la formation de blocs mous.

Les échantillons les plus intéressants mécaniquement se présentent sous la forme de blocs légers possédant une certaine élasticité (zone grisée sur la Figure 33).

Il a été montré que la nature du biopolymère n'est pas le seul paramètre qui affecte la tenue mécanique. Il faut également considérer la vitesse de congélation. Ainsi, Lee *et al.* ont montré que dans le cas de l'agar la vitesse de congélation optimale se situe dans une gamme de refroidissement de 5 °C à 20 °C min⁻¹ [41] ; une vitesse plus élevée entraîne un morcellement de l'échantillon alors qu'une vitesse plus faible conduit à un échantillon présentant une rugosité de surface. Dans notre cas, la vitesse de refroidissement est équivalente pour tous les échantillons¹ ; mais des essais à faible vitesse de congélation² sur le système bentonite-pectine (à 0.99, 9.1, et 50 %) ont conduit à des échantillons friables.

La vitesse de refroidissement peut être reliée au nombre et à la taille de cristaux d'eau formés : plus la vitesse de congélation est grande, et plus la nucléation de la glace se fait en davantage de points mais est moins développée (les cristaux de glace sont de petite taille)^[3]. A l'inverse, plus la vitesse est faible et plus les cristaux sont importants mais moins nombreux.

¹ Les flacons des échantillons sont trempés dans un bain d'azote liquide. La durée de congélation complète étant de 5 à 10 minutes, la vitesse de congélation peut être estimée à 20-40 K.min⁻¹.

² Congélation dans un congélateur à 262 K ; la vitesse de congélation peut être estimée à 1 K.min⁻¹.

L'organisation des feuillets autour des cristaux d'eau est alors différente, influençant la tenue mécanique finale.

Les masses volumiques apparentes des composites bentonite-biopolymère lyophilisés ont été mesurées et sont présentées en fonction de la proportion en biopolymère sur la Figure 34.

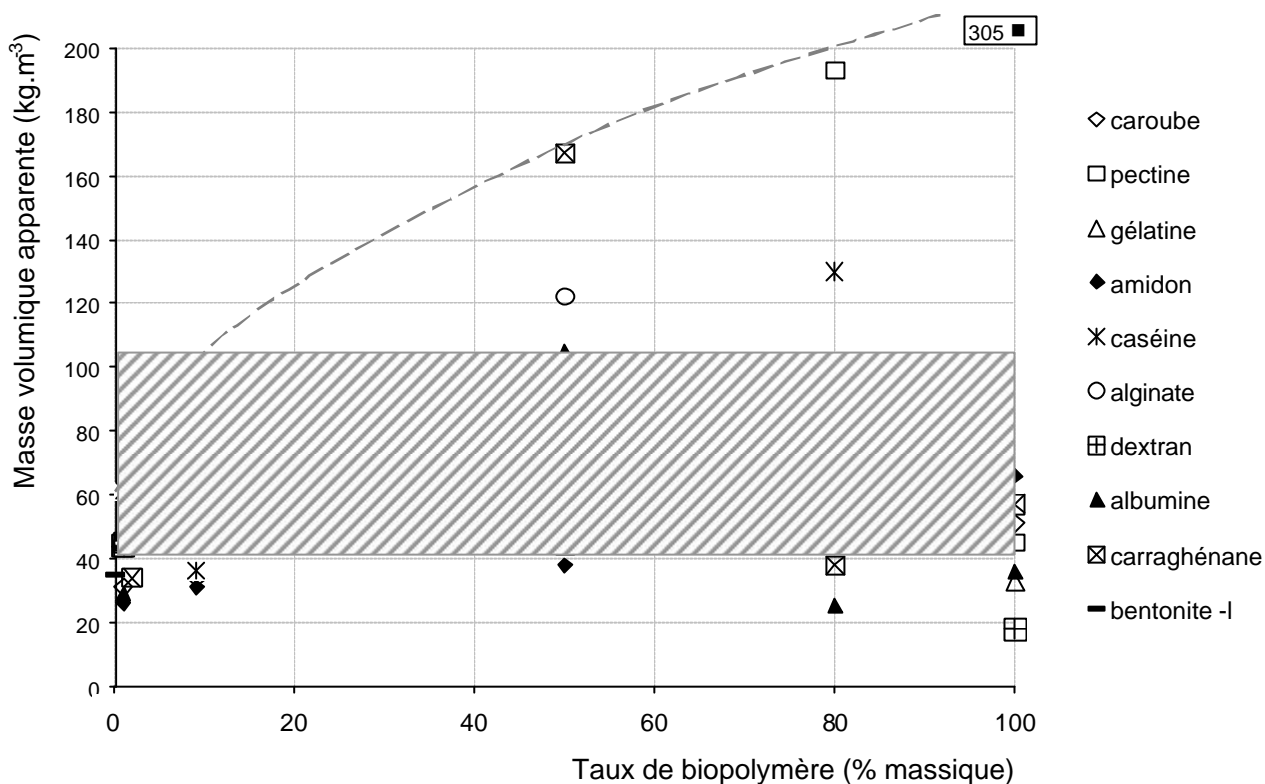


Figure 34 : masse volumique apparente des composites de type biopolymère – bentonite en fonction de la proportion de biopolymère



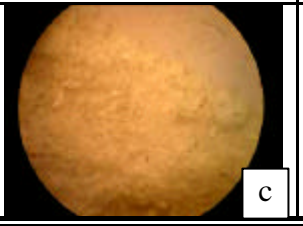
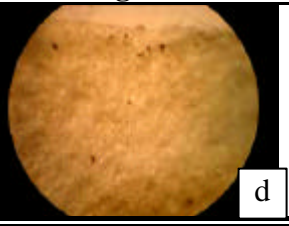
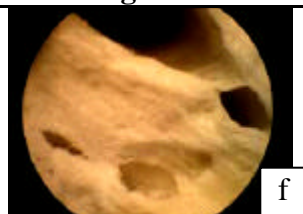
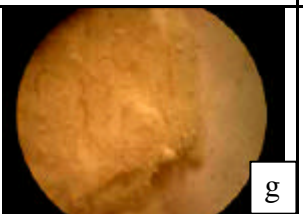

Pour de faibles proportions en biopolymère (0,99 et 9,1 %) la masse volumique apparente reste globalement du même ordre de grandeur que celle du phyllosilicate seul à l'exception des composites à base d'alginate et du carraghénane, qui présentent des masses volumiques apparentes deux fois plus élevées. Pour des taux en biopolymères de 50 %, l'ensemble des composites présente une masse volumique plus importante à l'exception de ceux à base de gélatine, dextran et amidon. Pour cette gamme de concentration (de 0 à 50 %), la masse volumique apparente augmente avec le taux de biopolymère mais l'augmentation dépend de la nature du biopolymère. En effet, elle est relativement importante pour la caséine, l'albumine, l'alginate et le carraghénane mais reste très faible pour les autres. A 80 % de biopolymère les tendances ne sont plus les mêmes. Seules les composites à base de caséine et de pectine présentent des masses volumiques très élevées alors que les composites à base d'albumine, dextran et carraghénane ont une masse volumique apparente du

même ordre de grandeur que celle de la bentonite seule ou du biopolymère seul. A ce taux de biopolymère c'est probablement la phase biopolymère qui domine.

Les masses volumiques apparentes augmentent avec la concentration (exemples du carraghénane et de l'alginate) jusqu'à un taux de 50 %. Pour des taux plus élevés (80 %) la masse volumique est à nouveau plus faible : cela peut être dû à un mélange hétérogène.

Les échantillons composites avec un taux de biopolymère de 50 % représentent le meilleur compromis entre tenue mécanique et masse volumique apparente. Ils ont été observés à la loupe binoculaire (grossissement x7), dont les clichés sont présentés dans le Tableau 35.

Tableau 35 : clichés binoculaires des échantillons de type biopolymère 50 – bentonite (grossissement x 7) $\frac{1}{mm}$

pectine	gélatine	amidon	carraghénane
			
caséine	alginate	dextran	albumine
n.d.*			

* n.d. : cliché non déterminé

Dans l'ensemble, les composites paraissent homogènes à l'exception de l'alginate qui présente de très grands macropores probablement dus à la présence de bulles d'air qui n'ont pu s'évacuer lors de la prise en masse du produit, très rapide en raison de la viscosité élevée du système. Ils ne semblent pas affecter la cohésion mécanique de l'ensemble et n'empêchent pas une masse volumique apparente relativement élevée ($120 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$) par rapport aux autres produits.

2.2 Diffraction de Rayons X

Tous les composites bentonite-biopolymère ont été analysés par DRX afin d'étudier l'influence de la concentration en biopolymère sur la structure du phyllosilicate. Seuls les diffractogrammes du composite bentonite-amidon enregistrés sur le domaine angulaire $3-70^\circ$ 2θ sont présentés sur la Figure 35. Les autres échantillons sont brièvement présentés dans le Tableau 36 dans le domaine angulaire $3-30^\circ$ 2θ .

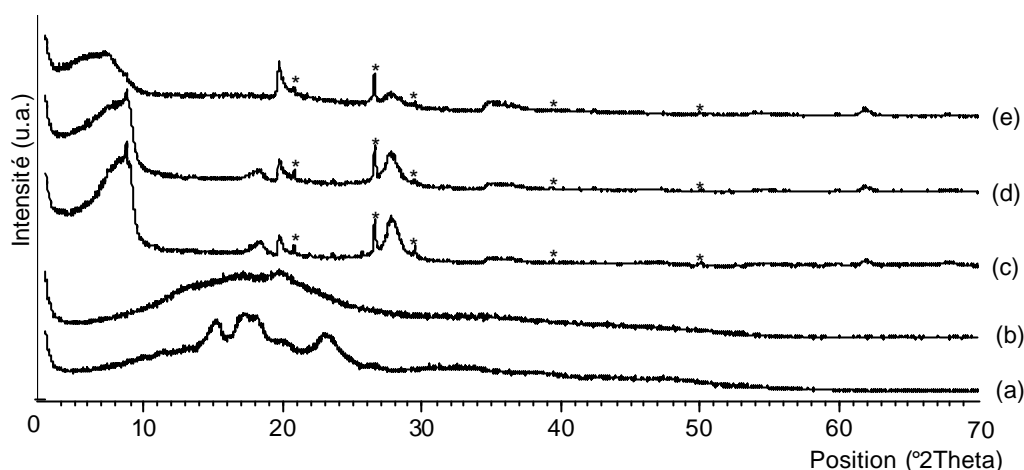
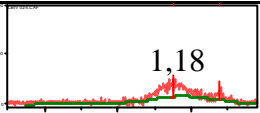
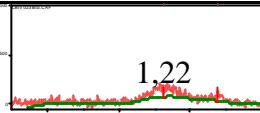
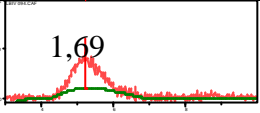
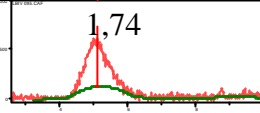
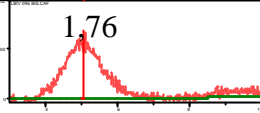
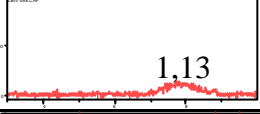
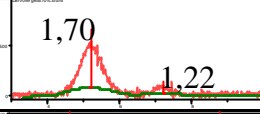
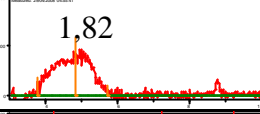
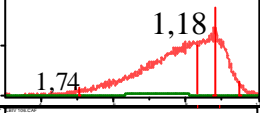
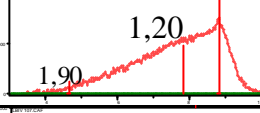
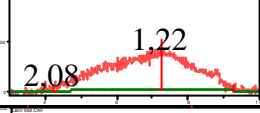
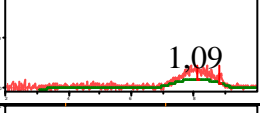
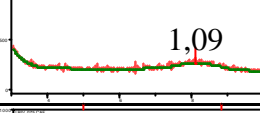
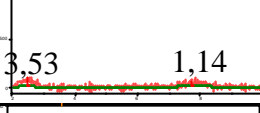
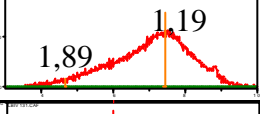
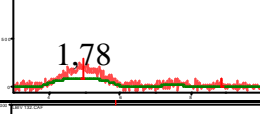
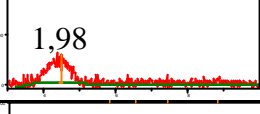
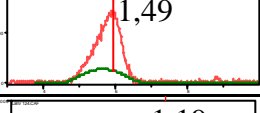
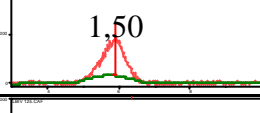
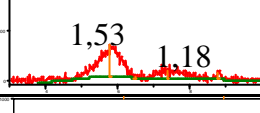
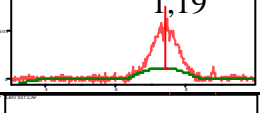
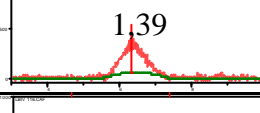
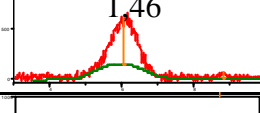
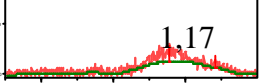
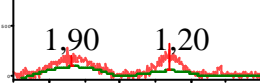
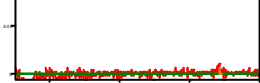


Figure 35 : diffractogrammes de rayons X (Cu K α) (a) amidon brut ; (b) amidon dispersé à 40 g.L⁻¹ -l ; (c) amidon 0,99 - bentonite -l ; (d) amidon 9,1 - bentonite -l; (e) amidon 50 - bentonite -l. * : pics de diffraction du quartz

Le diffractogramme de l'amidon brut présente des pics larges de diffraction, ce qui indique que c'est un polymère semi-cristallin. Après dispersion et lyophilisation l'amidon perd une grande partie de sa cristallinité (courbe 7.b). Les diffractogrammes des composites à 1, 10 et 100 % ne présentent que les pics caractéristiques de la bentonite. La présence du biopolymère affecte essentiellement la position et la largeur de la réflexion (001). Ce phénomène a été observé pour tous les biopolymères. La partie du diffractogramme enregistré sur le domaine angulaire 3-10° 2thêta des composites est présentée dans le Tableau 36. Lorsque la concentration augmente, celle-ci s'élargit et est déplacée vers les petits angles.

Tableau 36 : diffractogramme de rayons X (Cu K α) aux bas angles (3 à 10 °2 θ) des échantillons bentonite – biopolymère pour différentes concentrations. Les valeurs indiquées sur les graphiques sont les distances interréticulaires exprimées en 10⁻¹ nm.

Concentration Biopolymère	1%	10%	100%
(a) caroube			
(b) pectine			
(c) gélatine			
(d) amidon*			
(e) carraghénane			
(f) caséine*			
(g) alginate*			
(h) dextran			
(i) albumine			

* : pour ces échantillons l'échelle d'intensité en ordonnée est de 2000 coups ; pour tous les autres elle est de 1000 coups.

Les distances interréticulaires maximales relevées sur les réflexions (001) sont reportées dans le Tableau 37 ainsi que les largeurs à mi-hauteur des pics de corrélation correspondants.

Dans tous les cas, les diffractogrammes sont caractéristiques d'une structure de type phyllosilicate et les principales modifications s'opèrent au niveau de la d₀₀₁.

Tableau 37 : distances interréticulaires d_{001} [nm] et largeurs Δ à mi-hauteur [$^{\circ}2\theta$] des réflexions (001) des diffractogrammes présentés dans le Tableau 36.

Taux Biopolym.	0,99 %		9,09 %		50 %	
	d_{001} [nm]	D [$^{\circ}2q$]	d_{001} [nm]	D [$^{\circ}2q$]	d_{001} [nm]	D [$^{\circ}2q$]
caroube	1,18	0,89	1,22	1,09		
pectine	1,69	0,90	1,74	0,94	1,76	1,18
gélatine	1,13	1,20	1,70	0,86	1,82	1,43
amidon*	1,18	2,00	1,20	2,36	1,22	3,26
carraghénane	1,09	1,33	1,09	1,05	3,53	0,64
caséine*	1,19	2,11	1,78	1,46	1,98	0,85
alginate*	1,49	0,74	1,50	0,75	1,53	0,80
dextran	1,19	0,84	1,39	0,85	1,46	1,24
albumine	1,17	1,41	1,90	1,36	pas de (001)	

Pour les composites à 0,99 %, un déplacement sans élargissement de la (001) vers les bas angles est clairement observé dans le cas de l'alginate et la pectine, indiquant une intercalation homogène du biopolymère dans l'espace interfoliaire. A l'exception de la caséine et du carraghénane, un élargissement de la réflexion (001) est observé. Ceci indique une polydispersité de l'empilement des feuillettes due à une intercalation hétérogène du biopolymère.

Pour un taux de 9,1 % en biopolymère, dans le cas du caroube, du carraghénane, de l'alginate, de la pectine et de l'amidon la (001) n'est pas modifiée (même position et même largeur). Les composites à base de gélatine, caséine et albumine présentent une (001) déplacée vers les bas angles indiquant une intercalation du biopolymère. Cette intercalation apparaît comme homogène dans le cas de la caséine. Par contre dans le cas de l'albumine et de la gélatine on a toujours un pic à $\sim 7,2^{\circ} 2\theta$ correspondant à des distances de corrélation d'environ 1,2 nm qui indiquent la présence d'une partie du phyllosilicate non intercalé. Dans le cas du dextran on a un léger déplacement de la d_{001} correspondant à une augmentation de l'espacement basal de 0,2 nm). Etant donné la largeur des pics et de la résolution des diffractogrammes, il est difficile de statuer dans ce cas-là.

Pour un taux en biopolymère de 50 %, la (001) dans le cas de la pectine, l'alginate et de la caséine n'est pas modifiée. Pour la gélatine on observe un élargissement de cette réflexion indiquant une polydispersité des empilements probablement due à une quantité plus importante de biopolymère intercalé. Cette réflexion est toujours aussi large dans le cas de l'amidon mais semble se déplacer vers les bas angles, reflétant une intercalation de biopolymère plus importante. Pour le dextran, la d_{001} est toujours légèrement décalée vers les bas angles, ce qui semble confirmer une intercalation du biopolymère. Pour le carraghénane on observe deux pics de très faible intensité pour des distances de corrélation de 1,14 et de 3,53 nm indiquant la présence de phyllosilicate non

intercalé et de phyllosilicate intercalé. Aucun pic de diffraction n'est observé dans la gamme angulaire considérée pour le composite à base d'albumine, ce qui pourrait être le résultat d'une exfoliation totale.

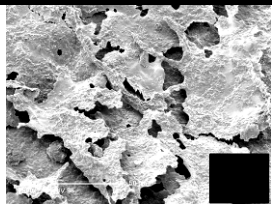
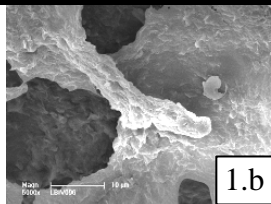
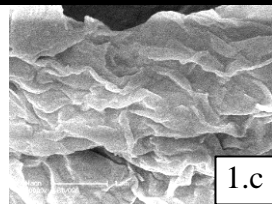
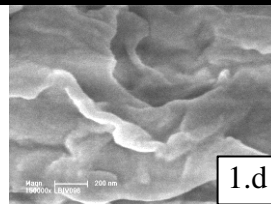
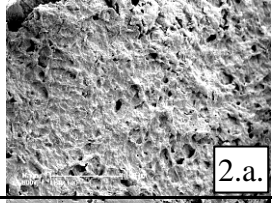
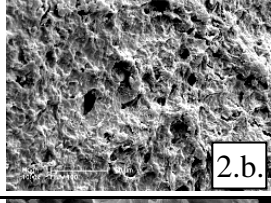
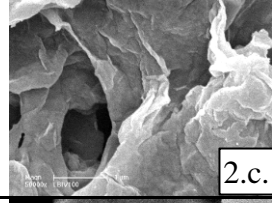
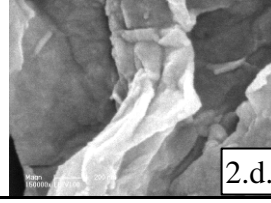
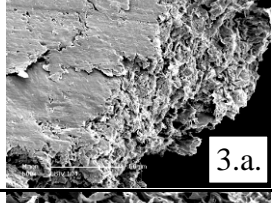
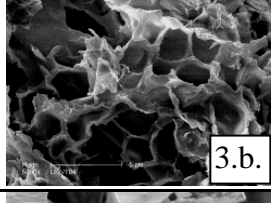
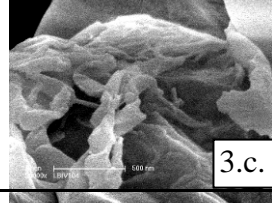
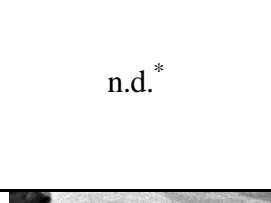
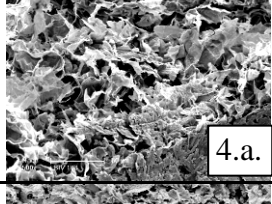
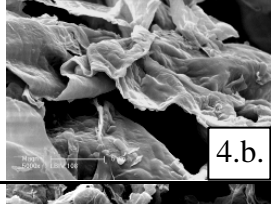
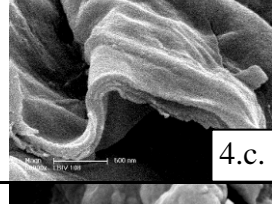
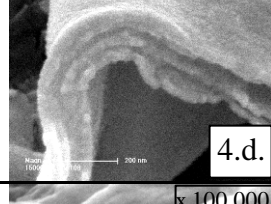
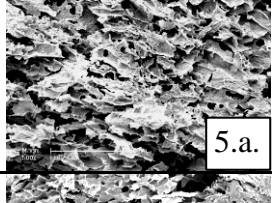
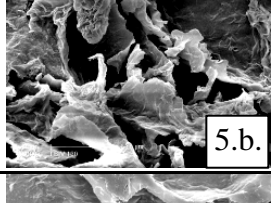
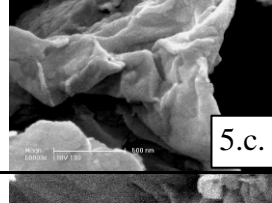
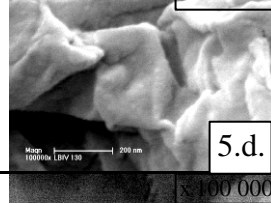
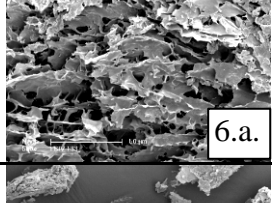
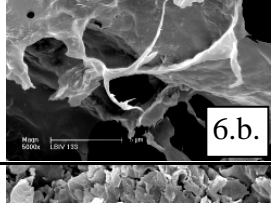
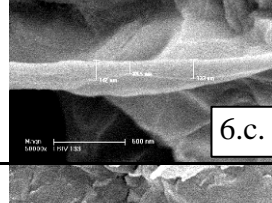
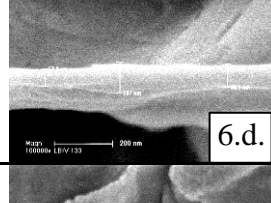
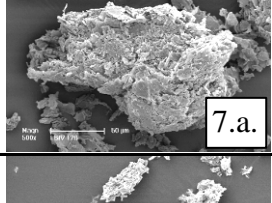
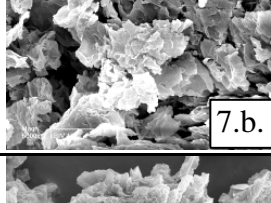
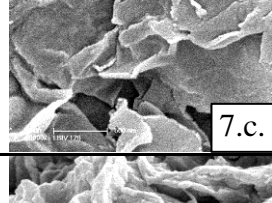
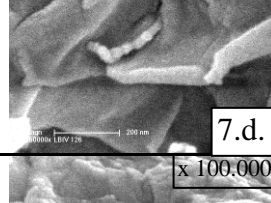
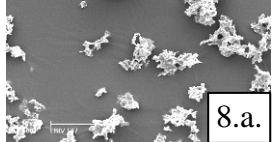
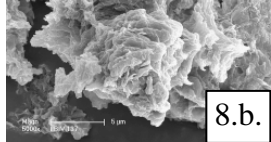
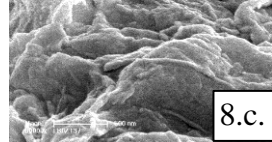
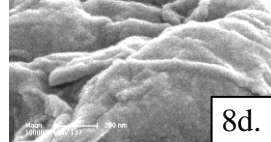

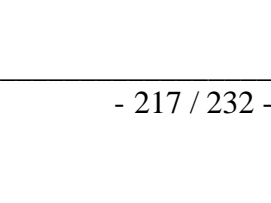
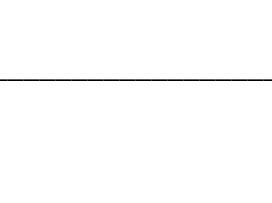
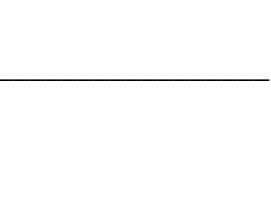




Dans tous les cas une intercalation du biopolymère a été observée mais à des concentrations différentes, lesquelles dépendent de la nature du biopolymère. Pour la concentration la plus élevée l'intercalation est effective dans tous les cas. Ce sont ces composites que nous avons étudié plus en détail.

2.3 Microscopies Electroniques

Les clichés MEB des échantillons avec un taux de biopolymère de 50 % sont reportés dans le Tableau 38.

Dans tous les cas, on observe une morphologie de type feuille ondulée caractéristique des phyllosilicates lyophilisés (série de clichés c), mais avec des distances caractéristiques différentes. En particulier, celles-ci sont plus petites dans le cas du dextran et de l'albumine (clichés 7.a et 8.a) et beaucoup plus importantes dans le cas de la pectine (cliché 1.a). On observe même une morphologie alvéolaire dans le cas de la gélatine (cliché 2.b), de l'amidon (cliché 3.b), du carraghénane (cliché 4.1), de la caséine (cliché 5.a) et de l'alginate (cliché 6.a). Cette morphologie alvéolaire est assez semblable à celle d'aérogels élaborés à partir de composites lyophilisés ont déjà été décrits dans la littérature^{[42],[43],[44]} y compris en utilisant des biopolymères.^{[41],[45],[46]} Ces études montrent par ailleurs qu'une de leurs caractéristiques est de posséder une faible masse volumique apparente.^[47] Dans le cas de ces morphologies alvéolaires, une direction d'organisation semble être privilégiée (clichés 3.a, 5.a et 1.a).

Tableau 38 : clichés MEB des échantillons bentonite - biopolymère (taux de 50 %) pris à différents grossissements

Biopolym.	x 500	50 μm	x 5 000	5 μm	x 50 000	500 nm	x 150 000	200 nm
<i>pectine</i>								
<i>gélatine</i>								
<i>amidon</i>					n.d.*			
<i>carragh.</i>								
<i>caséine</i>								
<i>alginate</i>								
<i>dextran</i>								
<i>albumine</i>								

* n.d. cliché non disponible : pour des raisons technique il n'a pas été possible de prendre un cliché à ce grossissement.

MET

Seuls les composites à 50 % de biopolymère présentant une tenue mécanique adéquate ont été analysés par MET. Pour ces analyses, ils sont au préalable dispersés dans une résine époxy et préparés par ultramicrotomie. Un cliché MET du composite pectine100-bentonite est représenté sur la Figure 36. Les caractéristiques des autres échantillons sont résumées dans le Tableau 39.

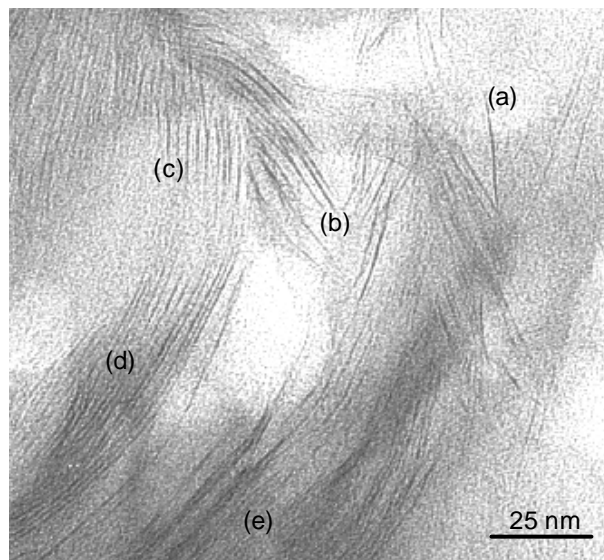


Figure 36 : cliché MET de l'échantillon pect 50 – bent. Des zones de feuillets isolés (a), de feuillets partiellement exfoliés (b) et de feuillets empilés régulièrement avec différents écartements (c), (d), (e) sont observées.

Pour le composite pectine50 – bentonite et les autres composites analysés, la MET a permis de mettre en évidence des phyllosilicates (a) empilés régulièrement, ou (b) partiellement exfoliés ou encore (c) isolés.

Tableau 39 : caractéristiques des échantillons analysés par MET avec les distances d'écartement des feuillets [nm]

Echantillon	Description du cliché	Distance entre feuillets empilés [nm]
pect. 50 – bent	feuillets exfoliés + intercalés	1,7 à 3,2
gélat. 50 – bent	feuillets intercalés	1,5 à 2,0
amid. 50 – bent	feuillets intercalés	1,4 à 1,8
carra. 50 – bent	feuillets intercalés	1,3 à 1,9
cas. 50 – bent	feuillets exfoliés + intercalés	1,4 à 3,5
alg. 50 – bent	feuillets intercalés	1,3 à 1,9

La variation des distances mesurées par MET entre les feuillets confirme la polydispersité de l'empilement des feuillets constatée d'après les diffractogrammes de rayons X. D'après les clichés MET, l'exfoliation de la bentonite n'a pas eu lieu dans tous les échantillons. Au vu de ces résultats, les échantillons contenant la pectine et la caséine se démarquent des autres par leurs zones exfoliées et les écartements globalement plus importants de leurs feuillets.

2.4 ATG-ATD

Les échantillons composites (50% de biopolymère) ont ensuite été analysés par TG-ATD. Les biopolymères bruts ont été analysés par mélange avec du quartz inerte chimiquement (30 % en masse de biopolymère). Par souci de clarté, seuls les thermogrammes de la pectine et du composite pectine 50- bentonite sont présentés sur la Figure 37. Les données issues des thermogrammes des autres échantillons sont résumées dans le Tableau 40.

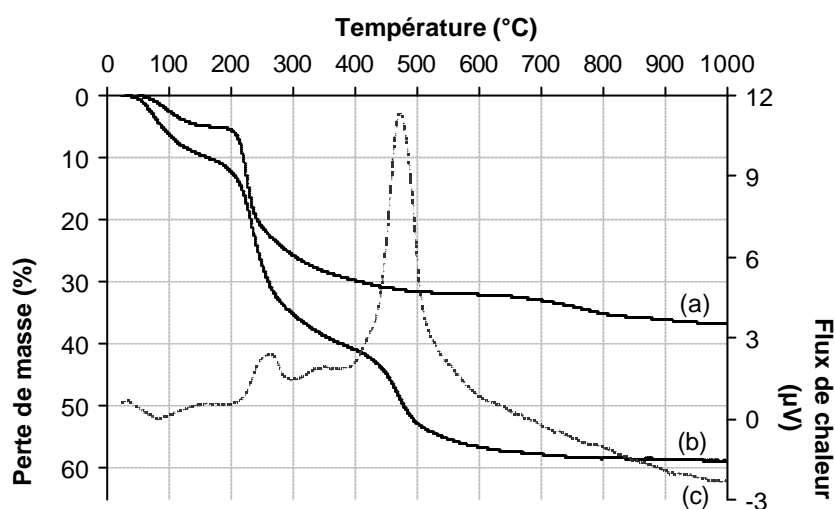


Figure 37 : courbes des analyses thermogravimétriques de l'échantillon contenant la pectine. (a) courbe thermogravimétrique de la référence pectine – quartz ; (b) courbe thermogravimétrique de l'échantillon pect 50 – bent ; (c) courbe d'analyse thermique différentielle de l'échantillon pect 50 – bent.

La courbe (a) montre une première perte en masse d'environ 5 % associée à un endotherme : il y a départ de l'eau physisorbée. A partir de 200 °C, une forte perte de masse qui s'atténue par la suite jusqu'à 400 °C est associée à un phénomène exothermique : la pectine est décomposée. On observe une deuxième perte de masse, plus faible, jusqu'à 800 °C. Pour l'échantillon pect 50 – bent, on observe également le départ de l'eau physisorbée entre 50 et 150 °C (10 %). Deux pertes entre 150 °C et à 350 °C et de 350 à 550 °C sont ensuite observées, à hauteur de 28 et 15 %. Cette dernière perte de masse est relativement exothermique et n'est pas observée dans le cas de la pectine seule, ce qui laisse supposer que le biopolymère est en forte interaction avec le phyllosilicate à savoir celui qui est intercalé dans l'espace interfoliaire. La perte entre 150 et 350 °C qui est similaire à celle observée pour la pectine seule serait donc due au biopolymère en excès. Dans tous les cas à l'exception de la caséine on a également observé une première perte similaire au biopolymère seul et une deuxième perte correspondant au biopolymère intercalé (cf. Tableau 40.). On a ainsi pu quantifier la proportion de biopolymère intercalé.

Tableau 40 : données des analyses thermiques : pourcentages de perte de masse (déterminés d'après les courbes), températures des maxima des pics endothermiques associés au départ d'eau physisorbée (T_{eau}), des pics exothermiques associés à la décomposition des biopolymères liés ($T_{\text{polym libre}}$) et non liés à la bentonite ($T_{\text{polym lié}}$), pourcentages théorique ($\%_{\text{th}}$) et expérimental ($\%_{\text{exp}}$) des quantités de biopolymère.

Echantillons	Perte de masse (%)	Perte de masse (%)	Perte de masse (%)	$\%_{\text{th}}$	$\%_{\text{exp}}$
	entre 25 et 200°C [T_{eau} °C]	du biopolymère en excès [$T_{\text{polym libre}}$ °C]	du biopolymère lié [$T_{\text{polym lié}}$ °C]		
pect 50 – bent	10 [87]	28 [260, 348]*	15 [475]	50	43
pectine + quartz	5 [104]	20 [234, 292]	/	30	20
gélat 50 – bent	6 [82]	20 [327]	20 [556]	50	40
gélatine + quartz	6 [93]	26 [259]	/	30	26
amid 50 – bent	9 [62]	45 [303 , 323, 367, 476]*	3 [625]	50	48
amidon + quartz	6 [88]	40 [289 , 304, 330, 435]*	/	30	40
carra 50 – bent	7 [97]	17 [227, 327]*	7 [529]	50	24
carragh. + quartz	7 [125]	33 [227, 331, 370 , 456]*	/	30	33
cas 50 – bent	6 [85]	42 [323, 539]	/	50	42
caséine + quartz	6 [87]	35 [325, 417, 504, 605]	/	30	35
alg 50 – bent	8 [96]	13 [264, 456, 482, 496]]*	3 [567]	50	22
alginate + quartz	9 [110]	34 [246, 351, 477, 607]		30	34
dextr 50 – bent	14 [87]	33 [294 , 325]*	6 [521]	50	39
dextran + quartz	6 [104]	56 [326 , 349, 516]*	/	50	56
albu 50 – bent	7 [76]	21 [331, 515]	4 [549]	50	39
albumine + quartz	6 [78]	41 [288, 344, 527, 583]*	/	50	41

* Les températures en gras correspondent aux principales pertes de masse ; celles en italique correspondent aux faibles signaux exothermiques

La perte en eau physisorbée varie de 6 à 14 % selon le biopolymère. Ceux-ci ont donc un caractère hydrophile. Ce sont les composites à base de pectine et de gélatine qui contiennent la plus forte proportion de biopolymère intercalé. Dans le tableau sont également reportées les proportions théorique et expérimentale des mélanges à 100 % et des mélanges avec le quartz. On observe des différences assez importantes dans le cas du carraghénane et de l'alginate, qui pourraient s'expliquer par une décomposition du biopolymère lors de la préparation des composites. Ceci a été mis en évidence dans le cas de l'alginate et sera discuté dans le paragraphe des analyses RMN ci-après.

2.5 Manométrie d'adsorption-désorption d'azote

Tous les composites contenant 50 % de biopolymère ont été analysés par manométrie d'adsorption-désorption d'azote. Par souci de clarté, seule l'isotherme de l'alginate 50-benotnite est présenté que la Figure 38. Les données issues des analyses (surface spécifique, surface

microporeuse et mésoporeuse, volume total adsorbé et volume poreux) d'adsorption-désorption d'azote sont reportées dans le Tableau 41.

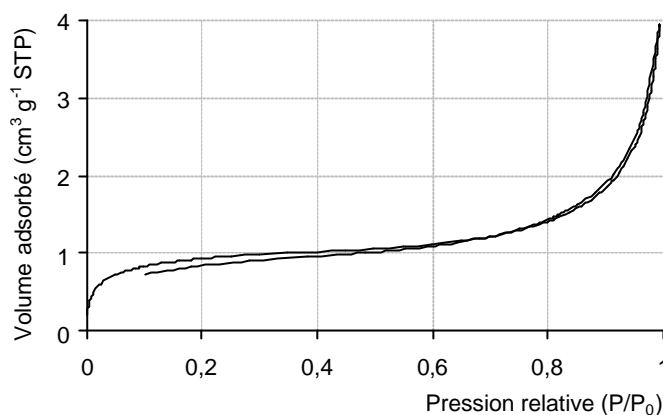


Figure 38 : isotherme d'adsorption-désorption d'azote de l'échantillon alg 50 – bent

Dans tous les cas, des isothermes d'adsorption d'azote de type II réversibles (absence d'hystérèse vers les pressions relatives élevées) sont observées. Ce type d'isotherme est caractéristique des matériaux macroporeux.

Tableau 41 : données issues des analyses par manométrie d'adsorption-désorption d'azote : surface spécifique (S_{BET}), surface microporeuse (S_{micro}), surface mésoporeuse (S_{meso}) et volume poreux

Echantillon	S_{BET} [$\text{m}^2.\text{g}^{-1}$]	S_{micro} [$\text{m}^2.\text{g}^{-1}$]	S_{meso} [$\text{m}^2.\text{g}^{-1}$]	Volume poreux [$\text{cm}^3.\text{g}^{-1}.\text{STP}$]
pect. 50 – bent	1	1	0	0,03
gélat. 50 – bent	m.a. (0)	m.a. (0)	0	0,00
amid. 50 – bent	4	3	1	0,01
carra. 50 – bent	m.a. (0)	m.a. (0)	0	0,02
cas. 50 – bent	20	11	9	0,06
alg. 50 – bent	3	2	1	0,01
dext. 50 – bent	45	43	2	0,23
albu. 50 – bent	13	3	9	0,08

m.a. : mesure aberrante. Il n'y a pas de sens à la mesure car l'isotherme est en grande partie négative. L'échantillon est alors considéré comme non poreux.

A l'exception de l'échantillon contenant le dextran et dans une moindre mesure la caséine et l'albumine, les volumes totaux adsorbés sont très faibles : de l'ordre de $1 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1} \text{ STP}$. En conséquence, les volumes poreux ainsi que les surfaces spécifiques développées et les surfaces microporeuses sont très faibles voire nuls.

Des analyses annexes ont montré que les mêmes échantillons calcinés se comportent de la même façon et conduisent à des valeurs semblables : la porosité n'est donc pas obstruée par la matière organique.

La porosité des échantillons n'apparaît donc pas dans la gamme de micro-mésoporosité mesurable par manométrie d'adsorption-désorption d'azote. Il est probable que les pores soient de taille plus importante (supérieure à 50 nm) et que la porosité globale des échantillons relève alors de la macroporosité, comme cela a pu être observé par MEB ou par observation macroscopique.

De fait, il peut alors être intéressant d'analyser la macroporosité des échantillons par porosimétrie par intrusion de mercure.

2.6 Porosimétrie par intrusion de mercure

Les analyses par porosimétrie d'intrusion au mercure de l'échantillon carragh 50 – bentonite sont présentées sur la Figure 39.

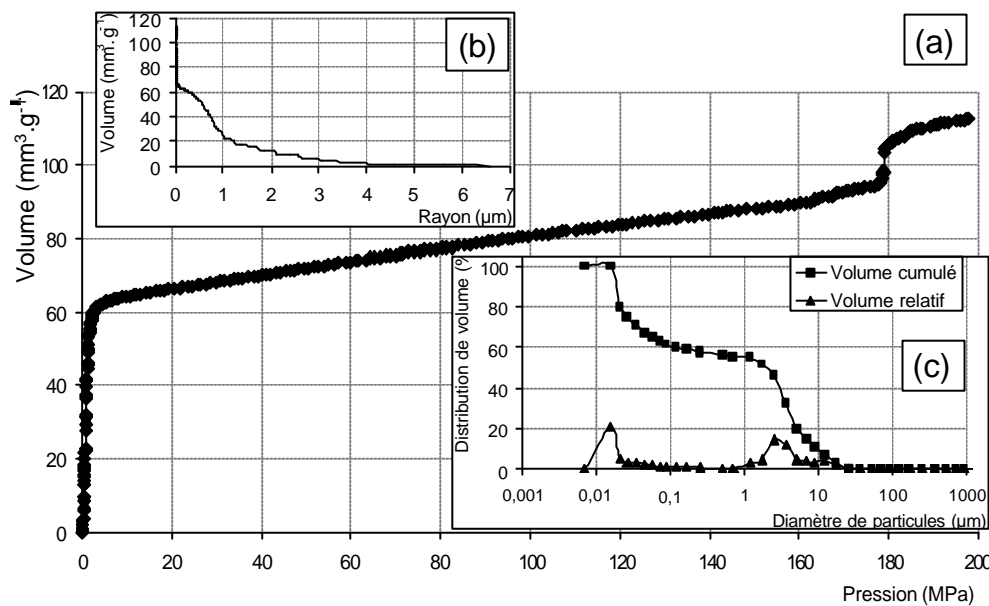


Figure 39 : analyses par porosimétrie d'intrusion au mercure de l'échantillon bent50-carragh : (a) isotherme d'intrusion au mercure ; (b) distribution du rayon de pores ; (c) distribution du diamètre de particules

Ces analyses mettent en évidence une distribution large de taille de pores dont le diamètre mesure plusieurs microns. La surface macroporeuse développée par l'échantillon est importante : plus de $200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Enfin, la distribution de taille de particules montre la présence de deux populations : une population de nanoparticules et une population de particules micrométriques.

2.7 RMN du ^{13}C et ^{29}Si

Pour caractériser plus finement les interactions le phyllosilicate et les biopolymères, certains des échantillons ont été analysés par spectroscopie RMN ^{13}C et ^{29}Si . Certains échantillons ont pu être examinés.

RMN ^{13}C CP-MAS

Seuls les composites à base d'alginate, de pectine et les biopolymères correspondants ont été analysés par RMN ^{13}C . Les spectres des échantillons contenant l'alginate sont présentés sur la Figure 40. L'attribution des pics de résonance a été faite par comparaison avec un spectre simulé en ^{13}C RMN liquide avec le logiciel ACD/I-LAB.^{[36][37]}

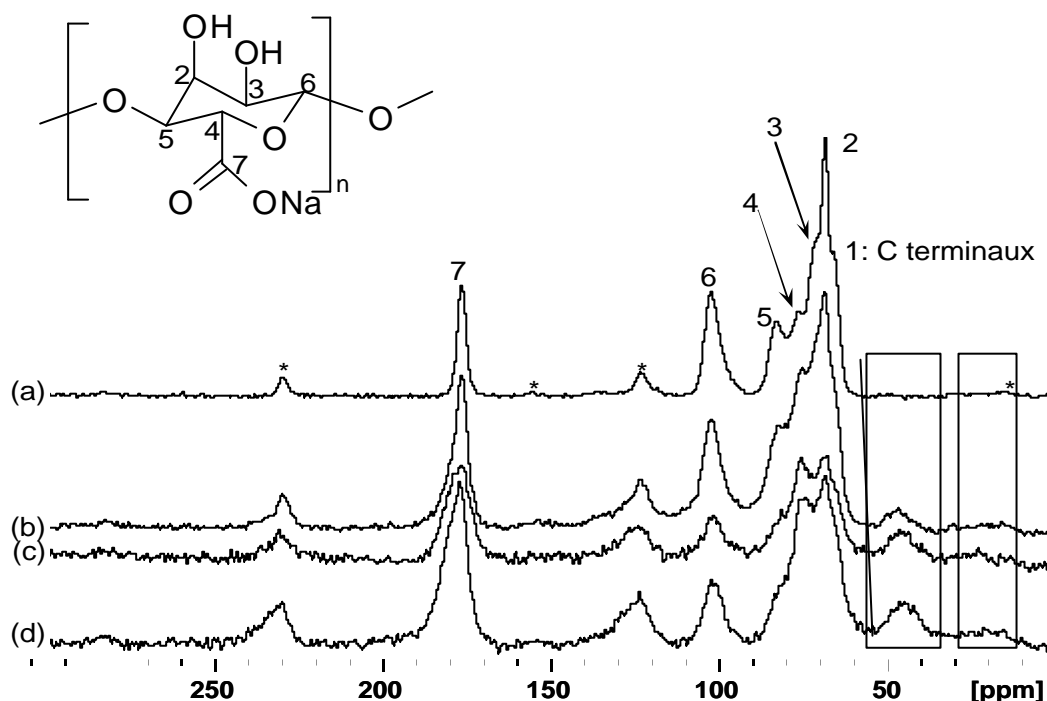


Figure 40 : spectres ^{13}C CP-MAS des échantillons contenant de l'alginate : (a) alginate brut ; (b) alg 50 – bent ; (c) alg 9,1 – bent ; (d) alg 0,99 – bent.

Sur les spectres des trois composites 0,99, 9,1 et 50 % les résonances caractéristiques du biopolymère sont observées. Cependant plus les concentrations sont faibles et plus les résonances sont larges et on observe également des variations d'intensité au niveau des carbones 1 à 5. L'élargissement des résonances est dû à la diminution de la mobilité des chaînes de biopolymère dû à l'intercalation au sein de l'espace interfoliaire. Les variations observées au niveau des intensités sont probablement dues à des conformations différentes des chaînes polymère.

Par rapport au spectre de l'alginate, en plus des résonances caractéristiques du biopolymère on observe deux résonances supplémentaires vers 10 et 40 ppm dont l'intensité est plus importante pour les échantillons de faibles concentrations. Ces deux résonances pourraient être attribuées à la présence de groupements $-\text{CH}_2\text{OH}$ et $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ issus de la décomposition partielle de biopolymère favorisée par les conditions de la préparation du composite (pH acide, chauffage).^[48] La présence de ces groupements correspondrait à des coupures de cycle principal, ce qui pourrait également expliquer la diminution de l'intensité des résonances 1 à 4.

Les spectres RMN ^{13}C CP-MAS des échantillons contenant la pectine sont présentés sur la Figure 41. L'attribution des pics de résonance a été faite par comparaison avec un spectre simulé en ^{13}C RMN liquide avec le logiciel ACD/I-LAB.^{[36][37]}

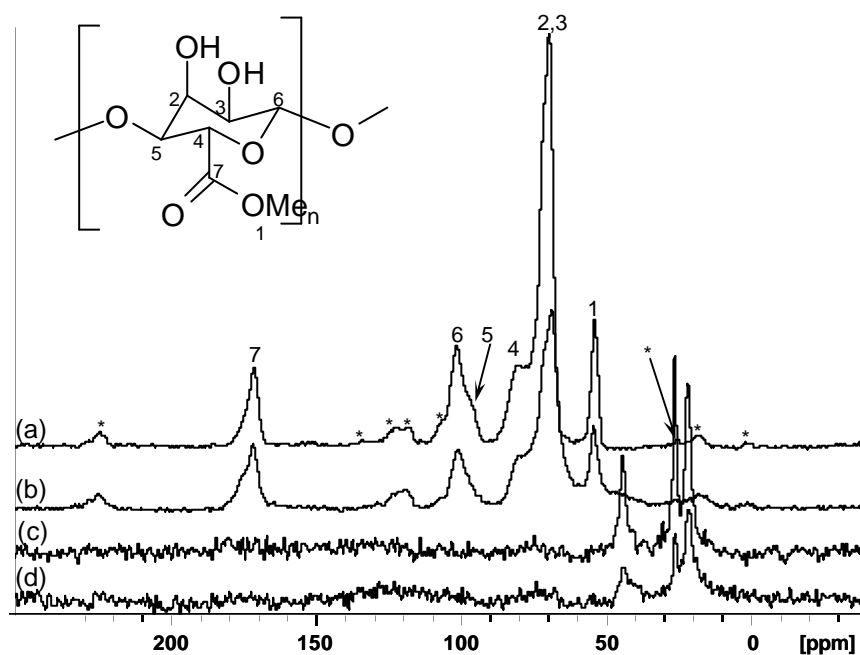


Figure 41 : spectres ^{13}C CP-MAS des échantillons contenant de la pectine : (a) pectine brute ; (b) pect 100 – bent ; (c) pect 10 – bent ; (d) pect 1 – bent.

Les résonances caractéristiques de la pectine sont clairement observées sur le spectre pect100-bentonite. Par contre, elles sont absentes des spectres des composites de concentration inférieures en biopolymères (pect10-bent et pect1-bent). En effet sur ces spectres on observe seulement trois résonances fines à environ 21, 26, et 45 ppm, lesquelles sont caractéristiques de méthanol et éthanol. La présence de ces fragments en très faibles proportions est également observé dans de moindre proportions sur les spectres du composite pect100-bent. Comme pour l'alginate, il y a eu décomposition du biopolymère qui dans le cas de la pectine est totale. La

décomposition est particulièrement avancée dans le cas des composites à faible concentration est due aux conditions de la préparation du composite (pH, chauffage).^[49] Ceci se produit essentiellement pour les faibles concentrations en biopolymère, car dans ce cas les chaînes (qui ne sont alors pas en excès) ne se gênent pas et peuvent pénétrer plus facilement dans l'espace interfoliaire.

²⁹Si RMN CP-MAS

Des expériences de ²⁹Si RMN CP-MAS ont été menées sur la bentonite brute et les échantillons contenant 10 % de pectine et 10 % d'alginate à différents temps de contact (1, 3 et 8 ms). Les spectres RMN ²⁹Si CP-MAS sont présentés sur la Figure 42. Les échantillons contenant 50 % de biopolymères ne sont pas pertinents pour ce type d'acquisition car le signal de la bentonite serait « noyé » au milieu de la matière organique.

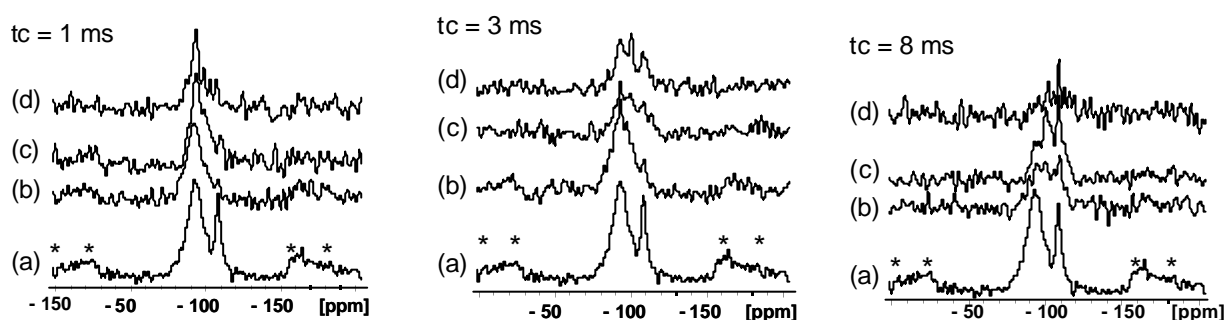


Figure 42 : spectres ²⁹Si des échantillons (a) MAS simple de la bentonite brute ; (b) CP-MAS sur la bentonite brute ; (c) CP-MAS sur l'échantillon alg 10 – bent ; (d) CP-MAS de l'échantillon pect 10 – bent, à des temps de contacts de 1, 3 et 8 ms.

Le spectre RMN ²⁹Si MAS de la bentonite présente deux résonances : une fine centrée vers -110 ppm et une large centrée vers -95 ppm, lesquelles sont respectivement caractéristiques du quartz Q⁴ présent dans la bentonite et des sites Q³ du phyllosilicate ((SiO)₃-Si-OMg). Pour un temps de contact court (1 ms), ce sont essentiellement les espèces Q³ du phyllosilicate qui sont observées, les sites Q⁴ du quartz étant trop éloignées des protons, ce qui ne permet pas un transfert d'aimantation efficace. Par contre, pour des temps de contact plus longs (à partir de 3 ms) ces Q⁴ sont détectables pour être bien visibles à des temps de contact encore plus longs (8 ms). En ce qui concerne les espèces Q³ caractéristiques du phyllosilicate, l'intensité de la résonance semble similaire pour des temps de contact de 1 et 3 ms. Par contre elle diminue, voire disparaît dans le cas de la pectine pour un temps de contact long de 8 ms. La disparition des espèces Q³ dans le cas du composite pectine-bentonite pour des temps de contact de 8 ms peut s'expliquer par la présence très proche de biopolymère (réservoir de protons important) en conséquence de l'intercalation de la

pectine au sein de l'espace interfoliaire. En effet, d'après les analyses thermiques, la proportion de biopolymère intercalé est plus importante dans le cas de la pectine que dans le cas de l'alginate. Pour des temps longs, la relaxation des protons dans le repère tournant est importante et donc tous les siliciums qui sont à proximité vont relaxer ce qui explique une aimantation quasi-nulle.

2.8 Conductivité thermique

La conductivité thermique des échantillons a été évaluée sous forme de mesures ponctuelles sans compression. Lorsque cela a été possible, les échantillons ont été mesurés sous forme de blocs, ainsi que une fois réduits en poudre. Les mesures de conductivités sont rassemblées dans le Tableau 42. Il est rappelé que la conductivité de la bentonite seule lyophilisée dans ces conditions a été mesurée à environ $0,045 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Tableau 42 : coefficients de conductivité thermique des échantillons composites biopolymère – bentonite pour plusieurs concentrations en biopolymère. Les valeurs sont exprimées en $\text{mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Ajout de biopolymère	1%		10%		100%	
	bloc	poudre	bloc	poudre	bloc	poudre
<i>caroube</i>	40	42	37	40	n.m. ^a	
<i>pectine</i>	n.m. ^b	40	38	37	38	n.m. ^c
<i>gélatine</i>	41	44	34	33	32	35
<i>amidon</i>	b	45	37	40	33-36	41
<i>carragh.</i>	41	41	36	36	36	n.m. ^c
<i>caséine</i>	b	39	36	40	34	42
<i>alginate</i>	37	38	34	36	35	n.m. ^c
<i>dextran</i>	40	39	34	36	32	39
<i>albumine</i>	n.m. ^b	46	37	34	36	34

n.m. : conductivité non mesurable sous forme de bloc car trop friable, ou non mesurable sous forme de poudre car trop difficile à broyer,

n.m.^a : non mesuré. Dans ce cas l'échantillon n'est pas synthétisable à cette concentration.

n.m.^b : non mesuré. L'échantillon synthétisé dans ces conditions ne se présente pas sous forme de bloc.

n.m.^c : non mesuré. L'échantillon synthétisé dans ces conditions sous forme de bloc n'a pu être réduit en poudre en raison de sa dureté.

D'une façon générale les valeurs de coefficients de conductivité mesurées sur les composites sont dans l'ensemble inférieures à celle de la bentonite seule lyophilisée. Ceci indique un effet de la texturation et de mise en forme du phyllosilicate en présence de biopolymère plutôt que de la nature du phyllosilicate. Même si les différences de conductivité entre les échantillons sous forme de poudre et les blocs sont faibles, les conductivités sont dans l'ensemble inférieures pour les blocs, comme cela a déjà été observé pour les composites bentonite-PANar. Cela montre l'effet de la mise

en forme sur les propriétés thermiques des composites. D'autre part, des conductivités plus faibles sont généralement mesurées sur les composites à forte teneur en biopolymère.

Ces valeurs sont conformes à celles de la littérature. En effet, GAWRYLA *et al.* ont mesuré un coefficient de conductivité $0,045 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ sur un composite caséine/montmorillonite de concentrations respectives 10 et 5 % en masse dans l'eau lyophilisé.^[45]

3. Conclusion des composites bentonite-biopolymères

Des composites bentonite-biopolymère (et bentonite-biomolécule) ont été préparés à partir de taux massiques en biopolymère variant de 0,99 % à 50 %, voire 80 % et d'un traitement de lyophilisation. Ces composites se présentent généralement sous forme de blocs relativement homogènes. Les caractéristiques mécaniques dépendent de la concentration et de la nature du biopolymère. Un bon compromis pour obtenir des blocs présentant une bonne tenue mécanique et une certaine élasticité est obtenu pour une proportion massique de biopolymère de 50 %. L'analyse par DRX et ATG-ATD de ces composites a montré qu'une partie des biopolymères est intercalée au sein de l'espace interfoliaire et conduit dans certains cas à une désorganisation de l'empilement. Ceci a également été confirmé par MEB. Le taux d'intercalation, la concentration initiale nécessaire en biopolymère, le degré de désorganisation d'empilement des feuillets dépend de la nature du biopolymère. L'observation des composites (taux massique de 50 % en biopolymère) par MEB a montré une morphologie de type feuille et dans la majorité des cas une morphologie alvéolaire orientée similaire à celle des aérogels phyllosilicates-biopolymère rapportée dans la littérature. Il est à noter que quelles que soient la nature du biopolymère et de sa concentration, les composites obtenus sont macroporeux (présence probable de larges mésopores). D'une façon générale, les caractérisations physico-chimiques sont différentes selon la nature du biopolymère. Par contre, cette dernière ne semble pas avoir d'effet sur la conductivité thermique. En effet, les coefficients de conductivité thermique sont légèrement inférieurs à celui de la bentonite seule lyophilisée et plus faibles dans les échantillons blocs. Comme cela a été observé dans les composites bentonite-PANAr, la mise en forme en présence de polymère (biopolymère ou superabsorbant) permet donc d'améliorer les propriétés thermiques du phyllosilicate.

C. CONCLUSION SUR LES PHYLLOSILICATES

Des traitements tels que la lyophilisation et la calcination apportent des modifications texturales et structurales. En ce qui concerne la calcination, ce traitement conduit à une diminution de l'espacement basal suite à la déshydratation de l'espace interfoliaire. Cette modification structurale n'a aucune conséquence sur les propriétés thermiques du matériau. Par contre la lyophilisation entraîne un réarrangement des particules élémentaires introduisant au sein du matériau une macroporosité. La réorganisation texturale conduit à une morphologie de type feuille ondulée. Ces modifications texturales dépendent de la taille des particules et sont beaucoup plus importantes pour les phyllosilicates de synthèse qui présentent des particules de plus petite taille. Les matériaux lyophilisés sont beaucoup moins denses et présentent des propriétés thermiques beaucoup plus faibles.

Le traitement de phyllosilicates par des tensioactifs cationiques ou non-ioniques suivi d'un traitement de lyophilisation ont montré que l'intercalation de matière organique au sein de l'espace interfoliaire ne permet pas d'améliorer les propriétés thermiques. Par contre l'excès de tensioactif sous forme d'agrégats micellaires ou de cristaux permet d'apporter une macroporosité lors de son extraction par calcination. Ainsi le matériau calciné est moins dense et présente des propriétés thermiques améliorées. Par contre la présence de tensioactif ne permet pas un réarrangement textural comme il l'a été observé pour les phyllosilicates bruts. Par conséquent les propriétés thermiques globales du matériau ne sont pas améliorées.

La présence de polymère de type superabsorbant ou biopolymère hydrophile dans la suspension initiale permet d'obtenir des composites homogènes. Ces composites se présentent sous forme de blocs possédant des propriétés mécaniques intéressantes pour faciliter leur manipulation (élasticité). Bien que la nature du polymère utilisé entraîne des modifications structurales et texturales (intercalation des biopolymères dans l'espace interfoliaire, exfoliation partielle, morphologie alvéolaire ...), celle-ci ne n'influe pas sur la conductivité thermique du matériau. Par contre la mise en forme des biopolymères diminue légèrement la conductivité thermique. Dans nos conditions, le rôle du polymère ou du biopolymère a essentiellement permis d'améliorer la mise en forme. Ces systèmes demandent à être optimisés afin de minimiser la conductivité thermique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE III

- [1] A. Pacula, E. Bielanska, A. Gawel, K. Bahranowski, E. M. Serwicka, **Textural effects in powdered montmorillonite induced by freeze-drying and ultrasound pretreatment**, *Applied Clay Science*, 2006, **32**, 64-72
- [2] H. Demais, J. Brendlé, M. Jaber, A.-L. Laza, **Procédé d'exfoliation d'argiles intercalées**, *brevet français n° FR 2 2882 997 – A*, 2005
- [3] P. Delage, F. M. Pellerin, **Influence de la lyophilisation sur la structure d'une argile sensible du Québec**, *Clay Minerals*, 1984, **19**, 151-160
- [4] L. M. Daniel, R. L. Frost, H. Y. Zhu, **Synthesis and characterisation of clay-supported titania photocatalysts**, *J. Coll. Int Sc.*, 2007, **316**, 72-79
- [5] Fiche technique de la laponite, www.laponite.com, Rockwood Additives Limited
- [6] P. Coussot et H. Van Damme, **Physico-chimie et rhéologie des mélanges argile-eau**, ch. 10 (p178 et suivantes) dans B. Ildfonse, C. Allain, P. Coussot, *Des grands écoulements naturels à la dynamique du tas de sable : introduction aux suspensions en géologie et en physique*, Ed. Quae, 1997 (254 p)
- [7] M. Rheinholdt, thèse de doctorat, **Synthèse en milieu fluoré et caractérisation de phyllosilicates de type montmorillonite. Etude Structurale par spectroscopies d'absorption des rayons X et de résonance magnétique nucléaire**, 2001, Université de haute- Alsace
- [8] Y. Qi, M. Al-Mukhtar, J.-F. Alcover, F. Bergaya, **Coupling analysis of macroscopic and microscopic behaviour in highly consolidated Na-laponite clays**, *Applied Clay Science*, 1996, **11**, 185-197
- [9] N. Taco, S. Cocard, **Light Scattering Study of the dispersion of laponite**, *Langmuir*, 2000, **16**, 21, 8189-8193
- [10] J. D. F. Ramsay, P. Lindner, **Small-angle neutron scattering investigations of the structure of thixotropic dispersions of smectite clay colloids**, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1993, **89**, 23, 4207-4214
- [11] A. Mourchid, A. Delville, J. Lambard, E. Lécolier, P. Levitz, **Phase diagram of colloidal dispersions of anisotropic charged particles : equilibrium properties, structure, and rheology of laponite suspensions**, *Langmuir*, 1995, **11**, 6, 1942-1950
- [12] D. Tessier, **Behaviour and microstructure of Clay Mineral**, dans *Soil Colloids and their association in aggregates*, M. De Boodt, M. Hayes, et A. Herbillon, Ed. Plenum, 1991, p 387-415
- [13] M. Soulard, **Physisorption de gaz : méthode d'étude de la porosité des matériaux**, cours à usage interne non publié, 1997
- [14] V. Médout-Marère, H. Belarbi, P. Thomas, F. Morato, J. C. Giuntini, J. M. Douillard, **Thermodynamic analysis of the immersion of a swelling clay**, *J. Coll. Int. Sc.*, 1998, **202**, 139-148
- [15] M. D'Angelo, A. Fucello, G. Onori, A. Santucci, **IR study of the water structure in AOT-H₂O-CCl₄ microemulsions.**, *Progress in Coll. Polym. Sc.*, (trends in coll. Int. Sc. VII) 1993, **83**, 350-352
- [16] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, **Modeling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra**, *Mag. Reson. Chem.*, 2002, **40**, 70-76
- [17] S. Borsacchi, M. Geppi, L. Ricci, G. Ruggeri, C. A. Veracini, **Interactions at the surface of organophilic-modified laponites : a multinuclear solid-state NMR study**, *Langmuir*, 2007, **23**, 3953-3960
- [18] B. L. Phillips, H. E. Mason, et S. Guggenheim, **Hydrogen bonded silanols in the 10-A phase : evidence from NMR spectroscopy**, *Am. Miner.*, 2007, **92**, 1474-1485
- [19] C. Chizallet, G. Costentin, H. Lauron-Pernot, M. Che, C. Bonhomme, J. Maquet, F. Delbecq and P. Sautet, **Study of the structure of OH groups on MgO by 1D and 2D 1H MAS NMR combined with DFT cluster calculations**, *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**, 18279-18287
- [20] S. P. Bond, A. Gelder, J. Homer, W. R. McWhinnie, M. C. Perry, **⁶Li magic angle spinning nuclear magnetic resonance spectroscopy: a powerful probe for the study of lithium-containing materials**, *J. Mater. Chem.*, 1991, **1**, 327 - 330
- [21] S. Caillère, **Minéralogie des argiles : structure et propriétés**, tome 1, 2^{me} édition, INRA, : Actualités scientifiques et agronomiques, 1982, Ed. Masson, 182 p

-
- [22] A. Decarreau, *Matériaux argileux: structure et propriétés et applications*, Société Française de Minéralogie et Cristallographie, Decarreau Ed. 586 p
- [23] J. M. Saunders, J. W. Goodwin, R.M. Richardson and B. Vincent, **A small-angle X-ray scattering study of the structure of aqueous laponite dispersions**, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 9211-9218
- [24] D. M. Anderson, A. T. Tice, **Low-temperature phases of interfacial water in clay-water systems**, *Soil Sc. Soc. Am. Proceed.*, 1971, **35**, 47-54
- [25] G. Lagaly, **Surface chemistry and catalysis**, 6th meeting of Eur. Clay Groups, Seville, Spain, 1987, 97-115, cité dans *Handbook of Clay Science* de F. Bergaya, B. K. G. Theng et G. Lagaly, dans le chapitre 7.2 **Thermally modified clay minerals** L. Heller-Kallai, 289-291
- [26] S. Y. Lee, S. J. Kim, **Delamination behavior of silicate layers by adsorption of cationic surfactants**, *J. Coll. Int. Sc.*, 2002, **248**, 231-238
- [27] F. Kooli, W. Jones, **Characterization and catalytic properties of a saponite clay modified by acid activation**, *Clay Minerals*, 1997, **32**, 633-643
- [28] J. Bovey, W. Jones, **Characterization of Al-pillared acid activated clay catalysts**, *J. Mater. Chem.*, 1995, **5**, 11, 2027-2035
- [29] F. Kooli, W. Jones, **Characterization and catalytic properties of a saponite clay modified by acid activation**, *Clay Minerals*, 1997, **32**, 633-643
- [30] P. Santanu, C. K. Kartic, **A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid-water interface**, *Adv. Coll. Int. Sc.*, 2004, **110**, 75-95
- [31] F. Kooli, Y. Z. Khimyak, S. F. Alshahateet, F. Cheng, **Effect of acid activation levels of montmorillonite clay on the cetyltrimethylammonium cations adsorption**, *Langmuir*, 2005, **21**, 8717-8723
- [32] : P. Mongondry, **Structure et comportement rhéologique des suspensions aqueuses de laponite en présence de plusieurs additifs**, *thèse de doctorat*, 2003
- [33] : P. Mongondry, T. Nicolai, J-F. Tassin, **Influence of pyrophosphate or polyethylene oxide on the aggregation and gelation of aqueous laponite dispersions**, *J. Coll. Int. Sc.*, 2004, **275**, 191-196
- [34] A. Nelson , T. Cosgrove, **A small-angle neutron scattering study of adsorbed poly(ethylene oxide) on laponite**, *Langmuir*, 2004, **20**, 2298-2304
- [35] A. Nelson and T. Cosgrove, **Dynamic light scattering studies of poly(ethylene oxide) adsorbed on laponite : layer conformation and its effect on particle stability**, *Langmuir* , 2004, **20**, 10382-10388
- [36] A. J. Williams, **The Advanced Chemistry Development toolset and the Interactive Laboratory**, ACD/Ilab, *ChemNews.com* 9.4, 1999, 16-18
- [37] Advanced Chemistry Development / Interactive Lab, <http://ilab.acdlabs.com>
- [38] : P. Mongondry, T. Nicolai, J-F. Tassin, **Influence of pyrophosphate or polyethylene oxide on the aggregation and gelation of aqueous laponite dispersions**, *J. Coll. Int. Sc.*, 2004, **275**, 191-196
- [39] H. Schwab, U. Heinemann, A. Beck, H.-P. Ebert, J.Fricke, **Dependence of thermal conductivity on water content in vacuum insulation panels with fumed silica kernels**, *J. Therm. Env. Build. Sc.*, 2005, **28**, 4, 319-326
- [40] H. Schwab, U. Heinemann, J. Wachtel, H.-P. Ebert, J. Fricke, **Predictions for the increase in pressure and water of vacuum insulation panels (VIPs) integrated to building constructions using model calculations**, *J. Therm. Env. Build. Sc.*, 2005, **28**, 4, 327-344
- [41] J.-P. Lee, K.-H. Lee, H.-K. Song, **Manufacture of biodegradable packaging foams from agar by freeze-drying**, *J. Mat. Sc.*, 1997, **32**, 5825-5832
- [42] L. S. Somlai, S. A. Bandi, D. A. Schiraldi, **Facile processing of clays into organically-modified aerogels**, *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, 2006, **52**, 3, 1162-1168
- [43] S. A. Bandi, M. Bell, D. A. Schiraldi, **Temperature-responsive clay – aerogel polymer composites**, *Macromoec.*, 2005, **38**, 9216-9220

- [44] D. A. Schiraldi, M. D. Gawryla, S. A. Bandi, **Clay aerogel –based polymer composite, materials and methods**, *brevet US 2007/0208124*, 2007
- [45] M. D. Gawryla, M. Nezamzadeh, D. A. Schiraldi, **Foam-like materials produced from abundant natural resources**, *Green Chem.*, 2008, **10**, 1078-1081
- [46] D. A. Schiraldi, M. D. Gawryla, S. A. Bandi, **Absorbent compositions with clay aerogels and methods for forming absorbent compositions**, *brevet US 2008/0132632*, 2008
- [47] E. M. Arndt, M. D. Gawryla, D. A. Schiraldi, **Elastic, low-density epoxy/clay aerogel composites**, *J. Mat. Chem.*, 2007, **17**, 3525-3529
- [48] A. Pourjavadi, M. S. Amini-Fazl, H. Hosseinzadeh, **Partially hydrolyzed crosslinked alginate-graft-polyethacrylamide as a novel biopolymer-based superabsorbent hydrogel having pH-responsive properties**, *Macromol. Res.*, 2005, **13**, 1, 45-53
- [49] S. M. Krall, R. F. Mc Feeters, **Pectin hydrolysis : effect of temperature, degree of methylation, pH and calcium on hydrolysis rates**, *J. Agric. Food. Chem.*, 1998, **46**, 1311-1315

Conclusion générale

« L'ineptie consiste à vouloir conclure.
Nous sommes un fil et nous voulons savoir la trame. »
Gustave Flaubert

Ce travail de thèse avait plusieurs objectifs, parmi lesquels synthétiser différents matériaux siliciques poreux nanostructurés (silices mésoporeuses organisées, phyllosilicates, composites), réaliser divers traitements post-synthèse sur ces matériaux et caractériser finement leurs propriétés physico-chimiques. En particulier, les propriétés thermiques ont été évaluées par la mesure de conductivité thermique sur ces matériaux. Un dispositif de mesure rapide sur de faibles quantités a d'ailleurs été développé spécifiquement pour cette étude.

Plusieurs types de matériaux ont été synthétisés avec des caractéristiques structurales (morphologie et taille de pores) et texturales (morphologie et taille de particules, agencement des particules ...) s'étalant sur une large gamme de taille : de quelques dizaines de nm à plusieurs centimètres. Dans certains cas, des conditions particulières de synthèse ont été suivies pour obtenir des échantillons répondant à des critères permettant d'optimiser la conductivité thermique comme par exemple la synthèse de nanoparticules de silice de taille (~ 30 nm) avec une organisation de pores spécifique (organisée, vermiculaire ou non poreuse).

Parmi les traitements post-synthèse réalisés, la calcination joue un rôle très important dans le cas des matériaux non modifiés. Ainsi, pour les matériaux mésoporeux, elle permet d'éliminer la matière organique qui obstrue les pores. En conséquence, le matériau est moins dense et la libération des pores permet au matériau de s'opposer efficacement au flux de chaleur : la conductivité thermique globale qui en résulte est plus faible et l'échantillon est sensiblement plus isolant. Dans le cas des phyllosilicates non modifiés par ajout de matière organique, la calcination déshydrate complètement l'espace interfoliaire et densifie le matériau qui devient plus conducteur.

Un traitement de lyophilisation a été réalisé sur la plupart des matériaux, qu'ils soient modifiés par l'ajout préalable de matière organique ou non. Il est important de noter que ce traitement induit des changements drastiques pour les échantillons. Il engendre notamment une restructuration des particules. Dans le cas des silices mésoporeuses, les nanoparticules se réarrangent en un réseau continu de nanoparticules qui a tendance à moins s'agréger lors d'une calcination ultérieure. Dans le cas des phyllosilicates, les particules s'associent pour former de grandes macrostructures de réseau continu de morphologie de type « feuille ondulée ». Les effets de cette restructuration semblent d'autant plus marqués que la taille des particules est faible, favorisant ainsi l'association de petites particules. Dans tous les cas, le réarrangement permet de créer de la méso- et de la macroporosité qui joue un rôle important sur la conductivité thermique globale du matériau. En conséquence, la masse volumique apparente de l'échantillon diminue fortement.

La lyophilisation s'impose donc comme un traitement indispensable pour améliorer les propriétés du matériau de départ et modifier les interfaces entre les particules. Au final, les conductivités les plus faibles mesurées sur des systèmes de silices mésoporeuses lyophilisées sont de $0,027 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour des nanoparticules lyophilisées, puis calcinées. Les mesures les plus faibles relevées sur les systèmes phyllosilicates lyophilisés sont de $0,030 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ sur la laponite lyophilisée.

Il a été montré que la réalisation de plusieurs traitements successifs (nanofiltration, lyophilisation, calcination) permettait de bénéficier des avantages cumulés de ceux-ci. Les produits isolants sont plus isolants que s'ils n'avaient subi qu'un traitement. Par ailleurs, l'ordre des traitements a son importance puisqu'ils n'aboutissent pas aux mêmes résultats. Ainsi, un produit calciné puis lyophilisé sera plus agrégé donc plus conducteur que le même produit lyophilisé puis calciné.

Des séries de mesure de conductivité réalisées en comprimant progressivement plusieurs types d'échantillons montrent un minimum de conductivité pour de faibles compressions. Ceci indique un arrangement préférentiel des particules et une distance interparticulaire optimale pour laquelle les particules sont suffisamment proches pour être efficacement isolantes, mais pas trop pour ne pas favoriser la conduction solide au sein du matériau. Il s'agit donc de trouver le meilleur compromis. Ces analyses montrent bien que l'interface entre les particules est un paramètre clé pour l'isolation thermique à partir de ces matériaux.

Dans l'optique d'améliorer les propriétés thermiques des matériaux, puis de réaliser une mise en forme de blocs de ceux-ci en gardant à l'esprit des contraintes économiques, des phyllosilicates –naturels ou synthétiques– ont été modifiés par incorporation de matière organique. Celle-ci été réalisée soit par ajout de tensioactif ionique ou non-ionique, soit par incorporation de chaînes polymères dans le cadre de l'élaboration de composites phyllosilicate-superabsorbant et phyllosilicates-biopolymère à différentes concentrations. Dans tous les cas, le mélange obtenu a été lyophilisé par la suite.

Les analyses ont montré que les produits modifiés présentent des caractéristiques (texture, porosité, tenue mécanique) très différentes après le traitement post-synthèse. Au niveau de la conductivité thermique du matériau composite, l'intérêt de l'utilisation de matière organique est limité. En effet, soit il n'y a pas de diminution de la conductivité, soit cette dernière augmente en raison d'une masse volumique apparente généralement plus élevée qui favorise la contribution de la conduction en phase solide. En revanche, dans le cas de l'utilisation de superabsorbants, l'incorporation de matière organique au sein du matériau permet de réaliser une mise en forme de

celui-ci : les échantillons sont récupérés sous forme de blocs homogènes. Ils présentent alors des propriétés mécaniques intéressantes : une tenue mécanique et une certaine plasticité, sans pour autant altérer la conductivité globale du matériau, qui est équivalente ($\sim 0,045 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) pour tous les échantillons, à l'exception d'une série dont la conductivité est plus faible ($0,031$ à $0,034 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Les polymères servent donc essentiellement de liant. Une faible influence de la concentration et de la nature des biopolymères a été relevée (de $0,044 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ –conformément aux valeurs de la littérature– à $0,032 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Cette partie demande à être optimisée pour établir des influences plus importantes.

En parallèle, des monolithes de silice mésoporeuse ont été réalisés pour effectuer une mise en forme de ce type de matériau. Mais cette voie a à peine été explorée et doit être approfondie pour améliorer les conductivités obtenues ($\sim 0,080 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

La mise en forme de phyllosilicate par un procédé d'atomisation a permis d'élaborer des particules sphériques de phyllosilicate et de composite tensioactif/phyllosilicates dans une gamme de taille allant de 80 à 1000 nm. Ce travail a abouti à une publication dans *New Journal of Chemistry*. En revanche, la conductivité relevée sur ce type de matériau ($0,062 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) est trop élevée par rapport aux objectifs fixés.

Plusieurs paramètres-clés ont donc été identifiés pour optimiser la conductivité thermique des échantillons : leur masse volumique apparente, leur porosité (inter- et intraparticulaire), l'interface entre les particules ... Il a aussi été montré que la porosité est un critère nécessaire à une bonne isolation mais non suffisant : il faut également tenir compte des autres facteurs. Pour jouer sur l'ensemble des paramètres, plusieurs traitements et procédés ont été utilisés. Ainsi, la diminution de la masse volumique apparente et la porosité sont influencées par la lyophilisation. La porosité du matériau dépend également de sa nature et des traitements d'incorporation de matière organique qui ont été réalisés. L'interface des particules est modifiée, soit par compression mécanique, soit par un traitement de mise en forme du matériau (utilisation de polymères hydrophiles, atomisation) ou encore par un traitement thermique.

Au final, si les résultats de conductivité sont décevants par leurs valeurs par rapport aux objectifs fixés, les tendances et les effets des traitements sont particulièrement intéressants. Ce travail amène d'autres pistes de réflexion et appelle à être poursuivi.

En effet, si l'importance primordiale de certains traitements comme la lyophilisation a été mise en évidence, ainsi que les traitements de mise en forme, des systèmes MCM-41 et SBA-15 sont encore à explorer pour être industrialisables.

Il reste également des phénomènes à comprendre. En particulier, une étude plus approfondie des morphologies et des tailles de ces matériaux reste donc à faire dans ce domaine.

Un autre axe de recherche est la mise en forme des nanoparticules. Il serait effectivement intéressant de leur conférer une cohésion/tendue mécanique, par exemple par incorporation avec un matelas de fibres. Cette piste, non présentée dans ce travail, a à peine été explorée et doit être reprise de façon plus approfondie.

Enfin, il serait particulièrement intéressant d'optimiser les systèmes phyllosilicate-superabsorbant et phyllosilicate-biopolymère pour obtenir des matériaux composites dont les performances thermiques sont encore améliorées. Des analyses plus poussées sur ces systèmes, notamment par RMN du solide, devraient permettre de mieux caractériser et comprendre les interactions et phénomènes entre le phyllosilicate et les polymères.

De nombreux efforts de développement peuvent donc être fournis aussi bien dans le domaine des silices mésoporeuses que dans le domaine des composites à base de phyllosilicates.

ANNEXES

Sapiens nihil affirmat quod non probet
(Le sage n'affirme rien qu'il ne puisse prouver)

SOMMAIRE DES ANNEXES

ANNEXE 1 : PRODUITS CHIMIQUES	A1
1. Les sources de silice	A1
2. Les silices commerciales	A1
3. Autres sources d'éléments de charpente	A1
4. Les phyllosilicates commerciaux	A2
5. Modificateurs de pH	A2
6. Les solvants organiques	A2
7. Les tensioactifs	A3
8. Les biopolymères	A3
9. Autres réactifs	A5
ANNEXE 2 : MODES OPERATOIRES	A6
1. Synthèse de nanoparticules de silices mésoporeuses	A6
1.1 <i>Nomenclature des produits</i>	A6
1.2 <i>Nanoparticules à porosité vermiculaire</i>	A6
1.3 <i>Nanoparticules à porosité organisée</i>	A7
1.4 <i>Nanoparticules de silice denses : voie Ludox</i>	A7
2. Synthèse de SMO massives : les SBA-15	A7
3. Synthèse de mousses mésoscopiques (MCFs)	A8
4. Elaboration de monolithes	A8
5. Synthèse de phyllosilicates	A8
6. Elaboration de composites de type phyllosilicate – superabsorbant	A9
ANNEXE 3 : TRAITEMENTS POST-SYNTHESE ET DE MISE EN FORME	A10
1. Extraction chimique	A10
2. Nanofiltration	A10
3. Calcination	A11
4. Lyophilisation	A12
5. Compactage par électrophorèse	A13
6. Traitements sur les phyllosilicates	A13
6.1 <i>Traitement de gonflement</i>	A13
6.2 <i>Traitement d'activation à l'acide</i>	A13
6.3 <i>Traitement d'échange au CTAB</i>	A14
6.4 <i>Laponite modifiée au brij</i>	A14
6.5 <i>Mise en forme par atomisation</i>	A14

ANNEXE 4 : TECHNIQUES D'ANALYSE UTILISEES	A15
1. OBSERVATIONS MACROSCOPIQUES	A15
2. DETERMINATION DE LA MASSE VOLUMIQUE APPARENTE	A15
3. ISOTHERMES DE REPRISE EN EAU	A16
4. DIFFUSION DYNAMIQUE DE LA LUMIERE	A17
5. POTENTIEL ZETA	A18
6. DIFFRACTION DE RAYONS X	A19
7. ANALYSES THERMIQUES	A22
8. MANOMETRIE D'ADSORPTION-DESORPTION D'AZOTE	A24
9. POROSIMETRIE PAR INTRUSION DE MERCURE	A25
10. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE	A26
11. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION	A27
12. SPECTROMETRIE DE FLUORESCENCE X	A28
13. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER	A30
14. SPECTROSCOPIE DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE A L'ETAT SOLIDE	A31
Rotation à l'angle magique	A33
Polarisation croisée avec rotation à l'angle magique (CP-MAS)	A33
15. MESURES DE CONDUCTIVITE THERMIQUE	A35
14.1 <i>Dispositif avec plaque gardée</i>	A35
14.2 <i>Dispositif avec ruban chaud</i>	A36
ANNEXE 5 : CALCUL DE FORMULE CHIMIQUE D'UN PHYLLOSILICATE	A38
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DES ANNEXES	A40

ANNEXE 1 : PRODUITS CHIMIQUES

1. Les sources de silice

Les caractéristiques des différentes sources de silice utilisées pour la synthèse de silices mésoporeuses sont regroupées dans le Tableau 1.

Tableau 1 : caractéristiques des réactifs utilisés comme source de silicium dans les synthèses de matériaux mésoporeux

Réactif	N°CAS	Formule	Pureté	Mn [g.mol ⁻¹]	Fournisseur
TEOS : tetraethoxysilane (TetraEthylOrthoSilicate)	78-10-4	Si(OCH ₂ CH ₃) ₄	98 %	208,33	Aldrich
TMOS : tetramethoxysilane (TetraMethylOrthoSilicate)	681-84-5	Si(OCH ₃) ₄	98 %	152,22	Fluka
ludox HS 40	7631-86-9	SiO ₂	40 % /eau*	60,08	Sigma

* : pourcentage massique

2. Les silices commerciales

Des silices commercialisées sous le nom d'aerosil® ont également été utilisées et leurs caractéristiques sont regroupées dans le Tableau 2.

Tableau 2 : caractéristiques des silices pyrogénées employées.

Silice	Teneur en SiO ₂ *	Surface spécifique*	Masse volumique apparente*	Taille des particules élémentaires*
aerosil 380	> 99,8 %	380 ± 30 m ² g ⁻¹	30 – 50 kg m ⁻³	7 nm
aerosil 200	> 99,7 %	200 ± 25 m ² g ⁻¹	30 – 50 kg m ⁻³	12 nm
aerosil R812	> 99,8 %	260 ± 30 m ² g ⁻¹	30 – 50 kg m ⁻³	7 nm

* : données du fournisseur

3. Autres sources d'éléments de charpente

Dans le cadre de la synthèse de montmorillonite, d'autres sources d'éléments de charpente ont été nécessaires (Mg, Al, Na). Leurs caractéristiques sont regroupées dans le Tableau 3.

Tableau 3 : sources d'éléments de charpente autres que Si utilisées dans le cadre de la synthèse de montmorillonite.

Réactif	N°CAS	Formule	Pureté	Mn [g.mol ⁻¹]	Fournisseur
Pural SB-1	1344-28-1	Al ₂ O ₃	77,8 %	101,96	n.c.*
chlorure d'aluminium	7446-70-0	AlCl ₃	98 %	133,34	FLUKA
acétate de magnésium	16674-78-5	(CH ₃ COO) ₂ Mg	99 %	214,45	ACROS
acétate de sodium	127-09-3	CH ₃ COONa	95 %	82,03	FLUKA

* n.c. : non connu

4. Les phyllosilicates commerciaux

Plusieurs phyllosilicates commerciaux, naturels ou synthétiques, ont été utilisés au cours de ce travail. Leurs caractéristiques sont regroupées dans le **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**

Tableau 4 : caractéristiques des argiles commerciales utilisées.

Type d'argile	Nom	Granulométrie	Fournisseur
laponite®*	RD grade	100 nm**	ROCKWOOD ADDITIVES LIMITED
hectorite	Hectabrite DP	74 µm **	AMERICAN COLLOID COMPANY
bentonite	NAW	106 µm **	COMPTOIR DES MINERAUX ET MATIERES PREMIERES
montmorillonite	MBS 77	77 µm **	ARGILES DU VELAY (ARVEL)
	MBL 40	40 µm **	ARGILES DU VELAY (ARVEL)

* : argile de synthèse

** : données du fournisseur

5. Modificateurs de pH

Pour contrôler le pH des synthèses, pour dissoudre certains tensioactifs ou encore pour effectuer des traitements de surface (activation acide) sur des phyllosilicates, différents modificateurs de pH ont été employés. Leurs caractéristiques sont regroupées dans le **Tableau 5** **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**

Tableau 5 : caractéristiques des modificateurs de pH utilisés lors des synthèses et traitements post-synthèse.

Réactif	N°CAS	Formule	Pureté	Mn [g.mol ⁻¹]	Fournisseur
acide fluorhydrique	7664-39-3	HF	40 % /eau*	20,01	VWR
acide sulfurique	7664-93-9	H ₂ SO ₄	96 %	98,08	CARLO ERBA
acide chlorhydrique	7647-01-9	HCl	37 % /eau*	36,45	RIEDEL-DE-HAËN
acide acétique	64-19-7	CH ₃ COOH	glacial	60,05	MERCK
hydroxyde de sodium	1310-73-2	NaOH	97,5 %	40,00	FLUKA

* : pourcentage massique

6. Les solvants organiques

Différents solvants organiques ont été utilisés au cours de différentes synthèses et traitements en tant que solvant, cosolvant ou adjuvant. Les caractéristiques des solvants organiques utilisés sont regroupées dans le **Tableau 6**.

Tableau 6 : caractéristiques des solvants organiques utilisés (solvants, cosolvants, adjuvants).

Réactif	N°CAS	Formule	Qualité	Mn [mol ⁻¹]	Fournisseur
éthanol	64-17-5	CH ₃ CH ₂ OH	96°	46,07 g	magasin*
butanol	71-36-3	CH ₃ (CH ₂) ₃ OH	98 %	74,12	FLUKA
chloroforme	67-66-3	CHCl ₃	99 %	119,38	CARLO ERBA
acétone	67-64-1	CH ₃ -CO-CH ₃	technique	58,08	magasin*
ammoniaque	1336-21-6	NH ₄ OH	33 % /eau**	17,03 g	RIEDEL-DE-HAËN
formamide	75-12-7	CH ₃ -CO-NH ₂	98 %	45,04	FLUKA
DiMethylFormamide	68-12-2	CH ₃ -CO-N(CH ₃) ₂	98 %	73,09	FLUKA
toluène	108-88-3	C ₆ H ₅ -CH ₃	99 %	92,14	FLUKA
n-décane	124-18-5	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	99 %	142,29	AVOCADO
1,3,5-triméthylbenzène	108-67-8	C ₆ H ₃ (CH ₃) ₃	97 %	120,20	ALDRICH
fluorure d'ammonium	12125-01-8	NH ₄ F	98 %	37,04	FLUKA

* : solvant fourni par le magasin de l'Ecole de Chimie

** : pourcentage massique

7. Les tensioactifs

Des tensioactifs ont également été employés, aussi bien pour synthétiser des silices mésoporeuses que pour stabiliser des suspensions. Les caractéristiques des tensioactifs organiques utilisés sont regroupées dans le Tableau 7.

Tableau 7 : caractéristiques des tensioactifs ioniques et no ioniques utilisés.

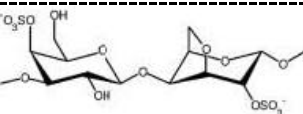
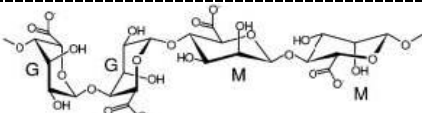
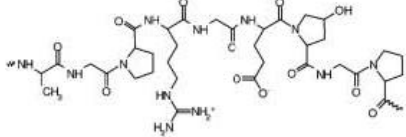
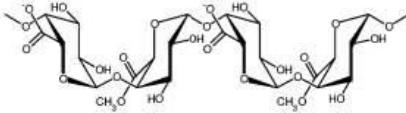


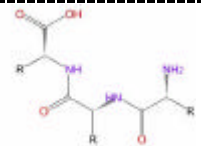
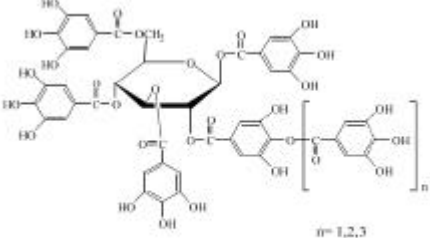
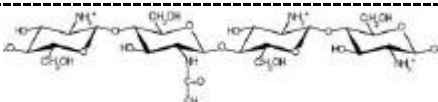
Réactif	n° CAS	Formule	Mn [g.mol ⁻¹]	T _F [°C]	Fournisseur
bromure d'hexadecyl triméthylammonium	57-09-0	C ₁₆ H ₃₃ N(CH ₃) ₃ Br	364,46	248	FLUKA
pluronic® P123	9003-11-6	(POE) ₂₀ (POP) ₇₀ (POE) ₂₀ *	≈ 5 750	39	BASF
PEG 200	25322-68-3	H(OCH ₂ CH ₂) _n OH	≈ 200	- 65	ALDRICH
brij® 56	9004-95-9	C ₁₆ H ₃₃ (OCH ₂ CH ₂) ₁₀ OH	≈ 683	32	FLUKA
brij® 58	9004-95-9	C ₁₆ H ₃₃ (OCH ₂ CH ₂) ₂₀ OH	≈ 1 124	38	SIGMA
brij® 97	9004-98-2	C ₁₈ H ₃₅ (OCH ₂ CH ₂) ₁₀ OH	≈ 709	n.c.	ALDRICH
brij® 700	9005-00-9	C ₁₈ H ₃₇ (OCH ₂ CH ₂) ₁₀₀ OH	≈ 4 670	51	ALDRICH

* POE : poly(oxyde d'éthylène) ; POP : poly(oxyde de propylène)

8. Les biopolymères

Pour les essais de mise en forme de phyllosilicates, plusieurs biopolymères et biomolécules ont été employés. Leurs caractéristiques sont regroupées dans le Tableau 8.

Tableau 8 : caractéristiques des biopolymères et biomolécules utilisés dans les mélanges avec les phyllosilicates.

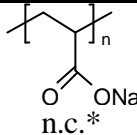
Type de produit	Réactif	N° CAS	Formule	Mn [g.mol ⁻¹]	Fourniss.
<i>épais – sissant</i>	caroube	n.c.*	{ glucose, fructose, amidon, protéines, tanin, ... }	n.c.*	Fluka
	carraghénane	9062-07-1		n.c.*	Fluka
<i>gélifiant</i>	agar	9002-18-0	(C ₁₂ H ₁₈ O ₉) _n	3 000 – 9 000	Fluka
	alginate	9005-32-7		48 000 – 186 000	Fluka
	gélatine	9007-78-8		n.c.*	Ancel
	pectine	9000-69-5		30 000 – 100 000	Fluka
<i>liant</i>	amidon			n.c.*	n.c.*
	fécules	9005-25-8		n.c.*	n.c.*
<i>bio- molécules</i>	Albumine (protéine)	9048-46-8	n.c.*	66 000	Sigma
	caséine	9000-71-9		n.c.*	Sigma
	tannin	1401-55-4		1 700	Pro Tanin
<i>autres</i>	dextran	9004-54-0	(C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	64 000 – 76 000	Sigma
	chitosan	9012-76-4		n.c.*	Aldrich

* n.c. : non connu

9. Autres réactifs

Enfin, d'autres réactifs ont été nécessaires. Ainsi, le poly(acrylate de sodium) (PANa) 2100 a été employé pour faire flocculer des nanoparticules de silice mésoporeuse, et le poly(acrylate de sodium) réticulé (PANa-R) en tant que superabsorbant. Les caractéristiques de ces produits sont regroupées dans le Tableau 9.

Tableau 9 : caractéristiques des poly(acrylate de sodium) utilisés.

Réactif	N° CAS	Formule	Mn [g.mol ⁻¹]	Fournisseur
Poly(acrylate de sodium)	9003-04-7		≈ 2 100	FLUKA
Poly(acrylate de sodium) réticulé	n.c.*	n.c.*	n.c.*	n.c.*

* n.c. : non connu

ANNEXE 2 : MODES OPERATOIRES

1. Synthèse de nanoparticules de silices mésoporeuses

1.1 Nomenclature des produits

Pour abrégé les caractéristiques des échantillons, nous avons défini une nomenclature selon les conventions suivantes. Par exemple, dans le nom de l'échantillon « NP D 41 TE T - x, t=4'00'' »

- ◆ **NP** désigne des nanoparticules, par opposition à **MA** (matériau massif)
- ◆ **D** (ou **O** ou **V**) définit l'organisation de la structure interne : **O** pour organisée, **V** pour vermiculaire, **D** pour dense
- ◆ **41** indique le type de matériau souhaité : 41 pour MCM-41, 48 pour MCM-48, 15 pour SBA-15 ; 41 (ps 48) indique un matériau de type MCM-41 synthétisé selon un mode opératoire de MCM-48
- ◆ **TE** indique la source de silice employée : **TE** pour TEOS, **TM** pour TMOS, **LU** pour Ludox
- ◆ **T** précise la température de synthèse en °C
- ◆ **x** donne la taille des particules (en nm), déterminée soit par DLS soit par MET

Cette nomenclature s'ajoute à l'identification des produits par les codes du laboratoire (LBI xxx)

L'objectif étant de synthétiser des nanoparticules de silice mésoporeuse de 30 nm de diamètre (pour obtenir un espace interparticulaire de l'ordre de 10 nm), la stratégie de synthèse de nanoparticules développée par FOWLER *et al.*^{[1], [2]} a été suivie pour la préparation de nanoparticules à porosité vermiculaire, de nanoparticules à porosité organisée et de nanoparticules denses.

1.2 Nanoparticules à porosité vermiculaire

Le protocole suivi est inspiré d'un protocole de synthèse de phase MCM-41^[3] : 1,63 g de CTAB sont dissous dans un erlenmeyer contenant 75 mL d'eau distillée et 9,1 mL de soude 1 M. 7,56 g de TEOS y sont ensuite ajoutés. Après 35 secondes, la solution est diluée dans 300 mL d'eau distillée à 293 K (temps t_0 ; $\text{pH}_{\text{ini}} \sim 9,5-10$). Après un temps t variant entre 1 minute et 6 minutes pendant lequel une coloration bleutée due à la taille des nanoparticules peut apparaître, la solution est acidifiée avec HCl 2 M jusqu'à un pH final de 7. Une suspension colloïdale est obtenue. Les nanoparticules sont flocculées par ajout de 0,35 g de polyacrylate de sodium 2100 pendant 2h. Le produit est filtré sur Büchner puis séché à l'étuve à 343 K.

1.3 Nanoparticules à porosité organisée

Le protocole suivi est inspiré d'un protocole de synthèse de phase MCM-48. [4]

Dans un premier temps, 1,6 g de CTAB sont dissous dans un erlenmeyer contenant une solution constituée de 64 mL d'eau distillée et de 34 mL d'éthanol technique. Ensuite 6,4 mL de solution d'ammoniaque (33 % dans l'eau) y sont versés. Après 10 min d'agitation, 2,26 g de TEOS sont ajoutés (temps t_0). Au bout de 30 s le milieu est dilué dans 300 mL d'eau distillée à 303 K (pH \sim 11). Après un temps t variant entre 2 et 6 minutes pendant lequel une coloration bleutée peut apparaître, la solution est acidifiée avec HCl 2M jusqu'à un pH final de 9,5. Une suspension colloïdale est obtenue. Les nanoparticules sont floculées par ajout de 0,35 g de polyacrylate de sodium 2100 pendant 2h. Le produit est filtré sur Büchner puis séché à l'étuve à 343 K.

1.4 Nanoparticules de silice denses : voie Ludox

Le protocole utilisé est inspiré d'un protocole de synthèse de phase MCM-48. [5] Il se distingue par l'emploi de solution Ludox HS40 –solution colloïdale de silice à 40 % dans l'eau avec le cation sodium comme contre-ion– comme source de silice. Cette source, par sa production importante, a un prix de revient relativement modéré par rapport à d'autres sources de Si comme le TEOS ou le TMOS. Les particules synthétisées sont donc de type NA D 41 LU 30-x.

Dans un premier temps, 1,63 g de bromure d'hexadecyltriméthylammonium (CTAB) est dissous dans 75 mL d'eau distillée et 9,1 mL de soude 1M (erlenmeyer 1). Parallèlement, 1 g de solution Ludox HS 40 est dilué dans 300 mL d'eau distillée à 303 K (bêcher 2). Ensuite, 15,3 mL de solution de l'erlenmeyer 1 est versée dans le bêcher 2 (temps t_0 ; pH_{ini} \sim 10-11). Au bout d'un temps t variant entre 1 et 5 minutes pendant lequel une coloration bleutée peut apparaître, le milieu est acidifié avec HCl 2 M jusqu'à obtenir un pH égal à 7. Une suspension colloïdale est obtenue. Les nanoparticules sont floculées par ajout de 0,35 g de polyacrylate de sodium 2100 pendant 2h. Le produit est filtré sur Büchner puis séché à l'étuve à 343 K.

2. Synthèse de SMO massives : les SBA-15

Le mode opératoire suivi a été proposé par ZHAO *et al.* [6],[7] : 4 g de Pluronic P123 sont dissous dans 125 mL de HCl 2M à une température d'environ 313 K. Après dissolution totale du tensioactif en quelques heures, 8,45 g de TEOS sont ajoutés sous agitation; le tout est transféré dans un flacon en polypropylène en conditions statiques qui est placé dans un bain-marie à 313 K pendant 24 h, puis à 363 K pendant 48 h. Le précipité formé est ensuite filtré sur Büchner, lavé et

séché à l'étuve à 343 K. Des particules de morphologie sphériques devraient être obtenues. Pour avoir une morphologie vermiculaire les 8,45 g de TEOS ont été remplacés par 6,2 g de TMOS.

Pour gonfler les micelles de tensioactif et augmenter la taille des pores, 24 mg de NH_4F sont ajoutés juste avant l'ajout de l'alcoxyde silicium.^[8]

3. Synthèse de mousses mésoscopiques (MCFs)

Dans une préparation typique (TMB/P123 = 1), 2 g de P123 sont dissous à température ambiante dans 75 mL de HCl 1,6 M. Ensuite, 2 g de TMB sont ajoutés et le mélange est porté à 310-313 K. Après quelques minutes d'agitation, 4,4 g de TEOS sont versés. Après 20 h à 310-313 K, le mélange est transféré dans une bouteille en PP et est mis à mûrir pendant 24 h à 373 ou 393 K en statique. Le produit est enfin filtré et lavé puis séché à 343 K. Le ratio TMB/P123 a été varié entre 0,4 et 1,4.

Pour gonfler les micelles de tensioactif dans l'émulsion, une variante consiste à rajouter du NH_4F . Au cours du protocole précédent, 24 mg de NH_4F sont ajoutés juste après l'ajout de TMB.

4. Elaboration de monolithes

Trois protocoles ont été retenus et testés, inspirés de MELOSH *et al.*^{[9], [10]}, SHI *et al.*^[11], et EL-SAFTY^[12]; tous ont été modifiés selon une suggestion de YANG *et al.*^[13]

Protocole Melosh: 0,542 g de Pluronic F127 sont dissous sous agitation dans une solution constituée de 1,4 mL de HCl (37 %) et de 5 mL d'éthanol; 2 mL de TEOS sont alors versés. Le tout est recouvert d'une couche protectrice de paraffine liquide et séché très lentement dans une étuve à 30 °C.

Protocole Shi: 1,08 g de Pluronic F127 sont dissous sous agitation dans 10 mL d'acide acétique (pH =2). Une fois le tensioactif dissous, 5 mL de TMOS sont ajoutés et l'ensemble est agité jusqu'à homogénéisation pendant 20 min. Le tout est recouvert d'une couche protectrice de paraffine liquide et séché très lentement dans une étuve à 30°C.

Protocole El-Safty: 1,4 g de brij 76 sont dissous sous agitation dans 1 g d'acide chlorhydrique (pH =1,3). Une fois le tensioactif dissous, 2 g de TMOS sont ajoutés et l'ensemble est agité jusqu'à homogénéisation pendant 10 min. Le tout est recouvert d'une couche protectrice de paraffine liquide et séché très lentement dans une étuve à 30°C.

5. Synthèse de phyllosilicates

De la montmorillonite a été synthétisée en milieu fluorure selon le protocole de HUVE *et al.*^{[14],[15]} C'est une montmorillonite sodique avec un taux d'échange $x = 0,20$. Dans une préparation

typique, 8,10 g de HF 5% sont dissous sous agitation dans 685 mL d'eau ; ensuite 1,74 g d'acétate de sodium sont ajoutés sous agitation. 8,74 g d'acétate de magnésium sont alors ajoutés ; une fois l'ensemble homogène, 10,53 g d' Al_2O_3 sont versés. Enfin, 24,3 g d'aerosil 200 sont additionnés au mélange. L'ensemble est laissé 2 h à température ambiante pour mûrir, puis est porté en autoclave à 493 K pendant 3 jours. Le produit est ensuite filtré sur büchner, lavé et séché à l'étuve 343 K.

6. Elaboration de composites de type phyllosilicate – superabsorbant

Les cristaux de PANar sont dispersés sous agitation magnétique vive dans 25 mL d'eau distillée de façon à obtenir une concentration variant entre 1 et 12 g.L^{-1} . Pour briser les grumeaux formés (cristaux gonflés de PANar) il faut homogénéiser le milieu pendant quelques minutes à l'aide d'un homogénéiseur (Ultra-Turrax Ika T25 digital) en augmentant progressivement la vitesse de rotation de la turbine jusqu'à 24 000 tr.min^{-1} . Une fois le milieu homogénéisé, l'agitation magnétique (vive) est possible. Le phyllosilicate en poudre est alors dispersé dans la solution homogène de PANar à la concentration souhaitée 20 à 80 g.L^{-1} .

ANNEXE 3 : TRAITEMENTS POST-SYNTHESE ET DE MISE EN FORME

1. Extraction chimique

Elle est réalisée à reflux pendant deux journées, dans un mélange éthanol / acide chlorhydrique selon le ratio suivant : pour l'équivalent d'un demi-gramme de particules le milieu est composé de 150 mL d'éthanol et 12,5 mL de HCl. Les particules sont alors centrifugées (centrifugeuse EPPENDORF 5.804R, 6×45 mL, 30 min à $11.000 \text{ tr.min}^{-1}$) et lavées trois fois à l'eau distillée.

2. Nanofiltration

La nanofiltration est une technique de lavage et de filtration des suspensions colloïdales de nanoparticules.

Le principe repose sur la filtration tangentielle qui consiste à imposer une circulation en continu de la solution à filtrer sur une membrane semi-perméable poreuse grâce à une pompe péristaltique. Le choix du seuil de coupure de la membrane filtrante est directement conditionné par la taille des nanoparticules à filtrer.

La suspension colloïdale lavée contenant les nanoparticules qui ne sont pas passées à travers la membrane est appelée le rétentat ; les impuretés qui sont passées à travers la membrane se retrouvent dans le perméat.

L'appareil de nanofiltration utilisé est un Sartoflow slice 200 benchtop de SARTORIUS décrit sur la Figure 1 et comprenant les éléments suivants :

- ✓ une pompe péristaltique (débit de fonctionnement de 50 à 2200 mL.min^{-1}) permettant de travailler soit à pression P_{in} constante soit à débit constant
- ✓ un réservoir en polycarbonate de volume 500 mL contenant la solution à purifier
- ✓ un agitateur magnétique (900 tr.min^{-1})
- ✓ un jeu de trois capteurs de pression (P_{in} , P_{ret} , P_{per}). La régulation des pressions P_{ret} et P_{per} se fait manuellement à l'aide des valves correspondantes
- ✓ un bâti contenant la membrane
- ✓ une balance et l'ensemble des connecteurs et des tuyaux en plastique

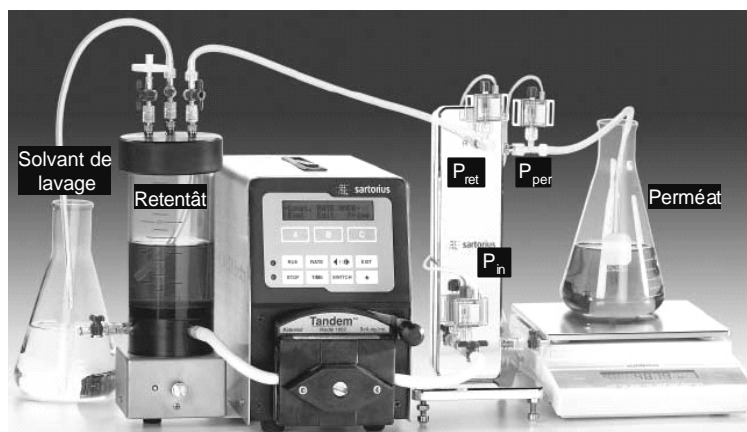


Figure 1 : schéma du montage de nanofiltration utilisé

Le volume opératoire peut être compris entre 20 et 500 mL et la pression maximum pouvant être atteinte par la pompe est de 2,5 bars. La membrane utilisée est en polyethersulfone (PES) ce qui présente une large gamme de compatibilité chimique et de pH. Plusieurs seuils de coupure (300, 100 et 30 kD) sont disponibles selon la taille des nanoparticules ; celui de la membrane utilisée est de 100 kD. L'abaque de conversion taille (nm) - seuil de coupure (D) est présenté sur la Figure 2.

Dans le cadre de ce travail, les échantillons sont lavés avec un volume de 5 L d'eau distillée.

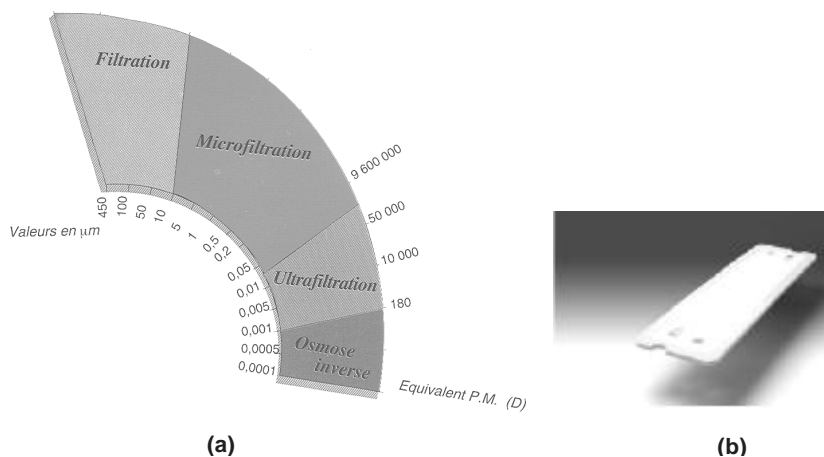


Figure 2 : (a) Abaque de conversion taille (nm) - seuil de coupure (D) et (b) membrane PES.

3. Calcination

Classiquement, la rampe de température est de 4 h (6 h pour les silices de type SBA-15) jusqu'à un palier de 5 h à 823 K. La calcination est réalisée dans un grand four de 10 L sous circulation d'air.

4. Lyophilisation

La lyophilisation ou cryodessiccation est un mode de séchage des nanoparticules par sublimation du solvant. Le principe de cette technique est tout d'abord d'effectuer une congélation du solvant (en l'occurrence : l'eau) du milieu. La solution congelée est ensuite placée sous vide dans une enceinte fermée pour sublimer les molécules congelées du solvant (*cf.* schéma explicatif sur la Figure 3).

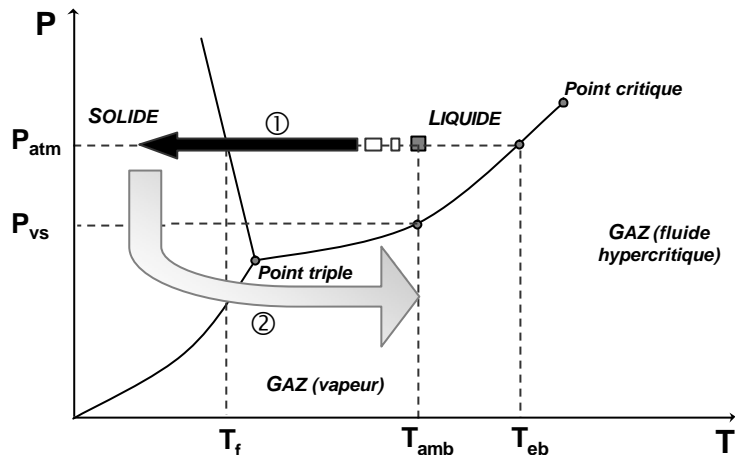


Figure 3 : principe de la lyophilisation décrit sur le diagramme d'état (pression-température) de l'eau. ① Congélation de la solution à pression atmosphérique ; ② Sublimation sous vide du produit congelé avec retour à température ambiante.

Deux étapes peuvent être distinguées au cours de la lyophilisation : tout d'abord, la *lyophilisation primaire*, qui permet d'évaporer les molécules d'eau du solvant ; ensuite, la *lyophilisation secondaire*, où ce sont les molécules d'eau adsorbées à la surface du matériau qui sont progressivement désorbées. La lyophilisation secondaire nécessite des temps de séchage beaucoup plus importants et un vide poussé.^[16]

Une fois le solvant sublimé, les particules qui étaient en suspension sont récupérées le plus généralement sous forme de poudre aérée. La solution-mère de nanoparticules est transférée dans un flacon en polypropylène. La congélation du produit se fait principalement par trempe d'un flacon de la solution dans un bain d'azote liquide (77 K, ~ 5 min), mais peut également se faire par congélation progressive dans un congélateur (255 K, plusieurs heures) ou dans un mélange liquide cryogénique (233 à 248 K, plusieurs heures). La taille et le nombre de cristaux d'eau sont alors différents et influent sur la taille des pores créés par la suite. Une des propriétés particulière à l'eau est d'occuper un volume plus important à l'état solide qu'à l'état liquide. Il y a donc un gonflement du milieu à cette étape. Pour que l'échantillon soit le plus homogène possible et afin d'éviter toute direction préférentielle de cristallisation (des bords vers le centre du récipient), il est conseillé d'agiter manuellement le flacon en le tournant sur lui-même pendant la congélation de la solution.

L'appareil utilisé est un lyophilisateur de paillasse de marque CRYORIVOIRE. La pression à l'intérieur de l'enceinte est de l'ordre de 10^{-2} mbar. Généralement la lyophilisation dure de 48 à 72 h dans ces conditions, mais ce temps est susceptible de varier en fonction du nombre d'échantillons, de leurs volumes, de la nature des échantillons, de la géométrie du récipient ...

Dans le cadre de ce travail, les volumes typiques de solution sont de 25 mL dans un flacon de 50 mL et de 50 mL dans un flacon de 125 mL. Lorsqu'il s'agit d'une redispersion des nanoparticules (e.g. après une calcination), celles-ci sont redispersées dans l'eau à une concentration de 10 g.L^{-1} . Pour les silices de type SBA-15 et MCF, une fois lavé, l'échantillon est redispersé dans l'eau à une concentration d'environ 20 g.L^{-1} et transféré dans un flacon en polypropylène.

5. Compactage par électrophorèse

Cette partie a été réalisée par R. Tomasi du LGMPA de Nantes. 15 g de poudre de nanoparticules sont mélangés à 400 mL d'alcool technique. Après une étape de sonication, l'ensemble est maintenu sous agitation vive ($1.200 \text{ tr.min}^{-1}$). L'électrophorèse est démarrée avec une tension de 300 V, soit 150 V cm^{-1} , pendant 24 h. Une fois cette étape terminée, le gel est récupéré et transféré dans un moule de compaction qui est alors soumis à une pression de 0,46 MPa. Une pastille en forme de disque de 14 mm d'épaisseur est obtenue. Le produit est alors mis à sécher à l'étuve.

6. Traitements sur les phyllosilicates

6.1 Traitement de gonflement

Le phyllosilicate est dispersé dans l'eau distillée pendant 24 h à température ambiante.

6.2 Traitement d'activation à l'acide

La méthode d'activation est décrite par la littérature.^{[17],[18]} Le phyllosilicate est dispersé dans une solution d'eau et d'acide sulfurique pendant 16 h à 363 K. Le ratio solution acide / phyllosilicate est maintenu à 20 mL.g^{-1} ; le ratio acide/phyllosilicate est varié entre 0,1 et 0,4 (calculé en utilisant la masse sèche de phyllosilicate et d'acide sulfurique à 98 %). Le phyllosilicate activé à l'acide est alors lavé à l'eau distillée chaude, filtré sur Büchner et séché à l'étuve 353 K.

6.3 Traitement d'échange au CTAB

Le protocole suivi est inspiré de la littérature.^[19] Après une étape de gonflement dans l'eau distillée (24 h à $T_{amb.}$), le phyllosilicate est lyophilisé pendant 36 h. Le produit est ensuite mis en contact sous agitation vive avec une solution de CTA⁺ de concentration : 0,02 M à 0,1 M pendant 48 h à raison de 0,1 g de produit pour 25 mL de solution. L'ensemble est ensuite mis à lyophiliser pendant 36 à 48 h. Si nécessaire, l'excès de tensioactif peut être éliminé par lavage à l'eau chaude (35 à 40 °C) et le produit lavé est re-lyophilisé.

6.4 Laponite modifiée au brij

1 g de brij est dispersé dans 50 mL d'eau distillée, avec un léger chauffage (30 – 40 °C) si besoin. Une fois le milieu homogène, 1 g de laponite est versé ; chaque constituant a donc une concentration de 20 g.L⁻¹. L'ensemble est laissé à agiter pendant 24 h, puis est mis à lyophiliser pendant 48 à 72 h.

6.5 Mise en forme par atomisation

Dans une préparation typique, la laponite brute en poudre est dispersée à 20 g.L⁻¹ dans 500 mL d'eau distillée. Au bout de 15 min, du brij 58 est éventuellement versé à raison d'une concentration de 2 à 8 g.L⁻¹. Le milieu est agité pendant 24 h puis atomisé.

Le dispositif d'atomisation est constitué d'un atomiseur à flux constant TSI modèle 3076 générant des particules de diamètre maximal 2 µm. Le gaz vecteur est de l'azote envoyé sous une pression de 2 bars. La solution est pompée du réservoir et atomisée sous forme de fines particules qui sont alors entraînées par le flux d'azote à travers un four cylindrique chauffant à 473 K (séchage flash). Les particules séchées sont alors récupérées par filtration sur une membrane en nylon de 200 nm. La fiole à vide située sous la membrane de filtration est refroidie par un bain de glace pour condenser l'eau. Une pompe à palettes est reliée au montage pour s'assurer que le flux de gaz reste en régime laminaire. Un schéma du dispositif est présenté sur la Figure 4.

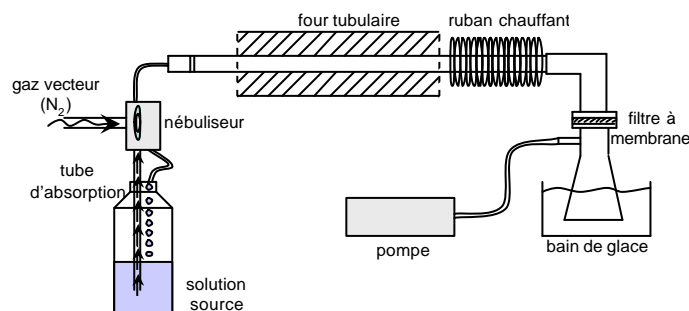


Figure 4 : schéma du dispositif d'atomisation

ANNEXE 4 : TECHNIQUES D'ANALYSE UTILISEES

Les matériaux élaborés au cours de ce travail nécessitent de nombreuses techniques expérimentales pour permettre la caractérisation à l'état solide ou liquide des échantillons synthétisés. Parmi les plus couramment utilisées lors de cette étude, il convient de mentionner la Diffusion Dynamique de la Lumière, la Diffraction de Rayons X, les analyses thermiques, la manométrie d'adsorption-désorption d'azote, les Microscopies Electroniques à Balayage et à Transmission, la spectroscopie de Fluorescence X, les spectroscopies Infrarouge à Transformée de Fourier, et de Résonance Magnétique Nucléaire à l'état solide des noyaux ^1H , ^7Li , ^{13}C et ^{29}Si , et la mesure de conductivité thermique.

Dans la suite de ce chapitre, les principes des ces méthodes seront décrits, puis les caractéristiques des appareils utilisés, les conditions de préparation des échantillons et les conditions expérimentales des analyses. Par la suite, les modes opératoires de synthèse des différents matériaux seront donnés ainsi que les divers traitements appliqués aux produits.

1. OBSERVATIONS MACROSCOPIQUES

Les observations macroscopiques sont les premières effectuées. Elles permettent de fournir les premières caractéristiques des échantillons avant des analyses plus pointues : aspect macroscopique global, aspect des différentes phases (phyllosilicate, polymère), homogénéité des phases constituantes, évaluation de la macroporosité et corrélation avec la densité apparente, évolution de la porosité, tenue mécanique ...

Ces premières observations sont faites soit *de visu*, soit avec un appareil photo numérique, soit avec une loupe binoculaire surmontée d'un appareil photo ou d'une caméra. Aucune préparation des échantillons n'est nécessaire.

2. DETERMINATION DE LA MASSE VOLUMIQUE APPARENTE

La masse volumique apparente est une caractéristique-clé de l'analyse d'un échantillon. De cette valeur dépendent de nombreux autres paramètres physico-chimiques. Sa détermination permet donc de connaître simplement et rapidement les premières tendances découlant des synthèses et traitements appliqués et d'anticiper les résultats des analyses plus pointues.

La masse volumique apparente globale des produits a été déterminée par pesée et d'après la géométrie des échantillons. En connaissant la masse de produit, deux valeurs moyennes de la masse volumique apparente sont calculées :

- l'une indique la masse volumique apparente de l'échantillon non tassé
- l'autre est obtenue après une densification par tassement mécanique de l'échantillon

Les deux valeurs obtenues donnent une gamme de masse volumique apparente dans laquelle le produit se situe quelles que soient les conditions.

Une fois séché, le produit est placé dans un pilulier de géométrie cylindrique ; le volume global occupé par l'échantillon (en poudre ou sous forme de bloc) est alors mesuré dans le pilulier. Le produit est alors densifié par tassement en tapotant légèrement le flacon. La densification est arrêtée dès que la hauteur de produit ne diminue plus et une deuxième valeur de masse volumique apparente est déterminée.

3. ISOTHERMES DE REPRISE EN EAU

Le principe de la méthode de mesure consiste à placer dans des conditions d'humidité contrôlée de 33 % ($\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$), 50 % ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) ou 75% (NaCl) pendant plusieurs heures un échantillon de phyllosilicate préalablement séché à l'étuve à 90 °C pendant 24 h. Le phyllosilicate gonfle alors en présence d'eau, ce qui fait passer la masse de l'échantillon m (à l'état séché) à une masse $m+dm$. On désigne spécifiquement par reprise en eau le rapport dm/m exprimé en pourcentage, c'est-à-dire la masse d'eau intégrée à l'échantillon rapportée à la masse d'eau à l'état sec.

Le mode opératoire consiste tout d'abord à sécher une masse initiale de produit d'environ 200 mg pendant 24 h à l'étuve 90 °C, puis à peser exactement la masse de l'argile séchée. L'échantillon est placé dans un petit cristalliseur dont la reprise en eau aura été mesurée au préalable. On dispose alors l'échantillon dans un humidificateur (dessiccateur contenant une solution aqueuse saturée de sel) dans des conditions de température constante (dans notre cas : $T = 20$ °C dans une pièce climatisée), de façon à contrôler l'humidité relative du récipient. On relève alors la masse $m+dm$ aux différents temps désirés et on trace la reprise en eau de l'échantillon en fonction du temps.

4. DIFFUSION DYNAMIQUE DE LA LUMIERE

La Diffusion Dynamique de la Lumière (DDL), également appelée spectroscopie de corrélation de photons, est une technique permettant de déterminer la distribution en taille de particules présentes en solution par la mesure de leur diamètre hydrodynamique.

Dans un milieu liquide, les particules sont soumises au mouvement brownien en raison de l'agitation thermique et des chocs entre les molécules du liquide et les particules solides. Le principe d'une mesure en diffusion dynamique de la lumière consiste à irradier les particules par un laser puis d'enregistrer les fluctuations de l'intensité lumineuse diffusée par ces particules à l'aide d'un photomultiplicateur ou d'une photodiode à avalanche. Une interface numérique constituée d'un corrélateur et d'un ordinateur permet ensuite d'obtenir une fonction appelée fonction d'autocorrélation.

Plusieurs algorithmes de calculs sont utilisés selon le type de polydispersité de l'échantillon pour modéliser la fonction d'autocorrélation obtenue : méthode des cumulants, algorithme de Contin, méthode des moindres carrés ... A partir de la fonction d'autocorrélation il est possible de déduire le coefficient de diffusion translationnel D qui est relié au diamètre hydrodynamique des particules par la relation de Stokes - Einstein :

$$d_h = \frac{k T}{3 \pi \eta D} \tag{Equ. 1}$$

où : k est la constante de Boltzman
 T désigne la température (K)
 D est le coefficient de diffusion translationnel
 ($m^2.s^{-1}$)

η est la viscosité dynamique de la solution (cp)

La synoptique simplifiée d'un appareil de DDL est présenté sur la Figure 5, et un schéma du principe de la mesure est donné sur la Figure 6.

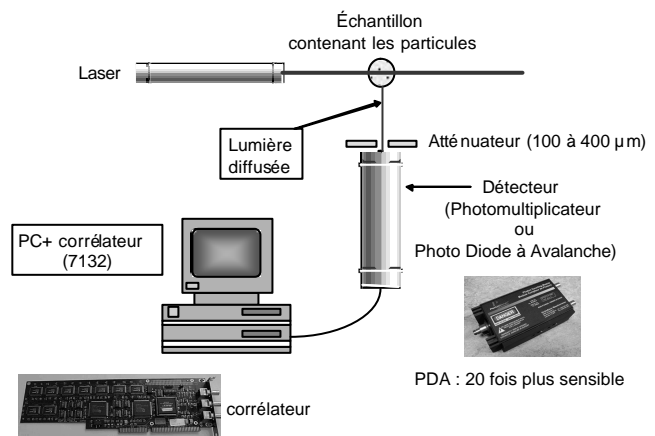


Figure 5 : schéma simplifié d'un appareil de diffusion dynamique de la lumière

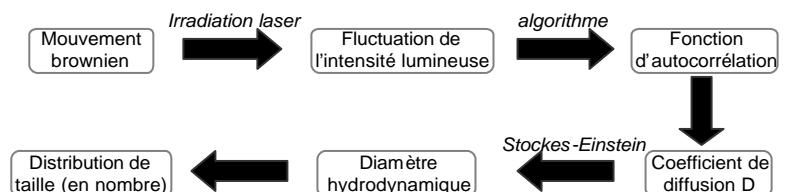


Figure 6 : schéma du principe de mesure de la DDL

Ainsi, la gamme de taille du diamètre hydrodynamique des particules qui est mesuré varie de 0,1 nm à plusieurs microns. L'accumulation des différents diamètres permet d'établir la distribution en taille de l'ensemble de la population des particules. Les distributions en taille de particules sont exprimées en nombre de particules (et non en intensité) car elles sont plus représentatives de la proportion des différentes populations d'un échantillon. En effet, une population de grandes particules diffuse plus de lumière (en intensité) qu'une population de petites particules, même si ces dernières peuvent être plus nombreuses.

Cette technique est particulièrement adaptée pour les particules se présentant sous forme de sphères. Les géométries différentes (fibres, etc ...) impliquent un diamètre hydrodynamique beaucoup plus grand que la taille réelle des particules et les mesures de taille sont alors surestimées.

Deux cas peuvent être rencontrés : soit l'échantillon est en phase liquide, auquel cas une partie de la solution sera prélevée puis diluée avec de l'eau distillée ; soit il est en phase solide, et devra donc être redispersé dans l'eau distillée à une concentration d'environ 5 g.L⁻¹ après une étape de sonication de 10 minutes dans un bain à ultrasons. La cellule de mesure utilisée est une cuvette en polypropylène dans laquelle est placé un volume de 1 à 2 mL du produit. Chaque mesure est effectuée à 25 °C et est répétée de cinq à dix fois avec un intervalle de temps de 30 secondes entre chaque scan pour observer l'éventuelle évolution des mesures dans le temps ou s'assurer de la bonne reproductibilité de la mesure.

L'appareil utilisé est un ZetaSizer Nano ZS de MALVERN INSTRUMENTS muni d'un laser He-Ne ($\lambda = 633$ nm), fonctionnant en mode rétro-diffusion (173 °) et d'une cuve à échantillon à hauteur variable et thermostatée jusqu'à 88 °C. La fonction d'autocorrélation est modélisée à l'aide de l'algorithme NNLS (*Non Negative Least Square*, algorithme des moindres carrés).

5. POTENTIEL ZETA

Le potentiel zêta permet de connaître la charge de surface d'une particule, et de caractériser les interactions entre nanoparticules et matière organique (tensioactif cationique ou anionique, polymère chargé électriquement ...)

Le principe de la mesure est basé sur la détermination de la mobilité électrophorétique des particules soumises à l'action d'un champ électrique. La mobilité électrophorétique est obtenue en combinant deux technologies :

- l'électrophorèse permettant la caractérisation des particules par leur mouvement dans un champ électrique,
- la vélocimétrie laser par effet Doppler permettant de mesurer la vitesse des particules par analyse des décalages Doppler de la lumière diffusée.

Le potentiel zêta est alors obtenu à partir de la loi de Henry :
$$z = \frac{6p \mu h}{e [1 + f(ka)]}$$

où z est le potentiel zêta [V] μ est la mobilité électrophorétique calculée [$\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]

h est la viscosité du milieu [cp] e est la constante diélectrique du milieu [$\text{F} \cdot \text{m}^{-1}$]

$f(ka)$ est un facteur dépendant de la forme de la particule

L'échantillon est directement injecté dans la cuve sous forme d'une suspension colloïdale dont le pH a été mesuré au préalable.

L'appareil est le même instrument que celui utilisé pour les mesures de DDL (ZetaSizer Nano ZS de MALVERN INSTRUMENTS). La cellule de mesure en polycarbonate est munie d'électrodes en cuivre recouvertes d'or. La mesure, effectuée à 25 °C, est répétée cinq fois consécutives pour s'assurer de la reproductibilité des résultats.

6. DIFFRACTION DE RAYONS X

La Diffraction de Rayons X (DRX) permet d'identifier un produit cristallisé, de donner la nature des phases cristallines qui le constituent, et d'en caractériser la structure.

Notions de cristallographie

Un cristal idéal est caractérisé par un ordre à longue distance et peut être décrit comme une répétition tridimensionnelle infinie d'un motif atomique donné appelé maille élémentaire. Il peut également être décrit par un assemblage de plans d'atomes. Ces plans d'atomes ou plans cristallins sont regroupés en famille de plans : tous les plans d'une même famille sont parallèles et espacés d'une distance d appelée distance interréticulaire et exprimée en Å. Chaque famille de plans est représentée par trois nombres notés (h,k,l) appelés indices de Miller. En définissant par $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ le repère tridimensionnel formé par la maille élémentaire et généralement non orthonormé, et en considérant le plan d'une famille (h,k,l) passant par l'origine de ce repère, le plan suivant de la même famille coupe l'axe \vec{a} de la maille élémentaire en a/h , l'axe \vec{b} en b/k et l'axe \vec{c} en c/l . Lorsqu'un des indices de Miller est nul, l'intersection du plan avec l'axe correspondant est rejeté à l'infini et par conséquent le plan est parallèle à l'axe.

Principe

Lorsque l'on irradie de la matière par un faisceau de photons X, outre d'autres effets qui ne seront pas décrits ici, la matière émet un faisceau X de longueur d'onde égale à celle du faisceau incident. C'est le phénomène de diffusion élastique, dont l'intensité de l'onde diffusée est faible. Pour une famille de plans (h,k,l) soumise à un faisceau de rayons X incidents, chaque atome de cette famille va diffuser une onde (cf Figure 7).

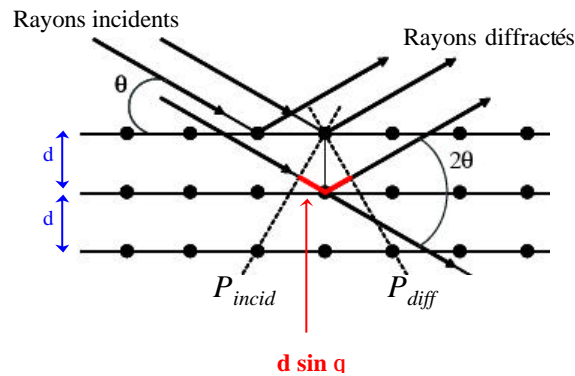


Figure 7 : illustration du phénomène d'interférence des ondes d'un faisceau lumineux diffusées au sein d'un cristal

Si toutes les ondes diffusées arrivent en phase sur un plan perpendiculaire aux ondes diffusées (plan de l'onde diffusée noté P_{diff}), il se produit un phénomène d'interférences constructives qui donne lieu à une onde diffractée plus intense qu'une onde diffusée isolée.

Ainsi, pour qu'il y ait diffraction, il faut que la différence de marche entre le plan de l'onde incident P_{incid} et le plan de l'onde diffusée P_{diff} (distance représentée en rouge sur la Figure 7) soit un multiple entier de la longueur d'onde, c'est-à-dire :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{(Equ. II)}$$

avec : d la distance interréticulaire, [10^{-1} nm] θ l'angle incident du faisceau RX

n un nombre entier

λ la longueur d'onde du faisceau RX [nm]

Cette formule est connue sous le nom de loi de Bragg.

Au cours d'une acquisition de diffraction de rayons X, l'échantillon est irradié par le faisceau de rayons X avec un angle d'incidence θ variable. Pour chaque valeur de θ , s'il existe une famille de plans au sein de l'échantillon dont la distance interréticulaire satisfasse la loi de Bragg, il y aura émission d'une onde diffractée. Un diffractogramme de rayons X représente donc les intensités des ondes diffractées par les familles de plan (h,k,l) en fonction de l'angle 2θ .

Chaque phase cristallisée a une signature particulière en diffraction de rayons X, puisque chaque famille de plans d'une phase va conduire à un pic de diffraction pour une valeur donnée de

l'angle 2θ . A l'image de véritables « empreintes digitales », ces diffractogrammes sont donc caractéristiques des matériaux étudiés ; de cette façon ils peuvent être aisément identifiés par comparaison avec les valeurs des bases de données comme l'International Centre for Diffraction Data. (ICDD), dont les fiches comportent les distances interréticulaires spécifiques de chacun des milliers de produits enregistrés.

Enfin, sous certaines conditions d'acquisition, l'analyse peut devenir quantitative. En effet, si l'on connaît la nature des phases cristallines qui constituent le matériau étudié, il est possible de déterminer la quantité volumique de chacune de ces phases puisque l'intensité intégrée de chaque raie de diffraction d'une phase donnée est proportionnelle à la quantité volumique de cette phase dans le cristal étudié.

En plus de l'identification des phases présentes dans le produit, les diffractogrammes RX renseignent également sur sa structure et son organisation interne.

Ainsi, pour les phyllosilicates les bandes (00 l) caractérisent l'ordre structural selon la perpendiculaire aux plans des feuillets. La périodicité d_{001} indique l'épaisseur de l'unité structurale et dépend de la nature du phyllosilicate, de la nature de son cation de compensation et de son hydratation ou de l'adsorption de molécules organiques dans l'espace interfoliaire. La d_{001} est aussi révélatrice de la polydispersité de l'empilement des feuillets par la largeur de la raie correspondante.

Chaque échantillon est réduit en poudre puis comprimé sur un support en acier inoxydable en une pastille de 17 mm de diamètre qui sera exposée au faisceau. Au cours de l'analyse de l'échantillon dans l'appareil, le support tourne sur lui-même autour d'un axe vertical à la vitesse d'un tour par seconde.

L'appareil de mesure utilisé pour la plus grande parties des analyses en DRX est un X'Pert Pro MPD Panalytical de PHILIPS. Il est composé d'un tube de rayons X LFF (pour Line Fine Focus) avec une anode en cuivre, de fentes de divergence fixes de $1/16^{\text{ème}}$ de degré et d'antidiffusion d' $1/8^{\text{ème}}$ de degré, et d'un détecteur RTMS (Real Time Multiple Strip) de type X'celerator muni d'un monochromateur arrière en graphite. L'absence de monochromateur avant ne permet pas de séparer les longueurs d'onde $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$; par conséquent, la longueur d'onde du faisceau incident est $Cu_{K\alpha} = 0,15418$ nm.

Les conditions d'acquisition en routine sont les suivantes : la tension du générateur est de 50 kV et son intensité est de 40 mA. Deux programmes d'enregistrement sont utilisés : un programme paramétré pour la détection aux bas angles (de 0,0540 à 9,9960 ° 2θ utilisant des fentes de $1/16^{\circ}$), l'autre pour un balayage sur une zone angulaire en 2θ plus large (de 3,0000 à 69,9955°, utilisant des fentes de $1/8^{\circ}$). La chambre d'analyse est contrôlée en température.

Finalement, les données brutes sont traitées (soustraction de la ligne de base, séparation des longueurs d'ondes K_{α} , relevé des pics, ...) à l'aide du logiciel HighScore de PHILIPS. La recherche des phases cristallines s'effectue avec ce même logiciel à l'aide de la base de données de l'ICDD.

7. ANALYSES THERMIQUES

Au cours d'une analyse thermique sont enregistrés simultanément le signal de thermogravimétrie (TG) et le signal d'Analyse Thermique Différentielle (ATD).

La TG apporte des informations qualitatives et quantitatives sur la composition d'un échantillon (eau, matière organique) et les proportions massiques des constituants. Elle permet également d'étudier le comportement en température du produit et de détecter des changements physico-chimiques de surface (deshydroxylation, ...)

L'ATD permet d'identifier la nature des phénomènes thermiques (endothermes ou exothermes) associés aux pertes de masses observées par TG, permettant ainsi l'attribution de ces pertes à une réaction chimique ayant eu lieu au sein de l'échantillon. La thermogravimétrie consiste à effectuer un suivi des variations de masse d'un échantillon dues à sa décomposition lors d'une montée en température. L'ATD consiste à mesurer les échanges de chaleur entre l'échantillon et une référence en se basant sur le différentiel de température existant entre les deux.

En effet, en plus du creuset d'analyse contenant l'échantillon un second creuset (vide) servant de référence est introduit dans l'enceinte du four. La courbe d'analyse thermique différentielle représente alors, pour chaque température du four, la différence de température ΔT entre le creuset de l'échantillon et le creuset de référence. Toute réaction chimique ayant lieu au sein de l'échantillon s'accompagnant d'une consommation de chaleur (réaction endothermique) ou d'un dégagement de chaleur (réaction exothermique) va entraîner un ΔT non nul et va se traduire par un pic sur la courbe d'analyse thermique différentielle. Par exemple, un départ d'eau physisorbée ou une réaction de deshydroxylation sont des réactions endothermiques et provoquent un ΔT négatif ; à l'inverse, l'oxydation de matière organique est exothermique et s'accompagne d'un ΔT positif. Les pertes de masse enregistrées sur la courbe de thermogravimétrie s'accompagnent généralement d'un pic sur la courbe d'analyse thermique différentielle.

L'échantillon en poudre ne nécessite aucune préparation particulière. Toutefois, il est judicieux de pouvoir contrôler la teneur en eau physisorbée du produit. Pour cela, il est mis à déshydrater sous vide (20 mTorr) pendant une nuit à 363 K ; ensuite il est placé dans un milieu à humidité contrôlée pendant 24 h typiquement un humidificateur à $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ à 55 % d'humidité

relative. Une vingtaine de milligrammes de l'échantillon étudié sont versés dans un creuset d'analyse en alumine réfractaire d'un volume de 100 μL qui est placé dans l'appareil d'analyse.

Ces analyses sont menées sous air reconstitué (mélange O_2/N_2) dans un thermoanalyseur Labsys de SETARAM enregistrant simultanément les deux signaux (perte de masse et flux de chaleur).

Le programme de température est une montée régulière de 298 à 1273 K selon une rampe de 5 K min^{-1} , brièvement précédée d'un palier de 5 min à 298 K pour stabiliser l'échantillon. Après refroidissement de l'appareil jusqu'au retour aux conditions ambiantes, une même rampe peut être programmée à la suite de l'analyse en vue d'établir un « blanc » destiné à s'affranchir des déviations des lignes de base des signaux. Ces déviations sont dues aux légères augmentations apparentes des masses de produits dues à la variation de la poussée d'Archimède s'exerçant sur le creuset de l'échantillon en raison de la diminution progressive de la densité de gaz autour de l'échantillon.

Les données récoltées sont ensuite traitées (soustraction de la ligne de base, variations de masse) à l'aide du logiciel SETSOFT 2000 fourni par SETARAM.

A partir des pertes de masses mesurées par TG, il est également possible de déterminer la quantité de groupes silanol par unité de surface ; de plus si la surface spécifique du matériau est connue il est alors possible de calculer la densité de groupements silanol par unité de surface.^[20]

Ainsi, la quantité de groupements silanol n_{OH} par unité de masse est donnée par la relation :

$$n_{OH} = \frac{2 \times w}{18 \times 100} \times 10^{-3} \text{ [} 10^{-3} \text{ mol g}^{-1} \text{ de silice hydratée]}$$

où w représente la perte de masse (exprimée en %) par deshydroxylation mesurée par TG.

Ceci suppose que la perte de masse due à la deshydroxylation puisse être complètement mesurée sans être perturbée par d'autres phénomènes thermiques. Il est rappelé que pour des silices la température de début de deshydroxylation est de 190 $^{\circ}\text{C}$ ^{[21],[22]} ; par conséquent, en première approximation les réactions de déshydratation (qui a lieu avant 150 $^{\circ}\text{C}$ ^[23]) et de deshydroxylation ne se superposent pas.

La quantité de groupements silanol d_{OH} par unité de surface [nm^2] est donnée par :

$$d_{OH} = \frac{n_{OH} \times N_A}{S_{BET}} \times 10^{-21} \text{ [groupements } -\text{OH nm}^{-2}\text{]}$$

avec N_A est le nombre d'Avogadro

n_{OH} la quantité de groupements silanol [$10^{-3} \cdot \text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$]

S_{BET} la surface spécifique [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]

8. MANOMETRIE D'ADSORPTION-DESORPTION D'AZOTE

La manométrie d'adsorption-désorption d'azote permet de caractériser les interactions entre un adsorbant et un adsorbat et de déterminer les caractéristiques texturales et poreuses d'un solide poreux. Ces informations sont qualitatives (type de porosité, comportement ; texture : morphologie des particules ; morphologie des pores) et quantitatives (taille de pores et distribution de taille de pores, surface spécifique, surface microporeuse, surface mésoporeuse, volume total adsorbé, volume poreux ...)

Le principe est de caractériser la porosité d'un solide en mesurant les caractéristiques poreuses mentionnées précédemment. Pour ce faire, une quantité connue d'azote (gazeux) est progressivement introduite sous vide dans le matériau pour en tapisser les parois.

Dans un premier temps, l'échantillon est d'abord activé par un dégazage qui libère les pores de l'eau adsorbée : la porosité est alors totalement accessible aux molécules d'azote. Il est ensuite placé dans une cellule de mesure de volume connu. A une température fixée, de l'azote est introduit dans la cellule de mesure sous une pression initiale P_{ini} connue. Cette pression diminue progressivement du fait de l'adsorption de certaines molécules d'azote dans la porosité du solide, puis atteint une pression d'équilibre $P_{équil}$. La mesure de la différence de pression $P_{ini} - P_{équil}$ permet de déterminer la quantité d'azote adsorbé par l'échantillon, rapportée aux conditions standard de température et pression (STP). La procédure s'effectue à la température constante de 77 K, où l'adsorption d'azote gazeux est possible sur une surface solide.

Le suivi en pression du volume de gaz ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ STP) adsorbé sur l'échantillon est décrit par une isotherme d'adsorption-désorption d'azote. L'isotherme traduit l'adsorption ponctuelle, puis l'adsorption en mono- et multicouche des molécules d'azote sur la surface de l'échantillon. L'allure de l'isotherme montre la façon dont les pores se remplissent, et la présence éventuelle d'une hystérèse due à une désorption décalée des molécules renseigne sur la morphologie des pores.

L'allure de l'isotherme informe sur le type de porosité du solide (micro-, méso- ou macroporosité) car elle est caractéristique de l'adsorption sur le matériau (solide microporeux, matériau lamellaire, etc ...). La présence d'une hystérèse et la forme de sa boucle renseigne sur la morphologie des pores (canaux droits, goulots d'étranglement ...) L'IUPAC définit ainsi six types d'isothermes et quatre type d'hystérèse. ^[24]

La surface spécifique de l'échantillon est calculée selon le modèle établi par BRUNAUER, EMMET et TELLER (BET) ^[25] sur une gamme de pression relative s'étalant de 0,05 à 0,030 P/P_0 . La surface microporeuse est calculée selon la méthode de LIPENS DE BOER (dite méthode du *t-plot*

[26],[27]) dans la gamme d'épaisseur de la couche d'adsorption appropriée ; la surface mésoporeuse est déduite par la différence des surfaces spécifique et microporeuse.

La distribution des diamètres des pores est calculée selon la méthode BARRET, JOYNER et HALENDA (BJH) [28] sur la branche de désorption. Cette méthode est critiquée car elle sous-estimerait la taille réelle des mésopores [29] ; c'est pourquoi elle est modifiée par une correction portant sur l'épaisseur de la couche d'adsorption proposée par BROEKHOFF - DE BOER [30] pour les matériaux mésoporeux, et la correction proposée par HALSEY pour les phyllosilicates, plus appropriée pour ces derniers. [31]

La masse des échantillons, qui peuvent être calcinés au préalable selon les objectifs de l'analyse, est comprise entre 40 et 150 mg. Les conditions de dégazage sont d'une heure à 363 K suivie d'une nuit à 403 K pour les échantillons mésoporeux, et d'une heure à 363 K suivie d'une nuit à 573 K pour les phyllosilicates.

Les mesures ont été réalisées en routine sur un appareil Tristar 3000 de MICROMERITICS permettant l'analyse simultanée des trois échantillons. Lorsqu'un échantillon présente de la microporosité, une analyse plus précise peut être réalisée sur un autre appareil (Asap 2420 de MICROMERITICS) permettant l'analyse simultanée de six produits.

Les cellules de mesures des échantillons sont placées dans un réservoir isotherme rempli d'azote liquide à 77 K dont le rôle est d'assurer la stabilité de la température permettant l'adsorption de l'azote gazeux tout au long de la mesure.

Les données recueillies sur le Tristar 3000 sont traitées avec le logiciel Datamaster et celles collectées sur l'Asap 2420 sont traitées à l'aide du logiciel Demo 2420, tous deux fournis avec les appareils.

9. POROSIMETRIE PAR INTRUSION DE MERCURE

Cette technique permet de caractériser la porosité des échantillons sur une gamme de méso- et surtout macropores, inaccessibles par manométrie d'adsorption-désorption d'azote.

Cette technique consiste à mettre l'échantillon en contact avec du mercure puis à placer l'ensemble sous pression. Lorsque la pression augmente, le mercure pénètre dans les pores en commençant par les plus grands.

Dans un premier temps, l'analyse permet de tracer l'évolution du volume de mercure intrusé par gramme d'échantillon en fonction de la pression externe P imposée au système. Puis l'équation

de Laplace-Washburn (*cf.* Equ. III) permet de relier P au rayon des pores r , dans l'hypothèse d'un liquide non-mouillant dans les pores cylindriques d'un solide.^[32]

$$P = \frac{-2\gamma}{r} \cos \theta \quad (\text{Equ. III})$$

avec P la pression externe exercée sur le système [Pa]

γ la tension superficielle du liquide non-mouillant [mercure à 20 °C : 0,48 N.m⁻¹]

r le rayon des pores de l'échantillon (m)

θ l'angle de contact entre un liquide non mouillant et une surface [mercure : 141,3 °]

Ceci permet alors de tracer l'évolution du volume intrusé en fonction du diamètre de pores.

Deux appareils ont été utilisés pour ces analyses. Pour l'essentiel, elles ont été effectuées sur un porosimètre de type Porosimeter 2000 de CARLO ERBA. Un porosimètre Autopore IV de MICROMERITICS a été ponctuellement employé.

Environ 500 mg d'échantillon sont introduits dans une cellule de verre prolongée d'un tube étroit dans laquelle le mercure est ensuite ajouté sous vide. La cellule est alors placée dans l'appareil et le volume de mercure intrusé est calculé d'après la variation de la hauteur de mercure dans le tube capillaire de la cellule. La gamme de pression externe P étudiée s'étend de 0,1 à environ 200 MPa, correspondant à des diamètres de pores variant respectivement de 15 000 à 7,5 nm.

Les données sont récupérées et exploitées avec le logiciel PASCAL.

10. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet de visualiser des objets à une échelle plus petite que celle observée par une microscopie optique traditionnelle. En effet, le microscope optique est un outil de caractérisation rapide de la morphologie micrométrique des échantillons. Cependant, son utilisation est limitée par son pouvoir de résolution du fait de la longueur d'onde de la lumière ; ainsi, pour des observations à de plus forts grossissements, il faut avoir recours à un microscope électronique à balayage qui utilise une onde électromagnétique de faible longueur d'onde. Cette propriété, conjuguée à la haute tension qui accélère le déplacement des électrons, permet d'obtenir des images de haute qualité à de forts grossissements (de 25 à 200 000 fois).

Les analyses MEB permettent d'observer les différents niveaux d'organisation du matériau : les particules nano- ou micrométriques, les agrégats de particules et les agglomérats. Les principales

informations sont essentiellement texturales : morphologie et taille de ces particules (dont le comptage d'un nombre représentatif permet de tracer un histogramme de distribution de taille de particules), présence d'une rugosité de surface des particules. Mais d'autres renseignements peuvent être tirés comme la présence d'une autre phase amorphe ou cristallisée dans le matériau.

Par ailleurs, une analyse élémentaire par microsonde (EDX) peut également être effectuée ; cette technique n'a toutefois pas été nécessaire pour ce travail. Le principe consiste à envoyer un fin faisceau d'électrons sur la surface de l'échantillon et de l'explorer par un balayage systématique. Lorsque le faisceau incident d'électrons irradie la surface, celle-ci émet différentes particules (électrons et photons X), parmi lesquels les électrons secondaires. Ceux-ci sont recueillis par un détecteur qui transmet le signal reçu à un écran dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'échantillon.

Quelques grains d'échantillons en poudre sont déposés sur un morceau de scotch carbone double-face placé sur un support métallique. Comme le flux d'électrons est particulièrement intense, il convient d'éliminer la majeure partie de ces derniers par exemple par l'intermédiaire du support porte-échantillon, en utilisant des échantillons dont la surface est conductrice. Si tel n'est pas le cas, la surface est rendue conductrice par une étape de métallisation. L'ensemble est alors placé dans une chambre de métallisation. Cette étape permet de déposer une couche d'or de 10 à 20 nm d'épaisseur par pulvérisation cathodique (arrachage de particules d'or dans un plasma d'argon ionisé). Si l'échantillon est liquide, il est possible de faire évaporer quelques gouttes de la solution directement sur le support.

Le microscope à disposition au laboratoire est un PHILIPS XL-30 FEG (*i.e.* muni d'un canon à électrons à effet de champ) équipé d'une sonde EDX (Energy Dispersive X-ray fluorescence) OXFORD ISIS-ENERGY. L'appareil est monté sur coussins d'air et placé dans une enceinte isolée magnétiquement par une cage de contre-champs. En routine, la tension utilisée est de 7 kV. Pendant l'analyse, l'échantillon est maintenu sous un vide poussé (de 10^{-2} à 10^{-1} mbar).

11. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION

La Microscopie Electronique en Transmission (MET) est une technique de haute résolution permettant donc d'accéder finement aux structures des échantillons observés grâce à des grossissements puissants. Cependant, les informations recueillies sont différentes des observations MEB car l'analyse est faite à travers l'échantillon. Ainsi, en plus de la morphologie et taille des particules, une observation MET permet d'étudier directement les pores des matériaux et d'en déduire les caractéristiques de morphologie et de taille.

Un faisceau d'électrons de diamètre compris entre 15 et 200 nm est focalisé sur l'échantillon. Les électrons transmis, diffusés et diffractés viennent frapper un écran fluorescent qui émet de la lumière (voir Figure 8).

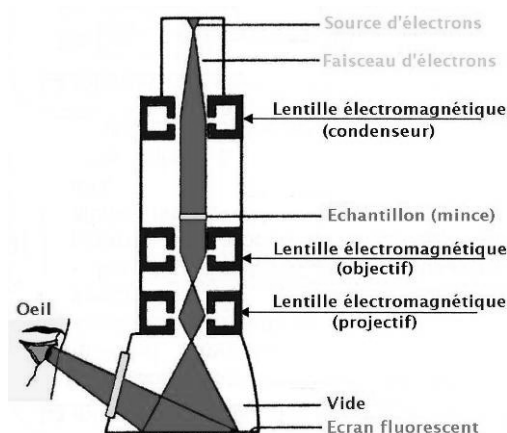


Figure 8 : schéma simplifié du principe de fonctionnement d'un microscope électronique en transmission

En routine, les échantillons solides sont dispersés dans de l'eau distillée ou du chloroforme à une concentration d'environ 5 g.L^{-1} avec sonication ; quelques gouttes sont ensuite déposées sur une grille de cuivre de $200 \mu\text{m}$ de maillage recouverte d'un polymère (formvar) et de carbone. Après un séchage d'une nuit dans les conditions ambiantes, les grilles de préparation sont insérées dans l'appareil au moyen d'une canule. Une préparation moins courante consiste à disperser l'échantillon en poudre dans une gélule de gélatine remplie de résine de type époxy. La résine est ensuite polymérisée et le tout est mis à sécher. La gélule est ensuite coupée par ultramicrotomie *i.e.* elle est découpée en de très fines lamelles qui seront observées dans le microscope.

Les clichés MET ont été pris par L. Vidal à l'Institut de Chimie de Surfaces et Interfaces (UPR CNRS 9069) au moyen d'un PHILIPS CM 200. La tension d'accélération du faisceau d'électrons est de 200 kV (filament LaB₆) et les grossissements varient jusqu'à $\times 265\,000$. Pendant l'analyse, l'échantillon est maintenu sous un vide poussé.

12. SPECTROMETRIE DE FLUORESCENCE X

La spectrométrie de Fluorescence X (XRF) à dispersion de longueur d'ondes est une technique analytique qui permet de déterminer la concentration d'éléments présents dans un échantillon solide ou liquide jusqu'à de faibles concentrations selon les éléments. Contrairement à l'absorption atomique à émission de flammes, la fluorescence X permet de doser dans le matériau tous les éléments détectables par cette technique en une seule analyse.

Un faisceau de photons X incidents de grande énergie est envoyé sur l'échantillon à analyser. Sous l'effet d'excitation des photons X, des électrons des couches internes (K, L, M ...) sont éjectés et créent une lacune électronique dans une ou plusieurs orbitales. L'atome excité est converti en un ion instable ; pour que l'atome soit stabilisé, un électron de la couche périphérique redescend pour combler la lacune électronique. Ainsi, l'électron va perdre de l'énergie, qui va être émise sous forme d'un photon X. Ce phénomène est illustré par la Figure 9.

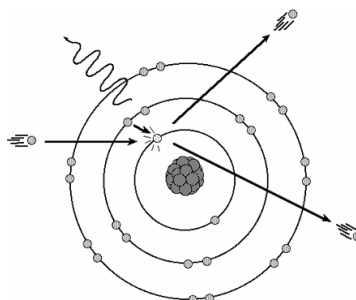


Figure 9 : illustration du phénomène de fluorescence X : émission d'un photon X suite au comblement d'une lacune électronique de cœur (due à l'éjection d'un électron de cœur par un électron incident) par un électron périphérique (d'après [Erreur ! Signet non défini.]).

Cette énergie est égale à la différence d'énergie entre la couche périphérique et la couche au cœur. Chaque atome va donc émettre des photons d'une énergie propre caractéristique : c'est le phénomène de fluorescence.

Les longueurs d'onde des photons vont être réfléchies par un cristal analyseur selon la loi de Bragg. Le rayonnement réfléchi va ensuite pénétrer dans un compteur de flux gazeux qui permet la détermination des éléments de faible numéro atomique, puis dans un compteur à scintillations utilisé pour les éléments lourds. Enfin, les résultats sont analysés par un ordinateur qui restitue les données sous forme de graphique.

Cette méthode est quantitative : l'intensité de l'émission, *i.e.* le nombre de photons X émis, est proportionnelle à la concentration de l'élément responsable de la fluorescence.

En revanche, cette méthode n'est valable que pour des éléments possédant suffisamment d'électrons pour émettre des photons fluorescents. En conséquence, les dosages d'éléments légers (B, C, O, N, F) est difficile voire impossible (H, Li, Be).

Les pastilles d'échantillon autoporté sont préparées par compression de la poudre dans une pastilleuse. Si les quantités disponibles sont trop faibles, l'échantillon est alors additionné d'acide borique, transparent aux rayons X et qui sert de liant, en mélangeant 200 mg de poudre avec 100 mg d'acide.

Les analyses sont réalisées par L. Michelin sur un spectromètre PHILIPS Magix de 2,4 kW de puissance maximale. L'oxygène étant difficilement quantifié par cette technique, les résultats sont donnés sous forme de concentrations massiques des éléments à partir desquelles sont calculées les

concentrations massiques des oxydes correspondants. Il est ensuite possible d'en déduire la formule chimique d'un produit comme un phyllosilicate.

13. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER

La spectroscopie par infrarouge à transformée de Fourier est une technique d'analyse permettant d'identifier les groupes fonctionnels présents au sein des molécules, voire de les quantifier dans certaines conditions. C'est une technique d'analyse particulièrement sensible : même présent en faible quantité, un groupe fonctionnel sera détecté.

Le principe est de mesurer les énergies de vibration de liaison des groupements fonctionnels qui leur sont caractéristiques. Lorsque l'on irradie une molécule par un rayonnement électromagnétique, celle-ci peut absorber une partie du rayonnement pour réaliser une transition entre des états vibrationnels. L'absorption se fait à la condition que la différence d'énergie entre l'état initial et l'état final vaille l'énergie d'un photon (condition d'absorption de Bohr, donnée par l'Equ. IV) :

$$\Delta E = h\nu \quad \text{(Equ. IV)}$$

Dans une molécule, les atomes sont dans un état de vibration, caractérisée par une fréquence mécanique d'oscillation (modèle mécanique de l'oscillateur anharmonique). Une onde électromagnétique peut interférer avec les vibrations de fréquence du système et amplifier les oscillations de liaison à des fréquences de vibration caractéristiques du groupement qui vibre.

Seules certaines vibrations de molécule interviennent dans l'infrarouge ; le critère de sélection montre que le moment dipolaire électrique de la molécule doit varier quand les atomes se déplacent les uns par rapport aux autres. Pour qu'il y ait amplification des vibrations, il faut donc que les oscillations du dipôle soient en phase avec l'onde électromagnétique émise (faisceau IR). La molécule peut provoquer l'oscillation du champ électromagnétique si la vibration s'accompagne d'une variation de son dipôle (caractérisé par son moment dipolaire). La vibration de liaison est alors dite *active dans l'infrarouge*.

Ce phénomène est non seulement caractéristique de la liaison observée, donc du groupement fonctionnel, mais également du type de vibration (élongation, cisaillement, ...) des liaisons, ce qui permet de distinguer un même type de liaison (e.g. C-H) lors de l'attribution d'une formule. Par ailleurs, il est également possible de déterminer si une vibration est symétrique et antisymétrique.

La géométrie de la molécule et en particulier sa symétrie conditionne l'absorption du rayonnement. Pour une symétrie donnée, il est d'ailleurs possible de prévoir grâce à la théorie des groupes les modes de vibrations actifs en infrarouge.

De plus, l'intensité des bandes spectrales se montre particulièrement sensible aux faibles changements de structure (faibles variations du moment dipolaire électrique), ainsi qu'à l'environnement des liaisons. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse.

L'infrarouge est donc une technique de spectroscopie de vibration de liaisons. Mais à la différence des spectroscopies atomiques, l'IR est une spectroscopie moléculaire qui fait aussi intervenir les rotations de liaisons. Ainsi, pour un même mouvement de vibration il existe plusieurs rotations. Ceci explique que les raies du spectre ne sont pas infiniment fines, comme sur un spectre de masse, mais ont une certaine largeur.

Les échantillons ont été obtenus en comprimant des pastilles de 100 mg d'un mélange de 3 mg de produit déshydraté (24 h à l'étuve à 60 °C) et de 300 mg de KBr (transparent au rayonnement infrarouge).

Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre BRUKER equinox 55 FRA 106/S équipé d'un détecteur DTGS (deuterium Triglycine Sulphate) explorant le domaine infrarouge de 400 à 5000 cm^{-1} . Les conditions d'acquisition sont de 32 scans permettant une résolution de 2 cm^{-1} . Les données sont traitées (correction de présence d'eau et de CO_2) et exploitées (normalisation des spectres) avec le logiciel Opus (Optical User Software) de BRUKER.

14. SPECTROSCOPIE DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE A L'ETAT SOLIDE

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique qui renseigne sur l'environnement local d'un atome. Elle permet de caractériser les interactions entre une phase minérale et la matière organique par exemple, en différenciant les atomes dont l'environnement proche varie sous l'effet d'atomes d'autres noyaux.

Par ailleurs, la RMN du ^{29}Si permet d'accéder au degré de condensation des atomes de Si ; la RMN du ^1H détecte la présence de liaison de type hydrogène ; la RMN du ^{13}C permet de caractériser la mobilité de chaînes carbonées.

La RMN repose sur l'influence des atomes voisins sur la variation de l'état de spin d'un noyau étudié par une perturbation électromagnétique. Dans un atome, le noyau est caractérisé par le nombre de protons et de neutrons qui le composent ; à partir de cette composition, on définit un nombre de spin I caractéristique du noyau. Le nombre de spin peut prendre des valeurs entières, demi-entières, ou être nul. Pour pouvoir être analysé en RMN, un noyau doit posséder un spin non

nul car il se comporte alors comme un dipôle magnétique, auquel est associé un moment magnétique.

L'échantillon est alors placé dans un champ magnétique externe \vec{B}_0 . Tous les dipôles magnétiques des noyaux qui étaient jusqu'alors orientés aléatoirement (au repos, avant application du champ magnétique externe) s'alignent alors selon une direction préférentielle. Il y a $2I+1$ orientations préférentielles possibles, dont le sens peut être soit parallèle au champ \vec{B}_0 appliqué, soit à son opposé, soit selon une direction perpendiculaire. La résultante des moments magnétiques orientés est un vecteur \vec{M} colinéaire à \vec{B}_0 .

Un deuxième champ magnétique de fréquence ν_0 est alors appliqué selon une direction normale à \vec{B}_0 . Ceci provoque une perturbation qui écarte progressivement \vec{M} de \vec{B}_0 selon le temps de l'impulsion donné au champ magnétique alternatif.

Une fois le champ magnétique alternatif supprimé, la résultante \vec{M} va revenir progressivement à sa position initiale selon l'axe de \vec{B}_0 en effectuant un mouvement de précession autour de celui-ci. L'oscillation décrite à ce moment-là est un signal de résonance de fréquence ν_0 appelée relaxation ; c'est ce qui constitue le signal RMN recueilli.

La fréquence de l'onde électromagnétique permettant à un noyau le passage d'un état d'énergie à un autre lors de l'application du champ externe est caractéristique de chaque isotope d'un noyau. Elle est appelée fréquence de résonance ou encore fréquence de Larmor, et est définie

par :
$$\nu_0 = \frac{\gamma \times \vec{B}_0}{2\pi}$$
 avec γ le rapport gyromagnétique ($\text{rad.s}^{-1}.\text{T}^{-1}$) propre à chaque isotope.

En réalité, le champ perçu par le noyau n'est pas B_0 mais un champ plus faible B_{eff} affaibli par un « écran » magnétique :

$$B_{eff} = B_0 (1 - \sigma) \quad \text{avec } \sigma \text{ une constante d'écran dépendant de l'environnement du noyau.}$$

D'où une fréquence effective ν_{eff} nécessaire au changement d'état d'énergie au noyau légèrement plus faible que la fréquence de Larmor ν_0 .

On définit alors le déplacement chimique δ :

$$\delta = \frac{\nu_{eff} - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} \times 10^6 \quad \text{avec } \nu_{ref} \text{ la fréquence de résonance d'un produit de référence}$$

Le spectre RMN est alors tracé en fonction du déplacement chimique δ .

Rotation à l'angle magique

En RMN du solide, il existe plusieurs types d'interactions parasites qui réduisent la résolution des spectres en élargissant les signaux de résonance observés (interactions dipolaires et quadripolaires, anisotropie de déplacement chimique ...), contrairement à la RMN du liquide où le mouvement brownien des molécules en suspension moyenne les interactions parasites.

Une des techniques pour réduire l'impact de ces interactions et augmenter la résolution des spectres a été mise au point par ANDREW *et al.* [33] et LOWE [34] : la Rotation à l'Angle Magique (MAS pour Magic Angle Spinning). Elle a systématiquement été utilisée au cours de ce travail.

Toutes les interactions peuvent être décrites par des fonctions complexes, dont le terme au premier ordre s'écrit en $(3 \cos^2 \mathbf{q} - 1)$, \mathbf{q} étant l'angle entre la direction du système de spin et la direction du champ \vec{B}_0 . Ce terme peut être annulé par une valeur particulière, appelée angle magique, de $\mathbf{q} = 54^\circ 44'$ correspondant à la direction moyenne résultante des trois axes d'un trièdre orthogonal, et si la vitesse de rotation de l'échantillon est supérieure à la largeur de raie du signal obtenu dans des conditions statiques.

Polarisation croisée avec rotation à l'angle magique (CP-MAS)

Dans certains cas, en particulier pour la RMN du ^{13}C , la technique de polarisation croisée avec rotation à l'angle magique a été utilisée. Elle consiste à transférer la polarisation d'un noyau abondant A (ici le proton) sur un noyau B de faible abondance (*e.g.* le ^{13}C) dans le but d'augmenter sensiblement le rapport signal/bruit d'un spectre. La modification du temps de contact (temps caractéristique de la technique pendant lequel le transfert d'aimantation est autorisé) permet d'observer sélectivement les noyaux en proximité spatiale : pour les temps de contact les plus courts seuls les sites les plus proches des noyaux abondants seront observés. Contrairement à la technique MAS, les analyses par CP-MAS ne sont pas quantitatives.

Les échantillons analysés en RMN ^1H ont été déshydratés au préalable pour éliminer toute trace d'eau. La déshydratation a été faite par un dégazage sous un vide de 2 $\mu\text{m Hg}$ (poste de dégazage du MICROMERITICS Asap 2010) à 363 K pendant 24 h. Les échantillons déshydratés ont été engagés dans les rotors d'analyse sous atmosphère inerte en boîte à gants.

Pour les autres noyaux, aucune préparation particulière des produits n'est nécessaire.

Les acquisitions des analyses de RMN ont toutes été réalisées sur deux spectromètres :

- un spectromètre BRUKER 300 à double canal équipé d'une console Avance
- un spectromètre BRUKER 400 à double canal équipé d'une console Avance II

Les conditions des différentes acquisitions sont récapitulées dans le Tableau 10.

Tableau 10 : conditions d'enregistrement des spectre RMN du solide à température ambiante

Noyau	¹ H ^a	⁷ Li	²³ Na	¹³ C		²⁹ Si		
Technique	MAS	MAS	MAS	MAS	CP-MAS	MAS	MAS-DEC	CP-MAS
Abondance naturelle [%]	99,98	92,58	100,00	1,08		4,70		
Spin	½	¾	¾	½		½		
Etalon (calibration)	H ₂ O _{liq}	LiCl	NaCl saturé	adamantane ^b		Q ₈ M ₈ ^c		
Référence (spectre)	TMS ^c	LiCl 0,1 M	sel de Na /D ₂ O	TMS ^d		TMS ^d		
Fréquence de résonance ω_0	300,14	116,64	79,39	75,48		59,63		
	400,20	n.u. ^e	n.u. ^e	100,62		79,50		
Durée d'impulsion [μ s]	3,03	1,03	0,80	1,45	4,70	2,65	1,33	4,00
Angle d'impulsion [rad]	$\pi/2$	$\pi/8$	$\pi/8$	$\pi/6$	$\pi/2$	$\pi/6$		
Temps de recyclage [s]	2	0,4	1	60	4	80		1
Temps de contact [ms]	/	/	/	/	2	/;*	5	1;3;8
Nombre de scans	600	3 750	> 6 000	1 400	> 14 000	2 000	~ 600	54 200
Sonde [mm]	2,5	2,5	2,5	4	7	7		
Vitesse de rotation [kHz]	25	25	25	12	4	4		

^a ces analyses les échantillons ont été déshydratés au préalable par dégazage sous vide (2 μ m Hg) à 363 K pendant 24h

^b adamantane : C₁₀H₆ (CAS 281-23-2)

^c Q₈M₈ : octakis(triméthylsiloxysilsesquioxane, Si[(CH₃)₃]₈Si₈O₂₀ (CAS 51777-38-9)

^d TMS : tetraméthylsilane Si(CH₃)₄ (CAS 75-76-3)

^e non utilisé

* pour l'élaboration de courbes d'aimantation de quelques produits, certaines acquisitions ²⁹Si MAS ont été effectuées avec des temps de contact de 1 ms, 3 ms et 8 ms (comme en ²⁹Si CP-MAS)

Le traitement des spectres (phasage, correction de la ligne de base, soustraction de signal de sonde ...) s'effectue avec le logiciel TopSpin 2.1 de BRUKER. Les simulations de spectres de RMN liquide du ¹³C sont réalisées avec la base de données Interactive-lab de ACD-LAB (ADVANCED CHEMISTRY DEVELOPMENT), accessible par le logiciel ChemSketch.^{[35],[36]} Les simulations des spectres expérimentaux, les déconvolutions des signaux de résonance et l'intégration des contributions sont réalisées à l'aide du logiciel DmFit 2008 développé par MASSIOT *et al.*^[37]

15. MESURES DE CONDUCTIVITE THERMIQUE

14.1 Dispositif avec plaque gardée

La méthode de la plaque à garde latérale permet de mesurer avec une bonne précision la conductivité thermique de matériaux solides sur une large gamme de valeur. Le principe de cette méthode a été décrit en détail dans le chapitre I.

Contrairement aux matériaux en blocs utilisés habituellement sur ce montage, les poudres n'ont aucune tenue mécanique. Il est donc nécessaire de prévoir un porte-échantillon. Celui-ci est composé d'un fond rigide, ici un film en polyéthylène (PE), et de bords isolants en mousse de polyuréthane (PU) ; le tout est recouvert d'un film souple (nylon ou PE). Les deux films ont une résistance qui s'avère généralement négligeable dans le calcul de résistance thermique ; en revanche, il convient de tenir compte de leurs épaisseurs respectives pour déterminer la longueur de poudre traversée par le flux de chaleur. L'isolation thermique latérale est assurée par la mousse de PU du support

L'appareil utilisé est un conductimètre à garde latérale conçu et fabriqué au Laboratoire de Génie des Matériaux et Procédés Associés (LGMPA) de l'Ecole Polytechnique Universitaire de Nantes.

Dans ce dispositif, le dessus de l'échantillon est chauffé par la résistance à une température de 298 K pendant que l'autre côté est refroidi par une circulation d'eau à 288 K. Un élément de contre-chauffage est placé au-dessus de la résistance : étant à la même température que cette dernière, il empêche tout transfert de chaleur vers l'extérieur et permet de s'assurer que tout le flux thermique est transmis à l'échantillon.

L'ensemble du dispositif est entouré de feuilles de papier pour empêcher la circulation de tout flux gazeux venant de l'extérieur (courants d'air, etc ...)

La Figure 10 représente une vue en coupe de l'appareil utilisé avec l'adaptation du montage aux mesures de produits pulvérulents.

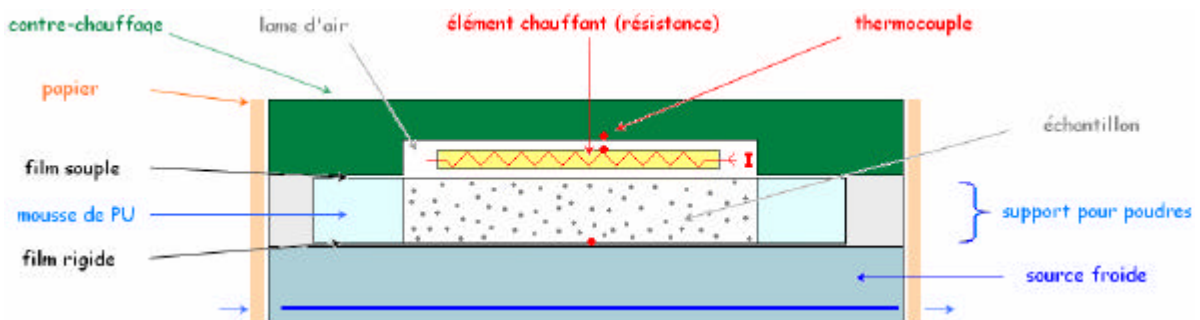


Figure 10 : schéma en coupe du dispositif de mesure de conductivité thermique sur poudre par la méthode de la plaque gardée

Les lois thermiques montrent qu'il faut prendre en compte un facteur de forme pour obtenir des mesures fiables. Ainsi, le diamètre de l'échantillon doit idéalement être de dix fois supérieur à son épaisseur pour diminuer la déviation des lignes de convection vers les bords. Néanmoins, selon l'épaisseur de poudre introduite, il a été remarqué que le flux thermique ne traversait pas l'échantillon de manière homogène (verticalement de haut en bas) (cf. Figure 11)

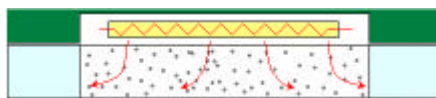


Figure 11 : lignes de convection à travers l'échantillon et origine de la section équivalente

On apporte ainsi une correction au calcul de la section équivalente de poudre subissant le flux de chaleur en fonction de l'épaisseur du produit. Enfin, on négligera ici les effets de bord.

14.2 Dispositif avec ruban chaud

Pour faciliter les mesures de conductivité, un autre dispositif a été spécialement conçu et fabriqué au LGMPA puis a été mis à disposition du LMPC. Si la mesure est moins précise (l'incertitude de mesure est évaluée à 5-10 %), elle est en revanche beaucoup plus rapide : elle nécessite –en plus du temps de préparation de l'échantillon dans le porte-échantillon– une dizaine de minutes contre 1 h à 3 h pour une mesure sur le dispositif à plaque gardée.

Ce dispositif nécessite également beaucoup moins de produit pour l'analyse : un volume de $1,4 \text{ cm}^3$ est requis (soit 100 mg à 1 g de produit selon sa densité) alors que la plaque à garde latérale requiert plusieurs grammes d'échantillon.

Le principe de la mesure (ruban chaud) a été décrit en détail dans le chapitre I. Il est rappelé que la mesure consiste à déterminer la conductance thermique entre le ruban chauffant et le boîtier d'analyse. L'échauffement du ruban, consécutif à son alimentation en courant électrique, est mesuré en régime permanent. La conductivité thermique est identifiée par une fonction conductance-conductivité caractéristique du dispositif, issue d'un étalonnage préalable. Cet étalonnage consiste à mesurer la conductance d'une série d'échantillons tests dont la conductivité a été déterminée par des mesures de type plaque gardée. Par conception, la fonction conductance-conductivité est une droite dans le domaine de conductivité $0,010 - 0,100 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Les échantillons en poudre ne nécessitent aucun traitement particulier. En revanche, il est primordial de s'assurer de la planéité de la poudre dans le réceptacle. La masse engagée de produit est également mesurée par pesée.

Le dispositif est constitué d'un ruban chauffant d'alliage nickel-chrome de 2 μm d'épaisseur disposé entre deux cavités symétriques réalisées dans un boîtier en aluminium et alimenté en courant électrique par deux électrodes en cuivre isolées reliées à un générateur stable de tension. L'une des cavités contient l'échantillon (en poudre ou en bloc) et l'autre sert de référence (mousse de polyuréthane PU). L'échauffement du ruban est mesuré par un thermocouple K (chromel-alumel) placé au centre du ruban. L'échantillon est refroidi par circulation d'eau dans une plaque de refroidissement en laiton placée en-dessous du réceptacle. La tension appliquée par le générateur est de 13V et le courant de 140 mA ; le gradient de température créé dans ces conditions est de l'ordre de 5 à 10 K. La Figure 12 représente une coupe de ce dispositif de mesure.

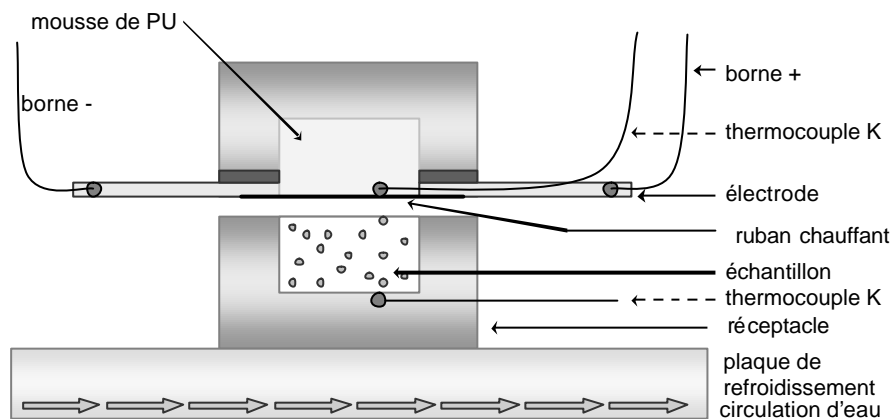


Figure 12 : schéma en coupe du dispositif de mesure de conductivité thermique basé sur le principe du ruban chaud

Le réceptacle de la cellule de mesure est de dimensions 20 x 20 x 4 mm.

Après un temps de stabilisation de cinq à dix minutes le relevé des mesures (tension, courant, écart de température) est effectué à l'aide d'un multimètre de précision.

ANNEXE 5 : CALCUL DE FORMULE CHIMIQUE D'UN PHYLLOSILICATE

La méthode décrite ici permet de remonter à la formule par demi-maille d'un phyllosilicate à partir de son dosage par spectrométrie de fluorescence X. Elle a été proposée au laboratoire par le Pr. R. Le Dred.

Un exemple d'un dosage élémentaire par spectrométrie de fluorescence X est donné dans le Tableau 11. Les résultats sont exprimés en pourcentage massique des oxydes des éléments dosés.

Tableau 11 : exemple de dosage par spectrométrie de fluorescence X d'un phyllosilicate

Oxydes	Proportions massiques (%)
SiO ₂	63,5(9)
Al ₂ O ₃	21,4(3)
MgO	2,0(3)
Na ₂ O	2,7(0)
CaO	0,6(6)
Fe ₂ O ₃	3,7(8)

Dans une première étape, il faut diviser le pourcentage massique des éléments par la masse molaire de l'oxyde :

$$\text{SiO}_2 : 63,58/60,08 = 1,0598$$

$$\text{MgO} : 2,03/40,31 = 0,0508$$

$$\text{CaO} : 0,66/56,08 = 0,0118$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 : 21,43/101,96 = 0,2101$$

$$\text{Na}_2\text{O} : 2,70/61,98 = 0,0436$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 : 3,78/159,70 = 0,0236$$

Ces résultats sont ensuite multipliés par la valence de l'atome pour obtenir un nombre de mole-ions.

$$\text{SiO}_2 : 1,0598 \times 4 \sim 4,2393$$

$$\text{MgO} : 0,0508 \times 2 \sim 0,1015$$

$$\text{CaO} : 0,0118 \times 2 \sim 0,0236$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 : 0,2101 \times 3 \sim 0,6303$$

$$\text{Na}_2\text{O} : 0,0436 \times 1$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 : 0,0236 \times 3 \sim 0,0707$$

Le nombre de charges positives est alors de $4,2393 + 0,6303 + 0,1015 + 0,0436 + 0,0236 + 0,0707 = 5,109$.

On considère alors un phyllosilicate de type montmorillonite de formule chimique idéale $\text{Na}_x \text{Ca}_x \text{K}_x [\text{Si}_4 (\text{Al}_{2(1-x)} \text{Mg}_x \text{Fe}_x) \text{O}_{10} (\text{OH})_2]$ comportant au total 22 charges négatives. L'échantillon étant électriquement neutre les charges électriques doivent se compenser. On introduit

$$\text{alors un facteur R tel que : } R = \frac{\Sigma+}{\Sigma-} = \frac{22}{5,109} = 4,306$$

Il reste alors à multiplier le nombre de mole-ion de chaque élément par le facteur R et à le diviser par sa charge, pour obtenir le taux de substitution du phyllosilicate.

On aboutit alors à la formule suivante :



Nota : pour savoir si le fer est effectivement entièrement dans la couche octaédrique et non substitué dans la couche tétraédrique des analyses par spectroscopie Mossbauer sont nécessaires.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DES ANNEXES

- [1] C. Fowler, D. Kushalani, B. Lebeau, S. Mann, **Nanoscale materials with mesostructured interiors**, *Adv. Mater.*, 2001, **13**, 649-652
- [2] S. Sadavisan, C. E. Fowler, D. Kushalani, S. Mann, **Nucleation of MCM-41 nanoparticles by internal reorganization of disordered and nematic-like silica-surfactant clusters**, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **42**, 12, 2151-2153
- [3] S. L. Burkett, S. D. Sim, S. Mann, **Synthesis of hybrid inorganic-organic mesoporous silica by co-condensation of siloxane and organosiloxane precursors**, *Chem. Commun.*, 1996, 1367-1368
- [4] K. Schumacher, C. du Fresne von Hohenesche, K. K. Unger, R. Ulrich, A. D. Cesne, U. Wiesner, H. W. Spiess, **The synthesis of spherical mesoporous molecular sieves MCM-48 with heteroatoms incorporated into the silica framework**, *Adv. Mater.*, 1999, **11**, 1194-1198
- [5] R. Ryoo, J. M. Kim, **Structural order in MCM-41 controlled by shifting silicate polymerization equilibrium**, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **7**, 711-712
- [6] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, **Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores**, *Science*, 1998, **279**, 549-552
- [7] D. Zhao, J. Sun, Q. Li, G. D. Stucky, **Morphological Control of highly ordered mesoporous silica SBA-15**, *Chem. Mater.*, 2000, **12**, 275-279
- [8] J. Sun, H. Zhang, D. Ma, Y. Chen, X. Bao, A. Klein-Hoffman, N. Pfänder, D. S. Su, **Alkanes-assisted low temperature formation of highly ordered SBA-15 with large cylindrical mesopores**, *Chem. Commun.*, 2005, 5343-5345
- [9] N. A. Melosh, C. A. Steinbeck, B. J. Scott, R. C. Hayward, P. Davidson, G. D. Stucky, B. F. Chmelka, **Mesostructured silica/block copolymer composites as hosts for optically limiting tetraphenylporphyrin dye molecules**, *J. Phys Chem. B*, 2004, **108**, 11909-11914
- [10] N. A. Melosh, P. Davidson, G. D. Stucky, B. F. Chmelka, **Monolithic mesophase silica with large ordering domains**, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 823-829
- [11] Z.-G. Shi, Y.-Q. Feng, L. Xu, S.-L. Da, Y.-Y. Ren, **Synthesis of a silica monolith with textural pores and ordered mesopores**, *Micro. Meso. Mater.*, 2004, **68**, 55-59
- [12] S. A. El-Safty, **Sorption and diffusion of phenols onto well-defined ordered nanoporous monolithic silicas**, *J. Coll. Int. Sc.*, 2003, **260**, 184-194
- [13] H.-F. Yang, Q. Shi, B. Tian, S. Xie, F. Zhang, Y. Yan, B. Tu, D. Zhao, **A fast way for preparing crack-free mesostructured silica monoliths**, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 536-541
- [14] L. Huve, L. Delmotte, P. Martin, R. Le Dred, J. Baron, D. Saehr, **¹⁹F MAS-NMR study of structural fluorine in some natural and synthetic 2:1 layer silicates**, *Clays and Clay Miner.*, 1992, **40**, 2, 186-191
- [15] L. Huve, **Synthèse de Phyllosilicates en milieu acide et fluoré et leur caractérisation**, *Thèse de l'Université de Haute-Alsace*, 1992
- [16] M. Marin, F. René, **Lyophilisation**, *Techniques de l'ingénieur*, F 3240, 1-9
- [17] F. Kooli, W. Jones, **Characterization and catalytic properties of a saponite clay modified by acid activation**, *Clay Minerals*, 1997, **32**, 633-643
- [18] J. Bovey, W. Jones, **Characterization of Al-pillared acid activated clay catalysts**, *J. Mater. Chem.*, 1995, **5**, 11, 2027-2035
- [19] S. Y. Lee, S. J. Kim, **Delamination behavior of silicate layers by adsorption of cationic surfactants**, *J. Coll. Int. Sc.*, 2002, **248**, 231-238

-
- [20] S. Ek, A. Root, M. Peussa, L. Niinistö, **Determination of the hydroxyl group content in silica by thermogravimetry and comparison with ^1H MAS NMR results**, *Thermochimica Acta*, 2001, **379**, 201-212
- [21] L. T. Zhuralev, **The surface chemistry of amorphous silica. Zhuralev model**, *Coll. Surf. A*, 2000, **173**, 1-38
- [22] L. T. Zhuralev, **Concentration of hydroxyl groups on the surface of amorphous silicas**, *Langmuir*, 1987, **3**, 316-318
- [23] D. W. Sindorf, G. E. Maciel, **Silicon-29 NMR study of dehydrated/rehydrated silica gel using cross polarization and magic-angle spinning**, *J. Am. Chem. Phys.*, 1983, **105**, 1487-1493
- [24] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, **Adsorption by powders and porous solids : principles, methodology and applications**, 1999, Academic Press, San Diego
- [25] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, **Adsorption of gases in multimolecular layers**, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 309-319
- [26] B. C. Lippens, J. H. De Boer, **Pore systems in catalysts – V The t-method**, *J. Catal.*, 1965, **4**, 3, 319-323
- [27] J. H. De Doer, B. C. Lippens, B. G. Linsen, J. C. P. Broekhoff, A. Van den Heuvel, T. J. Osinga, **t-curve of multimolecular nitrogen adsorption**, *J. Coll. Int. Sc.*, 1966, **21**, 4, 405-414
- [28] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, **The determination of pore volume and area distribution in porous substance – I. Computations from nitrogen isotherms**, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 373-380
- [29] A. Galarneau, D. Duplantier, R. Dutartre, F. D. Renzo, **Micelle-templated silicates as a test bed for methods of mesopore size evaluation** *Micro. Meso. Mater.*, 1999, **27**, 297
- [30] J. C. P. Broekhoff, J. H. De Boer, **Studies on pore systems in catalysts : X. Calculations of pore distributions from the adsorption branch of nitrogen adsorption isotherms in the case of open cylindrical pores. B Applications**, *J. Catal.*, 1967, **9**, 15
- [31] G. D. Halsey Jr., *J. Chem. Phys.*, **Physical adsorption on non-uniform surfaces**, 1948, **16**, 931-937
- [32] F. Gomez, R. Denoyel, J. Rouquerol, **Determining the contact angle of a nonwetting liquid in pores by liquid intrusion calorimetry**, *Langmuir*, 2000, **16**, 4374-4379
- [33] E. R. Andrew, A. Bradbury, R. G. Eades, **Nuclear magnetic resonance spectra from a crystal rotated at high speed**, *Nature*, 1958, **182**, 1659-1659
- [34] I. J. Lowe, **Free induction decays of rotating solids**, *Phys. Rev. Lett.*, 1959, **2**, 285-?
- [35] Advanced Chemistry Development / Interactive Lab, <http://ilab.acdlabs.com>
- [36] A. J. Williams, **The Advanced Chemistry Development toolset and the Interactive Laboratory**, *ACD/Ilab, ChemNews.com 9.4*, 1999, 16-18
- [37] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, **Modeling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra**, *Mag. Reson. Chem.*, 2002, **40**, 70-76