HAL
open science

Etude macroscopique dynamique et microscopique des systèmes hétérogènes lyophobes

Loïc Michel

To cite this version:

Loïc Michel. Etude macroscopique dynamique et microscopique des systèmes hétérogènes lyophobes. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Grenoble Alpes, 2019. Français. NNT : 2019GREAY018 . tel-02444111

HAL Id: tel-02444111

https://theses.hal.science/tel-02444111v1

Submitted on 17 Jan 2020

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.

Communauté UNIVERSITÉ Grenoble Alpes

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTÉ UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : **PHYSIQUE APPLIQUÉE**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par **Loïc MICHEL**

Thèse dirigée par **Élisabeth CHARLAIX** et codirigée par **Cyril PICARD,** préparée au sein du **Laboratoire Interdisciplinaire de Physique** (LIPhy) dans **l'École Doctorale de Physique.**

Étude macroscopique dynamique et microscopique des systèmes hétérogènes lyophobes.

Macroscopic dynamics and microscopic study of heterogeneous lyophobic systems.

Thèse soutenue le 6 juin 2019, devant le jury composé de :

Christiane ALBA-SIMIONESCO
Directrice de Recherche, CNRS, Rapporteure
Jean-Marie NEDELEC
Professeur, Université Clermont Auvergne, Rapporteur
Xavier CATTOEN
Chargé de Recherche, CNRS, Examinateur
Christophe MARTIN
Directeur de Recherche, CNRS, Président du Jury
Alberto Giacomello
Associate Professor, Sapienza Universita di Roma, Examinateur

Résumé

Les systèmes Hétérogènes Lyophobes (SHL) utilisent le mouillage forcé sous haute pression de matrices nanoporeuses pour la conversion d'énergie mécanique en énergie interfaciale. Les SHL offrent une densité d'énergie stockée comparable à celle des supercondensateurs mais surtout une densité de puissance de plus d'un ordre de grandeur supérieure à celle des solutions de stockage actuelles. Afin d'identifier les phénomènes physiques qui contrôlent le comportement des SHL, des expériences à l'échelle macroscopique et à l'échelle moléculaire ont été réalisées. L'approche macroscopique s'appuie sur un dispositif d'intrusion dynamique à haute pression (100 MPa) qui permet de sonder trois décades de temps pour les durées de remplissage et de vidange des pores, sur une gamme de température de (5–70 °C). L'approche microscopique s'appuie quant à elle sur des expériences de diffusion de neutrons sous pression. Ces deux approches ont permis d'étudier deux types de matériaux. D'une part des matrices mésoporeuses hydrophobes de MCM-41 greffé qui présentent des pores cylindriques monodisperses indépendant. L'ensemble de la synthèse en particulier la phase de greffage hydrophobe en condition anhydre stricte a été intégré au laboratoire. D'autre part des matrices constituées de cages sphériques interconnectées par des pores sub-nanométriques (ZIF-8). Ces matrices ont été couplées à de l'eau, de l'eau deutérée ou encore des solutions salines. Les mesures macroscopiques dynamiques sur le MCM-41 confirme une dépendance de la pression en logarithme du temps caractéristique d'un ancrage de la ligne de triple et d'un processus de nucléation à l'extrusion. En revanche dans le ZIF-8, la pression d'intrusion s'est révélée variée comme l'inverse de la racine carrée du temps. Le préfacteur de ce comportement dynamique inédit s'avère fortement dépendant de la température. Les mesures de diffusion de neutron ont permis pour la première fois de quantifier la déformation de la matrice à pores cylindriques hydrophobes au cours d'un cycle d'intrusion/extrusion d'eau. Dans le cas du ZIF-8, les mesures en neutron ont permis de caractériser l'amplitude de vibration des portes inter-cage et d'ouvrir des perspectives quant à la caractérisation de la dynamique de l'eau dans les cages sous haute pression.

Abstract

The stakes of reducing the consumption of transportation drives the interest in high density energy storage as well as shock absorbers to reduce the weight and power of vehicles. Heterogeneous Lyophobic Systems leverage forced wetting to convert mechanical energy into interfacial energy which can be recovered later (storage) or dissipated (damper) depending on the choice of liquid and material. These systems have been studied since the 80s because of their promising properties for damping and storage applications but also as a physics topic. Actual use of these systems require the understanding and control of their intrusion and extrusion pressures in a relevant range of temperatures and over different time scales.
A macroscopic high pressure intrusion device (100 MPa) was developed to study the impact of temperature (5–70 °C) and the duration of intrusion over three decades to measure precisely the dynamic behavior. This device was used to study a material with cylindrical pores (MCM-41) which was made non-wetting thank to anhydrous hydrophobic grafting protocol that has been integrated into the laboratory. Water intrusion pressures in the MCM-41 over a wide range of time and temperature confirmed the model of anchored contact line during intrusion and the bubble nucleation model during extrusion. This confirmed the key contribution of line tension which was quantified and in water and on other aqueous solutions. Original measures with deuterated water, saturated brine and high pH have clarified the contributions from hydrogen bonds, ions and silanols to the intrusion pressure and energy dissipation. The second material (ZIF-8) is a crystal composed of nanometric cavities connected by openings as large as water molecules. These brought unprecedented neutron scattering measurement of cylindrical pores deformations under intrusion and confirmed the division of water in ZIF-8 cavities.

Table des matières

Introduction **3**

I Contexte Scientifique et état de l'art **5**

1 Les Systèmes Hétérogènes Lyophobes **7**
1.1 Stockage d'énergie par imbibition forcée . . . 7
1.1.1 Mise en oeuvre et applications . . . 7
1.1.2 Propriétés spécifiques . . . 9
1.2 Mouillage et démouillage sous confinement . . . 10
1.2.1 Critère d'affinité solide/liquide . . . 11
1.2.2 Terminologie des milieux nanoporeux . . . 13
1.2.3 Mésopores cylindriques hydrophobes . . . 14
1.2.4 Systèmes microporeux hydrophobes . . . 17
1.3 Les SHL comme outil de mesure . . . 19

2 De la porosimétrie à l'étude sous neutrons **23**
2.1 Mesure mécanique macroscopique . . . 24
2.1.1 Porosimétrie en régime statique . . . 24
2.1.2 Cellules de pression dynamiques . . . 24
2.2 Caractérisation microscopique par spectrométrie . . . 27
2.2.1 Différentes techniques . . . 27
2.2.2 Diffusion de neutrons . . . 29

3 Matériaux nanoporeux ordonnés **31**
3.1 Introduction . . . 31
3.2 Les familles de nanoporeux . . . 32
3.3 Propriétés topologiques . . . 33
3.3.1 Taille des pores . . . 33
3.3.2 Structure et organisation des pores . . . 36
3.4 Propriétés physico-chimiques . . . 38
3.4.1 Mouillabilité . . . 38
3.4.2 Composition chimique . . . 41
3.5 Critère de sélection des matériaux poreux . . . 42

4 Liquides de référence **45**
4.1 Métaux liquides . . . 45
4.2 Eaux légère et lourde . . . 46

4.3 Solutions acqueuses 47

II Matrices hydrophobes 49

5 Matériaux microporeux non mouillant 51
5.1 Famille et choix d'un microporeux 51
5.2 Le ZIF-8 53
5.2.1 Echantillon commercial 53
5.2.2 Particules de taille contrôlée 54
5.2.3 Stabilité thermique des ZIF-8 58

6 Matériaux mésoporeux non mouillants 59
6.1 Familles et choix d'un mésoporeux 59
6.1.1 Différentes matrices greffables 59
6.1.2 Réaction de greffage 60
6.2 Synthèse par voie acide puis substitution 61
6.3 Synthèse avancée par voie alcaline 63
6.3.1 Synthèse de la matrices 63
6.3.2 Hydrophobisation par greffage anhydre 64
6.4 Caractérisation et comparaison des matériaux 66
6.4.1 Cristallographie aux rayons X 66
6.4.2 Caractérisation par adsorption d'azote 67
6.4.3 Densité de greffage par analyse thermogravimétrique 73
6.4.4 Conclusion 78

III Expériences macroscopiques 79

7 Développement expérimental 81
7.1 Cellule d'intrusion : une nouvelle conception 81
7.1.1 Du soufflet à la membrane 82
7.1.2 Une chaîne de mesure indépendante 83
7.1.3 Préparation des échantillons 85
7.2 Qualification de la nouvelle cellule 86
7.3 Traitement des données 92
7.4 Conclusion 94

8 Résultats sur les mésoporeux 97
8.1 Introduction 97
8.2 Dynamique d'extrusion de l'eau : comparaison avec l'état de l'art 97
8.2.1 Extrusion et intrusion : une cinétique logarithmique 98
8.2.2 Pression quasi-statique : dépendance du mouillage avec la température 99
8.2.3 Cinétique d'extrusion : analyse par le modèle de nucléation de bulle . . 101
8.2.4 Cinétique d'intrusion : mouillage thermiquement activé par des sites hydrophiles 103
8.2.5 Discussion 107

8.3 Solution alcaline : impact du pH l'eau . . . 108
8.4 Eau Deutérée . . . 110
8.5 Intrusion de solutions salines . . . 111
8.5.1 Pression d'intrusion quasistatique en fonction de la concentration de sel 111
8.5.2 Mesures d'intrusion dynamique de solution saline . . . 112
8.6 Vieillissement sous mouillage forcé . . . 113

9 Mouillage dans le ZIF-8 117
9.1 De la pertinence du ZIF-8 BASF . . . 118
9.1.1 Caractéristiques d'un cycle brut . . . 118
9.1.2 Impact de la taille des particules . . . 119
9.1.3 Conclusion . . . 121
9.2 Intrusion, de l'équilibre au dynamique . . . 121
9.3 Comparaison de H_2O et D_2O . . . 124
9.3.1 Pression statique . . . 124
9.3.2 Volume d'intrusion . . . 127
9.3.3 Comportement dynamique, écart à la pression statique . . . 130
9.4 Comportement à l'extrusion . . . 134
9.4.1 Forme des plateaux . . . 134
9.4.2 Dépendance temporelle et volume d'activation . . . 135
9.5 Conclusion . . . 137

IV Mesures microscopiques par diffraction de neutron 139

10 Appareil d'intrusion sous neutrons 141
10.1 Principe et rôle de l'appareillage . . . 141
10.2 Cellule de pression et géométrie de l'échantillon . . . 142
10.3 Contrôle de pression . . . 146
10.4 Régulation de température . . . 148
10.5 Conclusion . . . 150

11 Déformation de MCM-41 avec greffage hydrophobe 151
11.1 Poromécanique par diffraction de neutrons . . . 151
11.2 Acquisitions et traitement des mesures . . . 152
11.2.1 Calibration et intégration radiale . . . 152
11.2.2 Correction des spectres . . . 154
11.3 Mesure de déformation . . . 156
11.4 Confrontation à la théorie . . . 160
11.5 Conclusion . . . 167

12 Comportement du système eau/ZIF-8 : 169
12.1 Diffraction du ZIF-8 . . . 169
12.2 Vibration du ZIF-8 . . . 174
12.3 Dynamique de l'eau confinée dans du ZIF-8 . . . 179
12.3.1 Principe . . . 179
12.3.2 Instruments et équipement . . . 180

12.3.3 Échantillons et mesures 180
12.4 Conclusion 182

Conclusion et Perspectives **185**

Annexes **191**

A Protocoles de Synthèse **191**
A.1 Synthèse du ZIF-8 : 191
A.2 Synthèse acide du MCM41 : 191
A.3 Greffage en milieu alcoolique du MCM-41 de la synthèse acide 192
A.4 Synthèse alcaline du MCM-41 193
A.4.1 Synthèse de la matrice 193
A.4.2 Greffage anhydre 194

B Nouvelle cellule dynamique **199**
B.1 Eléments de conception 199
B.2 Prévision du comportement mécanique de la cellule à haute pression 202
B.3 Tenue de la membrane sous indentation 203
B.4 Etanchéité 205
B.5 Traitement des données 209

C Ensachage des échantillons **215**
C.1 Sachets de protection des échantillons 215
C.2 Formation des échantillons : 217
C.3 Protocoles d'ensachage des échantillons 219

D Mesures complémentaires : intrusions partielles **223**

Table des figures **227**

Bibliographie **239**

Introduction

La physique du mouillage macroscopique a cette rare élégance d'une physique à la fois riche et complexe mais visible et palpable au quotidien. Ainsi le terme « non-mouillant » évoque nombreux phénomènes communs : les plumes de canard, les feuilles de plantes grasses ou le cacao qui reste sur le lait chaud.

La physique du mouillage macroscopique découle des énergies de surface des matériaux. Les effets observés sont donc amplifiés à proportion des surfaces en contact. C'est ainsi que les poudres finement divisées présentent des phénomènes où le mouillage domine. Les milieux poreux combinent l'aire interfaciale importante des poudres avec la rigidité des solides ce qui induit des phénomènes spécifiques. Dans les poreux, la formation d'interfaces solide-liquide se réalise spontanément par imbibition ou adsorption en présence d'un liquide mouillant. Inversement, dans le cas non mouillant, cette formation d'interface doit être forcée. Cela requière un travail mécanique pour compenser le bilan défavorable des énergies de surface. Les textiles déperlants, qui ne sont pas traversés par la pluie malgré un tissage largement perméable, constituent un exemple de la vie courante d'un tel bilan défavorable.

Historiquement, l'utilisation scientifique du mouillage forcé de milieux poreux remonte aux années 40 avec le développement de la porosimétrie au mercure par Henderson *et al*, selon des prévisions de E. Washburn (1921), puis sa diffusion par Ritter et Drake. Elle est alors devenue une technique de référence de caractérisation des matériaux poreux. Le mercure se distingue par l'absence de mouillage vis-à-vis de la plupart des solides ce qui implique de le forcer à pénétrer (intruder) dans les poreux. L'intrusion se produisant à une pression inversement égale à la taille de pore, sa mesure permet de calculer la taille des pores et leur volume constituant ainsi une technique de porosimétrie. Le mercure ainsi intrudé reste ensuite généralement piégé dans les pores du matériau. Cependant pour de petits pores, dans la mesure ou le matériau a résisté à la pression requise pour l'intrusion, on peut observer une expulsion du mercure hors des pores, ou extrusion, lors du retour à pression ambiante.

L'utilisation pour des applications extra scientifiques, de l'intrusion d'un liquide non mouillant sous haute pression dans un nanoporeux et de l'extrusion du liquide hors des nanopores lorsque la pression est relâchée a été initiée par V. Eroshenko dans les années 80 en Ukraine. La variété des comportements de ces Systèmes Hétérogènes Lyophobes, selon la dénomination proposée par V. Eroshenko, illustre la richesse des mécanismes physiques, encore mal compris, à l'œuvre dans ces systèmes.

L'objectif général de cette thèse est de mieux comprendre ces Systèmes Hétérogènes Lyophobes par une approche expérimentale avec une orientation vers les plus petits pores de taille nanométrique ou moléculaire, propices au stockage réversible d'énergie. On se focalisera sur le cas de nanopores hydrophobes qui permettent d'aborder des questions fondamentales sur l'eau en confinement non mouillant, les interfaces liquide-solide confinées et les matériaux poreux à l'échelle moléculaire.

Notre approche de cet objet de recherche est interdisciplinaire du fait de la chimie des matériaux, et des moyens expérimentaux utilisés. Nous en présentons le contexte et l'état de l'art dans la partie I. Après une présentation des Systèmes Hétérogènes Lyophobes et des phénomènes physiques actuellement compris qui les contrôlent, nous poursuivrons par une description de la zoologie des matériaux poreux, de leur propriétés et méthodes de caractérisation et terminerons cette partie par un rappel des propriétés des liquides utilisés dans la thèse.

Dans une deuxième partie nous présentons les matériaux étudiés. D'une part, le *Metal-Organic Framework* ZIF-8 suivant plusieurs voies de synthèse. D'autre part, la mise en place

d'une synthèse de matériaux MCM-41 hautement hydrophobes au LIPhy et des échantillons produits

Dans une troisième partie nous présentons nos expériences macroscopiques d'intrusion et d'extrusion dynamiques sur les matériaux synthétisés après avoir décrit un dispositif d'intrusion et le traitement des mesures que nous avons développées pour dépasser les limitations des précédents dispositifs. Les mesures améliorées en dynamique ont permis d'étudier de nouveaux phénomènes aux temps courts et à basse température.

Les résultats obtenus sur le MCM-41 sont présentés et analysés. Le deuxième groupe de résultats concerne l'impact d'un changement de l'eau par l'utilisation de solutions salines concentrées, d'eau deutérée et d'un pH alcalin.

Les résultats obtenus sur le ZIF-8 sont présentés et analysés. Ils mettent en évidence, une dépendance notable des pressions d'intrusion à la voie de synthèse du matériau. Une étude approfondie du comportement dynamique a été menée sur l'intrusion d'eau classique et lourde. Nous avons mis notamment en évidence une dépendance de la pression d'intrusion comme l'inverse de la racine carrée de la durée d'intrusion ainsi qu'une chute avec la température. L'origine physique envisageable de ces phénomènes dynamiques est discutée.

La quatrième partie de ce travail vise à développer des mesures microscopiques complémentaires en intrusion sous pression avec les neutrons à l'Institut Laue Langevin. Cette approche expérimentale microscopique de notre objet d'étude est inédite et se présente comme un long chemin que nous entamons. Les avancées devraient permettre de mieux fonder ou de dépasser les modèles et hypothèses guidant les approches analytiques et numériques. Une expérience de rétrodiffusion élastique sur le ZIF-8 permet de confirmer une spécificité de la structuration de l'eau dans le ZIF-8. Une expérience de diffraction élastique sur le MCM-41 hydrophobe échelonnée en pression donne de premier résultats qui complètent des résultats existant concernant les nanoporeux hydrophiles.

Enfin nous résumons dans une dernière partie les résultats principaux de ce travail, leurs articulations et les perspectives ou questions qu'ils suscitent.

Première partie

Contexte Scientifique et état de l'art

Chapitre 1

Les Systèmes Hétérogènes Lyophobes

Cette thèse s'inscrit dans la continuité d'une série de travaux dédiés à l'étude de l'intrusion forcée de liquide non mouillant au sein de matrices nanoporeuses sous haute pression et de leur extrusion spontanée hors des pores lorsque la pression est relâchée. Ces études ont pour origine ce qui a été appelé les Systèmes Hétérogène Lyophobes (SHL). Ces systèmes, inventés en URSS dans les années 80 par Valentin Eroshenko permettent le stockage d'énergie mécanique lors de l'intrusion forcée du liquide et de la restitution d'énergie lors de l'extrusion spontanée du liquide. D'un point de vue fonctionnel, les SHL s'apparentent à des accumulateurs hydrauliques. L'énergie n'est cependant pas stockée par compression d'un gaz enfermé dans une vessie, comme dans les accumulateurs hydrauliques classiques mais par imbibition forcée d'un liquide non-mouillant au sein d'un matériaux nanoporeu [1]. Les SHL présentent une diversité de comportements qui reflète la richesse des phénomènes physiques en jeu rattachés à la capillarité, au mouillage, à la nanofluidique et de manière générale aux liquides confinés.

1.1 Stockage d'énergie par imbibition forcée

1.1.1 Mise en oeuvre et applications

Les Systèmes Hétérogènes Lyophobes reposent sur la combinaison d'une matrice nanoporeuse et d'un liquide non-mouillant. Le terme lyophobe fait référence à cette non-mouillabilité et marque la faible affinité entre le solide et le liquide, en opposition au terme lyophile et à son adjectif lyophilisé couramment employé pour désigner un composé rendu avide de solvant. En présence d'eau ou de solutions aqueuses on utilisera le terme hydrophobe et c'est principalement ce cas de Figure que nous considérerons dans cette thèse. Le fonctionnement des SHL est directement lié à l'utilisation de matériaux nanoporeux qui constituent un pont entre échelles nano et macro. Constitués d'une multitude de pores nanométriques, ces matériaux permettent de concevoir des applications macroscopiques qui reposent sur le comportement de fluides confinés à l'échelle moléculaire. Les matériaux nanoporeux sont généralement constitués d'un ensemble de pores monodisperses, de géométrie simple quasi-cylindrique ou sphérique, ordonnés en une structure compacte qui présente une grande surface spécifique. Le fonctionnement des SHL repose aussi sur la faible affinité du liquide pour la matrice qui requiert de porter le liquide sous haute pression de plusieurs dizaine de MPa pour forcer son intrusion au sein de la matrice. Cette imbibition forcée se déroule généralement à pression

quasi constante et l'énergie stockée est égale à l'aire sous la courbe de dépendance de la pression en fonction du volume et correspond donc au produit de la pression d'intrusion p_i par le volume intrudé (voir Figure 1.1a). Lors d'une détente de pression, le processus inverse est observé. L'extrusion ou l'expulsion du liquide hors des pores se déroule également à une pression quasi constante p_e inférieure ou égale à la pression d'intrusion. L'ensemble du processus permet donc un stockage d'énergie et une restitution inférieure ou égale à l'énergie stockée comme illustré sur la Figure 1.1a.

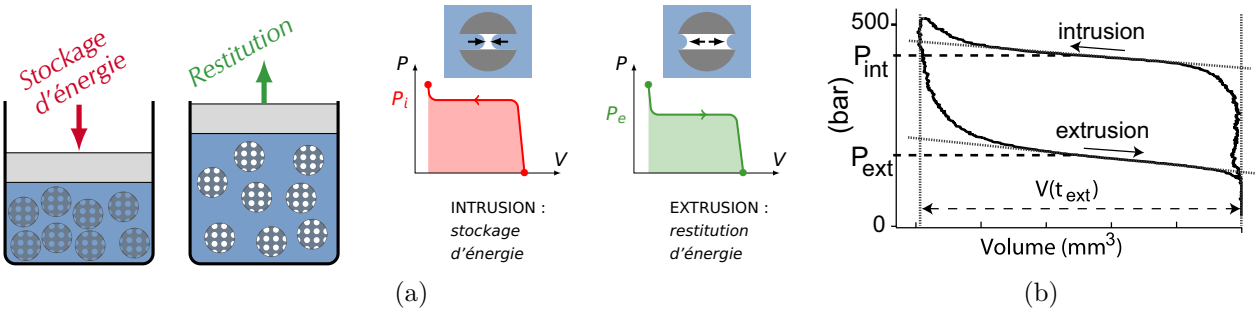


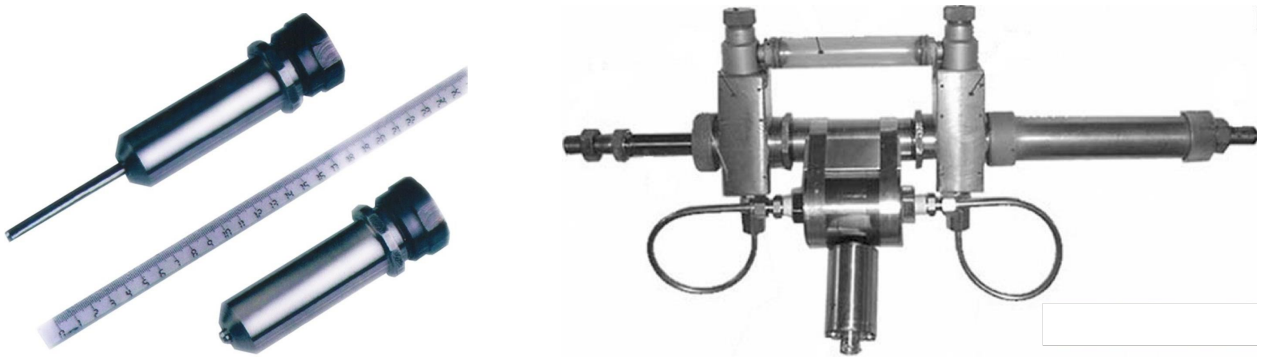
FIGURE 1.1 – (a)Schéma de principe du fonctionnement d'un Système Hétérogène Lyophobe (SHL). Le stockage d'énergie est associé à l'intrusion forcée de liquide dans les pores d'un matériau nanoporeux lyophobe, à la pression p_i. La restitution d'énergie est associée à l'expulsion spontanée du liquide hors des pores à une pression d'extrusion p_e inférieure ou égale à p_i. (b) Exemple de cycle réel d'intrusion/extrusion avec hysteresis d'après [2].

Un cycle complet d'intrusion/extrusion présente donc une hystérèse plus ou moins marquée en fonction de l'écart entre la pression d'intrusion et la pression d'extrusion (Figure 1.1b). Par combinaison de matériaux nanoporeux hydrophobes et d'eau divers dispositifs ont été envisagés et pour certains réalisés. En jouant sur la nature du couple matrice/liquide, il est possible de jouer sur l'hystérèse du cycle. Il est ainsi possible de produire des systèmes de stockage d'énergie à haut rendement de conversion, ou au contraire des systèmes dissipatifs pour l'amortissement de vibration ou de choc par exemple, qui ont fait l'objet de plusieurs brevets en lien avec des applications dans les domaines de la défense, du spatial ou encore du transport [3]. Bien que ces systèmes soient restés au stade de prototypes et n'ai jamais été réellement exploités à ce jour il existe ou ont existé des projets avec plusieurs entreprises telles que SNECMA, Airbus Defense and Space, Lada, Toyota et Renault. On peut par exemple mentionner la réalisation d'actionneurs à base de SHL sans hystérésis, qualifiés de ressorts moléculaires, pour le déploiement de panneaux solaires de satellites (voir Figure 1.2a). Dans ce cas les SHL sont pré-comprimés et bloqués jusqu'à leur utilisation soit mécaniquement soit en utilisant un verrou thermique par solidification de la phase liquide, qui conduit à la libération automatique de l'actionneur lorsque sa température dépasse la température de fusion du liquide [4]. On peut aussi mentionner la réalisation de systèmes dissipateurs (voir Figure 1.2b), pour des applications dans l'aéronautique telles que la réalisation d'amortisseur pour train d'atterrissage. Des systèmes de sécurité à usage unique de type absorbeur de choc ont aussi été envisagés en utilisant des SHL sans extrusion. L'énergie cinétique initiale accumulée par intrusion forcée du liquide n'est pas restituée, le liquide restant piégé dans les pores dans une configuration métastable. Les SHL permettent donc d'assurer un effet d'amortissement de choc sans échauffement.

1.1.2 Propriétés spécifiques

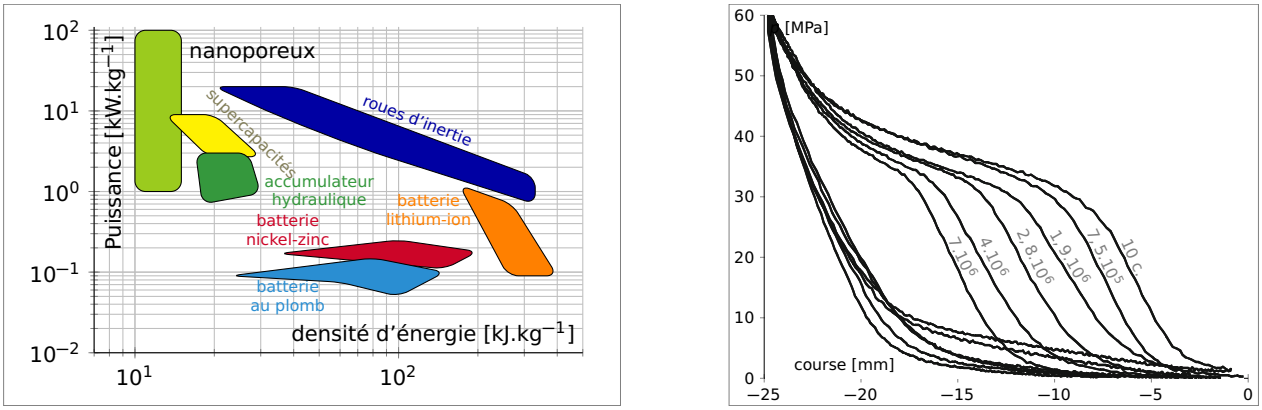
Les pressions d'intrusion et d'extrusion étant presque constantes, on peut considérer que les SHL sont des systèmes qui travaillent à force constante, contrairement aux accumulateurs hydrauliques à gaz, ou a tout système de type ressort, dont la force croit proportionnellement au remplissage. Ce comportement à force constante, analogue à celui d'une batterie à tension constante, est un atout de taille qui facilite l'implémentation au sein d'un circuit hydraulique. Un aspect remarquable des SHL est leur excellent comportement dynamique en comparaison des systèmes de stockage courant d'énergie. Les pressions d'intrusion et d'extrusion sont en effet peu affectées par la durée de ces deux processus. Cette caractéristique constitue un second point de différence notable par rapport aux accumulateurs par compression de gaz, dont les performances sont fortement pénalisées par les effets d'échauffements et de dissipation thermique pour des sollicitations rapides devant le temps caractéristique des échanges thermiques avec l'environnement. Les SHL sont donc capable de soutenir des densités de puissance élevées *a priori* supérieures aux densités de puissance de l'ensemble des moyens de stockage disponibles à ce jour comme indiqué sur la Figure 1.3a. La densité d'énergie reste modérée de l'ordre de 10 J/g mais la densité de puissance peut atteindre et probablement dépasser 100 W/g, ce qui correspond à un temps de réponse inférieur à la seconde.

Deux éléments contribuent à l'excellent comportement dynamique des SHL. D'une part, la matrice nanoporeuse se présente généralement sous forme de poudre ce qui offre une large surface d'échange entre le liquide contenu dans la porosité inter-grain et le liquide confiné. Cette importante surface d'échange permet le remplissage et la vidange des pores en parallèle ce qui facilite considérablement le transport. Même pour des durées courtes, inférieures à la seconde, la vitesse du liquide dans les pores reste modérée ce qui limite la dissipation. D'autre part, les phénomènes thermodynamiques qui accompagnent le remplissage et la vidange, voisins de ceux observés lors de la compression et la détente d'un gaz, ne conduisent qu'à des variations de température modestes du fait que le fluide en jeu est un liquide, par exemple de l'eau, dont la capacité thermique élevée par rapport à celle d'un gaz, permet d'assurer un comportement quasi-isotherme. De ce fait le comportement dynamique des SHL n'est pas affecté par la cinétique des échanges thermique entre l'intérieur du dispositif et son environnement.



(a) (b)

FIGURE 1.2 – (a) Exemple d'actionneur à verrou thermique et (b) de système amortisseur pour l'automobile, d'après [4].



(a) (b)

FIGURE 1.3 – (a) Diagramme de Ragone présentant la puissance spécifique en fonction de l'énergie spécifique pour les moyens de stockage les plus courant, d'après [1]. Le rapport de ces deux grandeurs correspond au temps typique nécessaire pour stocker l'énergie. (b) Évolution de la forme des cycles d'hystérésis pour un SHL soumis à une succession d'intrusion/extrusion à une fréquence de 1 Hz. Le nombre de cycles effectués est indiqué sur la branche d'intrusion d'après [5].

Notons pour finir cette partie dédiée aux applications, que les SHL semblent présenter une bonne tenue à la fatigue, puisque les quelques études qui ont abordées la question suggèrent une capacité de 10^5 à 10^6 cycles sans perte significative des performances comme illustré par la Figure 1.3b.

Les caractéristiques des SHL sont partiellement connues à ce jour, elles dépendent fortement des couples liquide/solide utilisés. Il existe encore un grand nombre de couples non explorés et la gamme de solides poreux d'intérêt pour les SHL s'accroît progressivement. Les connaissances sur les SHL sont actuellement principalement empiriques. Le comportement dynamique des SHL a été jusque-là peu étudié. À ce jour la compréhension des phénomènes physiques en jeu dans les SHL est donc limitée à quelques cas particuliers présentés au paragraphe suivant.

1.2 Mouillage et démouillage sous confinement

Le travail mécanique fourni, lors d'une imbibition forcée dans un SHL, sollicite directement les interactions entre le liquide confiné et la matrice solide [**?**], c'est-à-dire en utilisant le concept d'interface et de grandeur d'excès, les forces de tension de surface. Avec cette vision, les SHL permettent donc un stockage par énergie interfaciale de manière similaire, en poussant l'analogie au cas d'interface liquide/vapeur, à l'énergie que l'on stockerait par étirement d'un film de savon. Plus rigoureusement, dans le cas des SHL, il ne s'agit pas d'un phénomène d'étirement mais de mouillage qui se traduit par le remplacement des interfaces solide/vapeur de la matrice vide par des interfaces solide/liquide d'énergie interfaciale supérieure à celle des premières, lors du remplissage forcé des pores. Cette vision, qui s'appuie sur une approche de type milieu continu, fondée sur des volumes séparés par des interfaces sans épaisseur, reste valable jusqu'à l'échelle du nanomètre, mais en deçà de cette taille la granularité de

la matière ne peut plus être négligée [6]. Cette frontière, identifiée de manière fortuite par la nomenclature employée pour désigner les milieux nanoporeux en fonction de la taille de pore, marque un changement de comportement des SHL avec des effets physiques en jeu bien différents.

1.2.1 Critère d'affinité solide/liquide

D'un point de vue général, les composés s'associent en fonction de leur affinité respective et selon différentes modalités. L'étude de l'association entre composés et de leurs conséquences est l'essence même de la chimie. Les échelles considérées jouent un rôle important sur les interactions en jeu. Ainsi on peut distinguer les échelles atomiques (réaction chimique), moléculaires (solution, séparation de phase), mésoscopiques (effet entropique, « interactions hydrophobes ») et macroscopiques (mouillage, adhésion).

L'affinité pour l'eau est pour nous une propriété essentielle des matériaux poreux en vue de sélectionner les plus hydrophobes qui présenteront un comportement non mouillant avec l'eau. Nous distinguerons donc premièrement la notion d'hydrophobie de celle d'affinité et de mouillage qui ont chacune un sens propre mais dont l'usage est souvent élargi abusivement. Le caractère non-mouillant d'un couple solide-liquide est défini par un angle de contact θ supérieur à 90° représenté sur la Figure 1.4. Cette valeur est le seuil au-delà duquel l'interface solide-liquide est énergétiquement défavorable par rapport à l'interface solide-vapeur. À l'inverse, pour θ inférieur à 90° la surface présente un mouillage partiel voir total si $\theta = 0$.

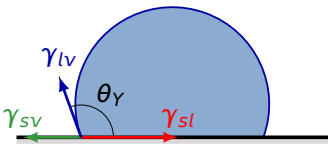


FIGURE 1.4 – Mouillage d'une goutte caractérisé par l'angle de contact θ. Sont représentées les tensions de surface liquide/vapeur γ_{lv}, solide/liquide γ_{sl} et solide/vapeur γ_{sv}

L'angle de contact θ est relié aux énergies de surface selon la loi de Young qui définit l'équilibre mécanique de la ligne triple :

$$\gamma_{lv} \cos\theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \tag{1.1}$$

avec respectivement γ_{lv}, γ_{sl} et γ_{sv} les tensions de surface liquide/vapeur, solide/liquide et solide/vapeur. Une surface mouillante présente ainsi une énergie de surface séche γ_{sv} supérieure à l'énergie de surface mouillée γ_{sl} et inversement pour une situation non-mouillante.

Cette vision du mouillage est macroscopique et la mesure de l'angle de contact peut être difficile dans de certains cas (rugosité, petits objets, hors équilibre). Comprendre et prédire le mouillage requière d'autres concepts d'ordre microscopique.

D'un point de vue thermodynamique, l'affinité est définie comme une fonction d'état dérivée de l'énergie libre dont le signe donne le sens d'évolution d'une réaction. Toutefois, ce terme affinité est utilisé dans une acceptation bien plus large en chromatographie et en adsorption pour d'écrire le gain d'énergie pour un composé dans une certaine phase ou adsorbé sur un certain site.

À l'échelle moléculaire les chimistes ont défini les termes hydrophobe et hydrophile ainsi que d'autres termes apparentés pour la comparaison des interactions. En effet une molécule

interagit avec les molécules environnantes de façon énergétiquement plus ou moins favorable et le simple classement qualitatif de ces énergies est employé pour définir les concepts suivant :
Lyophile / Hydrophile : $2\epsilon_{\mathrm{A-B}} > \epsilon_{\mathrm{A-A}} + \epsilon_{\mathrm{B-B}}$
Lyophobe / Hydrophobe : $2\epsilon_{\mathrm{A-B}} < \epsilon_{\mathrm{A-A}} + \epsilon_{\mathrm{B-B}}$
Ce cadre est simple, rationnel et comparatif mais le calcul des énergies est complexe et reste donc peu courant. Ainsi il se révèle intelligible et suffisant pour appréhender nombre de comportements de solutions, les tensioactifs, l'adsorption et la séparation par exemple. Un composé est donc dit hydrophile si ses interactions moléculaires avec l'eau sont plus favorables qu'avec lui-même, par exemple le sel, le sucre ou l'éthanol. Dans des cas très marqués où le composé est difficile à déshydraté il sera décrit comme « hygroscopique », par exemple le glycérol et de nombreux matériaux poreux inorganiques utilisés comme desséchants. Inversement un composé est dit hydrophobe si ses interactions avec l'eau sont défavorables relativement aux interactions entre molécules de même composé. Nous avons des exemples courants de composés très hydrophobes au point d'être non mouillants comme l'huile mais sont aussi inclus dans cette catégorie des composés hydrophobes un grand nombre d'organiques solubles dans l'eau mais peu polaires ou aprotiques. Ainsi un tensioactif typique comme le Sodium Dodecyl Sulfate est hydrosoluble mais forme des micelles à faible concentration. Dans le contexte de l'adsorption nous verrons que cette définition de l'hydrophobie est applicable à de nombreux solides mouillants pour l'eau. Ce qui est important dans ces définitions est de reconnaître le caractère moléculaire qui implique qu'une formule brute ne suffit pas et que des effets subtils de géométrie et de fonctionnalités chimiques peuvent avoir un grand impact.

Le premier indice quantifiant une hydrophobie est d'après nos connaissances le « Hydrophilic-Lipophilic Balance » (HLB) datant de 1949 [7] et conçu pour les tensioactifs. Il est d'origine empirique et consiste à sommer l'effet de chaque groupe chimique pour obtenir un chiffre entre 0 (hydrophobe) et 20 (hydrophile). Le HLB est largement utilisé pour décrire les tensioactifs et prévoir leurs effets (démoussant, émulsifiant, dégraisant...) et donc leurs applications dans l'industrie où il constitue une donnée standard.

Des extensions plus fines et universelles ont été proposées comme des paramètres de solubilité tel que Hildebrand amélioré par Hansen en 1967 ou MOSCED (pour les coefficients d'activité). Par exemple les 3 paramètres de solubilité de Hansen [8] sont tabulés à partir de travaux expérimentaux et permettent d'estimer *a priori* l'impact des interactions de Van Der Waals, de la polarité ainsi que des liaisons hydrogène en vue de prévoir la miscibilité avec d'autres composés. Ces trois paramètres de Hansen sont ainsi applicables à un grand nombres de composés et de solutés et sont largement utilisés en formulation des polymères et autre soluté complexes dans l'industrie et la recherche. Ces démarches font référence aujourd'hui mais elles restent toutefois limitées car elles ne peuvent prendre en compte les effets de solvatation et des échanges d'électrons ou recouvrement orbitalaires spécifiques. Nous n'avons pas eu connaissance de proposition d'une telle rationalisation pour prévoir l'affinité des matériaux nanoporeux avec les fluides.

Nous verrons plus loin que les déterminants de l'hydrophobie pour des pores de taille moléculaire sont complexes et restent très mal compris du fait des détails moléculaires des surfaces. La réduction de la taille des pores à une échelle moléculaire engendre des effets stériques et moléculaires qui ajoutent une complexité supplémentaire. Ainsi on comprend que l'étude des interactions entre poreux et fluides est un champ de recherche très actif où les expériences sont essentielles. Dans ce contexte nous distinguerons les propriétés de mouillage

de l'affinité relative (hydrophobe ou hydrophile) et nous présenterons quelques méthodes expérimentales permettant de les mesurer au chapitre 3.4.

1.2.2 Terminologie des milieux nanoporeux

Historiquement, dès le 18ème siècle, le concept de porosité était au cœur de la conception atomique de la nature avant d'être remplacé par le terme *lacunaire* plus adéquat pour décrire l'ampleur des distances séparant les noyaux. Plus généralement la notion même de porosité a été largement utilisée dès les origines des sciences modernes pour désigner des orifices invisibles dans le monde vivant et minéral. Ainsi ce terme était utilisé par Lamarck pour désigner un « *Très petit orifice de la surface d'un corps, très petite cavité d'un corps. Pores du bois, de la coquille des œufs, d'une éponge, d'un filtre, d'un mortier, d'une pierre, du sol, du sucre, de la terre. Les pores absorbants des parois du tube alimentaire ou intestinal* ».

La définition des pores comme un ensemble de cavités invisibles à l'œil nu expose la difficulté de les concevoir puisque hors d'expérience directe. Un pore est généralement une cavité ou un canal nettement plus profond que large, avec un rapport d'aspect pouvant être supérieur à 1000. Les pores peuvent être débouchants ou au contraire fermés, être interconnectés ou indépendants (Figure 1.5(a)). Remarquons que pores est généralement entendu au pluriel et qu'il est précisé « pore unique » dans le cas d'une cavité unique. De cette définition découle immédiatement le « matériaux poreux » défini en ce qu'il contient de nombreux pores sans plus de précision. Aujourd'hui cette définition est précisée en excluant les lacune interatomiques mais sans taille maximale de sorte que de nombreuses sous catégories peuvent être introduites. En considérant uniquement un critère fondé sur la taille, selon la convention de l'*International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), les solides nanoporeux sont divisés en trois catégories. Les « microporeux » ont des pores de rayon inférieur à 1 nm, les « mésoporeux » des pores compris entre 1 et 25 nm (Figure 1.5(b)), les « macroporeux » des pores de rayon supérieur à 50 nm.

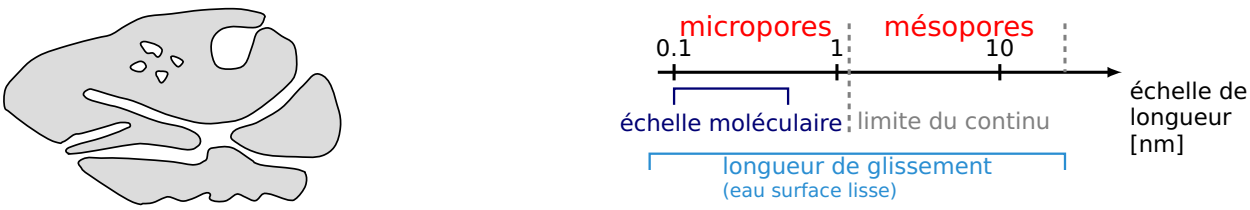


FIGURE 1.5 – (a) Schéma d'une particule poreuse comportant différents types de pores. (b) Frontière entre micropores et mésopores comparée aux ordres de grandeur de différentes échelles caractéristiques.

La compréhension physique du comportement des SHL concerne principalement les systèmes à base de milieux mésoporeux. Le comportement des systèmes microporeux reste mal compris, en particulier le comportement dynamique de ces systèmes a été très peu exploré expérimentalement en partie du fait de la difficulté à combiner déplacement rapide et haute pression.

1.2.3 Mésopores cylindriques hydrophobes

Les concepts propres à la mécanique des milieux continus, tels que volume et interface, s'avèrent pertinents jusqu'à des échelles de l'ordre de dix rayons moléculaires [6]. Dans les milieux mésoporeux, en présence de solvants de petite taille moléculaire, tels que l'eau, l'approche milieu continu resterai donc *a priori* valable. C'est dans ce cadre, que les phénomènes nanofluidiques au sein des mésoporeux sont interprétés en régime statique et dynamique. Explorer les limites encore mal comprises de la validité de ce cadre continu constitue un des intérêts fondamentaux de ces systèmes.

1.2.3.1 Mouillage forcé et séchage capillaire

Considérons le cas d'un mésopore lyophobe cylindrique, qui constitue une géométrie de référence propice à l'établissement de modèles quantitatifs pour expliquer les phénomènes d'intrusion et d'extrusion. Partons d'un pore rempli de vapeur et entouré de liquide. À chaque extrémité du nanopore, l'équilibre liquide/vapeur se manifeste par la présence d'un ménisque, dont la forme est une calotte sphérique, limitée par une ligne triple piégée à l'entrée du nanopore. Le saut de pression $P_l - P_v$ à la traversée de l'interface liquide/vapeur est égal au produit de la tension de surface γ_{lv} par la courbure de l'interface κ selon la loi de Laplace de la capillarité :

$$P_l - P_v = \kappa \gamma_{lv} \tag{1.2}$$

La ligne triple reste piégée à l'entrée du pore jusqu'à ce que la pression atteigne une valeur critique telle que la courbure du ménisque permette de vérifier l'équation de Young 1.1 à l'intérieur du pore. En combinant la loi de Young et la loi de Laplace, cette limite de stabilité du ménisque à l'entrée du pore s'exprime par la loi de Laplace-Wahsburn qui détermine la valeur statique de la pression d'intrusion :

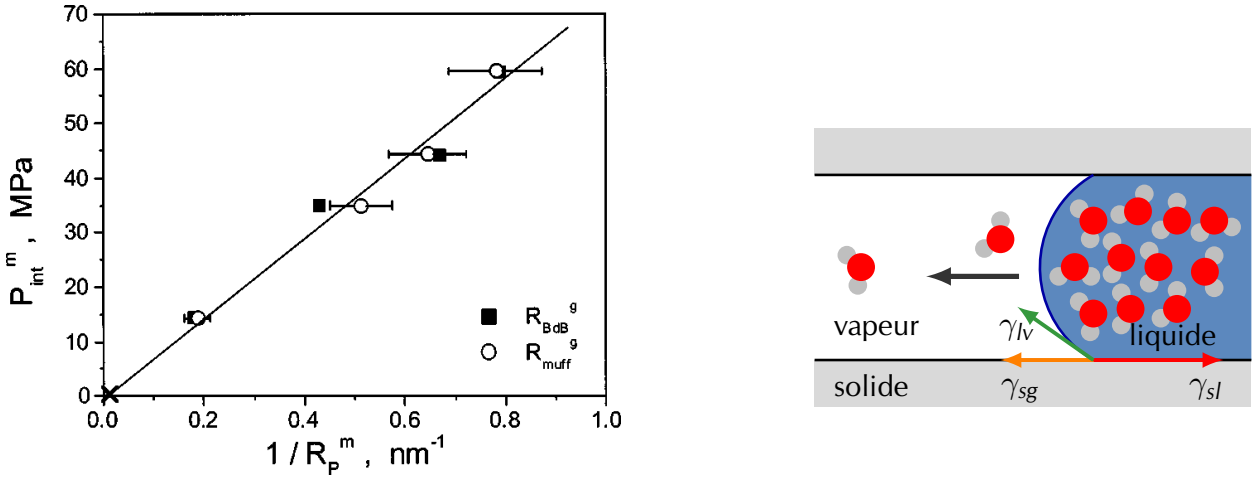
$$P_l - P_v = 2\frac{\gamma_{sl} - \gamma_{sv}}{r_p} = -\frac{2\gamma_{lv}\cos\theta}{r_p} \tag{1.3}$$

avec r_p le rayon de pore. Pour des pores nanométriques cette différence de pression peut dépasser plusieurs dizaines de MPa tandis que la pression de vapeur reste proche de la pression à saturation et s'avère donc négligeable devant la pression du liquide (Figure 1.6a). On peut donc considérer que la loi de Laplace-Wahsburn donne directement la valeur de la pression d'intrusion du liquide. Une fois cette pression atteinte, le ménisque peut se translater à l'intérieur du pore : on observe alors le remplissage du pore en liquide (Figure 1.6b).

La pression d'extrusion, quant à elle, est plus faible que la pression d'intrusion ce qui se manifeste par le phénomène d'hystérésis abordé au paragraphe 1.1.1. Cet écart de pression peut s'expliquer par la barrière d'énergie à franchir, une fois le pore rempli en liquide, pour engendrer une bulle lenticulaire de vapeur, amorce du séchage capillaire.

Cette barrière d'énergie, associée à la nucléation hétérogène d'une bulle à la paroi d'un pore puis à sa croissance, correspond à l'excès de grand potentiel, entre les situations avec et sans bulle. Elle s'exprime comme la somme d'un terme proportionnel à la pression de liquide (la pression de vapeur étant négligeable devant celle du liquide) et au volume de la bulle $p_l V_n$, un terme proportionnel à l'énergie de surface et à l'aire interfaciale $\gamma_{lv} A = (\gamma_{sv} - \gamma_{sl}) A_{lv} + \gamma_{lv} A_{sl}$ avec $A = A_{sl} + A_{lv}\cos\theta_Y$ d'après la loi de Young et un terme proportionnel à la longueur de la ligne triple et à la tension de ligne λL_t [2] :

$$\Delta\Omega = p_l V_n + \gamma_{lv} A + \lambda L_t$$



(a) (b)

FIGURE 1.6 – (a)Pression d'intrusion d'eau en fonction de l'inverse du rayon de pore d'après [9]. (b) Vue schématique de l'intrusion d'eau dans un nanopore cylindrique.

La contribution linéique, qui correspond au travail associé à l'élongation de la ligne triple au cours du processus de nucléation, s'avère significative du fait de l'échelle spatiale nanométrique considérée. Remarquons que la contribution linéique n'intervient pas à l'intrusion, la longueur de la ligne triple égale au périmètre du pore restant invariante au cours de la translation du ménisque. La pression d'extrusion présente une dépendance logarithmique avec le temps d'extrusion (Figure 1.7a), avec une pente plus importante que celle mesurée à l'intrusion. La nucléation apparaît comme un processus thermiquement activé. La barrière d'énergie pouvant être franchie par fluctuations thermiques est d'autant plus faible que l'extrusion est rapide. Pour une intrusion lente par rapport au temps caractéristique τ_n pour lequel la barrière d'énergie de nucléation est négligeable devant l'énergie thermique k_BT :

$$\Delta\Omega = k_BT \ln \frac{t_e}{\tau_n}$$

La pression d'extrusion p_e peut alors s'écrire sous la forme suivante

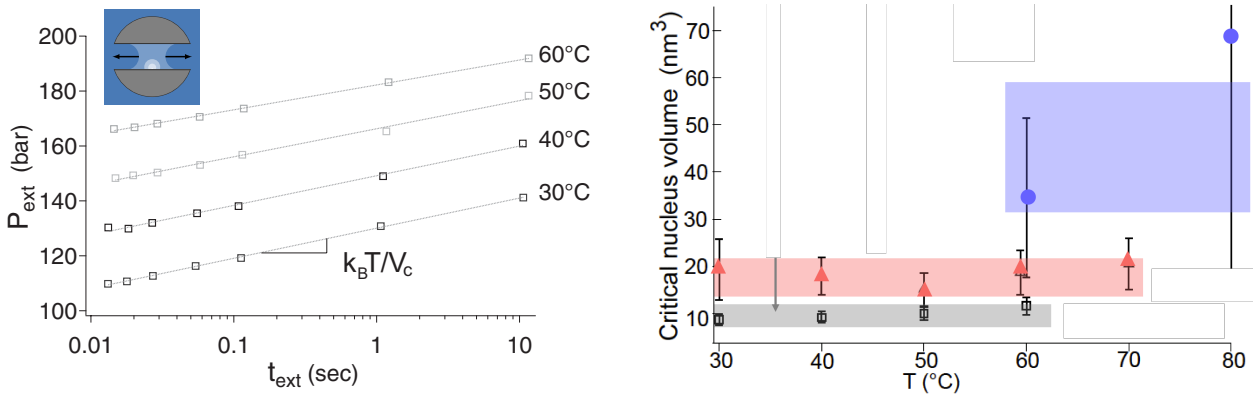
$$p_e = \frac{k_BT}{V_n} \ln \frac{t_e}{t_n} - \left(\gamma_{lv}\frac{A}{V_n} + \lambda\frac{L_t}{V_n}\right)$$

De plus les rapports adimensionnels $k_V = V_n/r_p^3$, $k_A = A/r_p^2$ et $k_L = L/r_p$ de la bulle à son point de basculement vers une forme lenticulaire sont des paramètres géométriques fonctions uniquement de l'angle de contact. Pour trois tailles de pore les volumes de nucléation mesurés à partir de la pente de la pression p_{ext} en fonction de $\ln t_{ext}$ sont en accord avec les volumes déterminés à partir du rayon de pores et du coefficient k_V pris à la valeur de l'angle de contact lui-même défini à partir de la pression d'intrusion (Figure 1.7b) [2].

La mesure de la pression d'extrusion permet donc de déterminer la tension de ligne :

$$\lambda k_L r_p = k_BT \ln \frac{t_e}{\tau_n} - p_e k_V r_{p^3} - \gamma k_A r_{p^2}$$

connaissant γ_{lv} et la valeur de τ_n, de l'ordre de 10^{-8} s pour un pore de 1 μm. Les tensions de ligne ainsi mesurées sont négatives, de l'ordre de -25 pN [2]. Cette valeur est proche de



(a) (b)

FIGURE 1.7 – (a) Dépendance de la pression d'extrusion p_{ext} en fonction de la durée d'extrusion t_{ext}. Le processus est supposé amorcé par la nucléation d'une bulle de vapeur. (b) Volume de nucléation mesuré à partir de la pente de p_{ext} en fonction de $\ln t_{ext}$ et comparé au volume prédit à partir du rayon de pore (rectangles de couleur) d'après [2].

l'ordre de grandeur de 20 pN en valeur absolue que l'on obtient par le produit de la tension de surface par la taille moléculaire. À la différence de l'intrusion, la pression dans le pore suite à la nucléation d'une bulle lenticulaire lors de l'extrusion présente un fort gradient longitudinal qui se traduit par un écoulement rapide du liquide vers l'extérieur du pore. En effet, au voisinage de chaque interface de cette bulle, la pression dans le liquide est proche de p_i, et décroît jusqu'à p_e aux extrémités d'un pore. La pression d'extrusion contrôlée par le phénomène de nucléation est proportionnelle à la température et fortement dépendante du rayon de pore. Pour des rayons de pore suffisamment petits ou une température suffisamment élevée, la nucléation n'est plus un phénomène limitant et l'hystérésis disparaît [10].

Les pentes représentatives de la dépendance temporelle de la pression à l'intrusion et à l'extrusion, sont toutes deux faibles par rapport au niveau moyen de pression aux températures et échelles de temps considérées : la pression reste donc quasi-constante sur plusieurs décades de temps c'est certainement la spécificité la plus intéressante des SHL pour leur application à la conversion d'énergie mécanique.

1.2.3.2 Mélanges et solutions

En présence de solutions aqueuses, l'approche macroscopique reste a priori valable moyennant la prise en compte de l'impact des solutés sur les énergies interfaciales. Les travaux expérimentaux sont peu nombreux mais s'inscrivent dans un cadre théorique riche. La tension de surface liquide/vapeur croit avec la concentration en sel [**?**]. L'impact de la concentration sur la tension de surface solide/liquide est mal connue expérimentalement en particulier en milieu confiné et dépend de l'adsorption éventuelle des ions à la paroi des pores. La présence de charges à la paroi est susceptible de faire émerger l'ensemble des phénomènes de transport rattaché à l'électrocinétique [**?**].

En présence de liquides complexes tel que le galinstan, constitué de trois éléments différents, la composition des interfaces et la dépendance de ces propriétés physiques en fonction de la température sont difficiles à prévoir. En particulier on ne s'attend plus nécessairement à une diminution monotone des énergies de surface avec la température [**?**].

1.2.4 Systèmes microporeux hydrophobes

Les SHL à base de microporeux présentent qualitativement des comportements analogues à ceux observés avec les mésoporeux, mais ces comportements ne peuvent généralement plus être prédits quantitativement par une approche macroscopique de type milieu continu : les rayons de pore étant proches de l'échelle moléculaire, les interfaces se confondent avec les volumes des pores.

1.2.4.1 Fluides pures, au-delà du cadre continu

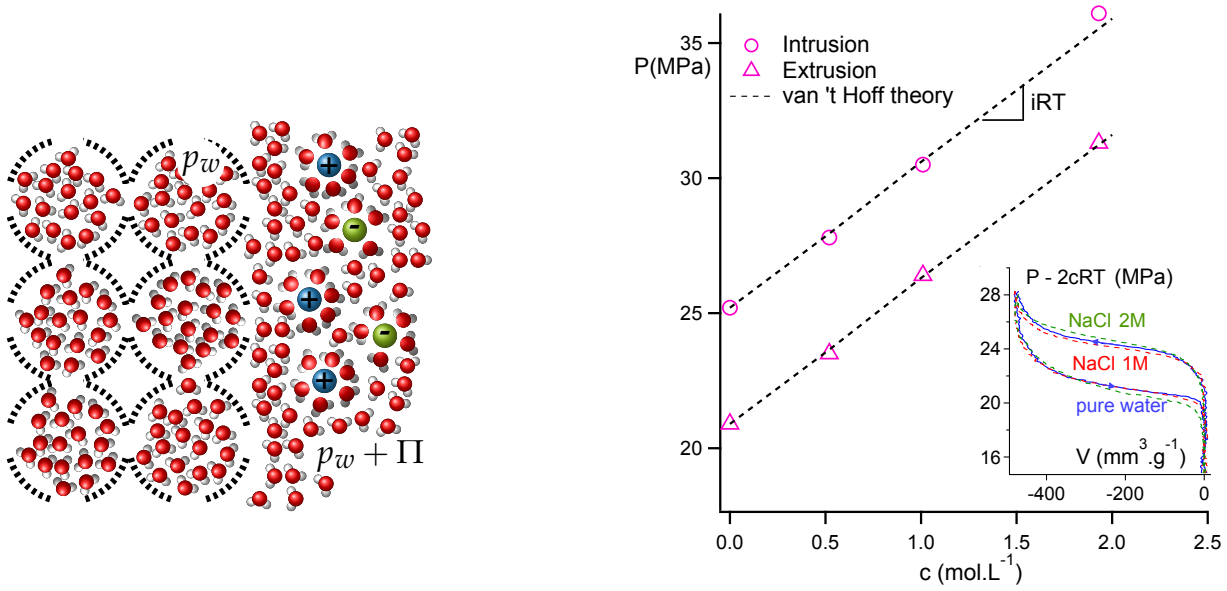
Il n'existe à ce jour pas de théorie pour prédire le comportement statique ou dynamique des SHL hors de l'approche milieu continu. La proportionnalité entre la pression et l'inverse du rayon de pore reste-t-elle valable ? Difficile de répondre [11] : il se peut que la tension de surface liquide/vapeur macroscopique reste un paramètre pertinent, mais quel sens donner au facteur correctif égal dans le cas macroscopique à $\cos\theta$? Le rayon de pore r_p est lui aussi difficile à déterminer puisque lié à la position floue des frontières solides. Dans ce contexte, la tension de surface serait également affectée par la courbure de l'interface confinée selon la loi de Tolman qui elle-même dépend de r_p, $\gamma/\gamma_0 = (1 + 2\delta_T/r_p)^{-1}$ où δ_T est la longueur de Tolman de l'ordre de 0,2 Å pour l'eau et γ_0 la tension de surface pour une interface plane [**?**, p 424]. Cette correction s'avère minime et ne contribue finalement pas à clarifier la question. Le fond du problème à cette échelle est certainement de mesurer sans ambiguité sinon d'observer mais probablement aussi de forger des concepts plus pertinents. La simulation moléculaire est certainement une aide précieuse dans cette dernière voie [12]. On peut cependant rappeler quelques faits établis sur les systèmes microporeux lyophobes :

— Les pressions sont généralement de plus de 100 MPa en régime statique, le comportement dynamique n'a pas encore été exploré à ces pressions.
— Il devient difficile d'évaluer a priori la quantité de liquide susceptible de rentrer dans les pores ; plusieurs publications révèlent une densité de l'eau confinée dans des micropores de l'ordre de la moitié de celle en volume : la structure du liquide dans les pores hydrophobe est partiellement élucidé [13].

1.2.4.2 Solution d'électrolytes

Les systèmes mésoporeux sont, pour ainsi dire, sensibles uniquement aux propriétés interfaciales. Les systèmes microporeux, quant à eux, peuvent également être sensibles aux propriétés colligatives d'une solution. Les microporeux sélectifs, offrent la possibilité de séparer les molécules de solvant de celles du soluté exclus des pores (Figure 1.8a).

La séparation des solutés lors de l'intrusion forcée du liquide se traduit par une pression osmotique qui s'ajoute à celle mesurée en présence de liquide pur. On observe alors une translation des cycles d'intrusion/extrusion vers les hautes pressions avec un décalage égal à la pression osmotique (voir Figure 1.8b). Cette contribution osmotique indirectement



(a) (b)

FIGURE 1.8 – (a) Schéma de l'effet d'exclusion des ions hors des pores d'une matrice microporeuse sélective, d'après [14]. (b) Augmentation des pression d'intrusion et d'extrusion en fonction de la concentration en sel en présence.

issue de l'extrême confinement du liquide, peut à nouveau être prédite par une approche macroscopique [14].

La pression osmotique Π résulte de l'écart de fraction molaire x occupée par le solvant, entre l'intérieur des pores ou il est seul ($x_i = 1$) et l'extérieur ou une partie du volume est occupé par le soluté ($x_e < 1$). La pression osmotique correspond au saut de pression statique entre l'intérieur p_i et l'extérieur p_e des pores. Pour un système à l'équilibre, par égalité des potentiels chimiques du solvant dans et hors des pores, pour une solution idéale et diluée (fraction molaire du soluté $x_s \ll 1$), la pression osmotique est donnée par la loi de van 't Hoff :

$$\Pi =\simeq RT\frac{x_s}{\mathcal{V}} = RTc_s$$

où $\mathcal{V}$ est le volume molaire moyen du solvant supposé voisin du volume dans $\mathcal{V}_i$ et hors $\mathcal{V}_e$ des pores et c_s la concentration en ions solubilisés. Cette contribution osmotique permet d'accroitre la pression obtenue avec le solvant pur et constitue un moyen efficace et prédictible d'ajustement des performances d'un SHL.

Remarquons qu'au cours de l'intrusion, l'extraction du solvant conduit à une augmentation de concentration en solutés à l'extérieur des pores et par conséquent à une augmentation de la pression osmotique analogue à celle observée lors de la compression d'un gaz. Le comportement quasi-isotherme est a priori préservé grâce à la capacité calorifique importante du liquide.

Le solvant est extrait vers l'intérieur des particules nanoporeuses qui sont de fait sollicitées en compression par le fluide qui les entoure. Ce procédé d'extraction « volumique » présente une tenue mécanique bien supérieure à celle des membranes séparatrices ce qui

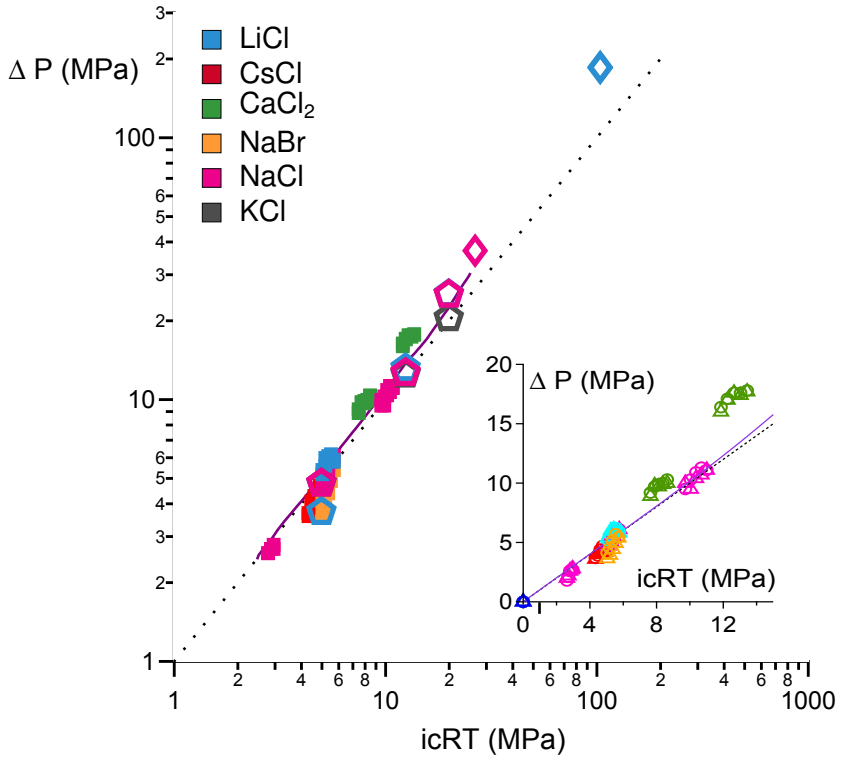


FIGURE 1.9 – Ecart entre les pressions d'intrusion/extrusion en présence de solutions salines et ces mêmes pressions en présence d'eau pure en fonction du produit $c_s RT$ de la loi de Van 't Hoff [14, 15].

permet d'atteindre des pressions osmotiques extrêmes de plus de 100 MPa (Figure 1.9).

1.3 Les SHL comme outil de mesure

L'amélioration des performances des systèmes SHL repose sur le développement de couples nanoporeux/liquides dont on pourrait ajuster les caractéristiques physico-chimiques afin de contrôler par exemple le niveau de pression, l'hystérésis ou encore augmenter le volume poreux. Ce développement s'effectue d'une part suivant un axe propre au domaine de la chimie avec par exemple la synthèse de nouveaux matériaux nanoporeux et leur caractérisation mais également suivant un axe propre au domaine de la physique avec comme velléité notamment d'identifier les phénomènes physiques qui contrôlent les pressions d'intrusion/extrusion mais aussi le comportement dynamique des SHL. Quelques équipes de recherche dans le monde, indiquées sur la Figure 1.10, poursuivent actuellement une recherche autour des SHL en s'appuyant sur des approches théoriques, numériques et expérimentales.

L'équipe Ukrainienne, dirigée par Eroshenko [10, **?**], est celle qui s'est penchée le plus sur la mise en œuvre des SHL en collaboration avec plusieurs groupes dans le monde en particulier en France et en Russie. Les groupes Asiatiques ont contribué de manière significative à l'utilisation des SHL en tant qu'amortisseurs et à la caractérisation de tels systèmes [16, 17]. L'équipe Algérienne en collaboration avec l'Université de Lorraine [18, 19], s'est intéressée à

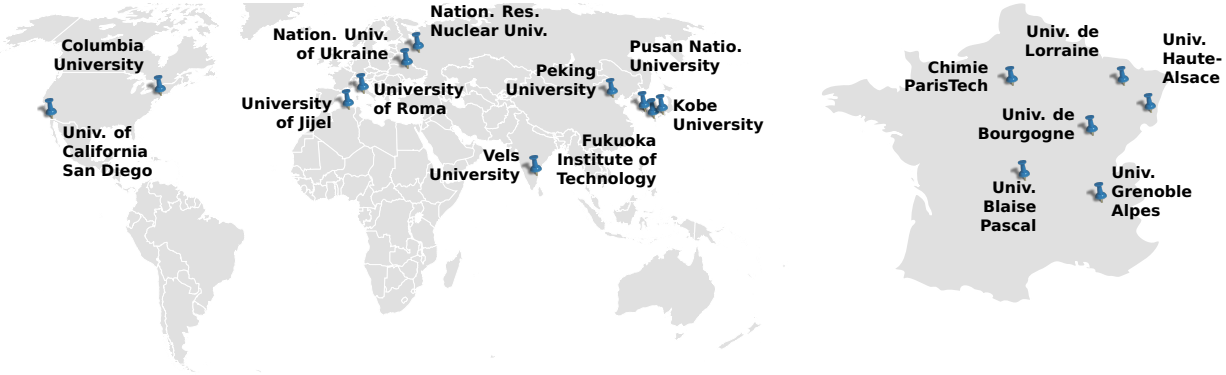


FIGURE 1.10 – Principaux sites dans le monde menant des recherches sur les systèmes nanoporeux lyophobes. La France est le pays qui présente le plus d'équipes travaillant sur ce sujet actuellement.

la thermodynamique du mouillage et la mise en œuvre des SHL en tant que machines thermiques. L'équipe Italienne utilise la simulation numérique comme moyen d'exploration des phénomènes dynamique au sein des SHL [20] (voir Figure 1.11a). Les équipes américaines quant à elles se sont plus intéressées aux effets électriques dans les SHL avec une approche numérique et expérimentale [21]. Les séjours réguliers d'Eroshenko en France sont à l'origine du développement significatif des recherches sur les SHL dans ce pays. L'Université de Haute Alsace se distingue pour son savoir faire unique concernant la synthèse de zeolithes hydrophobes [11]. L'Université Blaise Pascal et l'Université de Bourgogne ont développé une instrumentation permettant des mesures de calorimétrie haute pression d'intérêt pour la caractérisation des SHL [22, 13] (voir Figure 1.11b). La simulation numérique des matériaux nanoporeux hydrophobe est une spécialité de l'équipe Parisienne [23]. Notre équipe à Grenoble se démarque par l'étude du comportement dynamique des SHL notamment grâce à une instrumentation spécifique permettant la caractérisation dynamique sous haute pression [2, 24].

Dans ce contexte les questions soulevées pour le développement des SHL s'avèrent également présenter un caractère fondamental car elles concernent des effets encore mal connus. Plus qu'une source d'application les SHL apparaissent ainsi comme de véritables outils de mesures hérités du porosimètre. À titre d'exemple, nous avons évoqué au paragraphe 1.2.3.1 la possibilité d'effectuer une mesure de tension de ligne, qui s'avère être une quantité particulièrement difficile à mesurer par tout autre technique expérimentale.

Le porosimètre, comme son nom l'indique vise à mesurer la distribution de taille des pores d'un milieux poreux solide (ou granulaire). Réciproquement, les SHL permettent d'étudier l'énergétique associée l'entrée d'un liquide au sein d'un confinement modèle bien défini. L'impact de la température ainsi que la nature ou les solutés du liquide offre de larges possibilités d'études physico-chimique de nature à questionner le paradigme continu et enrichir notre conception des liquides confinés. La possibilité d'effectuer la mesure en régime dynamique élargit significativement le champ expérimental en permettant d'étudier les mécanismes de limitations dynamique comme du transport ou des limitation statistiques comme la nucléation. Ces mesures dynamiques est au cœur de la démarche suivie au cours de cette thèse.

Le comportement de fluides confinés proche de l'échelle moléculaire n'a été que partiellement exploré, et ceci est tout particulièrement vrai pour les propriétés mécaniques de

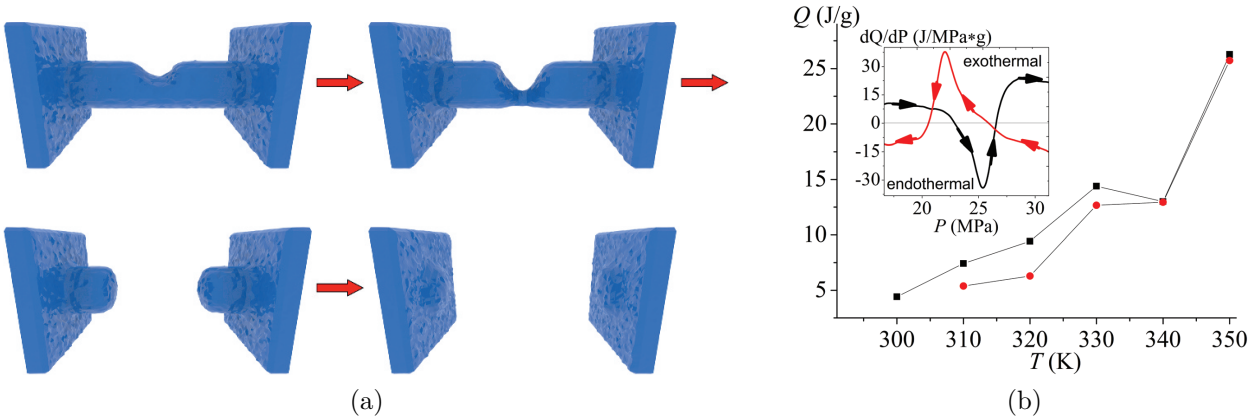


FIGURE 1.11 – (a) Simulation par dynamique moléculaire de la vidange d'un nanopore hydrophobe amorcé par la nucléation d'une bulle de vapeur, d'après Tinti et al [20]. (b) Mesure des quantités de chaleur associées aux phénomènes d'intrusion et d'extrusion d'eau dans le microporeux ZIF-8, d'après Grosu et col. [22].

transport. Les connaissances concernant la rhéologie des fluides, sous confinement extrême, susceptibles de présenter une structuration distincte de celle observée en volume, sont marginales. D'un point de vue expérimental, nous pouvons citer la caractérisation par mesure de perméabilité au travers de nanoporeux, principalement adapté pour des situations mouillantes voir faiblement non-mouillante [25]. Ce type de caractérisation permet surtout d'accéder à des comportements en régime quasi-stationnaire. Il existe également une approche radicalement différente, appelée appareil à force de surface (SFA), fondée sur le confinement d'un liquide entre une sphère et un plan (ou deux cylindres croisés) [**?**]. Ce système qui est à l'origine de la microscopie à force atomique, permet une mesure fine du comportement mécanique du liquide confiné. La mise en vibration de la sphère par rapport au plan permet d'accéder au comportement dynamique du liquide. Le SFA dynamique construit au LIPhy est un des seuls appareil de ce type existant aujourd'hui [26]. Cependant, un tel système est conçu pour la pression ambiante donc en mouillage spontané et limité à la température ambiante. Ces limitations techniques difficilement dépassables ne concernent pas les SHL. Ainsi, les Sytèmes Hétérogènes Lyophobes peuvent être vus comme une approche complémentaire des SFA tant au niveau des objets étudiés (confinement non-mouillant) que des mesures réalisées. Le fait que la matrice nanoporeuse soit immergée au sein d'un liquide confère naturellement au système une réponse mécanique rapide. En abandonnant la structure classique d'un porosimètre, dédié à une étude quasi-statique, il est possible de réaliser comme décrit au chapitre suivant un appareil travaillant en régime dynamique et capable de balayer plusieurs décade de durée d'intrusion. Du fait de la compacité du système, il est également possible de mener une caractérisation en température. Ainsi, les Sytèmes Hétérogènes Lyophobes peuvent être vus comme une stratégie d'étude du confinement hydrophobe et du liquide qu'il contient plutôt qu'un objet d'étude valant pour lui-même. Cette approche réductionniste très physique a permit de formuler des hypothèses et des attentes que les résultats permettent de confirmer ou infirmer et soulignent la richesse de phénomènes propres aux SHL. Certains résultats surprenants très contre intuitifs renforcent la perspective d'aborder les SHL comme un objet d'étude valant pour lui même. En ce sens les SHL permettent de bâtir ce que l'on peut ap-

peler des isothermes de mouillage/démouillage pour les Sytèmes Hétérogènes Lyophobes, de manière analogue aux isothermes d'adsorption mesurées sur des systèmes lyophiles et décrits au paragraphe 3.3. L'intérêt des SHL en tant qu'outils de mesure est de convertir directement les interactions intermolécullaires entre solide et fluide en une valeur de pression macroscopique aisément mesurable. La faiblesse étant la nécessité de disposer de modèles pour extraire de cette pression macroscopique l'information propre à l'échelle microscopique. Mais c'est là tout l'enjeu de notre travail !

Chapitre 2

De la porosimétrie à l'étude sous neutrons

L'étude de la matière condensée sous haute pression évoque en premier lieu les études des matériaux aux pressions extrêmes réalisées avec les enclumes de diamant (DAC, Diamond Anvil Cell) pour mieux comprendre le manteau terrestre ou découvrir des propriétés sous conditions extrêmes [27]. Cette ensemble technologique est bien maitrisé et permet d'atteindre des pressions de l'ordre de 100 GPa. Ces pressions extrêmes sont mesurées par la fluorescence du rubis alors que des températures extrêmes sont atteintes par laser. L'atout principal de ces enclumes est la transparence large spectre du diamant qui permet des études spectroscopiques multiples et en particulier la diffraction de rayons X [28]. Les performances de cette technique reposent sur le piégeage d'un petit échantillon ($\approx$ 10 µm) avec un mélange hydroalcoolique entre deux pièces de diamant rigides dont la compression écrase une feuille métallique.

L'utilisation de cette approche en dynamique serait en principe aisée pour les pressions de l'ordre de 100 MPa qui nous intéressent. Ce principe de l'enclume rigide repose sur le fait qu'un matériau peu compressible [1] comme l'eau atteint une pression élevée 1 GPa pour un volume réduit de seulement 4,5 % de sorte que l'enclume travaille dans un régime de faible déformation. Malheureusement nos objets d'étude ont la particularité de présenter une intrusion d'eau dans un volume poreux qui se traduit par une réduction de volume importante de sorte que le dispositif doit être capable d'accommoder cette compressibilité importante. Le dispositif de pressurisation doit donc satisfaire au moins trois contraintes :

- Pression élevée : 100 MPa
- Compressibilité importante : 20 %
- Pressurisation rapide : 50 ms

auxquelles il est généralement utile d'ajouter la contrainte d'un contrôle de la température. On remarquera que la notion de « haute pression » réfère à des ordres de grandeur différents selon le contexte scientifique de la microfluidique à la physique des matériaux en passant par le mouillage forcé de nanoporeux.

1. Module de compressibilité isostatique 2,2 GPa

2.1 Mesure mécanique macroscopique

2.1.1 Porosimétrie en régime statique

L'application de pression statique sur des suspensions aqueuses a été développé de longue date via l'utilisation de porosimètres au mercure [29]. Cette technique a ensuite été largement utilisée sur les poreux complexes comme le bois ou les os ainsi que les minéraux mais aussi en complément des techniques d'adsorption pour des catalyseurs, et matériaux poreux synthétiques.

La porosimétrie mercure peut être appliquée dans son principe avec tout liquide non mouillant pour le matériau visé en particulier l'eau pour les poreux hydrophobes de petite taille. L'idée de la porosimétrie à l'eau pour étudier les pores nanométriques de petite taille est introduite en 1997 dans le contexte des Systèmes Hétérogènes Lyophobes [30] sur des silices mésoporeuses greffées où elle prouve sa pertinence. Cette même approche a été employée pour étudier le comportement de matériaux microporeux [11] mais aussi les MOF [15] bien que dans ce cas l'interprétation des résultats soit plus délicate de fait de l'absence de loi simple permettant le passage micro/macro. Des dispositifs de mesure calorimétrique haute pression ont aussi été développé à Clermont-Ferrand [31, 32] qui permettent d'étudier la thermodynamique associée à l'intrusion d'eau [33].

Cependant ces études statiques ne permettent pas d'étudier le comportement dynamique en vue des applications dans l'amortissement ce qui initia de nouvelles recherches expérimentales sur la dynamique d'intrusion à l'INSA de Lyon [34, 35, 2].

2.1.2 Cellules de pression dynamiques

L'utilisation d'une barre de Hopkinson est une première approche envisageable pour étudier l'intrusion à temps court de l'ordre de 100 ms sous l'effet d'un choc, avec suivi uniquement de la pression d'intrusion [36]. Cette utilisation de choc a été mise en œuvre pour la première fois en 1987 par Eroshenko [37]. Les seuls développements de cellule de pressurisation dynamique, avec un contrôle précis des vitesses de sollicitation, ce qui n'est pas le cas dans les expériences sous forme de choc, dont nous ayons connaissance sont ceux réalisés par Benoit Lefevre [34] puis Ludivine Guillemot [35, 38] ainsi que Millan Michelin-Jamois [39]. L'étude des effets dynamiques ont permis d'étudier les mécanismes de nucléation qui pilote l'extrusion [38] avec un grand apport du contrôle de la température. Soulignons ici que la régulation thermique du dispositif, relativement aisée à obtenir, est pertinente scientifiquement pour des objets dont les échelles d'énergies relèvent des liaisons faibles et de la matière molle. La pressurisation dynamique vise à atteindre des pressions maximales de l'ordre de 10–100 MPa en un laps de temps minimal en enregistrant le volume et la pression. La rapidité visée de l'ordre de 1000 MPa/s n'est pas compatible avec l'utilisation d'une pompe. Nos développements expérimentaux se sont donc porté sur l'utilisation une machine de traction/compression de haute puissance qui permet la réduction rapide d'un volume fermé de façon contrôlée.

En effet les machines de traction-compression hydrauliques commerciales peuvent atteindre de grandes vitesses 600 mm/s en exerçant des forces élevées 50 kN ce qui requière une grande puissance fournie par un groupe hydraulique. Le verrou technologique tient à ce que la cellule de pressurisation doit être rigide sur la majorité de son enveloppe pour résister aux pressions élevées mais localement déformable pour permettre un changement de volume contrôlé aussi rapide que possible. Le contrôle du volume implique que la zone déformable doit

être parfaitement étanche. Le changement de volume est ainsi contrôlé au moyen d'un piston venant déformer un élément souple de la cellule qui doit respecter les critères d'étanchéité, déformabilité rapide et tenue à la pression si possible sur une large gamme de température.

Le volume associé au déplacement du piston peut être comparé au volume d'intrusion qui est limité par la capacité de la cellule en matériaux poreux. La cellule idéale a une rigidité infinie de sorte que le volume soustrait se rapproche du volume poreux, la réalité est loin de cela en raison de la compressibilité des liquides et élastomères ainsi que de la déformation de la cellule :

$$V_{\text{piston}} = V_{\text{intrusion}} + V_{\text{compression}} + V_{\text{déformation}} \tag{2.1}$$

Trois cellules ont été développées. La première cellule [34] a été conçue avec un volume soustrait par la translation un piston enserré dans un joint dynamique. Cette conception très simple, compacte et très rigide a permis d'atteindre une très haute pression de 130 MPa grâce à une grande rigidité de cellule 255 MPa/cm^3 et de réaliser une intrusion sur des zéolithes à forte teneur de silice. Malheureusement cette première conception souffrait de fuites et d'usure par abrasion qui ont limité les durées de pressurisation à un minimum de 30 s. Cette dynamique « quasistatique » n'a pas permis de montrer de dépendance en vitesse. Mécaniquement cette cellule présentait plusieurs défauts liés à la compression directe de l'eau qui impliquait l'usinage d'acier inoxydables sujets à grippage.

Une deuxième cellule a été développée par Benoit Lefèvre avec une conception permettant l'utilisation de sachets. Cela induit des contraintes géométriques qui réduisent la compacité et donc la rigidité de sorte qu'une translation de 90 mm induit une pression de 50 MPa. Le maximum de pression obtenu est de 50 MPa grâce à une pressurisation préalable par une pompe. La rapidité de pressurisation restait toujours limitée par la conception avec un joint dynamique.

La cellule de pressurisation développée par Ludivine Guillemot (Figure 2.1) est conçue avec un soufflet métallique extensible de sorte que les temps courts de l'ordre de 100 ms sont devenus atteignables. La pression maximale est limitée d'après le fabricant Witznemann [2] à 45 MPa et 60 MPa temporairement pour nos pièces conçue sur mesure pour la plus haute pression possible Figure 2.2a. Un gros apport de cette cellule est la possibilité de chauffer le dispositif par des colliers ce qui évite le besoin de machine de traction équipée d'étuve. La thermalisation de cette cellule par des colliers électriques chauffants a permis les premières études dynamiques aux températures supérieures à l'ambiante.

Cette cellule a été utilisée par Millan Michelin-Jamois qui a été confronté à la limite de pression et la défaillance du soufflet au-delà de 60 MPa. Nous avons utilisé un soufflet neuf que nous avons soumis à 60 MPa et observé un allongement progressif avant de constater une rupture du piston au niveau de sa liaison avec le soufflet. Une autre limite constatée avec les soufflets concerne les décompressions à vitesse élevée (1,6 m/s) où la friction limite le mouvement du piston ce qui se traduit par son décollement de la machine de traction suivi d'un choc lors de la reprise de contact. Cela limite donc la vitesse d'utilisation de cette cellule. Ces soufflets métalliques étant produit au meilleur de l'état de l'art, Millan Michelin-Jamois a expérimenté une autre voie avec la conception d'un soufflet en élastomère largement plus déformable que les soufflets métalliques et présentant un volume mort considérablement

2. ZAC des Vallières 77400 Thorigny sur Marne France

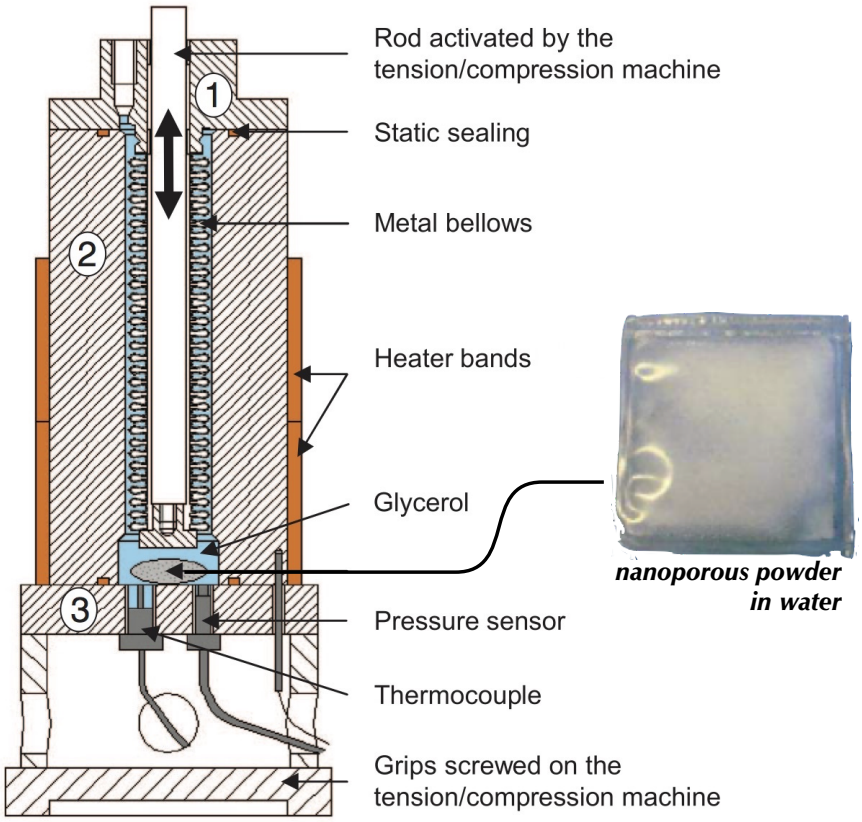
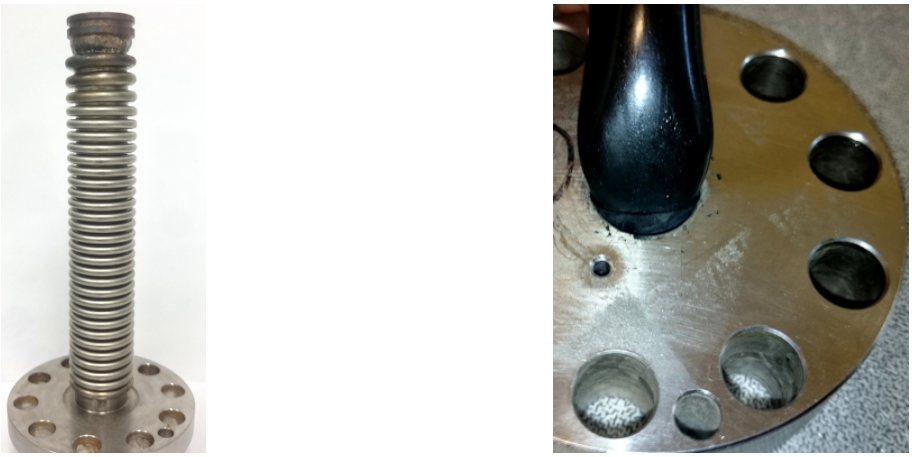


FIGURE 2.1 – Schéma du dispositif d'intrusion dynamique haute pression fondé sur l'utilisation d'un soufflet métallique [38]. L'échantillon formé du milieu nanoporeux mélangé au liquide d'intérêt est contenu dans un sachet souple placé au sein du dispositif rempli de glycerol pour transmettre la pression.

réduit. De premiers test sur des pistons entièrement en élastomère se sont heurtés à des fuites au niveau de la liaison mécanique par pincement entre l'élastomère et l'enceinte métallique rigide. Alors l'idée est née d'un piston hybride acier-élastomère visible sur la Figure 2.2b. Cette conception permet de combiner une partie en acier utilisée pour la fermeture étanche de la cellule au moyen d'un joint statique et une partie souple déformable en élastomère. Une pièce hybride a été fabriquée sur ce principe en utilisant la technique d'adhérisation qui consiste à réticuler l'élastomère directement sur le métal fonctionnalisé chimiquement par des additifs spécifiques [40]. Cette technique, si elle est bien maîtrisée [3] permet un lien aussi résistant que l'élastomère lui-même [41] néanmoins la géométrie en forme de soufflet conduit à forte sollicitation a une déchirure dans la région de l'adhérisation (voir Figure 2.2b). Néanmoins des pressions de plus de 100 MPa ont peu être atteintes avant rupture du système.

Ainsi on peut dire au début de ce travail que la seule approche éprouvée compatible avec des variations de volume significatives et des grandes vitesse est fondée sur l'utilisation de soufflets métalliques (voir Figure 2.2).

3. c'est la spécialité de la société Jeantet



(a) (b)

FIGURE 2.2 – (a) Soufflet métallique sollicité au delà de son seuil de pression maximale de 60 MPa. (b) Soufflet élastomère, le piston est plié pour révéler la rupture de l'adhérisation à sa base.

2.2 Caractérisation microscopique par spectrométrie

Ce paragraphe décrit le contexte actuel des méthodes spectroscopiques en vue d'une utilisation pour la caractérisation de systèmes hétérogènes lyophobes. Comme nous allons l'expliquer, nous avons convergé pour effectuer des mesures sur des suspensions de poreux non-mouillants vers les techniques fondées sur la diffusion de neutron.

Les sondes à l'échelle moléculaires doivent avoir la longueur d'onde adéquate ce qui est possible avec les photons de haute énergie (rayons X), les électrons (TEM) et les neutrons. Chaque type de sonde impose des conditions d'utilisation particulières et donne accès à des propriétés spécifiques qui dépendent de l'interaction spécifique des sondes avec l'échantillon. Les rayons X et les électrons interagissent avec les nuages électroniques ce qui a des conséquences pour une utilisation sous pression. Après un bref panorama des contraintes imposées par ces techniques nous aborderons les techniques de neutronique comme sonde de la matière adaptée à des mesures sous pression compatible avec nos échantillons.

2.2.1 Différentes techniques

L'étude de l'eau au sein de microporeux mouillants a été historiquement poursuivie par des mesures microscopiques qui ont révélé la structure et la dynamique de l'eau [42] sous différentes conditions thermodynamiques, de confinement ou en présence de solutés. Les principales techniques mises en œuvre sont donc spectroscopiques. Elles utilisent des ondes radios (RMN), des infrarouges parfois pulsés, des lumières plus énergétiques notamment les rayons X ainsi que la diffraction de particules comme les neutrons. Chacune de ces techniques peut être vue comme une interaction onde-matière utilisée dans une démarche de compréhension de la matière à différentes échelles spatiales et temporelles avec des contrastes d'origine physique différente. Ces outils complémentaires du fait de leurs spécificités sont ainsi largement utilisés dans tous les champs d'étude de la matière que ce soit la physique du solide ou la matière molle en plus des sciences des matériaux.

Parmi les différents outils de sonde microscopique par interaction rayonnement matière nous avons identifié des équipes ayant développées une instrumentation sous haute pression pour l'infrarouge [43] et la RMN [44]. Ces deux sondes sont du plus grand intérêt pour la chimie de surface et les liaisons moléculaires. Cependant ces propriétés sondées à l'échelle des liaisons moléculaires nous ont apparu comme moins directement pertinentes pour nos interrogations de nature plus physiques. En effet nous avons des interrogations fondamentales sur la validité des modèles continus à l'échelle des pores, des interrogations sur la possibilité même de considérer une phase solide homogène dans les MCM-41 et surtout les ZIF-8.

Le comportement du matériau à l'échelle des pores se situe à une échelle spatiale accessible en rayon X et neutrons. Les diffractions de photons de haute énergie comme de neutrons ont été largement développées en de multiples techniques incarnées par de divers instruments regroupés au sein de grands instruments de recherche au niveau national (Soleil) et européen (ESRF et ILL). Nous avons donc examiné les opportunités que nous offre la présence à Grenoble de la source de neutrons ILL ainsi que du synchrotron ESRF.

Les rayons X sous pressions extrêmes ont été largement utilisés avec le développement d'enclumes de diamant qui produisent des pics de diffraction bien localisés. Ainsi la cristallographie sous pressions extrêmes a pu être explorée au plus grand bénéfice des sciences de la terre. Cependant les enclumes ne sont pas adaptées à notre système en raison de leur faible taux de compression et de leur imprécision en pression-température du fait des niveaux extrêmes visés. Les techniques de rayons X reposant sur une interaction (diffraction, absorption, fluorescence) des photons avec les électrons des atomes elles présentent une faible sensibilité aux noyaux légers comme l'hydrogène et donc l'eau. De plus, l'absorption croit avec le numéro atomique ce qui a de lourdes implications. Par exemple les guides d'ondes sont sous vide comme de nombreux détecteurs et les épaisseurs traversées sont strictement minimisée de sorte que des parois métalliques de l'ordre du millimètre sont proscrites.

Concernant les neutrons, leur interaction avec la matière est moins forte et ils peuvent traverser l'air et de nombreux matériaux sur de grandes épaisseurs. Cela s'explique par le fait que leurs interactions avec la matière se fait au niveau du noyau atomique à l'échelle du femtomètre où dominent les interactions nucléaires, qui dépendent du spin et du numéro atomique de façon très irrégulière et complexe. Ainsi des cellules métalliques épaisses de plusieurs millimètres induisent une absorption de l'ordre de 10% et permettent d'atteindre de hautes pressions de plus de 100 MPa. De nombreux équipements ont été développés pour contrôler l'environnement des échantillons en matière de neutrons avec de forts champs magnétiques, des cryostats performants utilisés en routine et pour notre sujet des cellules hautes pressions [45]. La solution permettant d'atteindre des pressions suffisantes 70 MPa avec la précision de pompes hautes pressions conventionnelles est adapté à l'utilisation de fenêtres en saphir ou des cellules en alliage métallique. Ces dernières sur lesquelles nous reviendrons en détails permettent une fabrication sur mesure adaptée à nos échantillons. Ce sont donc des arguments d'apparence pratiques mais qui trouvent leur origines au cœur de la physique des interactions rayonnement-matière qui nous ont amenés à choisir les neutrons. Un autre élément favorable est le contexte scientifique riche d'études sur l'eau en confinement hydrophile [46, 42, 47] et faiblement hydrophobe (c'est-à-dire mouillant) [48] par les neutrons qui se double d'un intérêt récent et croissant pour les effets de le pression sur les systèmes biologiques [49] pour lesquels des neutrons sous pression sont utilisés par Judith Peters au LIPhy. Ce contexte nous a facilité les prises de contact et les collaborations avec des experts des neutrons qui ont rendu ce travail possible.

2.2.2 Diffusion de neutrons

2.2.2.1 Interaction avec la matière

La première caractéristique des neutrons, comme leur nom l'indique, est leur neutralité électrique ce qui les rend insensibles aux champs électriques donc aux nuages électroniques des atomes. Cette sonde interagit donc seulement avec les noyaux des atomes et ne peut nous informer directement sur les liaisons chimiques mais ceci leur confère une forte pénétration. Remarquons ici qu'ils présentent aussi un moment magnétique non nul leur donnant une sensibilité aux structures magnétiques qui est à l'origine de multiples techniques qui dépassent notre cadre, de même nous n'aborderons pas leur utilisation en physique subatomique.

L'interaction des neutrons avec les noyaux atomiques est exprimée par une longueur b correspondant au rayon du disque effectif d'interaction. Cette longueur peut être négative ou positive selon le signe de l'interaction et varie irrégulièrement avec le nombre atomique mais aussi les isotopes. Dans le cas d'absorption elle comporte une partie imaginaire. En particulier l'atome d'hydrogène peu visible en rayon X présente une forte interaction avec les neutrons qui sont donc très indiqués pour les milieux biologiques et la matière molle. La longueur négative pour le deutérium permet de contrôler les niveaux d'interaction des phases en ajustant leur composition isotopique ce qui donne lieux aux techniques d'égalisation de contraste qui sont uniques aux neutrons et dont nous avons profité.

La dualité onde particule attribue aux neutrons une longueur d'onde $\lambda = h/(m_n V_n)$ et un flux bien collimaté peu divergent qui correspond à une onde plane. Obtenir un faisceau incident collimaté, avec une longueur d'onde précise et de flux maximal constitue une partie des défis de la neutronique de la source nucléaire ou pulsée jusqu'aux détecteurs à hélium.

2.2.2.2 Diffusion élastique :

La diffusion élastique désigne les interactions entre neutrons et diffuseur sans échange d'énergie, alors l'énergie et donc la longueur d'onde du faisceau incident est conservée. Ainsi le vecteur d'onde change de direction mais conserve sa norme. La technique visant à mesurer ces changements de direction du vecteur d'onde est la diffraction qui peut être réalisée à petits angles (SANS) ou bien à grands angles (WANS) sur des monocristaux, des poudres ou des échantillons complexes. Les plages d'angles reçu par les détecteurs permettent d'enregistrer des motifs de diffraction qui correspondent à l'échelle spatiale de la périodicité à l'origine du signal comme l'illustre la Figure 2.3. Ce type de diffraction a été utilisé au chapitre 11.5 afin de mesurer les déformations du paramètre de maille sous pression dans un cycle d'intrusion.

Les motifs ainsi enregistrés dans une direction privilégiée de l'espace résultent des interférences d'où leur nom de signal « cohérent » qui renseigne sur les structurations périodiques ou d'échelles de corrélation. Dans le cas des neutrons les inhomogénéités isotopiques ou de spin des noyaux induisent des variations interatomiques de longueur de diffusion qui ajoutent un signal de diffusion « incohérent » provenant de la corrélation de la position des diffuseurs. Sans accord de phase entre ces diffuseurs il n'y a pas d'interférence donc le signal incohérent est isotrope. Ce phénomène peut être mis à profit pour sonder des dynamiques locales comme la diffusion ou des mouvements moléculaires comme nous l'avons fait au chapitre 12.4.

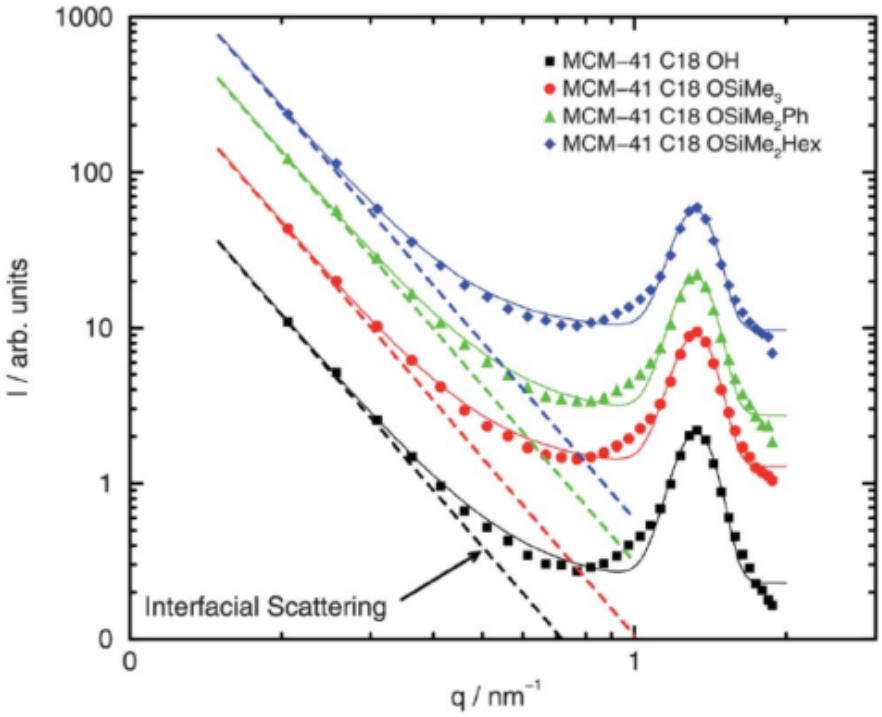


FIGURE 2.3 – Diffraction de neutrons (SANS) sur des MCM-41 greffés avec différents ligands organiques d'après Schoeffel et. col. [50], la position des pics combinée avec le volume poreux mesuré par adsorption d'azote permet de mesurer l'épaisseur des murs et sa dépendance avec le greffage organique.

2.2.2.3 Diffusion inélastique :

La diffusion inélastique concerne les échanges d'énergie entre l'onde et les diffuseurs dont la vitesse est non nulle. Dans le cas cohérent ce sont typiquement des phonons et modes de vibration du réseau qui provoquent généralement des échanges d'énergie de grande ampleur et sont étudiés par la technique du triple axe. Dans le cas de diffuseurs individuels à l'origine d'un signal incohérent le transfert d'énergie est minime et requiert une autre instrumentation dite quasi élastique (QENS). Ce type d'expérience permet de sonder les dynamiques de diffusion et de mouvement microscopiques des diffuseurs. Nous avons tenté des mesures QENS, comme précisé au chapitre 12.4.

Chapitre 3

Matériaux nanoporeux ordonnés

3.1 Introduction

Les nombreux matériaux nanoporeux synthétisés depuis quelques décennies ont été initialement développés pour leurs multiples applications en chimie notamment pour la catalyse, la séparation ou encore le stockage de gaz mais aussi en biologie et médecine pour la vectorisation de médicaments par exemple, ainsi que de nouveaux composants pour l'optique. Dans ce contexte, l'émergence des systèmes nanoporeux lyophobes constitue une ouverture pour les matériaux nanoporeux vers de nouveaux champs d'applications mais aussi d'investigations scientifiques propres aux communautés de la physique et de la mécanique.

Dans l'étude des matériaux poreux, une découverte essentielle revient à un des pères de la minéralogie, Alex Cronstedt, qui a développé l'analyse thermique par une flamme d'oxygène et d'hydrogène en vue d'identifier les minéraux découverts. Cette méthode d'analyse a révélé que certains minéraux expulsaient de grandes quantités de vapeur d'eau. Cette propriété lui permis de créer la catégorie des « zéolithes », les pierres ($\lambda\iota\theta\omega\sigma$) qui bouillent ($\zeta\epsilon\omega$). Cette famille de minéraux naturellement poreux et hydrophiles s'est développée en un vaste champ d'étude enrichi de nombreuses structures synthétiques et dont la forte affinité pour l'eau peut être largement modifiée. La multiplicité des objets poreux induit une spécialisation implicite sur les matériaux dont la porosité est significative de part sa fraction volumique ou sa fonction. Ainsi le bois ou les sols peuvent être étudiés en tant que poreux mais leurs spécificités sont à l'origine de recherches spécifiques de sorte que les « matériaux poreux » désignent en recherche des matériaux dont la porosité est le principal intérêt fonctionnel ou fondamental. C'est bien dans ce cadre que s'inscrit notre démarche qui vise à utiliser des matériaux poreux pour leur grand nombre de pores équivalents qui nous permettent de mesurer des phénomènes macroscopiques résultant de propriétés microscopiques.

Nous avons présenté par l'exemple la difficulté de la caractérisation nécessairement indirecte et de la compréhension nécessairement microscopique des poreux qui sont à l'origine du vaste champ de la science des matériaux (fertilisé par les créations et découvertes de nouveaux matériaux). Ces deux points sont d'une grande importance car si le rôle des matériaux est instrumental dans notre travail, cela implique qu'ils doivent être maîtrisés et compris. Si on ne peut prétendre parfaitement les comprendre il est essentiel de nous placer au meilleur niveau possible et surtout de maîtriser et de connaître ceux que nous utilisons. Nous avons donc fait le choix, après avoir rapidement présenter les différentes familles de nanoporeux, de définir les propriétés des matériaux poreux et de décrire rapidement les techniques qui

permettent de les mesurer. Cette compréhension des propriétés des matériaux nous permettra d'éclairer les choix opérés ainsi que les synthèses et caractérisations qui en ont découlé comme présenté dans la partie II.

3.2 Les familles de nanoporeux

Les nombreuses familles de matériaux poreux sont déroutantes pour un physicien centré sur les mécanismes fondamentaux, nous allons donc les introduire succinctement. Si l'on s'affranchissait de toute connaissance des matériaux et que l'on essayait d'imaginer un matériau poreux à échelle microscopique et hydrophobe on pourrait imaginer une huile solidifiée qui présenterait des cavités à l'échelle moléculaire. Cependant un tel état de la matière est thermodynamiquement défavorable car de telles cavités constituent un volume libre inexploré donc défavorable sur le plan entropique et l'interface est défavorable sur le plan des interactions. Ainsi une huile solidifiée ou un polymère amorphe ne présente que des défauts aléatoires de compacité qui ne peuvent former une porosité ordonnée. La formation de pores résulte donc de différents mécanismes à l'échelle moléculaire qui favorisent thermodynamiquement de telles structurations. Un premier mécanisme est l'utilisation d'une molécule comme gabarit (« template ») autour de laquelle se forme la matrice. Le deuxième mécanisme est de structurer la matrice avec un échafaudage rigide (« scaffold ») qui définit une courbure de manière à favoriser la géométrie poreuse. Un troisième mécanisme est la formation de pores par des interactions intermoléculaires. Le premier rôle de gabarit peut être joué par des molécules hôtes éliminables comme le solvant, des ions (zéolites), tensioactifs (MTS, PMOS) ou de petites molécules solubles (zéolites). Le deuxième mécanisme de structuration nécessite des liaisons irréversibles favorables à une structure cristalline (MOF, COF, PMOS, Imogolites). La contribution du troisième mécanisme par interactions faibles est dans les empilements de cycles aromatiques comme dans les COF ou le regroupement des groupes sulfonates dans le nafion.

Les grandes familles de matériaux poreux reposent à différents degrés sur les deux premiers mécanismes. Les mésoporeux se définissent par une taille de pore supramoléculaire ($R_{\text{pore}} > 1$ nm) ils requièrent l'utilisation de gabarits supramoléculaires comme des micelles (MCM-41, PMOS) ou bien une structure cristalline courbe induite par des défauts chimiques comme le germanium dans les imogolites. Ces deux mécanismes définissent les rayons de manière continue et non discrète de sorte qu'une distribution de taille subsiste, les défauts structuraux peuvent être distingués des défauts chimiques. La chime de surface peut être modifiée indépendamment de la structure.

Les microporeux sont eux poreux à des échelles moléculaires ce qui permet d'utiliser pour gabarits de petites molécules simples comme les ions dans les zéolites. À cette échelle moléculaire la taille du pore est commensurable avec les distances intermoléculaires qui définissent la maille cristalline de sorte que la géométrie du pore est directement définie par la maille cristalline dans les zéolites mais aussi les MOF et les COF. Cela implique une structuration discrète très stricte du pore comme de leur assemblage qui élimine la distribution de taille. Cette structure est en revanche relativement dépendante de la chimie de sorte que modifier la chimie sans impacter la structure peut être difficile dans les zéolites ou relativement aisé dans les MOF.

3.3 Propriétés topologiques

3.3.1 Taille des pores

Le rayon des pores constitue un paramètre physique essentiel. Avant même sa mesure, la définition du rayon de pore lorsqu'il est de l'ordre du nanomètre soulève des difficultés. Laissant à part les questions sur l'interface solide liquide on peut discuter de sa pertinence en comparaison de la rugosité de l'interface. Les procédés de fabrication ne peuvent produire une large population de pores parfaitement monodisperse de sorte qu'il y a toujours une certaine distribution interpore du rayon et cela peut être déterminant pour des mesures collectives dépendant du rayon, par exemple le volume. Nous nous sommes intéressé au rayon de pore moyen mais idéalement nous voudrions la distribution interpore ainsi qu'un indicateur de désordre intrapore. Obtenir de telles descriptions fines de pores est le but de la porosimétrie. Ce domaine scientifique ci recouvre de nombreuses techniques dont certaines bien connues comme la tomographie sont restreintes aux macropores. Nous nous restreindrons donc aux techniques que nous avons considérées pour l'étude des micro et mésoporeux.

3.3.1.1 Microscopie électronique

La Microscopie à Transmission Électronique (TEM) est l'analogue électronique de la microscopie optique classique et utilise la courte longueur d'onde de l'électron accéléré pour révéler les structures à l'échelle mésoscopique voir moléculaire. Elle permet de révéler le réseau poreux de façon directe et sans modèle ce qui en fait la méthode de référence. Cependant la microscopie est intrinsèquement limitée à l'observation d'un petit nombre de pores bien orientés sur la grille ce qui rend difficile l'obtention d'analyses représentatives d'échantillons entiers. La délicatesse de la préparation des échantillons en couche mince sur grille et le coût de l'équipement le réserve au statut de méthode de référence et non de routine [51, 52]. Finalement elle se révèle plus pertinente pour l'étude de l'assemblage des pores et de structure formées par des grains.

3.3.1.2 Thermoporométrie

Une deuxième technique plus largement répandue est la thermoporométrie qui repose sur la modification des températures de certaines transition de phases comme la fusion/solidification par le confinement. Elle est rapide et requiert un simple appareil de calorimétrie différentielle (DSC) et peut être très sensible cette méthode est largement éprouvées sur les silices mésoporeuses. L'imbibition préalable est généralement faite avec l'eau ou le benzène selon les chimes de surface et l'affinité. Benoit Lefèvre l'a appliquée sur des silices greffées [34] mais une transition des greffons pour une température proche de celle du benzène posait des problèmes d'interprétation. En outre, cette méthode nécessite un grand volume poreux qui est insuffisant avec les mésoporeux de rayon inférieure à 3 nm qui nous intéressent.

3.3.1.3 Porosimétrie au mercure

Une technique très proche de nos expériences est la porosimétrie au mercure dont nous avons déjà parlé. La faiblesse de cette méthode pour nos échantillons est sa limite d'utilisation aux pores de diamètre supérieurs à 3,5 nm [53, 54] du fait des pressions excédant 414 MPa

qui constitue la référence des instruments. Des appareils sont encore actifs chez de rares industriels et certains laboratoires comme Madirel (Marseille)[55].

3.3.1.4 Adsorption de diazote

La méthode de porosimétrie la plus utilisée sur les matériaux mésoporeux et microporeux est l'adsorption de gaz chimiquement neutre comme le diazote. Nous avons obtenu l'accès à un tel instrument (Micromeritics ASAP 2020) auprès du LEPMI (Vincent Martin). Les isothermes d'adsorption permettent d'étudier directement le volume poreux grâce à la quantité adsorbée à saturation. Cette simple mesure du volume massique adsorbé à saturation permet de calculer la fraction volumique de pore en supposant une valeur pour la densité des parois. Cette fraction volumique peut ensuite être interprétée comme un rapport de section entre la section de spores supposés invariants par translation et de la maille unitaire.

Une grandeur mesurée moins directement mais jugée très fiable dans les mésoporeux est l'aire de l'interface solide/vapeur. Pour cette mesure la méthode historique était la théorie de Langmuir qui ne considère qu'une monocouche et une surface plane [56]. Ainsi la science des interfaces a pris un tournant en 1938 lorsque Brunauer Emmett et Teller ont publié une extension à plusieurs couches d'adsorbat[57]. Cette méthode est restée la plus reconnue et répandue sous le nom de BET. La théorie suppose que le gaz est adsorbé en couches et utilise des équilibres d'adsorption-désorption entre ces couches avec un modèle simplifié d'énergie d'interaction. Ainsi le modèle prévoit une relation linéaire qui peut être vérifiée expérimentalement :

$$\frac{1}{v(P/P_{sat}-1)} = \frac{c-1}{cV_{mono}}\left(\frac{P}{P_{sat}}\right) + \frac{1}{cV_{mono}}$$

Ainsi on fixe deux paramètres ajustables que sont V_{mono} le volume de la première couche adsorbée ainsi que c qui est un rapport de constante d'adsorption interprétable comme une indication des affinités relatives. Le modèle ne prévoit donc pas une surface mais le volume de la monocouche

$$V_{mono} = \frac{V_{molaire}}{N_a S_{molecule}} S_{monocouche}$$

On obtient donc la surface $S_{monocouche}$ via la section occupée par la molécule de gaz $S_{molécule}$ qui est modifiée par la chimie de surface et peut impacter la mesure à hauteur de 20 % [51]. Cette méthode est jugée fiable si la linéarité est vérifiée dans un intervalle de pression relative qui correspond bien à la multicouche donc en deçà de la condensation capillaire mais au-delà des pressions d'adsorption dans les micropores pour lesquels l'approximation plane est largement invalide. Un biais reconnu est la prise en compte de la surface externe des particules mais celle-ci peut être retranchée avec d'autres méthodes comme le t-plot [58].

Sous l'hypothèse de pores invariants par translations, la géométrie indique une relation entre le diamètre, le volume et la surface ce qui permet de calculer un diamètre moyen de pore. Dans le cas de pores cylindriques on a ainsi $D = AV_{pore}/S_{pore}$. Cette méthode est appelée méthode de Gurvitch ou bien « 4V/S », elle est simple et a été validée sur des MCM-41 mais repose sur une connaissance de la section de la molécule adsorbée [51] ce qui introduit une dépendance avec la chimie de surface.

Une autre approche de mesure de la taille des pores, peut-être plus indirecte, repose sur la brusque augmentation de gaz adsorbé correspondant à la condensation capillaire. Cette condensation capillaire est une condensation à une pression inférieure à la saturation dont

l'origine est la courbure de l'interface qui impacte la pression via la loi de Laplace-Young qui modifie l'équilibre thermodynamique et se traduit par la loi de Kelvin :

$$\ln\left(\frac{P}{P_{sat}}\right) = \frac{2\gamma\cos\theta}{r_{pore}RT}V_l$$

où V_l est le volume d'une mole de liquide. Un point important est que cette condensation intervient après qu'un film d'adsorbat s'est formé de sorte que $\cos(\theta) = 0$. Ainsi la pression relative de condensation ne dépend que du rayon du pore et non de l'affinité pour le gaz choisi parmi les gaz inertes (par exemple le diazote). Cette approche simple est limitée cependant à l'étude des mésoporeux. Cette équation de Kelvin est à la base de la méthode BJH (Barrett Joyner Halenda) [59] qui a été l'objet de nombreuses améliorations. Voici une brève introduction à ces modifications qui permettent de relier la pression relative de condensation au rayon de pore comme illustré sur la figure 3.1.

La première correction concerne la présence du film précurseur d'adsorbat qui implique que le rayon de Kelvin est sous estimé. L'épaisseur de film a été modélisée par Halsey [60] et Harkins-Jura [61]. Ces deux estimations sont considérées comme biaisées en sous estimant cette épaisseur de film d'environ 1 Å [51] ce qui reste faible en comparaison de 40 Å qui est considéré comme la taille minimale pour appliquer de tels modèles basés sur Kelvin. Effectivement, en deçà de cette taille associée à des pressions relatives de condensation inférieures à $p/P_0 < 0{,}43$ (pour le diazote) la stabilité même du ménisque est remise en question. Ainsi ces méthodes ne sont en principes pas applicables aux micropores.

Un second problème de Kelvin est l'utilisation de γ qui correspond à une interface macroscopique c'est-à-dire quasiment plane pour un ménisque forte ment courbé par le confinement a une échelle nanométrique. Une correction de la tension de surface a été proposé par Tolman

$$\gamma = \frac{\gamma_{plane}}{1 + 2t/r_{pore}}$$

La validité de cette modification de la tension de surface a été établie par Ahn [62] sur de la silice fournissant ainsi une valeur d'épaisseur de film adsorbé.

Une autre correction a été proposé par Broekhoff et de Boer [63, 64] prenant en compte l'effet de la courbure du pore sur l'épaisseur du film adsorbé. Les travaux de comparaison systématique de ces méthodes ont été menés sur les MCM-41 par plusieurs groupes [51, 58, 52]. Ces comparaisons expérimentales montrent un très bon accord expérimental d'abord entre la méthode géométrique et celle de Gurvitch qui font référence ainsi que les méthodes de Kelvin corrigé par Halsey-Tolman-Ahn et Broekhoff et de Boer pour des tailles de pores jusqu'à 20 Å. Ces travaux soulignent en outre la simplification apportée par le caractère cylindrique et monodisperse de ces pores pour la définition des modèles et la précision de ces comparaisons.

3.3.1.5 Quelle méthode d'analyse pour les micropores ?

Une autre approche qui a été développée consiste à modéliser théoriquement les interactions moléculaires ce qui a donné naissance à la *Density Functional Theory* (DFT) une telle approche vise à dépasser des limitations du modèle continu lié à Kelvin qui s'amplifient dans le cas des micropores mais le modèle suppose tout de même l'absence de rugosité de surface et une parfaite homogénéité. La DFT fournit une relation entre pression de condensation

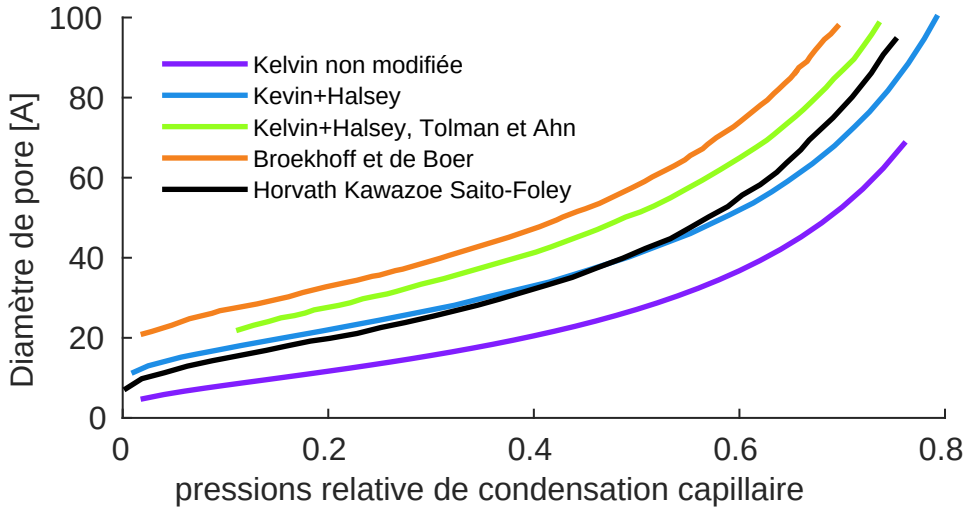


FIGURE 3.1 – Relation entre la pression de condensation et la taille de pores suivant différentes approches.

et taille de pore mais l'obtention de paramètres d'interaction reste délicat et dépendant du gaz utilisé ainsi que de la chimie de surface [58]. Cette méthode est reconnue aujourd'hui et a été appliquée sur les MCM-41 [65]. Nous n'avons cependant pas utilisé cette méthode en raison de la surestimation qu'elle induit selon une comparaison expérimentale avec d'autres méthodes [58]. Une autre approche évitant Kelvin en utilisant des modèles d'interaction a été développé sur des carbones microporeux par Horvath et Kawazoe [**?**] avec de bons résultats sur ces microporeux carbonés en géométrie plane mais n'est pas indiquée pour les mésoporeux pour lesquels les auteurs recommandent une méthode dérivée de Kelvin. Ce modèle a cependant été appliqué à des mésoporeux de silice [66] bien qu'il suppose en principe une adaptation des paramètres d'interaction à la chimie de surface ainsi que de la géométrie. Une comparaison expérimentale avec d'autres méthodes [51] montre, qu'avec une géométrie cylindrique (Saito-Foley) et des paramètres physico-chimiques représentatifs des oxydes, cette méthode donne des résultats proches de ceux obtenus avec les lois de Kelvin. Ces résultats ainsi que l'adaptation de ce modèle aux micropores nous a amené à l'inclure à notre comparaison. Chaque méthode présente des limitations ou des hypothèses délicates ce qui imposent une prudence quant à la signification et la précision des résultats en particulier dans le cas des micropores [67].

3.3.2 Structure et organisation des pores

Pour notre étude il est important de connaître l'environnement de chaque pore en plus de sa taille, en effet la nature du matériau environnant le pore contribue aussi aux interactions de Van Der Waals et sa réponse mécanique peut aussi impacter la structure du pore sous l'effet de la pression. Afin de contrôler la structure du pore lui-même il faut donc connaître et contrôler son environnement immédiat, c'est-à-dire l'organisation des pores dans le matériau. Comment connaître la structuration des pores dans un matériau ?

Historiquement la structure des matériaux a été décrite grâce à la diffraction des rayons X découverts par Wilhelm Röntgen en 1895 et s'est largement diffusée grâce aux sources à électrodes tournantes. Un cas simple est celui de la diffraction d'une onde sur un monocristal

parfait (Laue, 1911), il est calculable analytiquement et imprime sur le détecteur l'intensité de la transformée de Fourier de la structure. La perte de l'information de phase ne permet pas une transformée de Fourier inverse directe mais les symétries et distances interréticulaires (entre chaque plan cristallin) de la structure sont identifiables de sorte que la maille du cristal peut être déduite. En pratique les monocristaux sont difficiles à obtenir et la grande majorité des échantillons sont un mélange aléatoire de cristallites ce qui supprime les symétries du diffractograme qui devient alors invariant par rotation, on parle alors de « diffraction de poudre ». Ce diffractograme de poudre est alors intégré angulairement en un simple spectre d'intensité en fonction de l'angle θ de déviation au faisceau incident. Ce spectre présente un pic pour chaque plan interréticulaire selon les conduction d'interférence constructive décrites ci-dessous. La diffraction de poudre fournit ainsi la mesure de toutes les distances interréticulaires, cela peut être ensuite utilisée comme une « empreinte » comparable à des bases de données pour identifier une structure inconnue mais déjà répertoriée. Si la structure est inédite, la comparaison à des spectres calculés sous contrainte permet de valider la structure découverte.

Les conditions pratiques d'acquisitions d'un spectre de diffraction sont impactée par l'ampleur des déviations mesurées, nos acquisitions sur les MCM-41 ont ainsi été réalisée par Stéphane Coindeau du CMTC en réflexion avec une incidence rasante pour maximiser le volume sondé. Cette configuration dite de Bragg-Brentano est la plus proche du schéma de principe de la diffraction rappelée sur la figure 3.2. Pour obtenir une mesure d'un volume de poudre suffisant on opère à incidence rasante *glancing/grazing* via la technique « 2θ » [68].

La formule de Bragg décrit la condition pour des interférences constructives :

$$2\sin(\theta)d_{hkl} = n\lambda \qquad \forall n \in N$$

En convertissant l'axe des abscisses en nombre d'onde cela permet une interprétation dans l'espace de Fourier :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda}\sin(\theta)$$

et la condition de diffraction devient :

$$q = \frac{2\pi}{d_{hkl}}$$

La géométrie de la structure est a priori connue et nous utilisons la position des pics pour calculer la distance interréticulaire ce qui nous permet de remonter à une distance inter pore que l'on note a. Par exemple les MCM-41 présentent une maille cristalline hexagonale ce qui implique $a = 2/(\sqrt{3}d_{100})$. Cette distance entre centre de pore permet, si on suppose connue l'épaisseur de paroi, d'obtenir le rayon par la relation géométrique : $a = 2r_{pore} + e$.

Dans tout les cas la comparaison du spectre à une référence permet de comparer la largeur et l'intensité des pics en vue de juger de la qualité de la structure. En effet, la largeur à mi-hauteur d'un pic peut indiquer une taille de cristallite par la relation de Scherrer pour les cristaux moléculaires (WAXS) dont on pourrait négliger les autres défauts. Dans le cas de structure à plus large échelle, la largeur des pics diffractés est généralement déterminée par ces défauts de structure et distribution de taille qui impactent les distances interréticulaires dès lors que le matériau n'est plus strictement cristallin. Pour un matériaux très désordonné les éventuels pics identifiables peuvent fournir des longueurs caractéristiques de structuration. Ainsi un réseau poreux non périodique ou présentant une grande distribution de distances

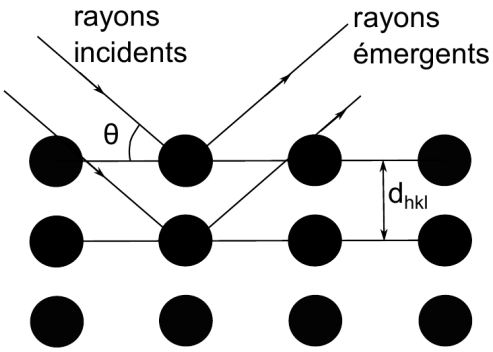


FIGURE 3.2 – Principe de la diffraction sur des plans réticulaires, tirée de [39], le déphasage entre les deux chemins induit des interférences constructives selon une condition géométrique sur l'angle θ. Un matériaux cristallin de symétrie complexe induit un ensemble de pics comparables aux bases de référence et simulations.

intercentres présentera un spectre très pauvre en information autre que l'obtention d'une échelle caractéristique de distance entre pores. Ces courbes typiquement obtenue en diffraction aux petits angles peuvent alors être étudiées avec des modèles issus de la matière molle (sphères dure, surface fractale...) qui proposent des lois de puissance comparables aux mesures sans qu'aucun « pic » ne soit identifiable. Finalement la diffraction de rayons X (ou autre onde) renseigne d'autant mieux sur la structure du matériau que celle si est périodique et exempt de défauts.

À la lumière de ces éléments de contexte on comprend qu'il est essentiel pour nos expérienceS physique de bien définir la géométrie des pores et que nous nous sommes donc limités à des systèmes poreux très ordonnés, périodiques voir cristallins.

3.4 Propriétés physico-chimiques

3.4.1 Mouillabilité

3.4.1.1 Adsorption et intrusion d'eau

L'étude de l'affinité d'un matériau poreux avec l'eau consiste à mesurer la quantité d'eau effectivement associée au matériau pour des conditions thermodynamiques plus ou moins favorables décrites par le potentiel chimique du fluide. Expérimentalement cela est réalisé par une mesure de masse adsorbée dans des conditions de potentiel thermodynamique contrôlées par la pression ce qui produit une isotherme d'adsorption du fluide sur un matériau.

Le dispositif et le principe est similaire à l'adsorption d'azote pour la porosimétrie mais l'adaptation pour différents gaz réserve ces équipements à des laboratoires spécialisés [1]. Cette méthode d'adsorption de gaz visant les effets chimiques est appelée "chimisorption" par opposition à la "physisorption" de gaz neutres à visée porosimétrique, mais cette dénomination n'implique pas l'absence d'adsorption par mécanisme physique. Dans les matériaux hydrophiles les courbes d'adsorption à très faible pression partielle permettent de quantifier la densité et l'enthalpie d'adsorption sur les sites les plus favorables à échelle moléculaire. La

1. Par exemple les laboratoires Madirel à Marseille, ICGM à Montpellier, Isterre à Grenoble

forme de l'isotherme permet de calculer le facteur C qui décrit l'hydrophobie et permet de comparer les matériaux.

Si le matériau est mouillable alors il existe une pression partielle inférieure à la pression de vapeur saturante telle que se produit la condensation capillaire qui dépend de la taille de pore via la loi de Kelvin mais ne dépend pas de l'affinité. Ainsi l'hydrophobie ou hydrophilie ne peut être jugée que de façon comparative à partir de la forme des courbes au tout début de l'adsorption du fluide en question.

Une difficulté conceptuelle et pratique est que l'absence de condensation capillaire n'implique pas la non-mouillabilité. Un contre exemple de cela est le cas des MCM-41 qui sont des mésoporeux formés d'oxyde de silice et sont donc hydrophobes. Cette hydrophobie suffisante (selon leur chimie de surface) pour qu'ils présentent des courbes d'adsorption d'eau sans aucune condensation capillaire jusqu'à des pressions partielles élevées (qui restent généralement inférieures à 0,8 du fait de limitations instrumentales) [69]. Ces matériaux sont pourtant bel et bien mouillant et s'imbibent d'eau spontanément tout en présentant une quantité d'eau adsorbée non négligeable en condition ambiante. Obtenir une hydrophobie suffisante pour rendre un MCM-41 non-mouillant requiert de greffer des molécules organiques sur la surface et l'eau adsorbée devient négligeable (défauts chimiques) en condition ambiante.

Dans le cas d'un matériaux suffisamment hydrophobe pour être non mouillant il peut comporter des sites chimiques hydrophiles comme des hydroxyles permettant l'adsorption de molécules d'eau isolées sans formation de film prévenant toute condensation capillaire. Dans ce cas, la quantification de l'adsorption d'eau procure des informations mais reste limitée à la phase vapeur, c'est ainsi que des densités de sites hydrophiles sont mesurées sur des mésoporeux non-mouillants [70]. Cet article utilise une méthode d'adsorption compétitive entre l'eau et le toluène qui permet de définir un « Hydrophobic Index »(HI). Ce concept d'index d'hydrophobie a été développé par Weitkamp [71] au début des années 1990 en vue de quantifier l'hydrophobie de matériaux poreux mais non mouillants. Depuis, cette méthode a été utilisée sur des mésoporeux [72, 70] ainsi que des microporeux comme les zéolites. Cette méthode a permis d'établir une échelle de comparaison en vue de différentes applications et a mis en lumière des effets moléculaires dans les microporeux [73, 74].

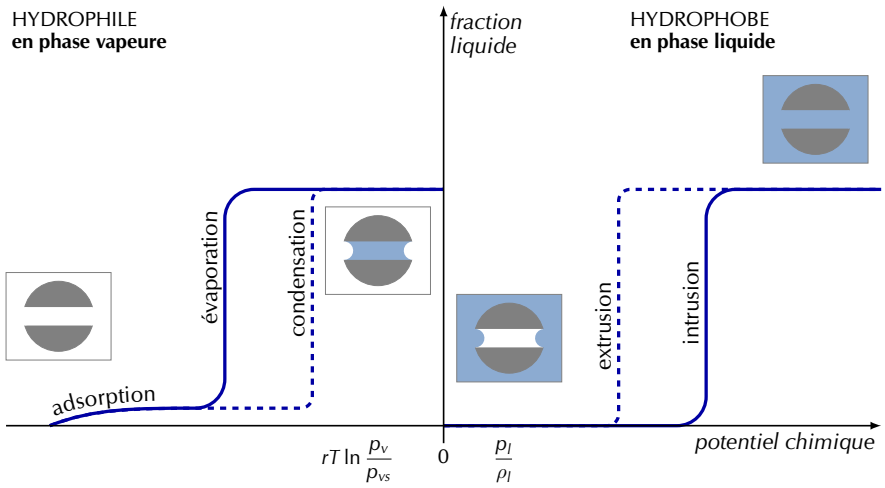


FIGURE 3.3 – Représentation schématique de la fraction de liquide contenue dans un nanopore en fonction de l'écart du potentiel chimique par rapport à l'état de saturation dans le cas mouillant à gauche et non-mouillant à droite.

Dans le cas de matériaux non-mouillants, le potentiel chimique nécessaire au mouillage forcé s'obtient en phase liquide avec l'application d'une pression, cela correspond à étudier l'intrusion forcée. Cette situation et comparée au cas mouillant sur la Figure 3.3. Cette perspective par le potentiel chimique révèle la parenté entre les études en adsorption et en intrusion forcée. La mise en œuvre de l'intrusion relève du mouillage forcé et nécessite l'application de pression élevées selon la loi de Laplace.

3.4.1.2 Angle de contact par imbibition

La mesure du mouillage de poudre évoque immédiatement la célèbre méthode de « Washburn-Laplace » qui utilise l'imbibition spontanée de poudres hydrophiles pour mesurer l'angle de contact. Avant de détailler cette méthode signalons qu'elle n'étudie que la surface des grains et considère une porosité désordonnée formée par le compactage de poudre donc sa pertinence pour nos études de mouillage de la porosité interne reposerait sur l'hypothèse délicate que le mouillage de la surface externe est identique à la surface interne. Cette hypothèse s'est révélée très discutable au cours de cette thèse. Sous cette hypothèse, la simplicité du principe de l'imbibition de poudre et son caractère très direct en font une source d'inspiration pour étudier le mouillage de poudres hydrophobes [75].

Cette méthode a été développée par Washburn et utilise la relation de Laplace. La précision de cette méthode vient de l'utilisation de la cinétique d'imbibition qui est bien modélisée. Une variante a été développée par Bartell [76] en 1927 et consiste à mesurer la différence de pression ΔP_{imb} telle que l'imbibition s'amorce, récèsse ou s'équilibre. Cette approche de Bartell considère donc seulement une pression d'avancée et de récession qui pourrait être reliée à l'hystérèse d'angle de mouillage. Cependant la dépendance linéaire avec la taille de pore domine l'hystérèse de mouillage car l'imbibition forcée est déterminée par les plus grands pores alors que la récession est déterminée par les plus petits. On peut donc craindre que les observations soient dominées par ces effets de distribution de la taille des pores qui sont très larges dans les poudres compactées.

Une première façon de s'affranchir du rayon a été introduite par Diggins[77] et consiste à utiliser un fluide mouillant parfaitement le poreux afin de fixer un rayon équivalent[78]. Une autre approche a été proposée par White [79] consiste à calculer ce rayon équivalent par une caractérisation de la poudre en s'affranchissant du fluide de référence. Ce sont ces deux approches qui sont appliquées avec de bons résultats sur des poreux mouillants [80, 81] mais nous n'avons pas trouvé d'article portant sur des poudres non-mouillantes malgré des mesures sur des poudres dites hydrophobes (38°) [82]. On constate donc qu'appliquer cette approche de Bartell aux poreux non mouillant se révèle *a priori* délicat.

3.4.1.3 Test de mouillage par mélange

Nous avons présenté le changement radical de comportement pour un angle de contact de 90°, pour un matériau donné on peut modifier le liquide en vue de franchir ce seuil. Ainsi le phénomène d'imbibition peut être induit par le mélange de liquides en différentes fractions, le seuil tel que $\theta = 90°$ est alors une indication de l'hydrophobie. Cela nous a conduit à faire un test préalable aux expériences d'intrusions afin de quantifier l'hydrophobie de la surface externe des grains synthétisés.

Le principe est de modifier l'eau pour obtenir un mouillage spontané facilement observable, pour cela nous avons choisi d'ajouter du méthanol qui est miscible en toute proportion

et reste un solvant organique parmi les plus proches de l'eau car il est polaire et forme des liaisons hydrogènes. Le méthanol est d'ailleurs couramment utilisé dans l'industrie pour caractériser l'hydrophobie de poudres de silice (Figure 3.4).

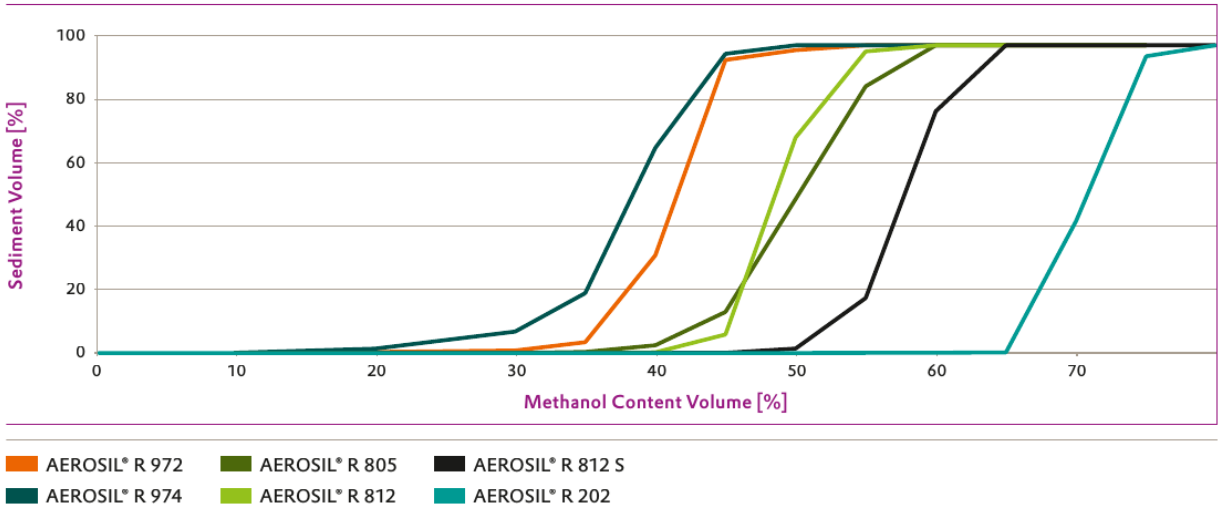


FIGURE 3.4 – Exemple de test au méthanol donné par Evonik©ou sont indiquées quelques poudres de silicates rendues hydrophobes en formulation.

Nous avons donc mis en place un test au méthanol semblable qui consiste à déposer la poudre à la surface d'un mélange d'eau et de méthanol à différentes fractions volumiques. Une imbibition spontanée indique une mouillabilité de la surface et inversement. Nous avons retenu la fraction de méthanol minimale permettant une dispersion sous une légère agitation du pilulier par un mouvement de pendule.

Un bénéfice que l'on pourrait attendre de ce test serait d'indiquer à quel point l'hydrophobie est homogène d'une particule à une autre par la distribution de la fraction imbibée en fonction de la fraction d'alcool. Mais ce raisonnement supposerait un rapport surface/masse identique pour toute les particules ce qui revient à supposer une distribution de taille étroite ce qui est très douteux du fait des agglomérations/broyages.

Ce test est cependant sensible uniquement à la chimie de la surface externe des grains qui peut ne pas être représentative de l'hydrophobie des pores, surtout dans le cas des microporeux dont la chimie de surface est différente de la microporosité.

3.4.2 Composition chimique

La méthode qui est intrinsèquement spécifique des interfaces est la génération de seconde harmonique qui repose sur un effet d'optique non linéaire dont l'origine est la perte de la symétrie centrale à l'interface, en effet la symétrie centrale au sein des phases adjacente annule le tenseur de susceptibilité diélectrique ce qui annule la contribution non linéaire volumique. Cet effet non linéaire se traduit par un signal dont la fréquence est le double de l'incidente (Second Harmonic Generation) ou la somme des deux fréquences incidentes (Sum Frequency Generation). Néanmoins les mesures résultantes restent difficiles à traduire en information chimique ou physique sur des interfaces réelles, elle a été appliquée à des interfaces de colloïdes en suspension mais pas aux matériaux poreux.

Parmi les nombreuses techniques d'analyse volumique, certaines se prêtent plus ou moins à des analyses de surface. La technique de référence pour la composition en éléments chimiques est l'analyse élémentaire qui utilise la spectrométrie de masse et permet une grande précision ainsi que la quantification des isotopes mais elle n'est pas spécifique de la surface de sorte que la contribution volumique domine largement. L'analyse thermogravimétrique (ATG) procède par suivi de la masse au cours d'une élévation graduelle de température en atmosphère contrôlée. Cette technique dépasse une simple perte de masse par calcination rendant possible de quantifier précisément les signaux de perte de masse à différentes températures. Ainsi les signaux sont attribués à différents mécanismes tels que la désorption, combustion ou condensation.

Grâce à la stabilité thermique de la silice et l'absence de désorption, nous avons pu quantifier par combustion spécifique la densité du greffage organique de nos matériaux synthétisés. Ces analyses ont été menées auprès de l'ICGM à Montpellier ainsi que le LCMI à Grenoble.

Une autre technique d'analyse volumique répandue est la spectroscopie infrarouge (ou bien UV visible) qui mesure des absorptions à des longueurs d'onde spécifique de certaines liaisons ou groupes chimique. Cette technique peut être utilisée sur des poudres en couche mince et a été utilisée avec succès sur des matériaux poreux pour étudier des longueurs de liaisons de silanols qui peuvent être supposés spécifiques de la surface dans le cas des zéolites . Cette mesure de longueur repose sur un décalage de fréquence et non sur l'absorption qui est très sensible aux hétérogénéités de l'intensité lumineuse au sein du matériau.

Le caractère spécifique des signaux et la grande sensibilité de cette spectroscopie s'applique donc bien à la détection d'impuretés et nous avons utilisé un spectromètre IR à transformée de Fourier pour l'analyse de nos réactifs et milieux de synthèse. Cependant cette méthode n'est généralement pas considérée comme quantitative, *a fortiori* avec des particules poreuses.

Une technique de référence en matière de groupement chimique est la RMN qui n'est pas spécifique de la surface mais permet d'étudier les groupes chimiques et leur environnement, dont certains se concentrent en surface. Ainsi la RMN du solide du silicium-29 [2] permet d'être spécifique des silanols de surface en utilisant la polarisation croisée du silicium pour éliminer toute contribution des atomes de silicium qui sont éloignés des protons de plus de quelques liaison. Les silanols se concentrant à la surface, le signal reste intense et devient spécifique du silicium de surface selon les auteurs. Dans des matériaux cristallins l'absence totale de silanol peut être vérifiée [83] Cette approche peut ainsi être utilisée pour étudier les groupements silanols présents à la surface des pores dans les silices mésoporeuses et permet de distinguer un atome de silicium tétra-coordonné des siloxanes de surface (Q^4) d'un silanol isolé (Q^3) et d'un silanol géminal (Q^2) [84]. Cette méthode est donc d'un grand intérêt pour la chimie de surface des silicates et a instruit nos procédés de synthèse 6.2 malgré l'absence de mesure sur nos propres échantillons. Les matériaux avec une composante organique comme les MOF ou les silices greffées peuvent être étudiés en RMN du solide.

3.5 Critère de sélection des matériaux poreux

L'introduction des différentes méthodes de mesure qui fondent notre compréhension des matériaux méso et microporeux fortement hydrophobe illustre en creux le défi que constitue l'utilisation de matériaux complexes en vue d'études physiques dépendant des propriétés

2. avec rotation à l'angle magique (MAS)

microscopiques. Notre démarche visant à explorer des mécanismes fondamentaux nous avons donc comme priorité de choisir des matériaux connus et pertinents physiquement. Ainsi la géométrie des pores doit être très ordonnée afin que la forme ait un sens et de forme assez simple pour pouvoir établir un modèle physique. De même la taille des pores doit être très peu dispersée pour avoir une pertinence et se situer nettement en deçà du nanomètre pour le microporeux et au-delà pour les mésoporeux.

Nos mesures macroscopiques requièrent cependant un volume poreux de l'ordre du dixième de centimètre cube ainsi que des rayons nanométriques ce qui exclut d'emblée des matériaux de porosité macroscopique ou dont la structure 2D limiterait le volume poreux. Par exemple, le silicium poreux obtenu par attaque chimique, les polymères moulés ou les pores micro-fabriqués (FIB, etching).

Le simple critère de non-mouillage élimine la plupart des matériaux et des familles entières comme les argiles. Parmi les matériaux non mouillants le critère de stabilité vis-à-vis de l'eau est lui aussi discriminant. Combiné avec les difficultés de synthèse ou de caractérisation nous n'avons pu identifier que quelques matériaux potentiels. Parmi ceux-ci nous nous nous sommes focalisé sur deux matériaux. Le premier est un mésoporeux, le MCM-41 et le second est un microporeux, le ZIF-8.

Chapitre 4

Liquides de référence

Dans le cadre du développement des SHL plusieurs liquides non-mouillants ont été employés. Les métaux liquides constituent une référence employée historiquement pour la porosimétrie. Avec le développement des matériaux nanoporeux hydrophobes, l'emploi de l'eau et des solutions aqueuses est devenu possible. Concernant l'eau, dans l'optique de mesures microscopiques en neutron il devient intéressant de se pencher sur H_2O mais aussi son homologue deutérée D_2O. Pour les solutés, nous mentionnerons le cas des ions mais également de traces de liquide organiques.

Dans une démarche de physico-chimie il est classique d'utiliser différentes molécules aux propriétés connues afin d'étudier leurs impacts respectifs en vue de rationaliser a posteriori différents comportements observés. Les molécules ainsi utilisées comme des sondes permettent d'identifier ou confirmer des hypothèses ou modèles. Dans le contexte des SHL, modifier le solide poreux en profitant des succès de la synthèse chimique est un but partagé bien que difficile. Ici nous considérons les possibilités offertes par le choix des liquides.

4.1 Métaux liquides

Les métaux liquides sont de bons candidats a priori du fait de leur tension de surface très élevée avec l'exemple historique du Mercure utilisé en porosimétrie [29] car non mouillant pour la majorité des solides. Une alternative non toxique serrait le Galium mais il présente une température de fusion excessive ce qui amène à l'utiliser en alliage. En outre, le comportement d'un alliage dans un confinement nanométrique suscite des questions fondamentales mais qui semblent très spécifiques. Parmi ces alliages de Galium, le Galinstan a déjà été utilisé dans les MCM-41 et des pores de plus grande taille mais il a présenté une durée d'utilisation limitées du fait de son oxydation [35]BenoitLefevre. Nous n'avons pas connaissance d'intrusion de métal liquide dans le ZIF-8 mais la taille des pores nous prédit une pression excédent largement les capacités de notre dispositif d'intrusion dynamique. Les métaux liquides n'apparaissent donc pas comme une famille prometteuse pour modifier le liquide, en outre les possibilités de solutions sont limitées à des alliages donc spécifiques et complexes.

4.2 Eaux légère et lourde

L'utilisation de H_2O dans les SHL est largement dominante, nous avons vu que les alternatives connues se limitent aux métaux liquides vis-a-vis desquels les avantages évidents de sécurité, prix et praticité justifient la préférence pour l'eau dans une perspective applicative. Dans une perspective fondamentale l'eau présente un intérêt évident au moins du fait de son ubiquité en comparaison des métaux liquides utilisables qui restent très spécifiques dont notre seul usage au cours de cette thèse concerne le Galinstan dans une amélioration du dispositif expérimental.

L'eau H_2O utilisée dans les SHL est une eau ultra pure dont les propriétés n'ont été modifiées jusqu'à présent que par la température sur des dispositifs d'intrusion dynamique [35] ou calorimétrique [85, 86].

En principe il reste cependant possible de modifier l'eau dans sa composition isotopique, nous avons initialement utilisé D_2O en intrusion pour vérifier son comportement dans le cadre de nos expériences sous neutrons.

Effectivement, le remplacement des atomes d'hydrogène (un proton) par le Deutérium (un proton et un neutrons) modifie considérablement l'interaction avec les neutrons (longueur de diffusion) permettant des modifications de contraste courantes en diffraction de neutrons. Cette substitution augmente directement la masse de la molécule d'eau sans effet de charge électrique de sorte qu'il est souvent dit que les différences de propriété microscopique sont mineures (voir négligeables). En diffraction de neutron le principal effet reconnu dont nous ayons eu écho est une dynamique légèrement ralentie pour D_2O. Le tableau 4.1 rassemblant diverses propriétés de l'eau H_2O et D_2O, nous nous somme restreint aux grandeurs les plus physiquement pertinentes ou les plus impactées :

Grandeur	Unité	H_2O	D_2O	Δ
$\alpha = 1/V\partial V/\partial T$	/K	$2{,}5.10^{-4}$ (25 °C) [87, 88]	$1{,}7.10^{-4}$ (25 °C) [88]	38 %
$\eta(T)$	µPa s	0,8909 [89]	1,095 [89]	21 %
P_v	kPa	3,17 [90]	2,7 [90]	17 %
p	$10^{-24}\,\mathrm{cm}^3$	1,46 [91]	1,26 [91]	15 %
$\rho(T)$	kg/L	1	1,1 [91]	10 %
D	$\mathrm{Å}^2\,\mathrm{ps}^{-1}$	0,23 [92]	0,21 [93]	10 %
$\chi = -1/V\partial V/\partial P$	/K	0,460 (25 °C) [94]	0,476 (25 °C)[94]	4,3 %
ΔH_{fusion}	kJ/mol	6,01 (0 °C) [95]	6,13 (3,7 °C) [95]	2 %
$\Delta H_{\text{formation}}$	kJ/mol	−286 (0 °C) [95]	−294 (25 °C) [95]	2,4 %
$\Delta H_{\text{vaporisation}}$	kJ/mol	40,66 (100 °C) [95]	41,5 (101,4 °C) [95]	2 %
V_m	g/mol	18,0182 [96]	18,1331 [96]	0,6 %
M_m	g/mol	18,015	20,028	11 %
$\gamma(T)$	$\mathrm{J/m}^2$	0,071 98 (25 °C) [89]	0,071 87 (25 °C) [89]	0,17 %

Table 4.1 – Propriétés physiques de H_2O et D_2O. Lorsque (T) ou (P) est indiquée, cela signifie que la source présente la dépendance selon ce paramètre. Dans l'ordre sont présentés la dilatation thermique, la viscosité, la pression de vapeur saturante, la polarisabilité de la molécule, la masse volumique, le coefficient de diffusion translationel, la compressibilité Isotherme, l'enthalpie de fusion, l'enthalpie de formation, l'enthalpie de vaporisation, le volume molaire, la masse molaire et la tension de surface.

La différence reconnue concernant la relative « lenteur » de D_2O se traduit effectivement par un coefficient de diffusion réduit de 10 %. Nous considérons donc que les changements sont significatifs lorsqu'ils dépassent ce seuil de 10 % ce qui laisse plusieurs paramètres présentant une différence remarquable. Ce tableau synthétique présente certaines surprises comme l'impact massif sur la dilatation thermique alors que la tension de surface (eau-air) est le paramètre le moins impacté du tableau. Le changement de masse volumique se passe de commentaire mais la polarisabilité traduit la modification des modes de vibrations de la molécule pour des raisons quantiques (interprétable en termes de « masse-ressort »). L'augmentation de la viscosité est interprétée comme une traduction de la structuration plus marquée de l'eau lourde (fonction de corrélation de paire).

La pression de vapeur saturante augmentée est probablement liée à une énergie de liaison hydrogène augmentée cette dernière n'étant pas précisément quantifiée dans l'eau lourde et légère. Ainsi se dessine une image qualitative de l'eau lourde comme plus structurées et moins mobile à l'échelle moléculaire. Il est malheureusement difficile d'être plus précis dans la mesure où l'eau est un liquide complexe dans sa structure et dynamique microscopique.

4.3 Solutions acqueuses

Nous considérons les solutions salines en général comme une piste prometteuse dans les mésoporeux et microporeux. Dans le contexte de la matière molle et de la physico-chimie il semble de prime abord plus simple et plus riche de modifier les liquides via différents solutés que d'accéder à une série de solides poreux. Cela s'illustre par différents exemples comme la série de Hofmeister pour les ions ou bien la longueur de chaîne aliphatique des petites molécules (alcanes, alcools, tensioactifs...). Ces séries rationnelles courantes en formulation ont ainsi considérablement contribué à notre compréhension du monde microscopique.

Dans les microporeux les solutions salines ont été étudiées en intrusion sur les zéolites [97, 98, 99, 100] et les MOF [101, 14]. L'effet des sels dans le cas du ZIF-8 a été expliqué par une exclusion des ions hydratés ajoutant une contribution osmotique aux pressions d'intrusion [14]. Le seul ion identifié qui pénètre dans le ZIF-8 est l'ion iodure donc la sphère d'hydratation est moins stable [102, 103]. Les possibilités de solutés organiques sont vastes mais deux cas de figure peuvent être attendus. Le premier est le cas des petits solutés mouillant le ZIF-8 qui devraient s'adsorber préférentiellement au sein des pores réduisant ainsi la pression d'intrusion mais la composition devient dès lors inconnue. De plus l'éventualité de rétention au cours de l'extrusion pourrait réduire le volume accessible ce qui complexifierait le système en s'approchant plus des recherches de séparation ou catalyse que d'un modèle physique. Le second cas de figure envisageable est celui de solutés de taille plus importante ou fortement hydratés qui devraient être exclus comme les sels. L'effet osmotique ayant déjà été démontré [24] et l'expulsion prévenant tout impact sur l'eau confinée nous n'avons pas identifié ce deuxième cas comme une priorité. Nous pouvons envisager des cas intermédiaires et certaines originalités physico-chimiques mais la complexité additionnelle nous a tenu éloigné de cette approche qui est envisageable à plus long terme.

Dans les mésoporeux, les solutions salines ont été peu étudiées à notre connaissance [34, 104, 39], l'augmentation de pression induite n'étant a priori pas osmotique il y a donc confinement de solution saline en milieu hydrophobe ce qui suscite des interrogations sur la configuration des ions au sein des pores ainsi que leur impact. L'impact du pH de l'intrusion n'a pas été étudié à notre connaissance, seul une intrusion après un traitement acide nous

est connue [105]. Les solutés organiques ont à notre connaissance été très peu étudiés, mais il a été montré qu'une concentration d'éthanol réduit la pression d'intrusion dans un gel de silice greffé[34]. Ainsi la diversité des petits solutés organiques n'a pas été explorée. Les liquides organiques sont pratiques d'utilisation et proposent une grande diversité mais les plus proches de l'eau comme le méthanol (polaire et protique) mouillent les MCM-41 greffés (et non greffé). Le mouillage spontané par les alcools courts du ZIF-8 est reconnu [106]. Il en est de même pour le carbonate de propylène de sorte que nous n'avons pas identifié de liquide alternatif aux solutions aqueuses qui soit non-mouillant avec le ZIF-8 ou le MCM-41. D'autres liquides pourraient être testés, notamment parmi de nouvelles familles de solvant mais en tant que solvant ce ne sont pas de bons candidats a priori.

Deuxième partie

Matrices hydrophobes

Chapitre 5

Matériaux microporeux non mouillant

5.1 Famille et choix d'un microporeux

Les matériaux microporeux ordonnés sont historiquement très nombreux avec la grande famille des zéolithes formées d'aluminosilicates ainsi que les argiles. Ces dernières années ont vu émerger deux nouvelles familles de matériaux microporeux ordonnés d'origine totalement synthétique que sont les *Metal Organic Frameworks* et les *Coordination Organic Framework* dont l'assemblage 3D lacunaire résulte de liaisons par des molécules organiques entre des noeuds polydentates métaliques ou inorganiques. La synthèse de tels matériaux a été permise par la maîtrise de liaisons chimiques à la fois solides mais assez labiles pour autoriser le réarrangement en unités de répétitions à l'origine de la structure cristalline. Le matériau résulte généralement de l'assemblage de molécules en milieux aqueux ou alcoolique sous pression et température modérées qui est contrôlé par la composition mais aussi par la cinétique qui a permis d'obtenir une grande diversité de matériaux selon le pH, la température, les concentrations. Nous n'avons pas souhaité tenter d'hydrophobisation post synthèse et donc sélectionné parmi ces matériaux les plus fortement hydrophobes de manière à envisager que l'eau ne les mouille pas.

Les zéolites sont des silicates formées de l'assemblage des tétraèdres de silicium tétravalent qui se distinguent des clathrasiles [107] par l'existence d'une microporosité ($d < 2nm$) accessible de l'extérieur. La taille et surtout la morphologie des pores ont pu être variées avec les conditions cinétiques de synthèse ainsi que l'ajout de molécules azotées comme agent de structuration (« template »). Les premiers microporeux identifiés comme non mouillants et dont l'intrusion d'eau ai été mesuré sont des zéolites de structure MFI synthétisées par voie fluoré. Cette voie de synthèse est une voie hydrothermale en milieu alcalin dont les ions hydroxydes sont remplacés par des ions fluorures [108, 109]. A notre connaissance ces voies de synthèses en milieu fluorure ont été développées par quelques équipes dans le monde, d'abord à Mulhouse (JL.Guth, H.Kessler et R.Wey puis Joël Patarin) mais aussi à Valence (Équipe de A.Corma) et Versailles (Équipe de Gérard Ferey). Cette voie fluorure a permis de substituer des éléments ce qui a permis d'obtenir de nouvelles structures mais surtout pour notre sujet d'éliminer les ions aluminium à l'origine des sites anioniques hydrophiles. Ainsi pour un ratio Si/Al > 500 les zéolites sont appelées zéosils et sont fortement hydrophobes. Une famille associée aux zéolites est formée des aluminophosphates ($AlPO_4$)[110] et silicoaluminophosphates (SAPO)[111] microporeux développés à l'Union Carbide. Cette famille de matériaux utilise des éléments de valences différentes, par exemple 3 pour l'aluminium et 5

pour le phosphore selon le degré d'oxydation. Cela permet de grandes variations de composition avec de nombreux éléments possibles et produits une grande variété de structures dont certaines identiques à celles des zéolites (isoréticulaires). Les aluminophosphates sont globalement plus hydrophobes que les zéolites riches en aluminium car la compensation des valences élimine la charge du réseau et donc les contre-ions [110] cependant la présence de liaisons polaires induit l'adsoption d'eau [112, 113, 114] de sorte que le niveau d'hydrophobie est jugé globalement inférieur aux zéosils [110]. En principe pour obtenir une haute hydrophobie il faudrait un seul élément afin d'éliminer toute polarité de liaison et nous n'avons pas eu connaissance d'un sous groupe plus hydrophobe.

Une deuxième famille récente est celle des Polymères Organiques Poreux (POP) qui rassemblent plusieurs sous-familles en développement rapide. La sous-famille des polymères à microporosité intrisèque (PIM) est caractérisée par une microporosité peu ordonnée qui provient des cycles aromatiques formant des plans mais dont l'empilement est évité grâce à une gène stérique [115]. La sous-famille des polymères microporeux conjuqués (CMP, Conjugated Microporous Polymer)[116] comprend des matériaux non mouillants [117] mais de structuration non cristalline. La sous-famille potentiellement non mouillante des poreux aromatiques (PAF Porous Aromatic Framework) apparus en 2009 [118] repose sur une structure tétrahédrique analogue à celle du diamant mais utilisant des noyaux aromatiques de façon à former des micropores très ordonnés et fortement connectés. Hautement hydrophobes du fait de leur composition chimique, l'un de ces matériaux ne présente pas d'adsorption d'eau à saturation [119]. Cette famille récente n'a pas encore été exploré dans le cadre des SHL[120]. La sous-famille des COF, qui présentent un caractère cristallin et une composition exclusivement organique propice à l'hydrophobie, est apparue en 2005 [121]. Nous avons cependant trouvé des données d'adsorption d'eau sur ce matériau et celles-ci démontrent à la fois une bonne affinité et une très faible stabilité [122]. Cette conclusion mérite cependant de plus amples investigations avec des experts au vu de la diversité et de la complexité de ces matériaux qui sont en plein développement.

La troisième grande famille de matériaux considérés est constituée des *Metal Organic Frameworks* (MOF) [123] qui sont formés de nœuds métalliques polydentates grâce à la richesse de leur chimie de coordination et reliés par des liens organiques rigides souvent aromatiques. Le caractère labile de la chimie de coordination permet la formation de cristaux et la très petite taille des nœuds permet de former des pores de taille bien contrôlée allant d'une fraction de nanomètre jusqu'à quelques nanomètres. Cette famille de matériaux présente une très grande variété mais la présence de noyaux métalliques liés par coordination est défavorable pour la stabilité en milieux aqueux et favorise une hydrophilie importante pour de nombreux MOF [124, 125, 126] ce qui fait de la stabilité un enjeu et un défi pour l'application des MOF en général [127, 128]. Nous avons cependant trouvé deux matériaux dont il est prouvé que la forte hydrophobie prévient le mouillage : le ZIF-8 et le ZIF-71. Ces deux matériaux sont très stables en présence d'eau [129, 127, 128].

Au-delà des critères physico-chimique précités, un aspect pratique mais primordial est l'accessibilité aux matériaux. Des quantités de l'ordre du gramme sont nécessaires pour nos études. *In fine*, le ZIF-8 se distingue car disponible commercialement et il est de ce fait plus largement étudié. Nous avons choisi de concentrer notre effort sur le ZIF-8 mais il serait serait très instructif d'étudier le ZIF-71 en dynamique.

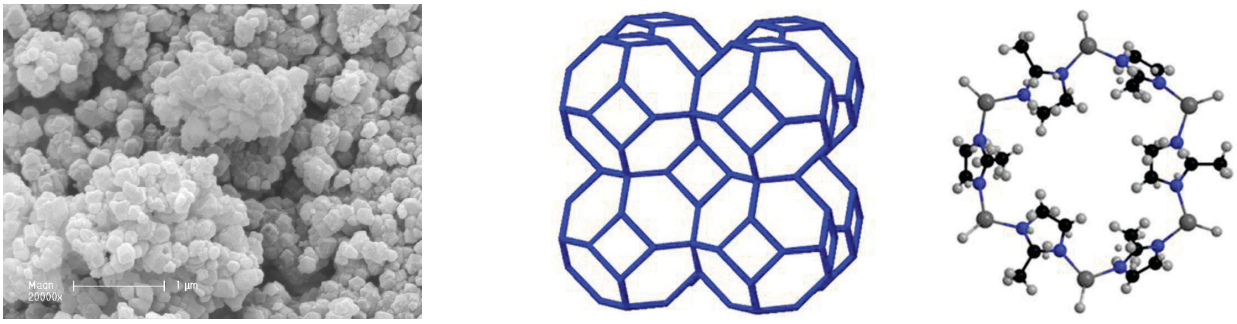
5.2 Le ZIF-8

Le ZIF-8 est formée de cavités sphériques inter-connectées et organisées en une structure cubique. Sa synthèse est considérée comme facile dans la communauté des MOF mais produire un tel matériau nécessiterait de le caractériser avec des outils non disponibles au laboratoire. Le caractère non-mouillant de ce matériau est prouvé par les expériences d'intrusion réalisées sur le ZIF-8 [24, 39], la une pression d'intrusion statique est de l'ordre de 25 MPa.

Les raisons d'une telle hydrophobie ne sont pas claires et constituent une curiosité au vu de la composition du matériau qui comporte ne nombreuses fonctions chimiques polaires a priori hydrophiles. Les composants du ZIF-8 que sont le chlorure de Zinc et le 2-méthylimidazole [1] sont tout deux solubles dans l'eau.

5.2.1 Echantillon commercial

Le ZIF-8 de BASF a été caractérisé de façon extensive. La qualité des cristaux étudié en DRX par différents auteurs est remarquable [129, 39] (figure 5.2a). L'image MEB 5.1a permet de constater le fort degré d'agglomération des particules de 0,2–0,3 µm. Les agrégats présentent une large distribution de taille autour d'une valeur typique de 1 µm. Cette imagerie électronique révèle que les grains élémentaires n'ont pas une surface très ordonnée. Le produit de BASF, après redispersion dans le méthanol, a également été caractérisé en Microscopie Électronique à Transmission [130]. Dans ce cas une taille de grain de 500 nm précisément a pu être mesurée les particules présentent une géométrie dodécahédrique bien définie comme les échantillons des synthèses de laboratoire. Cette expérience indique que l'état d'agrégation et de surface des produits de BASF n'est certes pas exemplaire mais réversible.



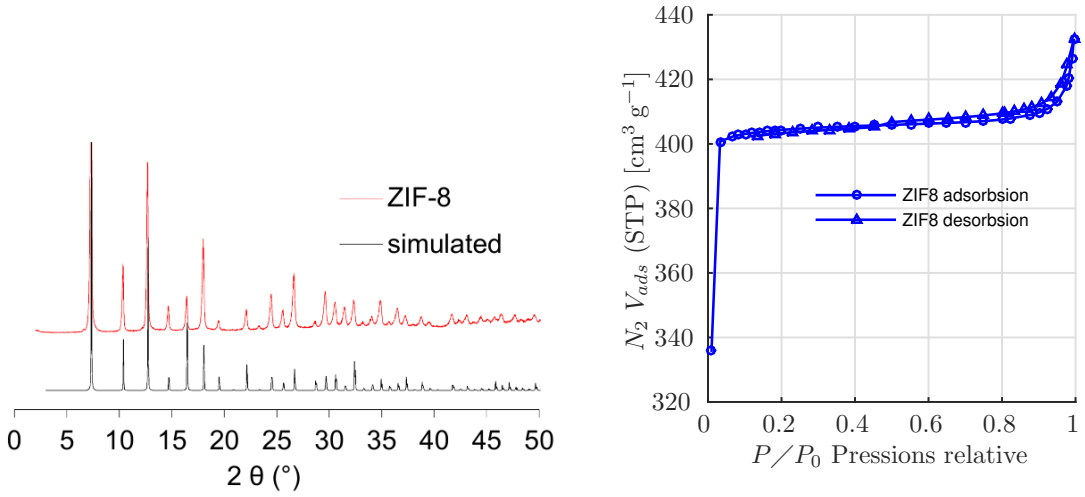
(a) (b)

FIGURE 5.1 – (a) Vue MEB d'agrégats de ZIF-8 produit par BASF, (b) Schéma d'organisation des cage et vue de la structure des portes inter-cages d'après Ferreira et col. [**?**].

Afin de nous assurer de l'accessibilité des pores, de leur caractère microporeux, de l'absence d'adsorbat et de la stabilité thermique de nos échantillons nous avons réalisé une adsorption de diazote (Figure 5.2b) de nos échantillons ainsi qu'une analyse thermogravimétrique.

On observe une adsorption de type I (IUPAC) qui confirme donc le caractère microporeux dominant. Les équipements d'adsorption d'azote standard produisent donc une isotherme peu instructive car les méthodes d'analyses dédiées aux mésopores ne sont pas applicables. Notre

1. Solubilité de 360 g /kgH2O à température ambiante



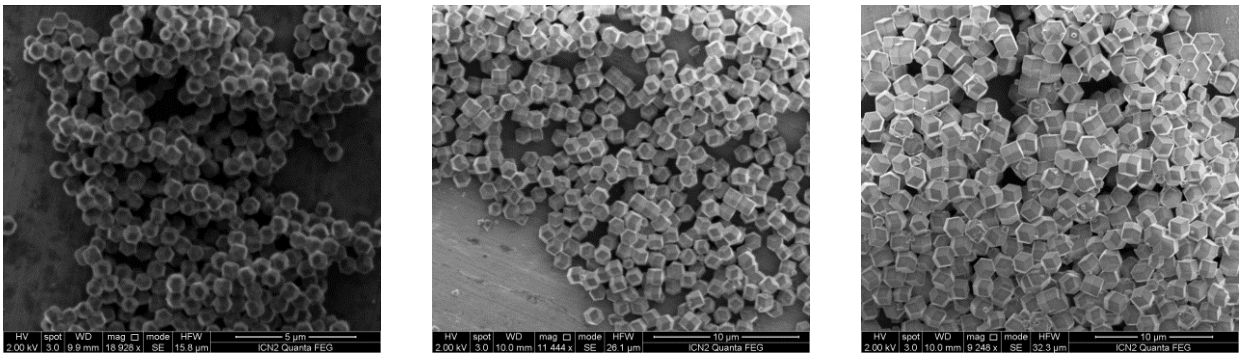
(a) (b)

FIGURE 5.2 – (a) Diffraction de Rayon X de poudre de ZIF-8. (b) Adsorption d'azote du ZIF-8 de BASF, le volume poreux est uniquement microporeux comme attendu.

adsorption visait surtout à vérifer l'accessibilité du volume poreux et nous utiliserons par la suite les données publiées obtenues par des appareils à haute définition mieux adaptés [131].

5.2.2 Particules de taille contrôlée

Un élément qui suscite la curiosité est la publication récente de mesures de pression d'intrusion statique qui varient de 21 à 28 MPa pour des particules cristallines de ZIF-8 de tailles 0,1–1,3 µm et de formes (cubique et dodécaèdre rhombique) différentes [132]. Ces résultats concernent un changement simultané de forme et de taille. Or l'hypothèse d'un impact spécifique de la taille de grain nous a semblé intéressante à approfondir. Un tel effet peut bouleverser nos perspectives sur les mécanismes limitant l'intrusion et soutenir l'hypothèse d'une limitation par la surface.



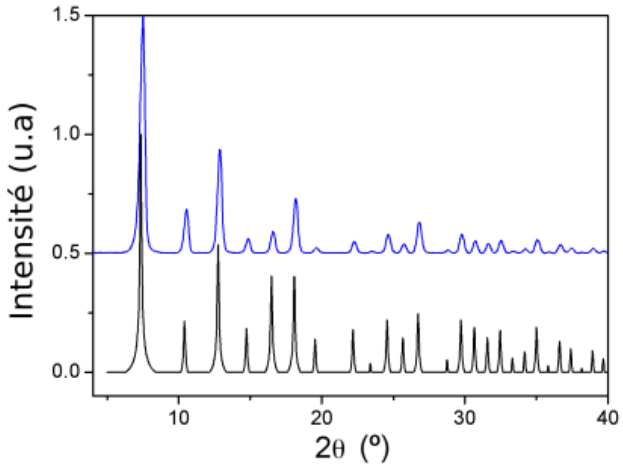
(a) (b) (c)

FIGURE 5.3 – Images MEB (Microscopie Electronique à Balayage) : (a) 0,7 µm (b) 1,0 µm (c) 2,0 µm. On reconnaît des dodécaèdres rhombiques attendus pour ces conditions de synthèse dans le méthanol.

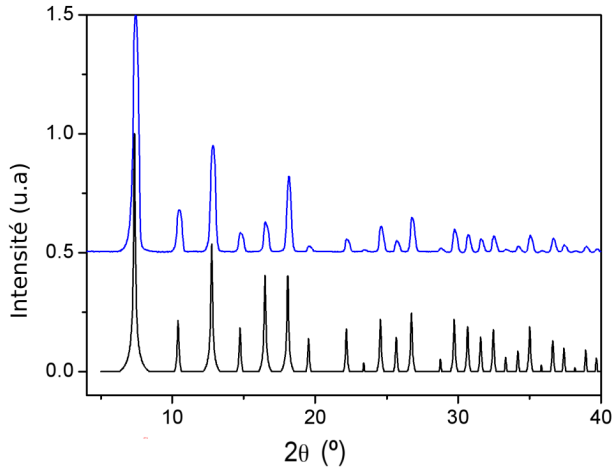
Nous avons donc cherché à tester cette hypothèse avec Inhar Imaz à l'IC2N (Barcelone) qui a synthétisé des échantillons de ZIF-8 de différentes tailles bien contrôlées et en conservant le même protocole pour chaque taille (annexe A.1) grâce au contrôle de la durée de croissance des noyaux de nucléation qui sont indépendants à faible concentration.

La qualité des cristaux ainsi formés peut être estimée par DRX (figure 5.5). La comparaison au spectre simulé permet d'identifier la structure cristalline expérimentale du ZIF-8. On ne trouve pas de différence détectable de position de pic ni de différence de largeur (limite de 10 %) mais des intensités différentes sur le ZIF-8-1000. L'analyse de la largeur des pics($5{,}5.10^{-4}$ rad) indique une taille maximale de cristallite de 170 nm qui est nettement inférieure à la taille des particules et correspond à une dizaine de mailles unitaires. On peut donc considérer que les particules présentent des joints de grain ou sont formées de nombreux cristallites ce qui est cohérent avec des études sur la croissance du ZIF-8 obtenues par AFM au cours de la croissance [133]. Les images MEB de la figure 5.3 confirment la forme de dodécahèdre rhombique attendu pour cette synthèse. Les particules sont cristalines et ne forment pas d'agrégats et ne semblent pas avoir subit d'amorphisation de surface (arrêtes et faces nettes). L'apparence monocristalline n'exclue pas la présence de joints de grains ni de défaut de surface à l'échelle de la maille cristalline qui ont été étudié par AFM in situ et ex situ [133].

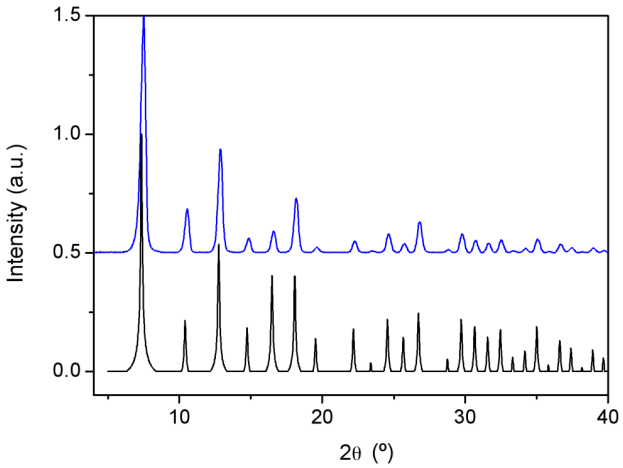
La taille des particule (figure 5.5) a été déterminée par analyse d'images MEB (IC2N) sur un nombre important de grains ce qui donne une bonne statistique permettant une bonne estimation de la symétrie et de la largeur des distributions dont l'écart type correspond à ± 5 % du diamètre des particules . On remarque cependant certaines dissymétries et irrégularités qui donnent un caractère non gaussien aux distributions. La largeur des distribution pourrait s'expliquer par l'approximation sphérique des particules qui sont ortorhombiques mais cela ne peut expliquer la dissymétrie sur la plus grande taille qui est probablement due à la cinétique de croissance des particules [133]. Les trois échantillons sont néanmoins de tailles bien distinctes car les distributions ne se recouvrent pas. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 5.1. Nous avons également testé le mouillage du ZIF-8 et obtenu que 10 % de méthanol mélangé à de l'eau induisent le mouillage de l'échantillon produit par BASF, cette valeur est très faible en comparaison de celles obtenue sur les silices greffée (65 %) non mouillantes. Ces observations montrent que le mouillage de la surface externe du ZIf-8 ne semble pas spontanée mais elle est très aisée. On peut expliquer un tel mouillage par une surface amorphe ou rendue hydrophile par des défauts chimiques comme de l'hydroxyde de zinc. Ainsi la relative mouillabilité externe ne reflète pas nécessairement la non-mouillabilité de la porosité interne ce qui interroge sur son origine et sur l'état exact de la surface externe.



(a)

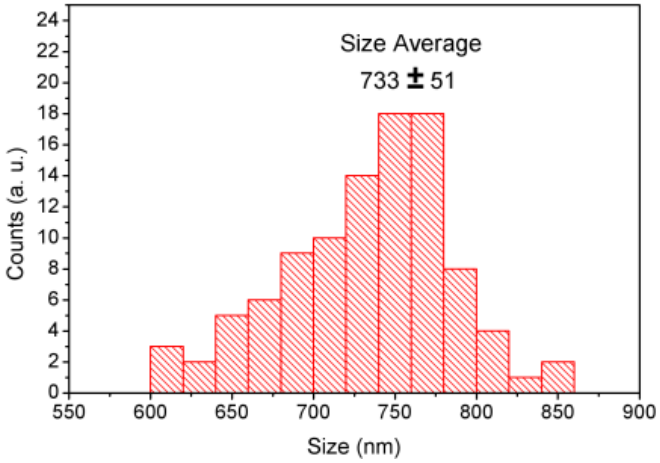


(b)

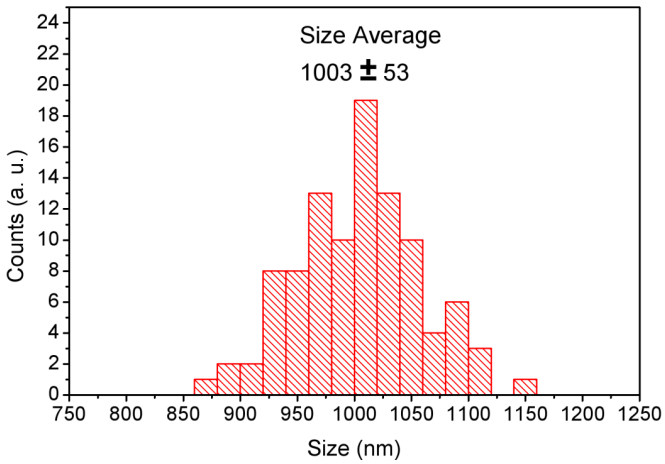


(c)

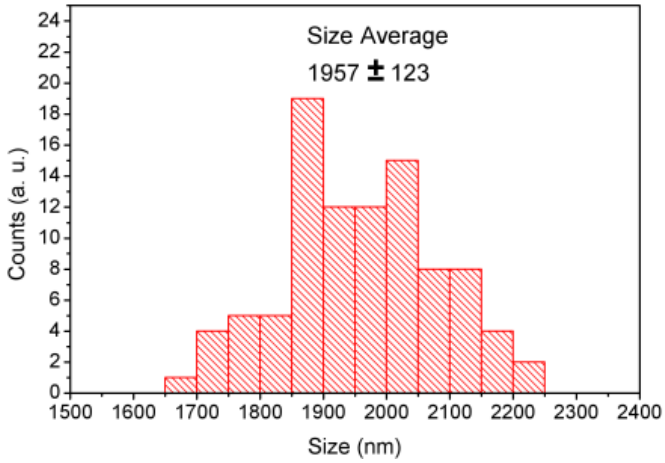
FIGURE 5.4 – Diffraction de Rayon X (DRX, voir paragraphe 6.4.1) des poudres synthétisées : (a) ZIF-8-700. (b) ZIF-8-1000. (c) ZIF-8-2000.



(a)



(b)



(c)

FIGURE 5.5 – Images MEB (Microscopie Electronique à Balayage) : (a) 0,7 µm (b) 1,0 µm (c) 2,0 µm

Nom échantillon	Diamètre moyen [nm]	Qualité DRX	Forme (MEB)	Origine
ZIF-8	100-1000	++	Aggrégé	BASF
ZIF-8-D	X	X	X	I.Imaz
ZIF-8-700	733 ± 51	+++	Dodécahèdre Rhombique	I.Imaz
ZIF-8-1000	1003 ± 50	+++	Dodécahèdre Rhombique	I.Imaz
ZIF-8-2000	1957 ± 120	+++	Dodécahèdre Rhombique	I.Imaz

TABLE 5.1 – Caractéristiques des échantillon de ZIF-8 utilisés dans ce travail.

5.2.3 Stabilité thermique des ZIF-8

La stabilité thermique du ZIF-8 a été évaluée par des mesures d'ATG sur un appareil METTLER-TOLEDO LF1100-XP1. Les masses d'échantillons étaient d'environs 10 mg, la rampe de température de 5 K/min et l'atmosphère composée d'azote et 20 % d'oxygène. Les signaux sont tous acquis dans les mêmes conditions et traités par la même méthode consistant à retirer la référence en alumine. Les courbes utilisent une échelle relative à la masse de l'échantillon. Cette masse est souvent affectée à température ambiante par les adsorbats de sorte que la masse de référence a été établie à 190 °C de façon à s'affranchir de cet effet. Le ZIF-8 est décrit comme très stable thermiquement à l'image des ZIF en général [129] ce que nous constatons sur la figure 5.6. La masse varie de moins de 1,5 % jusqu'à 370 °C où l'on assiste à une chute de 60 % jusqu'à 560 °C. Cette chute est concentrée sur une plage de 120 K ce qui correspond à une décomposition du matériau, et la stabilité aux températures inférieures indique l'absence de fraction adsorbée ou de composant fragile ce qui est cohérent avec une grande pureté chimique. La fraction massique restante de 40 % au-delà de 600 °C est cohérente avec un résiduel formé d'oxyde de Zinc (ZnO) ce qui est attendu pour l'oxydation du zinc. Ainsi, il semble que seul les ligands organiques du ZIF-8 se décomposent en gaz (NO_2, CO_2, H_2O) par oxydation aux environs de 400 °C, cette décomposition de la partie organique est quasiment totale.

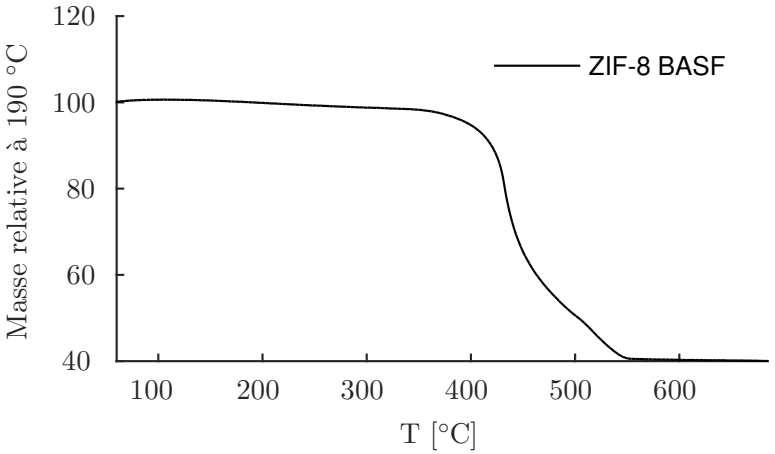


FIGURE 5.6 – Analyse thermogravimétrique du ZIF-8 produit par BASF.

Chapitre 6

Matériaux mésoporeux non mouillants

6.1 Familles et choix d'un mésoporeux

Les matériaux mésoporeux constituent aujourd'hui un vaste domaine de recherche en science des matériaux qui a été fortement soutenu par les applications en catalyse, séparation et traitement des gaz ainsi que de multiples perspectives d'applications. Fondamentalement ce domaine de recherche a réussi à réaliser de multiples voies de synthèse bottom-up en conditions douces qui ont permis une explosion de la diversité de matériaux aux propriétés de mieux en mieux contrôlées. Depuis les années 90 trois grandes familles de matériaux prometteuse pour notre sujet sont apparues et rendent possible notre démarche. Notre examen nous a amené à nous concentrer sur l'une et aboutit à la sélection d'un seul matériau pour notre travail, le MCM-41 (Figure 6.1a).

6.1.1 Différentes matrices greffables

Historiquement la première famille de mésoporeux de synthèse est formée des « Micelle Templated Silica » qui sont effectivement formés de silicates amorphes (SiO_2) condensés autour de micelles de tensioactifs qui servent d'agent de structure et déterminent la géométrie et l'organisation des pores. Ainsi le matériau de référence, qui fut le premier synthétisé dans les laboratoires Mobil est le MCM-41 formé de pores cylindriques organisés en maille hexagonale [66]. Le choix des sources de silice et des tensioactifs, ainsi que les conditions pilotant la cinétique de condensation de la silice (T, pH, durée) a permis un large développement de ces matériaux. Leur synthèse facile les rend accessible mais en ce qui nous concerne leur caractère hydrophile est un défi majeur, il est nécessaire d'introduire des groupes hydrophobes à leur surface ce qui complique nettement leur fabrication, peut dégrader leur stabilité et leur structure ainsi que le contrôle de leurs propriétés [134]. Dès la découverte du MCM-41 en 1992 par les groupe de Kresges [135, 66] ainsi que de Kuroda [136], sa structure ordonnée à échelle nanométrique à suscité une grande attention. Dès lors son mécanisme de formation a été imaginé de deux manières[66]. La première et la plus intuitive est d'imaginer un assemblage des micelles en hexagone suivi d'une condensation qui fige la structure alors que l'on peut envisager une condensation progressive autour de micelles approximativement cylindriques et qui s'assemblent progressivement pour former la structure finale. Dès 1993 des travaux ont permis de considérer un deuxième mécanisme comme dominant valable en condition acide [137]. Sans aller plus en détail remarquons que ce schéma dépend des conditions de synthèse et

n'est donc pas universel, de nombreuses variations de conditions et de compositions ont amené à trouver d'autres mécanismes associés à d'autres morphologies concernant par exemple la croissance des micelles [138].

Nous avons donc envisagé d'autres familles de matériaux, une famille très proche est formée des « Periodic Mesoporous Organosilica » qui ont été découverts à la fin des années 90 dans trois groupes (Ozin, Stein, Inagaki)[139]. Ces matériaux sont nés des difficultés à fonctionnaliser les MTS et s'en distinguent donc par le remplacement des liaisons siloxanes par des liens organiques qui introduisent une périodicité dans la structure de la phase solide et permettent une fonctionnalisation avancée par exemple avec la « click chemistry » [140]. Cette introduction de groupes organiques comportant par exemple des noyaux aromatiques permet de réduire le caractère hydrophile des matériaux mais ne semble pas suffisant pour obtenir un caractère non-mouillant [141], l'hydrophobie est comparable aux carbones mésoporeux avec une condensation capillaire aux environs de 70% de la pression de vapeur saturante. Ainsi les PMOs doivent être post fonctionnalisés par des groupements hydrophobes de façon analogue aux MTS, ce greffage est possible [142].

6.1.2 Réaction de greffage

Le principe du greffage hydrophobe est identique aux différents greffages de surface existants et consiste à former une liaison covalente entre la surface du solide et des molécules d'intérêt. La formation d'une telle liaison nécessite une réactivité de surface qui est simplifiée dans le cas des silicates par la présence des groupes hydroxyles.

Historiquement les fonctionnalisations hydrophobes ont été très utilisées sur des surfaces macroscopiques [143]. Le deuxième grand champ d'applications concerne la fonctionnalisation de surfaces colloidales [144, 145, 70]. L'absence de confinement permet de greffer de longues chaînes hydrocarbonées (parfois fluorées) dont la gène stérique induite est contrebalancée par l'utilisation de multiples fonctions chimiques simples qui accélèrent la réaction et offre la possibilité de liaisons entre greffons qui permettent une densité supérieure à la densité des hydroxyles de surface. Le grand avantage de ces techniques est la simplicité de la mise en œuvre. En revanche une limitation largement reconnue est la difficulté à obtenir une monocouche dense sans former de multicouche qui est très favorisée par la triple fonctionnalité qui autorise une polymérisation avec ramification. Un article utilisant des greffons trifonctionnels dans des MCM-41 [146] montre une densité de greffage déterminée par la quantité de réactif ce qui pourrait indiquer une polymérisation au lieu d'une limitation par la densité de sites de greffage disponibles.

L'utilisation de greffons trifonctionnels n'est donc pas indiquée pour assurer une structure de monocouche d'épaisseur régulière. Le peu de caractérisation possible de ces monocouches et des retours évoquant des porosités bouchées par une polymérisation des greffons nous a amené à ne considérer que des greffons monofonctionnels. Une hydrophobie élevée nécessite certes des groupes chimiquement hydrophobes mais aussi l'optimisation de la gène stérique pour empêcher l'eau d'accéder aux sites hydrophiles via une couverture dense et complète des sites hydrophiles sans introduire de nouveaux groupe hydrophiles accessibles. Une difficulté pour notre application est que les courbes d'adsorption d'eau sur MCM-41 greffés sont quasi inexistantes de sorte que nous n'avons généralement pas d'éléments nous assurant du caractère non mouillant des produits de greffage.

La littérature la plus proche de notre utilisation consiste en des greffages hydrophobes de

silices mésoporeuses qui ont été développés à la fin des années 90 et début des années 2000 en vue notamment d'utilisation en chromatographie [144]. Parmi ces nombreuses méthodes publiées par plusieurs groupes de recherche, aucune n'a été développée spécifiquement en vue de rendre la surface non-mouillante. Des matériaux greffés ont pu être étudiés en intrusion [34, 35] grâce à une collaboration avec le groupe les ayant développés (ICGM, Montpellier). Cependant un départ à la retraite a induit une perte de savoir faire. Ainsi nous nous sommes appuyé sur ces travaux mais nous avons aussi tenté d'autres voies de synthèse simplifiée par l'utilisation d'un milieu acide.

6.2 Synthèse par voie acide puis substitution

Les synthèses en milieux acides, qui présentent une charge de surface réduite, permettent de réaliser un greffage par substitution des tensioactifs sans élimination préalable. Ce procédé initié par Antochshuk et Jaroniec [147, 148] permet alors un greffage simple à la suite d'une synthèse acide aisée. Une seconde simplification provient en outre du milieu alcoolique, excellent solvant des tensioactifs [69], qui ne semble pas requérir de condition anhydre d'après Lin et col. [149]. Enfin cette approche ouvre la possibilité de contrôler la densité de greffage finale en ajustant la concentration de greffon dans le milieu réactionnel [150]. Notre protocole de synthèse, détaillé en annexe A.3, reprend celui utilisé par le groupe de Mou [149, 150]. Certaines variations et absences de détails nous ont amenés à utiliser une troisième référence du groupe utilisant aussi l'acide nitrique avec l'intérêt de se lier fortement aux tensioactifs facilitant ainsi leur désorption [151]. Une modification inspirée des travaux fondateurs de Beck [66] est l'utilisation d'un autoclave en vue d'améliorer la structure et la condensation de la silice grâce à une longue durée de réaction et une température élevée.

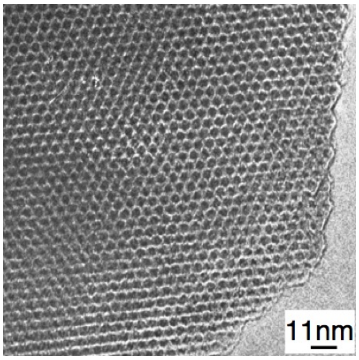
J'ai reproduit cette voie de synthèse acide suivie du protocole de greffage par substitution sans parvenir cependant à obtenir de matériaux présentant d'intrusion sous haute pression. Suite à ce constat j'ai commencé par évaluer la densité de greffage. J'ai trouvé une fraction organique supérieure à 10 % qui correspond à une densité de greffage suffisante. Le mouillage macroscopique a été testé comme illustré sur la Figure 6.1b par un test au méthanol (voir paragraphe 3.4.1.3). Ce test a fourni des résultats de 65 % proche des 70 % que nous avons mesuré sur des MCM-41 non mouillant obtenus de Michelin-Jamois [39].

L'absence d'intrusion sur des matériaux fortement non mouillant macroscopiquement peut s'expliquer par une deuxième hypothèse qui est l'obstruction des pores en raison soit de constrictions liées à des défauts de structure soit résulter de l'adsorption de greffons en excès et surtout de dimères formés par hydrolyse [35]. J'ai essayé d'éliminer ce bouchage potentiel des pores avec deux étapes additionnelles :

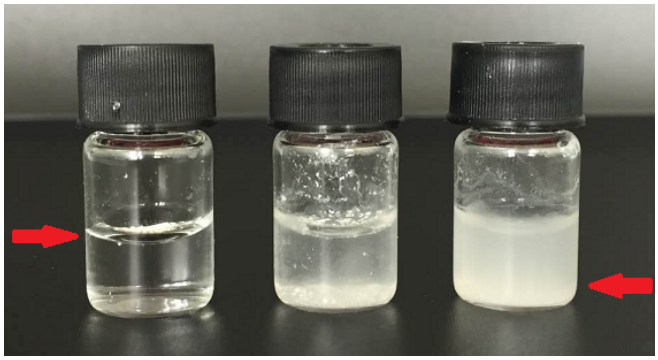
- Des lavages multiples par dispersion et centrifugation dans une série de solvants issu du protocole de Montpellier [152]
- Une extraction au toluène avec dispersion et sonication sur une longue durée.

Le résultat du test de mouillage au méthanol est resté identique, de même que la fraction organique mesurée par calcination, je ne suis toujours pas parvenu à détecter d'intrusion. Ainsi l'hypothèse la plus sérieuse restant est devenue d'une obstruction principalement due à des défauts de la structure, ce qui nous a amené à rechercher des caractérisations structurales de nos échantillons par la diffraction de rayon X et l'adsorption d'azote (section 6.4).

Comme précisé au paragraphe 6.4 les résultats de ces caractérisations indiquent une structure moins ordonnée en synthèse acide qu'alcaline. La structure hexagonale de MCM-41



(a)



(b)

FIGURE 6.1 – (a) Vue en TEM de pores de MCM-41 d'après Beck et col. [66]. (b) Exemple de test de mouillage au méthanol. L'échantillon de MCM-41 flotte sans imbibition à 60%, à 65% il s'imbibe spontanément et se disperse dans le liquide à 70%.

semble dégradée par rapport à l'échantillon alcalin. Ces résultats impliquent *a minima* une mauvaise condensation qui ne résiste pas aux conditions d'extraction ou de greffage proposé. Nous avons voulu discriminer le rôle de la synthèse acide du greffage par substitution, et pour cela avons appliqué le greffage anhydre à un échantillon synthétisé par voie acide. Le résultat a été l'obtention d'une intrusion nette à haute pression avec un greffon très court de triméthylcloride présentée sur la Figure 6.2. On peut estimer selon la définition choisie une pression d'intrusion de 28,0 MPa d'un volume d'environ 0,3 mL/g ce qui est cohérent avec le volume poreux mesuré. Le test de mouillage au méthanol indique 70 %.

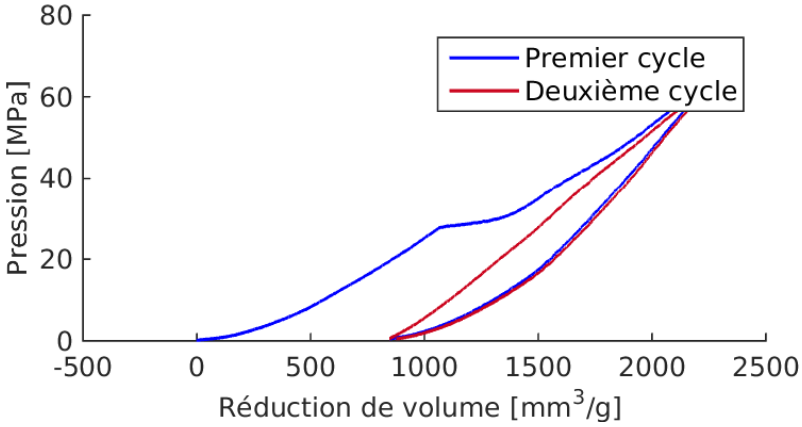


FIGURE 6.2 – Courbe d'intrusion obtenue après greffage en milieux anhydre de triméthylchlorosilane sur l'échantillon obtenu par voie acide après extraction en milieux alcoolique acide.

Cette expérience démontre que les échantillons acides peuvent effectivement être greffés de façon à devenir non-mouillants avec une faible incertitude sur la pression d'intrusion. Soulignons néanmoins l'absence d'extrusion spontanée qui apparaît cohérente avec la relative faiblesse de la pression d'intrusion. Ce résultat positif sur un greffon court contraste avec l'absence d'intrusion mesurable avec des greffons plus long comme l'octyldiméthylchloride malgré des fractions organiques élevées 20 % et des tests de mouillages voisins de l'ordre de

70 %. Ces résultats m'a amené à une analyse selon laquelle l'absence d'intrusion résulte d'une constriction favorisée par les grandes tailles de greffons (octyldiméthylchloride). Cette notion d'obstruction apparente est contre intuitive du fait des tailles de greffons inférieure au rayon moyen des pores. Soulignons ici qu'une simple constriction qui induirait une démultiplication de la pression d'intrusion suffit à apparaître comme une obstruction complète au cours de nos expériences d'intrusion limitées en pression. Dans le cas de greffons longs, nos succès sur les échantillons alcalins n'ont pas pu être reproduit sur les échantillons de la voie acide ce qui m'a conduit à faire l'hypothèse que les défauts de structure de la matrice acide sont déterminants dans cette obstruction probable des pores.

6.3 Synthèse avancée par voie alcaline

6.3.1 Synthèse de la matrices

La synthèse alcaline des MCM-41 produit des matrices plus condensées [153] avec des liaisons hydrogènes affaiblies par le tensioactif du fait de la moindre densité de silanols de surface. Le principe de formation des MCM-41 en condition alcaline diffère des conditions acides en ce que les silicates sont chargés négativement et peuvent directement interagir avec les tensioactifs cationiques. Cela modifie la cinétique de condensation qui est impactée par l'adsorption compétitive des anions [154]. La morphologie des particules produites est ainsi plus compacte que ce que permet la voie acide [155, 151, 156].

Notre protocole de synthèse des matrices MCM-41 par voie alcaline est celui développé par l'équipe MACS à Montpellier [157, 144]. Dans ce protocole, sont utilisées comme source de silice des particules colloïdales au lieu du TEOS couramment employé. Cette synthèse, dite pseudomorphique, engendre des sphères de MCM-41 micrométriques dont la taille est héritée de la source colloïdale mais peut conduire à des pores de structure moins régulière que la synthèse classique à base de TEOS [157]. Cette synthèse pseudomorphique requière une agitation douce, bien contrôlée, pour maintenir l'homogénéité de la suspension colloïdales et garantir ainsi le contrôle de la morphologie des particules finales[158]. Ce type de synthèse est particulièrement intéressante pour la préparation de monolithes car elle offre un bon contrôle de la macroporosité [159]. Dans notre cas, pour éviter la formation de pores irréguliers nous avons utilisé comme source des particule de taille modeste (10 nm) propices à la totale dissolution des silicates. En outre, une source de silice colloïdale n'induit pas de libération d'éthanol (comme le TEOS) qui tend à se concentrer dans la phase organique des micelles et ainsi favoriser la réduction du diamètre de pore.

Il existe toute une littérature dédiée au contrôle de la morphologie des particules en vue notamment d'applications de génie chimique. Les difficultés constatées avec la synthèse acide nous ont amené à nous concentrer sur la structure et la taille des pores plutôt que sur la morphologie et la taille des particules.

Le principe du protocole détaillé en annexe A.4 est de dissoudre les réactifs et d'établir un pH alcalin qui ralentit la condensation et favorise ainsi l'homogénéisation du milieu réactionnel et la structuration des particules. Le pH est imposé en premier par dilution de la soude, puis le tensioactif (Ammonium quaternaire, CTAB) est introduit et homogénéisé avant d'introduire très progressivement la source de silice (Aerosil 200, Degussa). L'homogénéisation de ce sol est l'étape clef avant de l'introduire en autoclave pour poursuivre la condensation à 105 °C sur une durée typique de 12 heures. La qualité du sol qui n'est plus agité une fois

placé dans l'autoclave ainsi que la durée de la condensation sont les deux paramètres auxquels nous j'ai été particulièrement attentif en ce qu'ils sont reconnus comme déterminants pour la qualité de la matrice produite.

Les particules de MCM-41 ainsi produites ont tendance à s'agglomérer. Un broyage manuel permet leur séparation et l'obtention d'échantillons sous forme de poudre fine et pulvérulente. L'impact de la taille des particules mésoporeuses, reste un paramètre inexploré.

Notre intérêt pour les MCM-41 tient en partie à la possibilité de modifier la taille des pores sans impacter la géométrie comme c'est le cas d'autre silices mésoporeuses. Les tensioactifs utilisés sont des ammonium quaternaires donc cationiques (donc toxiques voire cancérigènes) de solubilité moyenne. Ils forment des micelles très stables et de taille bien définie. Ils existent avec différentes longueurs de chaîne aliphatique dont le nombre de carbones définit le diamètre des micelles formées :

- C18 : bromure d'octadécyltriméthylammonium
- C16 : bromure d'héxadécyltriméthylammonium
- C14 : bromure de tétradécyltriméthylammonium
- C12 : bromure de dodécyltriméthyammonium

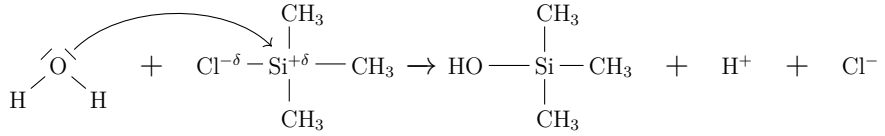
En outre, le diamètre des micelles peut être augmenté par l'ajout d'agents gonflant comme le Triméthylbenzène (cancérigène) [2]. Son utilisation n'est pas nécessaire pour la synthèse de petits pores bien ordonnés et souhaitable en raison du désordre qu'il introduit dans l'arrangement des pores [51]. L'utilisation d'un tensioactif avec une chaîne plus courte comme C10 est aussi possible mais semble produire une porosité moins ordonnée et de caractérisation plus difficiles [58]. Ainsi la fenêtre de taille de pore synthétisables reste limitée.

L'extraction des tensioactifs peut être réalisée de deux façons, la plus simple est la calcination mais elle induit une évolution de la matrice par condensation voir dégradation on peut aussi envisager d'utiliser une extraction dite Soxhlet qui consiste en un reflux d'éthanol acidifié qui extrait les tensioactifs en laissant intact la matrice [69, 160]. Nous avons choisi d'adopter une calcination longue d'environs 8 h à une température de 550 °C afin d'assurer une bonne condensation de la matrice de silice (voir les détails de la synthèse en annexe A.4).

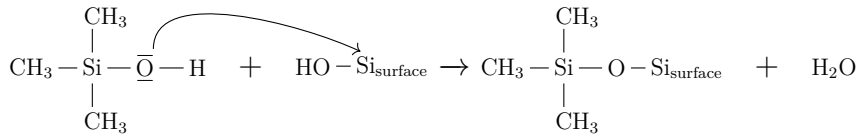
Les échantillons synthétisés avec quatre tensioactifs de longueur différente ont permis d'obtenir des matrices de silice de différents diamètres de pore que nous avons caractérisé comme décrit au paragraphe 6.4. Cette étape de caractérisation, en particulier de la surface de pore [51], nous permet d'adapter les quantités de réactifs dans l'étape de greffage qui suit. Les matrices natives sont hydrophiles. Le greffage permet l'obtention d'un degré d'hydrophobie suffisant pour rendre non-mouillante la surface interne des pores.

6.3.2 Hydrophobisation par greffage anhydre

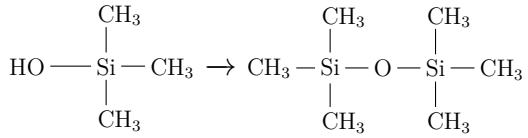
Le principe du greffage consiste à former une liaison covalente entre des silanols de surface hydrophiles et les greffons organiques sous forme de chlorosilanes hautement réactifs. Cependant les chlorosilanes s'inactivent par dimérisation en présence d'eau ce qui exige des conditions anhydres strictes afin de garantir la formation de la liaison voulue. Le mécanisme commence par la réaction de formation de silanols de surface :



Ensuite se produit le greffage avec le silanol que l'on appelle condensation en raison de l'élimination d'une molécule d'eau :



Un défaut de cette voie de synthèse est que la présence de greffon hydrolisé permet une réaction secondaire de dimérisation :



Cette réaction de dimérisation abaisse le rendement du greffage et n'est pas bien maîtrisée à notre connaissance, ainsi un trait commun des synthèses publiées est l'emploi d'un large excès de greffon.

La réactivité des dimères est considérée comme négligeable mis à part la réaction inverse d'hydrolyse. Ils sont en principe encore plus solubles que le greffons. En revanche ce sont des molécules qui présentent une grande affinité pour la monocouche greffée du fait de leur similarité et de la taille doublée qui atteint 16 carbones et favorise la structuration sous l'effet des attractions de Van der Waals. Ces effets illustré par les alkanes aliphatiques indique que l'énergie thermique peut être dominée pour ces longueurs comme l'illustre les températures de fusion des alkanes [1] Ainsi le passage de 8 à 16 carbones est déterminant pour l'adsorption et la mobilité des greffons et leurs dimères.

Cette adsorption potentiellement massive de dimères ou de réactifs non greffés dans les pores à l'issue de la réaction est une des difficultés de ces fonctionnarisations de nanoporeux. En effet leur élimination nécessite un lavage approfondi. Nous avons utilisé la dispersion suivie de centrifugation préconisée dans un protocole publié [142]. Ces éléments expérimentaux justifient la nécessité d'utiliser des greffons monofonctionnels pour prévenir toute polymérisation involontaire qui comblerait la porosité dans le cas de greffons longs. Les greffons courts comme le trimethylchlorosilane réduisent ce risque [149]. L'autre raison qui impose un lavage approfondi est la présence massive de tensioactif dont le résiduel adsorbé pourrait diminuer l'hydrophobie. Nous avons donc pris un soin particulier lors des lavages mais l'impossibilité de le caractériser implique une légère incertitude.

La libération par hydrolyse de l'ion chlorure et le proton n'est pas anodine car constitue une libération d'acide chlorhydrique dans un milieu organique qui s'accompagne d'une conversion des molécules d'eau en ion hydronium favorisant la réaction inverse ainsi qu'une possibilité d'hydrolyse acide de la matrice silicate susceptible de conduire à sa déformation. Une revue indique que la présence de HCl n'impacte pas la réaction [161] mais ne donne pas plus de détail.

Ainsi comme pour toutes les synthèses basées sur des réactions réversibles nous piégeons le sous-produit ce qui requière la présence d'une base organique comme la pyridine. Nous

1. Les manuels scolaires indiquent que l'octane se solidifie à -56°Cmais l'héxadécane à 18°Cet l'octadécane à 28°C. Des tendances analogues existent pour les tensioactifs bien que la nature du contre ion soit elle aussi déterminante pour un corp gras donné on obtient des savons liquides avec du potassium mais solide avec le sodium.

avons vérifié qu'une synthèse en l'absence de pyridine ne fonctionne pas ce qui corrobore le mécanisme ci-dessus. Notre choix s'est porté sur la pyridine malgré sa toxicité en raison de son usage dans les protocoles publiés. La substitution par une triéthyle amine non cancérigène demanderait de tester son efficacité car le mécanisme de catalyse par assistance nucléophile diffère [161].

6.4 Caractérisation et comparaison des matériaux

6.4.1 Cristallographie aux rayons X

Les mesures de diffractométrie de rayons X ont été réalisée au CMTC par Stéphane Coindeau sur des équipements permettant une incidence rasante adaptée à nos poudres peu denses. Les conditions d'acquisition des spectres respectent la méthode dite « 2θ » présentée à la section 6.4.1. On peut identifier les trois pics attendus sur la figure 6.3. L'identification des pics par leur indice réticulaires est facilité par la suppression de la ligne de base. Leur position est bien cohérente avec les prévisions à partir de la maille cristalline de symétrie hexagonale et invariante par translation, le premier pic permet de calculer la distance interéticulaire $d_{100} = 2\pi/q_{100}$ dont on déduit la distance entre centre de pore $a = 2/\sqrt{3}\ d_{100}$. Cette figure

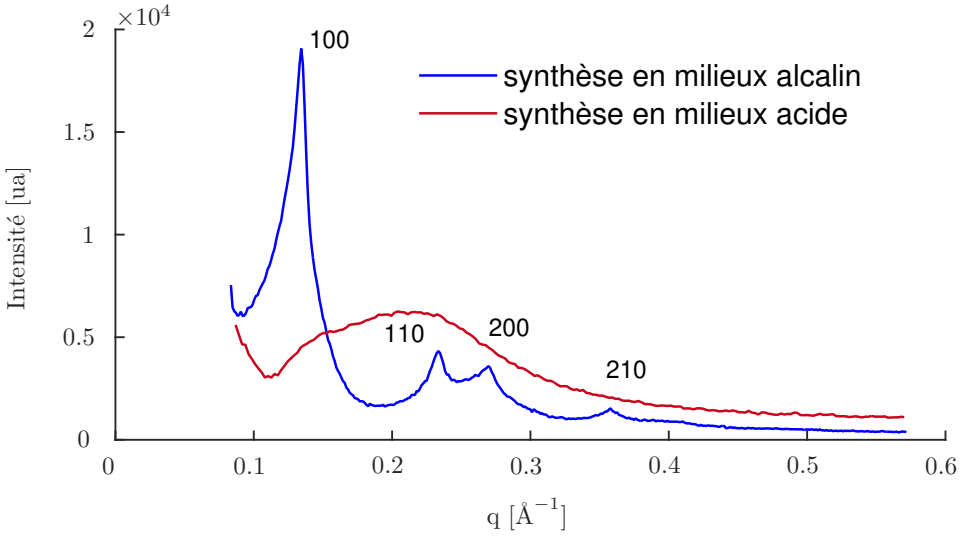


FIGURE 6.3 – Comparaison des DRX6.4.1 obtenues sur des échantillons synthétisés par voie alcaline et par voie acide après extraction des tensioactifs par reflux dans de l'éthanol acide dans les deux cas. Les pores de l'échantillon acide sont très peu ordonnés en comparaison de ceux de l'échantillon alcalin.

met en évidence un échantillon acide défectueux qui remet en question les étapes de formation, d'extraction voire de greffage. Nous avons pour cela effectué une série de diffractogrammes sur la même matrice synthétisée par voie acide après chacune des étapes. Les diffractogrammes de la figure 6.4 montrent que l'arrangement des pores obtenus par synthèse acide n'est pas dégradé ni lors de l'extraction ni lors du greffage : l'arrangement serait défectueux à l'issue de la condensation. Ces diffractogrames de rayons X montrent que la matrice synthétisée en voie acide est peu ordonnée avant extraction mais la présence des tensioactifs réduit le contraste.

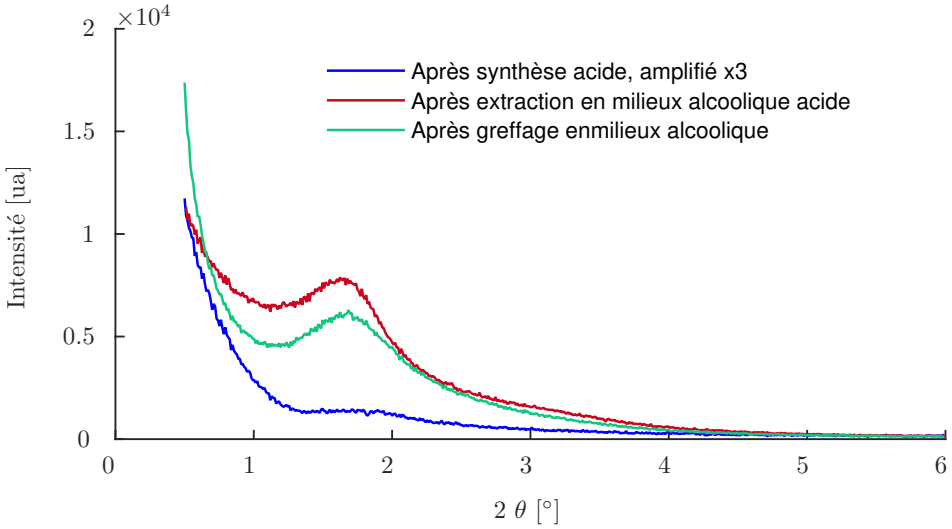


FIGURE 6.4 – Comparaison des DRX obtenues sur un échantillon synthétisé par voie acide avant et après extraction puis après greffage. Par soucis de lisibilité un facteur amplificateur de 3 a été appliqué sur la DRX de l'échantillon avant extraction.

L'ordre ne semble pas affecté par les conditions d'extraction de reflux dans l'éthanol acide. Celles-ci ont été choisies pour leur proximité avec le processus de greffage de Mou et col. [150]. Le greffage en milieu anhydre n'affecte pas le diffractogramme. En conclusion, on montre que c'est bien la synthèse en milieu acide qui est à l'origine des défauts d'arrangement observé et non les étapes successives de greffage alcoolique ou anhydre. Un autre élément allant dans le sens d'une mauvaise condensation est une perte de masse en ATG après extraction. En effet la perte de masse est de 9 % entre 250 °C et 900 °C contre 2 % pour une matrice issue de la synthèse alcaline. Cette mauvaise condensation sur une synthèse *a priori* simple pourrait s'expliquer par l'utilisation d'acide nitrique en autoclave 6.2. En définitive, reste à résoudre ce problème de condensation pour que la synthèse acide devienne réellement attractive.

Concernant l'approche alcaline, les diffractogrammes de la Figure 6.5 sont de qualité comparable à ce que l'on peut trouver dans la littérature [58] même is la qualité de l'arrangement observé reste légèrement en deçà des meilleurs résultats publiés à notre connaissance [162, 163]. Ceux-ci ont été obtenus grâce à une longue condensation sur 10 jours en milieu alcalin à partir d'une source de silice moléculaire (TEOS)[163]. Notre synthèse alcaline pourrait donc être améliorée selon cette direction mais notre priorité porte sur la géométrie des pores avant et surtout après greffage. L'arrangement des pores semble inchangé par l'extraction par reflux dans de l'éthanol acide. La matrice synthétisée en voie alcaline n'est pas impactée par une calcination brève de 1 h. L'arrangement des pores est amélioré par la calcination longue. La distance inter-centre est réduite de seulement 1 % ce qui indique une bonne condensation [69].

6.4.2 Caractérisation par adsorption d'azote

Les échantillons synthétisés par voie alcaline et calcinés présentent des porosités dont le diamètre dépend du tensioactif utilisé que l'on peut mesurer avec l'adsorption de diazote comme présentée sur la Figure 3.1. Ces mesures ont été effectuées au LEPMI par Vincent

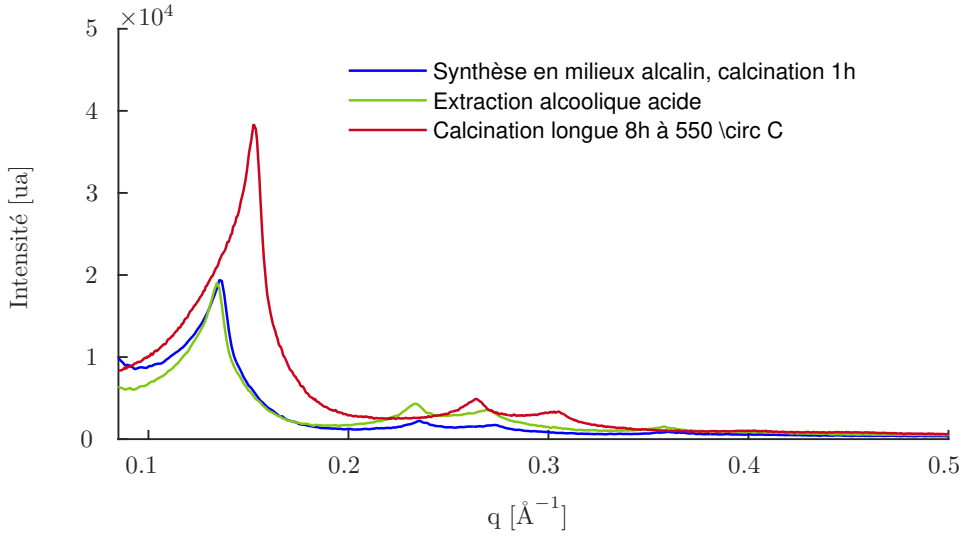


FIGURE 6.5 – Diffraction de rayons X sur un échantillon formé avec le tensioactif C18 après calcination courte, longue ou extraction alcoolique acide .

Martin, avec un dégazage préalable à 150 °C pendant 8 h sur des quantités de 50 mg.

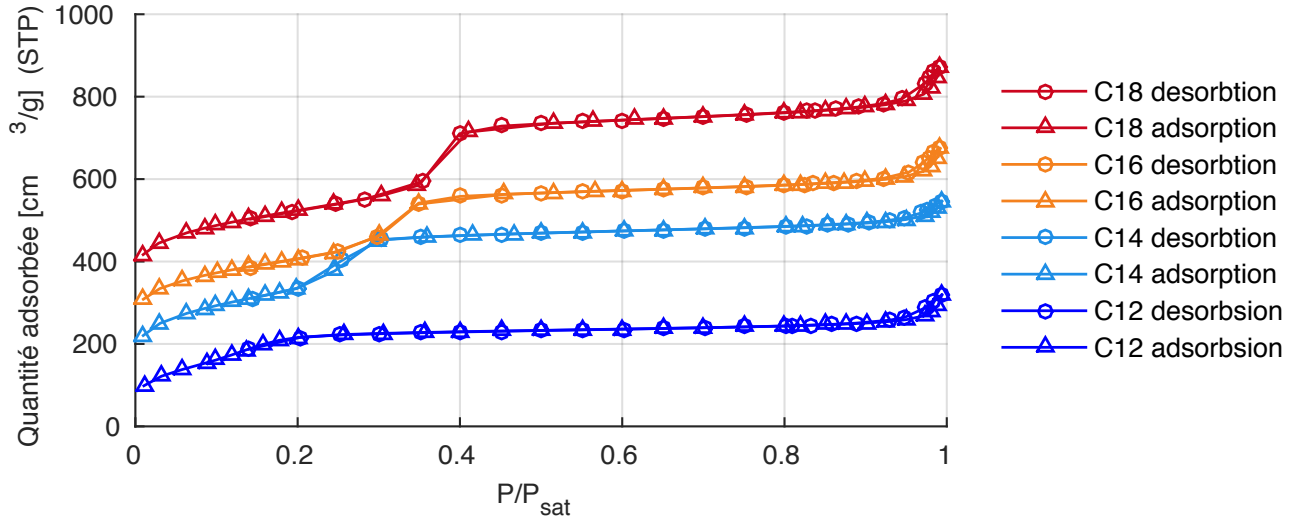


FIGURE 6.6 – Adsorption de diazote après calcination et dégazage sur les échantillons synthétisés avec différents tensioactifs « CN » où N indique le nombre de carbone de la chaîne aliphatique. Les courbes sont décalées de 100 cm^3/g pour la lisibilité.

Ces courbes d'adsorption 6.6 sont du type IV selon la nomenclature IUPAC ce qui est caractéristique d'une mésoporosité monodisperse, l'ampleur de la marche observée correspond en effet à la condensation capillaire au sein des pores. On peut définir ainsi une pression de condensation capillaire et un volume de diazote adsorbé au sein des pores. Dans le détail, on remarque aux plus basses pressions relatives une première partie concave, qui correspond à l'adsorption sur les sites les plus hydrophiles en très faible quantité.La seconde partie est convexe et correspond à l'adsorption multicouche utilisée pour la BET. Puis survient la marche correspondant à la condensation capillaire dans les pores, on la repère avec le

point d'inflexion. Enfin on observe un plateau légèrement montant jusqu'à la saturation qui correspond à l'adsorption sur la surface externe et la macroporosité de la poudre. Le volume des mésopores V_{pore} est donc précisément mesuré au début de ce plateau. Les volumes poreux et surfaces spécifiques pour chaque type d'échantillon sont résumés dans le tableau 6.1.

$N_{\text{aliphatique}}$	S^c_{BET} m^2 /g	V^c_{ads} cm^3 /g
12	710	0,34
14	723	0,56
16	632	0,56
18	684	0,66

Table 6.1 – Caractérisation par adsorption d'azote des MCM-41 après calcination selon le nombre de carbones de la chaîne aliphatique $N_{\text{aliphatique}}$. La surface interne des pores S^c_{BET} calcinée est mesurée par la méthode BET. Le volume des mésopores est obtenu en relevant le volume de N2 adsorbé juste après la condensation capillaire ce qui donne lieu à une incertitude de lecture estimées à $\pm 2\,\%$.

On remarque la diminution de la condensation capillaire en ampleur et en pression relative ce qui est attendu avec la diminution de la taille des pores et est similaire aux courbes publiées [162, 58]. Ainsi la courbe la plus adaptée pour nos mesures est celle produite par les MCM-41 de tensioactif C18 car elle présente une marche de condensation capillaire ample et verticale (monodisperse) suivie d'un plateau horizontal. La fiabilité des mesures utilisant la marche de condensation capillaire et la BET est notoirement limitée pour les tailles de pores de nos échantillons, ce qui nous a amené à examiner et appliquer les différentes méthodes reconnues présentées dans l'état de l'art (figure 3.1) :

- Géométrique : Combinant V_{pore}, distance entre pores (DRX) et géométrie hexagonale [51, 58, 164].
- Gürvitch : $D = 4V_{pore}/S_{BET}$ avec une section de diazote de 13,5 Å [51].
- BJH (Barrett Joyner Halenda) : Condensation capillaire avec la loi de Kelvin modifiée par Halsey, sous estime [59, 58, 165, 52, 51].
- BJH ATH : Condensation capillaire avec la loi de Kelvin modifiée par Halsey, Ahn et Tolman, sous estime légèrement [51].
- BdB : Kelvin modifiée par Broekhoff et de Boer avec la désorbtion, sur estime légèrement [51, 52].
- HKSF : Modèle d'interaction de Horvath Kawazoe en pores cylindriques (Saito-Foley) indiqué pour les micropores [51].

Nous constatons sur la figure 6.7 que les différentes méthodes produisent des résultats significativement différents bien que ceux-ci restent monotones et du même ordre de grandeur. On constate une tendance croissante avec le nombre de carbones de la chaîne aliphatique des tensioactifs mais cette croissance est plus ou moins régulière selon les méthodes employées.

Les écarts entre les méthodes géométriques et de Gurvitch sur des MCM-41 ont déjà été quantifié à $\pm$ 10 %[51] ce qui est comparable à nos résultats. Ces incertitudes correspondent pour nos échantillons à $\pm$ 4 Å ce qui n'est pas négligeables au regard des variations que nous constatons qui sont typiquement de 10 Å. La valeur obtenue par la méthode Gürvitch semble anormalement basse en comparaison des tailles de pores supérieures et des autres méthodes,

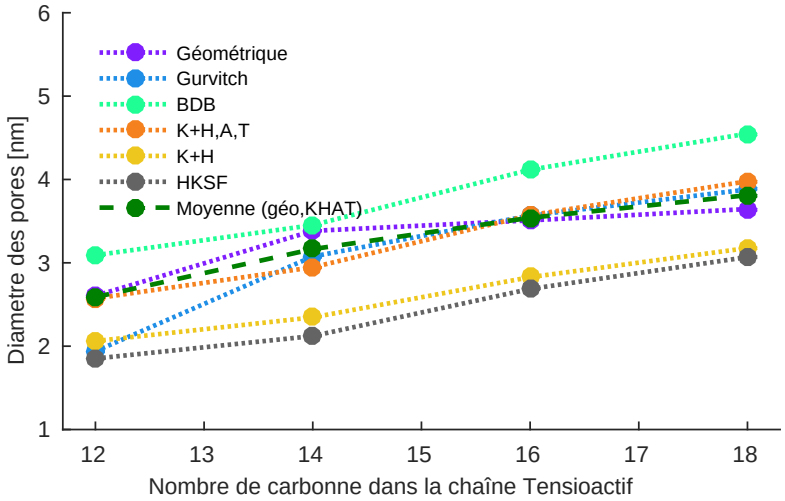


FIGURE 6.7 – Taille des pores mesurée via différentes méthodes : Géométrique,Gürvitch, BJH, BJH corrigée Halsey-Ahn-Tolman (BJH-HAT), Broekhoff et de Boer (BdB), Horvath-Kawazoe-Saito-Foley(HKST) ainsi que la moyenne de la méthode géométrique et de BJH-HAT.

cette valeur a donc été écartée pour la suite et ne nous permet pas de privilégier cette méthode. On remarque un accord satisfaisant entre les méthodes BDB et BJH corrigée par Haisley-Ahn-Tolman (BJH-HAT) avec les méthodes indépendantes du ménisque Géométrique et Gürvitch. Cela corrobore des travaux qui ont déjà montré cet accord [58, 165] malgré une application de BDB et BJH-HAT en deçà de leur domaine de validité théorique. On remarque que BJH (Kelvin) et BJH modifiée par Haisley se démarquent par une sous estimation qui était attendue au vu de la littérature. La méthode Horvath Kowazoe(Saito-Foiley) sous estime la taille des pores ce qui nous invite à l'écarter. Globalement on peut considérer que malgré les incertitudes inhérentes à ces méthodes, les comparaisons entre ces résultats sont en accord avec la littérature ce qui donne un bon niveau de certitude malgré une précision limitée.

Disposant de trois méthodes complémentaires calculant D sans biais apparents (BDB, BJH-HAT, géométrique) nous pouvons en déduire une épaisseur e des parois entre pores par une relation géométrique. La forme hexagonale des pores de grande taille telle que $r/e > 4$ [164] peut être extrapolé à une forme cylindrique ce qui permet de définir un diamètre effectif D. On en déduit la distance bord à bord de l'hexagone par un facteur géométrique de 1.05 d'où l'expression : $e = a - D_{cylindre}/1.05$, où a est la distance entre centres des pores obtenue par diffraction X. L'impact de ce choix de modèle hexagonal ou cylindrique reste limité à (5%) ce qui est significatif en comparaison de l'incertitude sur a mais reste négligeable en regard des incertitudes portant sur le diamètre D. On peut estimer l'incertitude affectant e comme égale à l'incertitude absolue de D qui est de $\pm$ 4 Å.

Les résultats d'épaisseur e obtenus par les différentes méthodes indiquées dans le tableau 6.2 présentent des écarts relatifs importants et ne sont pas monotones ce qui indique des incertitudes importantes affectant cette grandeur. Le résultat par BDB est significativement inférieur à celui obtenu par la méthode géométrique qui est lui en accord avec la littérature [51, 58, 52, 164] dont on apprend que l'épaisseur minimale pour assurer la stabilité serait de 7 Å [58]. Les valeurs obtenues par le modèle BDB semblent donc non physiques, surtout

$N_{\text{aliphatique}}$	e_{BdB} [Å]	$e_{\text{géométrique}}$ [Å]	e_{KHAT} [Å]	e_{moyenne} [Å]
12	8,4	13,0	13,3	13.2±3
14	10,6	11,3	15,5	13.4±3
16	5,8	11,6	11,0	11.3±
18	1,8	10,4	7,3	8.85±3

TABLE 6.2 – Épaisseur$e$ des parois entre pore calculée à partir des distances centre à centre (DRX) et du diamètre (N_2). Les indices désigne la méthode ou le modèle utilisé pour obtenir le diamètre.

sur l'échantillon C18 dont la mesure est la plus fiable. Ainsi le modèle BDB sur-estime le diamètre par rapport aux autres méthodes et les épaisseurs sont absurdes. Ce modèle n'est pas compatible avec les mesures par diffraction X. Ces résultats nous amènent à considérer que la méthode géométrique et Kelvin corrigée par Haisley, Ahn et Tollman (BJH-HAT) sont les seules à produire des résultats cohérents sur les quatre tailles de pore étudiées. Ces deux méthodes étant complémentaires dans leur principe nous avons choisi d'en réaliser la moyenne afin de compenser d'éventuels biais et incertitudes. Ainsi nous avons placé sur les figures les résultats obtenus par cette moyenne de méthode géométrique et BJH-HAT.

Les résultats obtenus par cette moyenne, résumés dans le tableau 6.3, sont cohérents avec ceux de la littérature sur les diamètres qui augmentent régulièrement [9] ainsi que les murs qui s'épaississent avec la diminution de taille de pore [166, 69, 58]. Finalement la modification de la taille à géométrie constante est proportionnelle à l'allongement des tensioactifs qui est ici limité à (50 %) par le choix de tensioactif susceptible de produire des matrices bien ordonnées. La mesure du diamètre produit est une difficulté notoire à ces échelles de taille mais notre comparaison systématique des méthodes nous conduit à estimer une incertitude d'environ 10 %. Nous verrons que le greffage amplifie les écarts relatifs de diamètre, de sorte que l'impact sur l'intrusion peut être significatif.

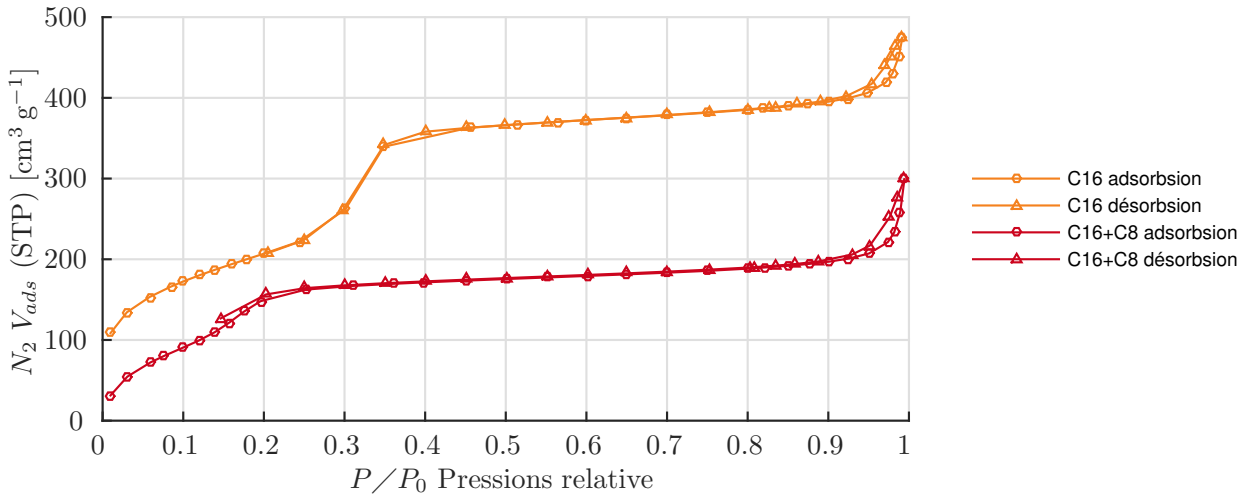


FIGURE 6.8 – Volume d'adsorption V_{ads} de diazote après greffage de C8 et dégazage sur le MCM-41 synthétisé avec un tensioactif C16.

Les diamètres après greffage des matrices calcinées par un greffon octyldiméthylchlorosilane (C8) sont significativement réduits. Cela provoque une réduction drastique du volume adsorbé de diazote ainsi que de la pression relative de condensation visible sur la Figure 6.8. On constate donc que le type d'adsorption (IV) n'est pas changé par le greffage mais la possibilité de quantifier une pression relative de condensation est compromise, la mesure de surface par BET n'est plus applicable. Par ailleurs, les modèles de détermination de taille de pores à partir des pressions de condensation capillaires sont notoirement biaisés dans ces conditions. Cette limitation des méthodes de caractérisation par adsorption sur les plus petits pores est une des justifications de la frontière à 2 nm entre microspore et mésopore de la nomenclature IUPAC.

En revanche le volume adsorbé V_{ads}^{g} =170 $\mathrm{cm^3\,g^{-1}}$ après condensation dans les pores reste précisément quantifiable à $\pm 2\,\mathrm{cm^3\,g^{-1}}$ de sorte que nous pouvons quantifier précisément la réduction de volume poreux et l'attribuer aux greffons. Connaissant ainsi le volume occupé par les greffons, et sous l'hypothèse que la longueur du réseau poreux reste constante avec le greffage, on peut alors déduire le diamètre effectif du pore par réduction de la section [9, **?**]. Notons que le rayon effectif vu par l'eau pourrait être inférieur à celui mesuré à l'azote du fait des interactions entre le diazote et les greffons qui sont plus favorables qu'avec l'eau. Sous ces hypothèses est obtenue l'expression du diamètre après greffage D_g à partir du diamètre après calcination D_c :

$$D_g = D_c \sqrt{\frac{V_{ads}^{g}}{V_{ads}^{c}}} \tag{6.1}$$

Remarquons que cette expression est indépendante du facteur géométrique de la forme hexagonale ou cylindrique de la section et que ce diamètre est là encore un diamètre effectif de section équivalente. Le caractère purement stérique de cette approche est réduit au minimum, les hypothèses nécessaires et le changement drastique de la grandeur utilisée pour corriger le rayon nous amène à considérer cette méthode comme bien plus précise qu'une tentative de quantification des pressions de condensation.

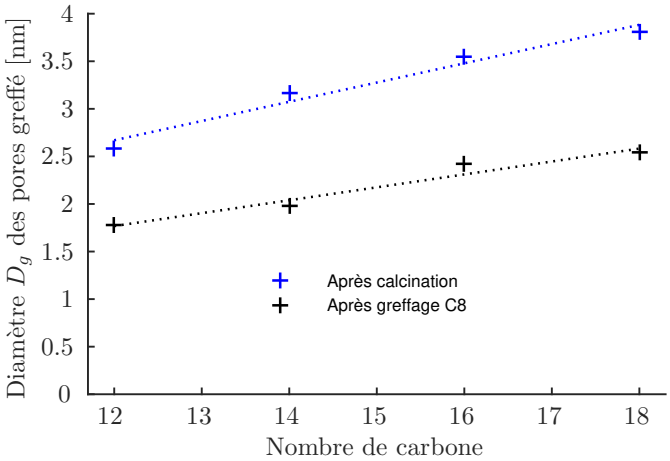


FIGURE 6.9 – Diamètre de pores des MCM-41 de différentes longueurs de chaîne greffés avec C8. L'incertitude est estimée à ±1 %. La ligne pointillée est une régression linéaire qui est un guide pour les yeux.

Les résultats obtenus en figure 6.9 montrent une diminution significative du diamètre

des pores avec le greffage par C8, celle-ci semble relativement constante avec le nombre de carbones du tensioactif. Notre analyse des incertitudes de mesure nous indique des erreurs relatives de l'ordre du pourcent ce qui est cohérent avec la régularité des valeurs obtenues. Les écarts entre méthodes jugées pertinentes restant de l'ordre de ±10 % nous considérons que les valeurs finales de diamètre doivent être considérées comme affectées d'une erreur difficile à estimer mais similaire.

$N_{\text{aliphatique}}$	$D_c = 2R_c$ [Å]	e_c [Å]	D_g [Å]
12	26±3	13±3	18±3
14	31±3	13±3	20±3
16	35±3	11±3	24±3
18	38±3	9±3	25±3

TABLE 6.3 – Résumé des tailles des pores : diamètre D_c des pores après calcination, épaisseur e_c des parois entre pores après calcination, (ces valeurs sont obtenues par une moyenne du diamètre résultant de la méthode géométrique et de celui issu de la méthode BJH corrigée par Hasley, Ahn et Tollman) et diamètre D_g après greffage. Les incertitude indiquées correspondent au biais maximal selon le choix de méthode.

6.4.3 Densité de greffage par analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (figure 6.10) permet de révéler la combustion à haute température des greffons organiques qui se distinguent de toute autre source de perte de masse. On remarque une perte de masse de 1 % en deçà de 190 °C qui est attribuée à la désorption de composés organiques volatiles (COV). Ce signal n'a pas été observé sur les autres échantillons de MCM-41 C16 greffé C8 ce qui indique une contamination après séchage plutôt qu'une méthode de séchage insuffisante. Cette éventualité d'une adsorption significative de COV après synthèse justifie le procédé d'activation préalable à l'ensachage. Ce dernier est une précaution qui consiste en une mise au vide à 150 °C permettant de désorber toute contamination éventuelle avant analyse en intrusion. Une série d'expériences, avec une ATG immédiatement consécutive au traitement d'activation ou d'un séchage standard suivi de différents modes de stockage pourrait éclairer l'origine de ces COV.

Le signal d'intérêt est la chute brutale de masse à partir de 200 °C sur une durée inférieure à la minute. Les températures de combustion des composés étant dépendantes de leur composition chimique cette observation est cohérente avec une population très homogène chimiquement. Ceci contraste avec le signal de combustion du ZIF-8 qui commence, a priori, par des groupes de la surface externe ou des défauts chimiques les moins stables. L'ampleur de la perte de masse associée à la combustion a été quantifiée en considérant une référence à 190 °C et une combustion terminée à 600 °C. Cependant une légère perte de masse se poursuit au-delà de 600 °C jusqu'à 1000 °C où elle atteint environ 1 % selon les échantillons. Ce signal dont l'ampleur est d'environ 10 % de notre mesure est attribué à la condensation des silanols libérant H_2O du fait des hautes températures considérées.

Les résultats de perte de masse sont convertis en nombre de greffons par unité de surface via la mesure de surface spécifique en adsorption d'azote (BET) des matrices calcinées. La masse molaire considérée est celle du ligand organique greffé (sans chlore).

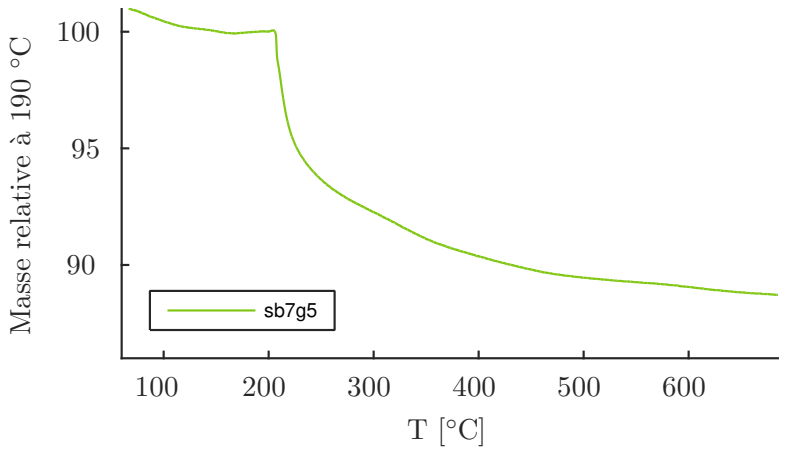


FIGURE 6.10 – Analyse thermogravimétrique de l'échantillon de référence MCM-41 C16 greffé C8.

$N_{\text{aliphatique}}$	N_{greffon}	d_{greffon}[g/mol]	Commentaire
12	8	0,69 ±0.02	
14	8	*	pas d'intrusion, pas de mesure
16	8	0,67±0.02	greffage 1
16	8	0,7 ±0.02	greffage 2
16	8	0,7 ±0.02	greffage 3 utilisé sous neutrons
16	8	0,61 ±0.02	greffage 4 utilisé en intrusion
18	8	0,61 ±0.02	greffage 1
18	8	0,67 ±0.02	greffage 2 répétition un an après

TABLE 6.4 – Densité de greffage d'échantillon issus de différentes synthèses comparables. Mesures obtenue par analyse thermogravimétrique en utilisant la surface mesurée en adsorption d'azote.

Les résultats du tableau 6.4 montrent premièrement que pour différentes réalisations du greffage suivant un protocole anhydre identique sur des matrices de MCM-41 identiques nous obtenons de légères variations dans la densité de greffage. L'incertitude de mesure par ATG étant estimée à 5 % en raison des différents mécanismes de perte de masse identifiés et des masses d'échantillons utilisées. Nous attribuons donc les écarts observés à la synthèse elle-même, de sorte que les écarts de taux de greffage entre réalisations indiquent la répétabilité du greffage ($\pm 0{,}05\,\text{nm}^{-2}$). partir de cette estimation de la répétabilité du taux de greffage nous pouvons constater que le changement de diamètre de la matrice de MCM-41 via la longueur de chaîne aliphatique $N_{\text{aliphatique}}$ des tensioactifs n'a pas d'impact significatif sur le taux de greffage. Un tel impact était pourtant attendu au vu de résultats publiés sur des tailles de pore supérieures avec des greffons de grande taille mais à des densités de greffage supérieures [**?**]. Ceci corrobore l'idée d'une réaction de greffage principalement limitée par les réactivités chimiques mais pas par le confinement. Finalement nous pouvons considérer que nous avons obtenu une densité de greffage de $0{,}65\pm0{,}05\,\text{nm}^{-2}$ sur nos échantillons.

Cette valeur est environ moitié moindre que ce qu'a obtenu B. Lefevre ($1{,}17$–$1{,}34\,\text{nm}^{-2}$) [9, 152]. Ce protocole a ensuite été reproduit par M. Michelin-Jamois obtenant une densité

de 0,3 nm^{-2} [39]. Ces différences importantes pour un même protocole suggèrent que certains paramètres de synthèse sont imparfaitement contrôler. Un facteur déterminant est la contamination des silanes par de l'eau auquel nous attribuons plusieurs échecs de greffage et qui semble pouvoir dépendre des fournisseurs comme l'a expérimenté M. Michelin-Jamois. Un autre facteur qui peut être déterminant et qui n'a pas été étudié systématiquement est la densité de silanol de surface qui pourrait être limitante et est reconnue comme fortement dépendante des conditions de stockage des MCM-41 calciné avant greffage. Cette hypothèse pourrait être testée en reproduisant le greffage avec un cas de réhydratation des MCM-41 calciné de façon à maximiser la densité de silanol de surface et un cas de calcination longue à haute température visant à minimiser cette densité. Une telle expérience devrait être contrôlée à l'aide d'une caractérisation quantitative de ces densités de silanol par RMN du solide (Si^{29}). Ces écarts entre greffage sur MCM-41 peuvent être comparé aux valeurs obtenues sur des gels de silice ou des surfaces planes où les densités de greffage peuvent atteindre 2,5 nm^{-2} [30, **?**]. Ces densités de greffages typiquement utilisées en chromatographie et pour rendre non mouillante des surfaces macroscopiques où une vision schématique est celle de monocouche dense où les greffons (C18) sont structurés en peigne [167]. Les valeurs de densité obtenues incitent à s'interroger quant à la configuration des greffons dans les pores. Un premier élément de réponse est la taille du greffon, représenté sur la Figure 6.11, dans sa configuration d'énergie minimale

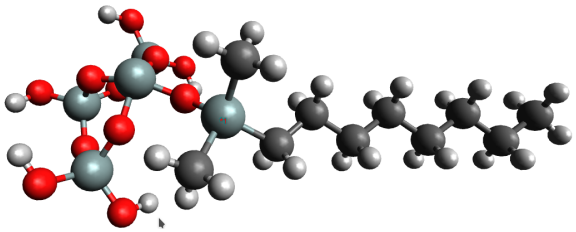


FIGURE 6.11 – Modèle moléculaire de la molécule de greffon C8 (n-octyl diméthylsilane) greffé sur SiO_2, la configuration résulte d'une énergie minimisée par MonteCarlo. Réalisé avec le logiciel open source Avogadro de dessin moléculaire. La distance mesurée entre l'atome de silicum et l'hydrogène de l'apex est de 11,4 Å, la largeur est estimée à $\sim$ 3 Å.

Cette image nous donne donc une mesure précise de la longueur du greffon qui est de 11,4 Å entre le silicium et l'hydrogène de l'apex. De plus cette illustration met en lumière l'angle d'environ 115° de la liaison $Si_{surface}$-O-Si(CH_2) formée avec la surface de silice ainsi que l'angle O-Si$(CH_2)_2$-$C_{aliphatique}$ de 122° qu'il forme avec la surface de silice. À température ambiante, les rotations les liaisons covalentes simples sont libre au sens ou les minimum d'énergie est négligeable en comparaison de l'énergie thermique. Ainsi la libre rotation des liaisons simples reliant la chaîne aliphatique à la surface de silice autorise n'importe quelle orientation de sorte que nous pouvons supposer que la chaîne explore toutes les configurations angulaires. L'orientation moyenne de la chaîne aliphatique résulte donc de ses interactions avec d'autre greffons voisins, l'eau et la surface de silice. La libre rotation des liaisons simples s'appliquant aussi à la chaîne aliphatique, celle-ci présente toutes les configurations possibles autorisées par les huit angles de 120° ce qui permet des formes tortueuses voir une boucle. Ainsi en l'absence d'interaction ou de gène stérique qui favoriserait une orientation la chaîne aliphatique peut présenter toutes les orientations moyennes dans le demi espace disponible et des formes plus ou moins tortueuses voir repliées.

La présence des greffons voisins peut induire via les interactions de Van der Waals un alignement des chaînes aliphatiques voir une structuration ordonnée comme il est admis dans les tensioactifs ou les configurations de « peigne »des monocouches denses. Il est par ailleurs une indication de physico-chimie que les chaînes aliphatiques présentent une tendance à la structuration à partir de huit carbones. Afin de mieux représenter les valeurs de densité obtenue et leurs conséquences sur la structuration des greffons nous avons réalisé un schéma à l'échelle de la surface développée du pore C16 greffé par C8 :

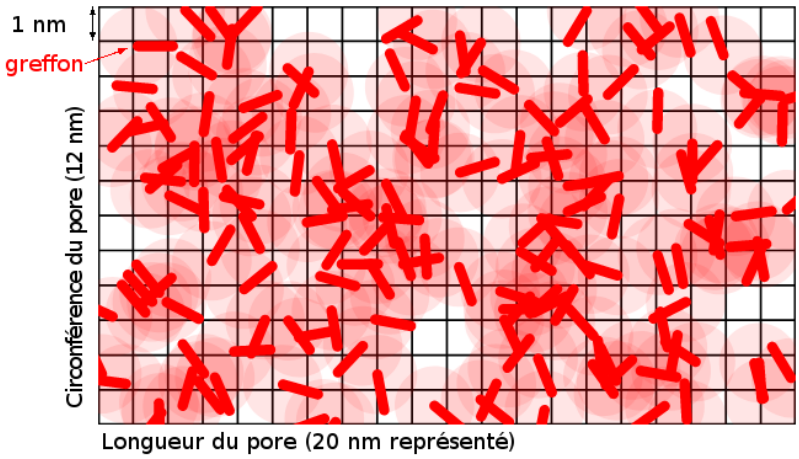


FIGURE 6.12 – Schéma de la surface intérieure des pores de MCM-41 (C16) greffé par C8 avec une grille de 1 nm de coté et des grandeurs à l'échelle. Les greffons C8 (n-octyl diméthylsilane) sont représentés par un barreau rouge correspondant à leur extension maximale (1,1 nm). Le positionnement des greffons correspond à la densité moyenne mesurée (0,61 nm^{-2}), l'orientation suit une distribution aléatoire uniforme qui ne considère pas de gène stérique. Les disques rouges transparents représentent la surface qui peut être couverte par les greffons dans les différentes configurations angulaires. La hauteur de la figure correspond au périmètre du pore 11 nm, la largeur permet d'apprécier les variations de densité.

La Figure 6.12 constitue un schéma de nos mesures sous l'hypothèse d'orientation aléatoire des greffons et d'une répartition aléatoire uniforme. Cette hypothèse est ici formulée a priori sans élément expérimental pouvant la confirmer donnant l'occasion de discuter de ces hypothèse ci-dessous. Remarquons premièrement que le résultat présente de grandes disparités de densité locale donnant lieux à des surdensités qui excèdent 3 /nm^2 contrastant avec des zones vides de 4 nm^2. La Figure 6.12 est réalisée sous l'hypothèse d'absence d'effet coopératif.

En conditions de mauvaise solvatation par l'eau nous pouvons déduire que les greffons sont dans une configuration repliée adsorbée sur la silice aux interactions moins défavorables. Ceci nous amène à considérer les disques présentés comme une extension maximale d'une densité de probabilité certainement plus étroitement distribuée sur le silanol.

Nous voyons que seuls quelques greffons sont suffisamment distants de leurs voisins pour garantir l'absence de gène stérique. Nous estimons de visu que plus de la moitié des greffons peut engager des interactions significatives (d <1 nm) voir une gène stérique avec ses voisins. Ainsi l'hypothèse de greffons indépendants est largement invalidée.

Concernant la possibilité d'agrégation des greffons, nous constatons qu'au moins un tiers d'entre eux semble assez proche pour s'ordonner ce qui correspond à la définition d'un agrégat. Une analyse qualitative de notre figure nous amène à identifier certains de ces agrégats et

constater que les distances qui les séparent sont typiquement de l'ordre de 4 nm à 6 nm. La hauteur de la figure 11 nm correspond au périmètre du pore (avant greffage) et permet d'imaginer par enroulement l'état de la surface interne du pore cylindrique ce qui permet de constater que des agrégats peuvent tout à fait se trouver en vis-à-vis ce qui donne une zone particulièrement hydrophobe.

Un mécanisme favorable à la formation d'agrégats plus denses que représentés sur la figure 6.12 serait une réaction de greffage qui soit fortement favorisée sur les silanols à proximité immédiate de silanols déjà greffés. Ce mécanisme suppose que la gène stérique soit dominée par les interactions de Van der Waals ce qui est nécessairement vérifié à une certaine distance mais dépend amplement des effets de solvant et d'entropie de sorte que cette condition semble difficile à vérifier. Un cas extrême de cet éventuel mécanisme serrait le greffage de deux greffons sur un couple de silanols géminés mais cela est exclu par une étude en RMN [**?**]. Une autre étude de RMN avancée sur des MCM-41 [2] avec des greffons trifonctionnels n'a pas révélé d'effet coopératif pourtant détecté sur une synthèse par cocondensation [168].

Un facteur limitant pour un tel mécanisme dans notre système est la disponibilité des sites greffables. En effet, le caractère monofonctionnel des greffons utilisés prévient toute polymérisation horizontale ce qui limite la densité d'éventuels agrégats à celle des silanols uniformément répartis. Cette densité de silanols peut être mesurée par RMN du solide du silicium (Si^{29}) avant et après greffage [84, **?**]. Une étude détaillée en RMN [169] a montré que la densité de silanol diminue avec la hausse de température des traitements thermiques et peut remonter avec l'hydratation des MCM-41 en condition ambiante, cette étude indique une densité de 1,6 nm^{-2} après des conditions de température (500 °C) et de durée (2h) qui restent inférieure à la calcination de notre protocole(550 °C , 6h). Par conséquent, la densité des silanols disponibles pour greffage semblent être de l'ordre du double de ce qui est effectivement greffé. Ainsi, au maximum de cet effet de coopération dans le greffage, la taille (ou la densité) des agrégats de la Figure 6.12 pourrait être doublée ce qui est très significatif mais néglige tout effet de gène stérique (comme dans notre schéma). Nous estimons finalement qu'au vu des gènes stériques l'obtention d'agrégats plus denses que notre figure est à écarter. Reste que les silanols résiduels, permettent d'envisager des agrégats plus étendus en cas d'effet coopératif qui dominerait les gènes stériques ce qui ne peut être formellement exclu.

Une autre hétérogénéité envisagée serait que l'entrée des pores soit plus densément greffée que leur cœur où le transport serait le facteur limitant. Signalons immédiatement que le large excès de réactifs et la longue durée de réaction vise justement à contrecarrer un tel mécanisme. Par ailleurs un cœur très significativement moins hydrophobe induirait une extrusion partielle que nous n'avons jamais observée.

La question de la conformation des greffons se pose dans la mesure ou l'image schématique issue de la minimisation d'énergie néglige tout effet de solvant ou d'entropie. Mesurer par RMN l'effet de la présence d'eau requière de réaliser des expériences de RMN du solide sous pression qui n'ont jamais été réalisé à notre connaissance [3]. Une étude de RMN du solide en rotation rapide à l'angle magique (fast MAS) sur des MCM-41 greffés de différents silanes a été réalisée avec polarisation croisée entre les atomes d'hydrogène, de carbone et de silicium (HETCOR)[170]. Les polarisations croisées entre atomes diminuant avec leur mobilité relative (interaction entre spins) l'étude des intensités de polarisation croisée a mis en lumière une mobilité globalement supérieure à un système rigide de spin, indiquant une certaine mobilité

2. Calcination identique à notre protocole.
3. Nous avons envisagé de collaborer pour les entreprendre mais sans suite.

des chaînes organiques. Les auteurs montrent une mobilité très inférieure aux liquides et dépendant de la chimie des greffons dont certains présentent une faible mobilité jusqu'à leur groupe extrémal (généralement plus mobile) qui reste à moins de 4 Å de la surface. Cette étude confirme donc expérimentalement l'hypothèse de greffons organiques adsorbés [4] sur la surface des pores avec une faible mobilité. Un couplage particulier a permis de démontrer une corrélation entre de l'eau résiduelle et les silanols résiduels qui est éliminé par un séchage à 100 °C ce qui valide les protocoles de séchage utilisés.

Une étude de RMN du carbone (C^{13}) en polarisation croisée à l'angle magique a permis de détecter l'imbibition d'eau dans les pores de MCM-41 greffés de chaînes C5 et son absence dans des échantillons greffés par C8 [169]. Le greffage dans cette étude est très similaire à nos échantillons car il est réalisé en phase toluène anhydre et produit une densité comparable de $1\,\mathrm{nm}^{-2}$ de greffons n-octylsilanes (C8) et n-pentylsilane (C5). La détection de l'eau interne aux pores repose sur la grande mobilité du méthyl de l'extrémité des chaînes alkyle qui annule son signal dans les échantillons secs. L'apparition de ce signal consécutivement au contact avec de l'eau est donc interprété par les auteurs comme une imbibition spontanée qui induit une forte réduction de mobilité du méthyle extrémal en présence d'eau. Cette étude démontre donc que les greffons C8 ont une faible mobilité dans les échantillons secs à l'échelle de temps sondée en RMN et que l'eau réduit très significativement la mobilité de leur extrémité. Cette étude sur des greffages très similaires à nos échantillons corrobore, surtout en présence d'eau, l'hypothèse de greffons peu mobiles et adsorbés sur la surface de silice.

6.4.4 Conclusion

Un protocole fiable de synthèse par voie alcaline suivi d'un greffage anhydre a pu être validé pour différentes tailles de pores. Ce protocole a permis de produire les divers échantillons mésoporeux employés dans cette thèse. Pour ce qui est de la seconde étape, à savoir le greffage anhydre, il a pu être même appliqué à une matrice imparfaite synthétisée par voie acide. Cela ouvre la possibilité d'appliquer ce type de greffage à d'autres matrices de silice (SBA-15, MCM-48 [171]) et peut être des mésoporeux hybrides comme les PMOS.

L'exploration infructueuse de la voie acide nous a néanmoins instruits sur plusieurs éléments déterminants pour la réussite du greffage. Ces éléments se résument à l'idée contre-intuitive que la difficulté n'est pas tant d'obtenir une forte hydrophobie que de l'obtenir sans excès ni hétérogénéité.

- Le test de mouillage macroscopique et la mesure de fraction organique sont des premiers indicateurs du succès d'un greffage mais sans garantie en raison notamment de l'obstruction des pores.
- L'obstruction des pores peut être évitée malgré une structure imparfaite par l'usage de greffons de petite taille (triméthylchlorosilane) en condition anhydre.
- Ainsi l'obstruction des pores semble résulter d'une combinaison des défauts de géométrie des pores avec l'adsorption de greffons et dimères de grande taille.
- La structure de la matrice inorganique doit être très ordonnée à l'échelle du pore mais l'ordre à l'échelle de l'arrangement des pores apparaît moins essentiel et non rédhibitoire dans le cas de greffons très courts (triméthylchlorosilane).

4. On ne considère que la chaîne aliphatique car le greffons est évidement chimisorbé via la liaison covalente par le silane.

Troisième partie

Expériences macroscopiques

Chapitre 7

Développement expérimental

Ce chapitre présente le développement d'une nouvelle cellule de pressurisation utilisée pour étudier l'intrusion-extrusion d'eau dans les poreux hydrophobes, sa mise en oeuvre et sa qualification pour des mesures dynamiques et à différentes températures. Il présente également le dispositif d'ensachage sous vide des milieux poreux, et le traitement des données brutes pour extraction des pression d'intrusion et d'extrusion.

7.1 Cellule d'intrusion : une nouvelle conception

La cellule de pressurisation doit permettre d'intruder l'eau dans les nanoporeux à des pressions supérieures à 100 MPa en vue d'étudier des pores de taille inférieure au nanomètre et des solutions salines dans les mésoporeux (MCM-41), avec des possibilités dynamiques au moins égales à celles de l'état de l'art, à savoir des temps d'intrusion inférieurs à 0.1 s.

La difficulté technique se situe au niveau de l'étanchéité de la cellule en régime dynamique. Les cellules d'intrusion-extrusion sous pression utilisent d'ordinaire un assemblage de pièces mobiles (piston coulissant) dont l'étanchéité est assurée par un joint. Cependant les études antérieures [34] ont montré que du fait de l'amplitude importante des mouvements relatifs, une technique de pièces mobiles limite la fréquence des cycles d'intrusion-extrusion à plus d'une seconde. En deça de cette fréquence, le changement de volume de la cellule doit être assuré par la déformation d'une pièce élastique sans aucun mouvement relatif.

La cellule développée par Ludivine Guillemot [172] utilisait un soufflet métallique déformable commercial. La pression maximale d'utilisation de ce soufflet, fournit par Wintzenmann, est de 70 MPa. Nous n'avons pas trouvé sur le marché de fournisseur de soufflet garantissant une pression d'utilisation supérieure. Afin de tenter de dépasser ce seuil de pression, Millan Michelin-Jamois [39] a testé dans le cadre de sa thèse un soufflet élastomère adhérisée sur les parois en acier de la cellule. Cette cellule a montré la faisabilité de cycles d'intrusion-extrusion à 100 MPa, mais au prix d'une déchirure au niveau de l'adhérisation de l'élastomère sur le métal. Compte-tenu de la tenue en pression observée, cette idée de l'élastomère semble prometteuse, l'unique point faible étant la zone d'adhérisation du soufflet soumise à de fortes contraintes.

7.1.1 Du soufflet à la membrane

Nous avons donc repris l'idée de l'élastomère, et utilisé des outils de CAO (conception assisté par ordinateur) avec simulations mécaniques par éléments finis (Solid Works et Comsol), pour concevoir une géométrie de cellule compacte tout en minimisant les contraintes au niveau de la zone d'adhérisation de l'élastomère déformable sur l'enceinte.

Un élément crucial est de maximiser la rigidité de la cellule afin d'être principalement sensible au volume de liquide intrudé dans la matrice poreuse et le moins possible aux variations de volume parasite lié à la compressibilité de ce volume mort contenu dans la cellule. L'idée est donc apparue de changer sensiblement la géométrie de la cellule. Puisque l'élastomère offre une possibilité de déformation de plus 300% contre 6% pour les éléments métalliques proposés par Wintzenmann, nous ne sommes plus contraint par une géométrie soufflet qui s'est d'ailleurs révélée inadapté pour l'adhérisation. En remplaçant le soufflet par une membrane indentée par un piston cela permet à la fois de gagner sensiblement en compacité et en robustesse de la zone d'adhérisation.

Nous avons donc étudié le comportement mécanique de la membrane adhérisée sous indentation (annexe B). Ceci nous a permis d'optimiser des éléments tels que :
- le rayon de courbure des bords du piston, qui doit être égal à l'amplitude de l'indentation pour minimiser la contrainte maximale au niveau de la membrane
- l'épaisseur de la membrane, idéalement aussi égale à l'amplitude de l'indentation
- l'implantation de l'adhérisation : nous avons constaté que l'ajout d'une entretoise non adhérisée en pourtour de la zone supportant le piston réduit drastiquement la contrainte maximum dans la membrane.

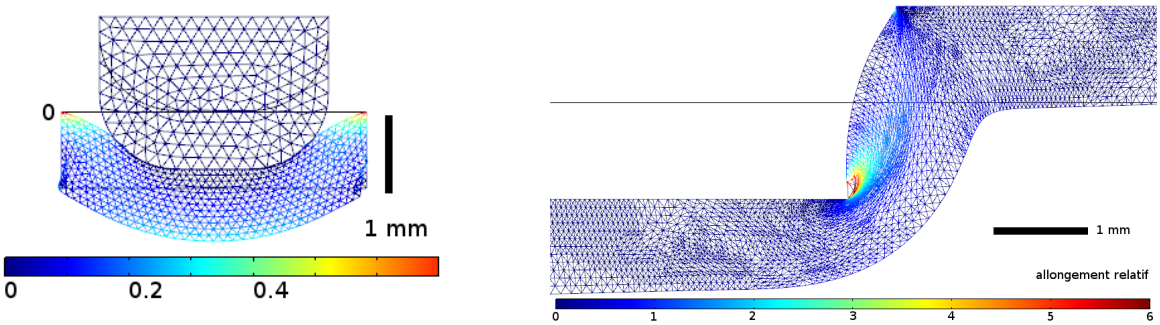
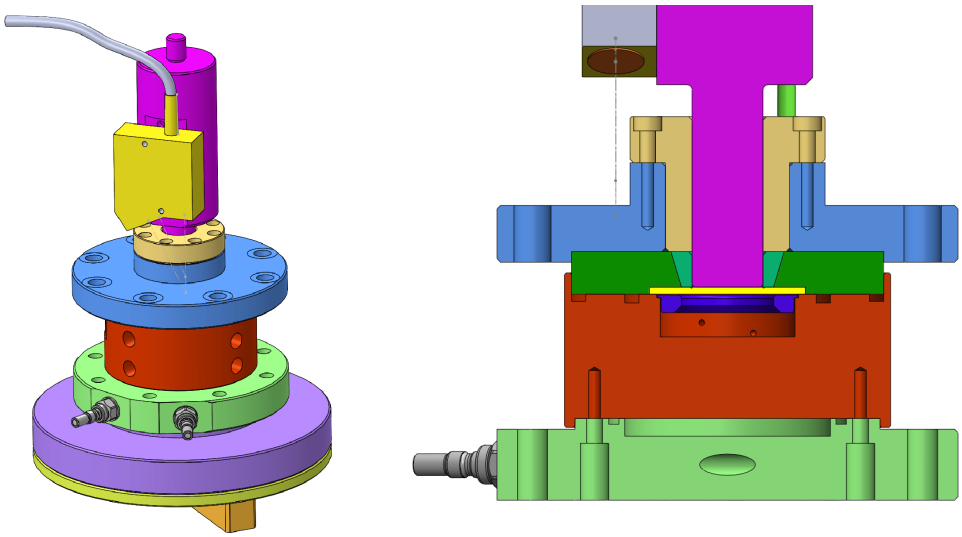


FIGURE 7.1 – Simulation de la membrane avec application de 50 MPa et un déplacement imposé de 2 mm. Voir annexe B

Nous avons abouti après un premier prototype de test à la conception d'une cellule de rigidité 3 fois supérieure à la précédente, atteignant 50 MPa/mm. Cette rigidité tient compte de la compressibilité (inévitable et dominante) des liquides contenus dans la cellule. Cette géométrie minimise l'indentation nécessaire pour obtenir l'intrusion à 2 mm, selon nos calculs et simulations. La cellule est thermalisée par circulation d'eau (15 % de glycérol et un biocide) dans le support inférieur. Ce fluide est contrôlé en température par un bain thermostaté (Huber CC-K6) afin de réguler la température entre 5 °C et 90 °C. La sonde de température (Pt100) est située dans le corps métallique de la cellule à proximité du volume expérimental. Cette régulation est basé sur une cascade et non un simple PID pour optimiser la cinétique de thermalisation.

La cellule est montée sur la machine de traction MTS-810 de haute performance de

l'équipe GPM2(Christophe Martin) du SIMAP qui assure une grande capacité en force (50 kN) et de grandes vitesses. Nous ne sommes pas limités par la machine actionnant la cellule dans nos expériences dynamiques.



(a) (b)

FIGURE 7.2 – (a) Vue d'ensemble de la cellule : piston couleur fushia, guidage couleur sable, couvercle en bleu, coeur couleur citrouille avec taraudages pour capteurs, partie basse en vert avec embouts de circulation pour thermalisation. Au premier plan est le capteur de déplacement solidaire du piston. (b) Coupe de la cellule : le piston est guidé par un cone (turquoise) et contacte la membrane élastomère (jaune vif) adhérisée sur la galette (vert feuille) en appui sur le coeur de la cellule via un joint occupant la gorge. On remarque en arrière plan deux piquages d'accès pour des capteurs. La pièce violette est un insert métallique optionnel permettant de réduire le volume mort de la cellule.

7.1.2 Une chaîne de mesure indépendante

Nous avons développé une chaîne de mesures totalement indépendante de la machine de traction, basée sur des capteurs positionés au plus près des échantillons grâce à des piquages directement sur la cellule.

• Pression :

Nous utilisons 2 capteurs de pression : le capteur XPM6 (Measurements Specialties) identique à la cellule de L.Guillemot. Ce capteur étant limité à 100 MPa, nous avons ajouté un deuxième accès pour un capteur PHP167 de l'Essort Français de l'Électronique (EFE) capable de mesures jusqu'à 200 MPa conditionnées par une électronique intégrée à large bande passante (5 kHz). Cette bande passante élevée vise à nous assurer de pouvoir analyser des événements très brefs comme d'éventuels *overshoot* de pression à grande vitesse. Néanmoins ce capteur n'est étalonné par le fabricant qu'en statique et à 20 °C.

Rien compris sur la suite.

Sur cet étalonage restreint, l'erreur combinée de linéarité et d'hystérèse est inférieure à $\pm 7.10^{-3}$MPa, ce qui est négligeable (0,015 %) pour nos mesures. L'erreur de répétabilité est encore inférieure et en pratique nos courbes répétées sont superposables.

• Position :
J'ai mis en place un dispositif de mesure de déplacement directement lié au piston de la cellule, et indépendant de la machine de traction. Cette approche contraste avec la cellule précédente qui s'appuyait sur la mesure de position délivrée par la machine de traction. Notre nouvelle, donne d'une part une mesure de déformation plus fidéle car plus porche de la zone d'intérêt et renforce donc la précision sur la mesure des volume intrudés/extrudés et d'autre part facilite l'acquisition simultanée des signaux de pression et de déplacement. Le capteur choisi est le Microespilon (LD1630-10). Le principe de fonctionnement de ce capteur repose sur la triangulation [1] et autorise une large plage de mesure de 10 mm que ne proposent pas les autres techniques de mesure sans contact comme les capteurs capacitifs ou à courants de Foucault. Le temps de réponse de ce capteur est très court (50 µs) et la résolution est de 6,5 µm à 10 kHz. L'erreur de linéarité est de ± 20 µm ce qui correspond à une incertitude théorique de ± 0,2 % pour nos mesures de déplacements. Le grand intérêt de ce coûteux capteur est que cette bonne performance est très fiable pour nos expériences car totalement indépendante par construction de la température ainsi que de la vitesse de déplacement de la surface. Les chocs violents de nos expériences sont une limitation drastique et ce capteur industriel est conçu pour encaisser des chocs. L'électronique est déportée dans un second boîtier.

• Température :
La mesure de température de la cellule est réalisée par une sonde Pt100 en doigt de gant et placée via un piquage dans la paroi d'acier de la cellule à quelques millimètres du liquide. Cette disposition permet la mesure mais surtout la régulation de la température par le bain thermique (Huber CC-K6). Cette mesure relève plus d'un contrôle que d'une mesure et n'est pas enregistrée au cours des cycles de compression.

• Calorimétrie (en développement) :
Enfin nous avons cherché à développer des mesures calorimétriques par l'ajout d'accès pour des thermocouples. Le principe est inverse de la calorimétrie isotherme couramment utilisée, qui a été développée pour la haute pression statique, et a déjà démontré son grand intérêt [31]Grolier1991Grosu2015. Notre approche est d'utiliser la rapidité de nos cycles de compression pour réaliser des mesures calorimétriques adiabatiques. Le principe est simplement de mesurer l'échauffement de la suspension de poudre à la suite de l'intrusion. La faisabilité de cette mesure adiabatique est indirectement prouvé par notre mesure de température (Pt100) qui montre en quasistatique une oscillation de 0,2 °C à distance de l'échantillon qui s'annule avec la vitesse. Cette mesure calorimétrique adiabatique suppose de positionner le capteur au sein de la suspension ce qui est a priori très difficile. Ceci nous est permis par le volume réduit de liquide de notre cellule qui permet de la remplir d'une suspension aqueuse de matériaux accessibles comme le ZIF-8. Nous avons donc réalisé un piquage pour un doigt de gant protégeant un thermocouple, ce support a été testé jusqu'à sa rupture à 50 MPa ce qui restreint l'usage de la cellule ainsi instrumentée au ZIF-8. Le deuxième thermocouple est placé au sein de l'acier de la cellule et permet de mesurer l'échauffement de la suspension,

1. Un laser illumine une surface diffusante et forme ainsi un objet pour une lentille placée sur un axe optique orienté à environs20° dont le plan focal image est doté d'une photodiode qui permet une mesure précise du changement d'angle induit par le déplacement du point objet. En effet, l'angle entre l'axe d'illumination Laser et l'axe optique de la lentille implique un déplacement de la tache objet/image dans leurs plans respectifs. Le grand avantage de cette méthode est que le temps de réponse de la diode très court (50 µs et une résolution de 6,5 µm à 10 kHz.

alors qu'un deuxième couple de thermocouple plus standard permet de mesurer le gradient de température au sein de l'acier. L'échauffement induit par la compression du glycérol (coefficient thermoélastique) peut servir de référence préalable à la mesure de l'échauffement spécifiquement induit par l'intrusion/extrusion. Les deux contributions à l'échauffement ne sont en principe pas distinguables aux vitesses élevées mais la réactivité de la machine pourrait permettre un arrêt à pression juste inférieure et supérieure à l'intrusion. Une façon de distinguer les contributions est de suivre la température au cours du cycle d'intrusion mais cela suppose une mesure avec un très faible temps d'intégration. Nous voulons donc que notre chaîne de mesure soit limitée seulement par le temps de thermalisation du thermocouple que nous avons estimé à 10 ms ce qui semble suffisant au vu des vitesses que nous exerçons. Nous avons donc réalisé un amplificateur sur-mesure avec Samir Kassi [2] et Bruno Travers [3] dont l'étalonnage fournit un gain de $19{,}4.10^3$ constant jusqu'à 1 kHz (à 20 °C). Cette mesure calorimétrique reste à valider

- Acquisition des signaux :

Les capteurs industriels fournissant des tensions standards nous avons pu utiliser directement une carte d'acquisition National Instrument (NI USB 4431) capable d'acquérir 4 signaux de façon synchrone jusqu'à 100 kHz via un CAN 24 bit. Cette carte est utilisable en USB sur un ordinateur quelques soit l'OS via un programme Python qui mobilise des librairies de code C libres et opensource. Ce programme fournit directement les valeurs de volume, pression et température formatée en vue de la détection des intrusions. La détection et l'analyse de courbes obtenues est l'objet d'un second programme 7.3 développé en parallèle du dispositif. Ce dispositif vise à permettre un sur échantillonnage des signaux afin de détecter le début et la fin des cycles de compression sur trois décades de vitesses en adaptant les fréquences d'échantillonnage en temps réel.

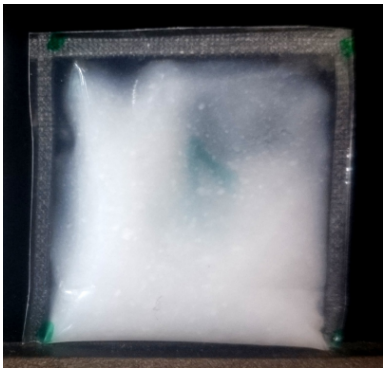


FIGURE 7.3 – Echantillon typique protégé dans un sachet 3×3 cm.

7.1.3 Préparation des échantillons

Nous avons poursuivi la stratégie des études précédentes, consistant à former sous vide des sachets contenant les échantillons (poreux et liquide). Ces échantillons placés dans la cellule se présentent sous la forme de sachets de 3×3 cm (Figure 7.3)

2. ITA au LiPhy, instrumentation
3. ITA au LiPhy, électronique

Nous avons amélioré la méthode de l'ensachage sous vide, pour minimiser la perte de matière au niveau des poudres nanoporeuses, optimiser le choix du polymère formant les sachets, et permettre de solubiliser différents gaz dans le liquide d'intrusion.

Cette méthode est décrite en annexe C.

7.2 Qualification de la nouvelle cellule

• Risques et fuites

La conception de nouveau dispositif pour haute pression et son actionnement par une machine hydraulique posent des questions de sécurité. De plus nos expériences demandent une absence rigoureuse de fuites. Le lecteur trouvera dans l'annexe B.4 les différents tests, choix de joints, et solutions apportées aux défauts des joints des fabricants des capteurs, que nous avons mis en œuvre pour assurer l'étanchéité de la cellule au cours d'un usage intensif à une pression maximale de 100 MPa ainsi qu'un test jusqu'à 150 MPa.

• Comportement mécanique de la cellule

La figure (7.4) montre un cycle typique de pressurisation de notre cellule remplie seulement de glycérol (fluide transmetteur de pression, voir paragraphe 7.1.3).

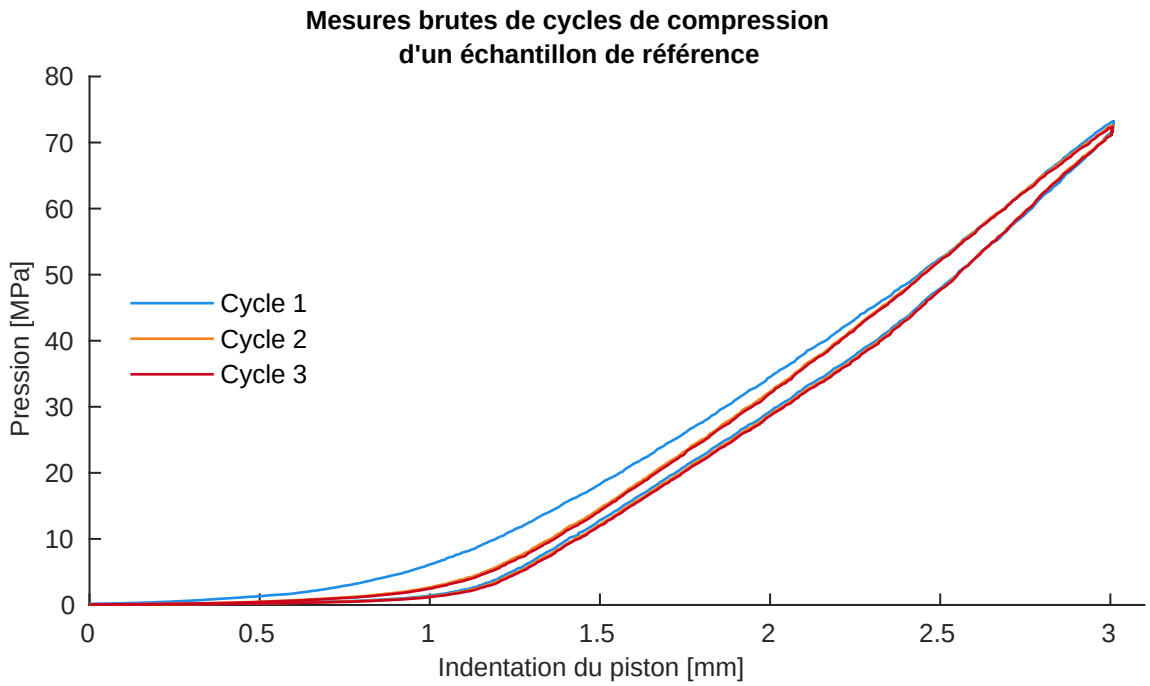


FIGURE 7.4 – Mesures brutes obtenues sur un échantillon composé de silice colloïdale hydrophile. La cellule est assemblée sans insert métallique et est fermée avec un couple de serrage de 60 Nm selon la discussion *infra* 7.2).

La dépendance linéaire pression/déplacement débute typiquement à partir de 10 MPa avec une rigidité de 38 MPa mm^{-1} en l'absence d'insert (ci dessus) et jusqu'à 50 MPa mm^{-1} avec l'insert métallique. Ceci correspond bien à notre prédiction de 50 MPa mm^{-1}. En présence d'insert, la rigidité varie d'une expérience à l'autre selon les échantillons (7.2) mais reste supérieure à 40 MPa mm^{-1}. Ainsi l'assemblage semble avoir un impact sur la rigidité mais

nous n'avons pas observé d'indication de vieillissement concernant la rigidité. La courbe ci-dessus est typique de nos expériences. On peut remarquer de légères inflexions de pente au cours de la montée en pression, ces inflexions sont reproductibles d'un cycle à l'autre pour un assemblage donné, mais varient avec les expériences, de sorte que nous les attribuons à la mécanique de la cellule dont nous avons montré qu'elle dépends du serrage et de la précompression.

Les cycles successifs sont reproductibles dès le second cycle. Les légères irrégularités non reproductibles tendent à disparaître avec le nombre de cycles. L'écart du premier cycle aux suivants varie selon l'assemblage de la cellule, ce que nous attribuons à la relaxation mécanique de la cellule.

Remarquons que le volume d'éventuelles bulles est négligeable dès 1 MPa.

L'hystérèse entre aller et retour est relativement importante et provient pour partie de la relaxation mécanique bien visible sur ces courbes au début du retour. Cette relaxation intervient durant le maintient à pression maximale et varie d'une expérience à une autre, et peut être largement réduite sur d'autres expériences (7.6). Cet effet est donc lié à la mécanique complexe de la cellule (7.2) et non aux capteurs. La seconde contribution à l'hystérèse est la convexité de la courbe de retour que nous avons constaté et qui est limitante pour la détection des extrusions aux pressions inférieures à 12 MPa. Cet effet mécanique est difficile à expliquer quantitativement car les hystérèses en mécanique sont essentiellement dus à des frottements difficilement modélisables ou des effets thermiques que l'on sait être ici négligeables (0,2 °C d'échauffement). Une contribution qui pourrait être importante est la dissipation mécanique dans le cycle de pression que subissent les parties en élastomères, celles-ci représentent 4,6 cm^3 ce qui correspond à 4 % du volume de la cellule. Un test qui pourrait quantifier cet effet consisterait à charger le volume de cellule en élastomère pour mesurer une éventuelle augmentation de l'hystérèse. Malheureusement ce test est très limité dans la mesure ou les pièces en élastomère sont quasiment incompressible alors que leur cisaillement important n'est pas modifié par ce test. Les mécanismes contribuant à l'hystérèse restent donc très difficile à identifier et donc réduire, une nouvelle conception réduisant le nombre de pièces et la déformation de la cellule devrait toutefois réduire son ampleur. En l'état nous avons réalisé nos mesures malgré cette limitation qui impact le traitement des cycles obtenus 7.3.

Ainsi le comportement de la cellule est très satisfaisant car sa rigidité est au niveau de notre prédiction et ce sont les imperfections de linéarité qui limitent la détection des signaux d'intrusion et surtout d'extrusion du fait de la convexité de la courbe de dépressurisation. Ces limitations ont une origine complexe et les paragraphes qui suivent présentent l'état de notre compréhension de la mécanique effective de la cellule.

• Contribution de la compressibilité du liquide :

Afin de vérifier l'impact de la compressibilité du liquide sur la déformation de la cellule nous avons utilisé un métal liquide peu compressible. L'alliage utilisé est le Galinstan [4] composé de Gallium68,5 %, Indium 21,5 %, d'Étain 10 % ainsi que de Bismuth et d'Antimoine en faible fraction. Le module de compressibilité est supposé proche du Gallium à 24 GPa [173] contre 4 GPa pour le glycérol. Notre expérience consistait à remplir la cellule pour moitié avec du Galinstan et compléter avec du Glycérol afin d'éviter toute dispersion du métal

4. Produit par Geratherm Medical AG

liquide. L'extensivité du volume permet de calculer la compressibilité du mélange qui est ainsi réduite de 19 % [5] et se traduit par une augmentation relative de rigidité de 5,3 %, en accord avec nos prédictions. Ce résultat nous permet de calculer que la compressibilité des liquides représente 35 % de l'indentation totale contre une prévision d'environ la moitié. Avec cette expérience nous pouvons finalement estimer que l'indentation due à la déformation élastique de la cellule est supérieure de 40 % à nos prévision et explique la moindre rigidité constatée. Accessoirement, le bénéfice limité de la substitution du glycérol par le Galinstan face à sa difficulté de manipulation nous a amené à conserver le glycérol comme fluide hydrostatique. Cette expérience prouve que la déformation du couvercle est supérieure à nos prédictions, et cet écart important ne dépend pas du serrage du couvercle.

- Contraintes et plasticité :

A l'usage, une déformation plastique du couvercle a été observée après de nombreux cycles à 100 MPa. La déformation du couvercle et de la pièce supportant la membrane est de 0,6 mm entre le centre et le bord. Cela correspond à un volume gagné de 540 mm3 ce qui est tout à fait significatif. Ce constat montre que la simulation effectuée sur le couvercle s'avère optimiste, et est cohérent avec nos autres mesures indiquant elles aussi une déformation élastique supérieure à la prévision. Reste que de telles déformations plastiques résiduelles montrent que le seuil de plasticité a été franchi. Cette plasticité n'étant pas visible sur les cycles, nous l'attribuons à un effet de vieillissement survenu au cours des multiples cycles effectués.

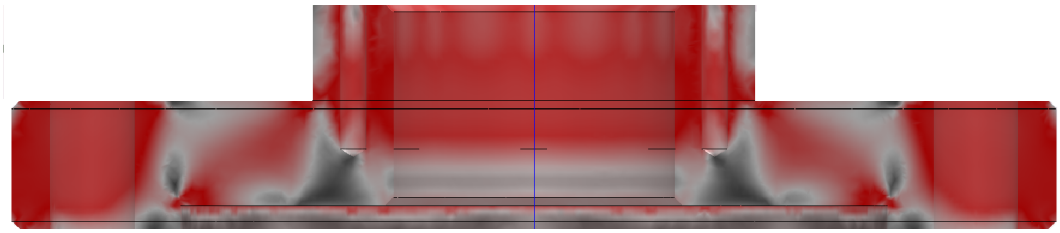


FIGURE 7.5 – L'application d'un couple de serrage de 60 Nm induit une précontrainte très forte et entraine le dépassement du seuil de plasticité (zones en rouge).

En pratique nos expériences ont été effectuées à un niveau de serrage double des prévisions à la conception (7.2). L'actualisation de la simulation avec ce serrage utilisé lors des expériences (60 Nm) est visible ci-dessus (fig. 7.5). On observe des niveaux de contrainte nettement supérieurs à ceux obtenus lors de la conception, et dépassant le seuil de plasticité (208 MPa) dans le volume entourant les vis ainsi que le haut de la pièce.

La valeur utilisée pour le seuil de plasticité (208 MPa, acier inox 304L) est valable en extension pure alors qu'en cisaillement pur cette valeur peut être inférieure de 20 % à 50 %. La sollicitation du couvercle étant une combinaison complexe de cisaillement et d'élongation nous avons donc choisi la borne haute et celle-ci est largement dépassée. Rappelons que l'encastrement latéral n'est pas représentatif de l'appui sur le joint et cette simplification est plus problématique pour les forts serrages ce qui relativise les valeurs issues de cette simulation. Mais au vu des seuils franchis on peut conclure *a minima* que le couvercle plastifie à 100 MPa. Les approximations de cette simulation associée à l'incapacité de Solidworks à modéliser la plasticité empêche toute prédiction de déplacement pertinente dans ce régime

5. La présence d'un échantillon blanc donc d'eau est prise en compte.

plastique, mais nous savons que les déformations peuvent être doublées sans grande augmentation de contrainte. Ainsi malgré les limitations de cette simulation elle prévoit la présence de déformations plastiques qui permettent d'envisager des déformations très largement supérieures à la conception. Cette nouvelle simulation est donc cohérente avec nos observations de plastification locale et de grandes déformations du couvercle de la cellule.

Toutefois, la plastification aux grandes déformations n'impacte pas la rigidité dans la zone élastique. En effet, contrairement à une première intuition, une grande déformation plastique d'un acier ne réduit pas le module d'Young voire l'augmente légèrement et augmente sa limite élastique[6]. À l'avenir, démultiplier l'épaisseur du couvercle permettra d'éviter la plastification à de forts serrages et hautes pressions et d'augmenter la rigidité de la cellule.

• Impact du serrage et limite de rigidité :
La figure ci-dessous montre les courbes brutes obtenue sur notre cellule sans échantillon avec différents couples de serrage du couvercle :

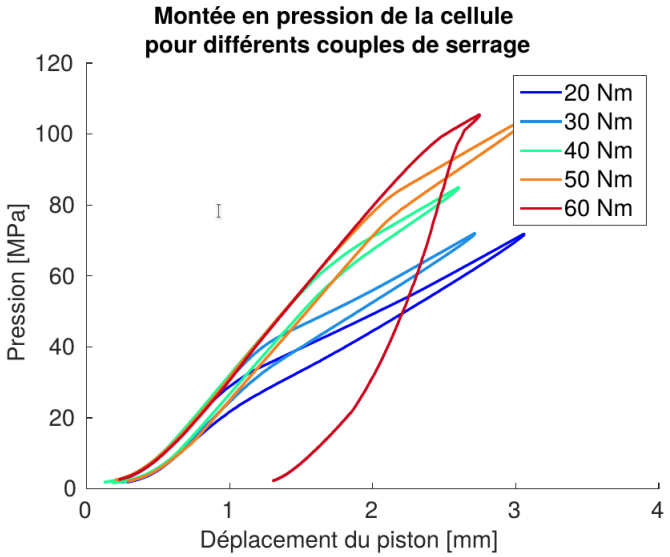


FIGURE 7.6 – La dépendance pression-déplacement est reproductible et superposable jusqu'à 100 MPa. Une inflexion dont la position dépends du couple de serrage du couvercle de la cellule se traduit par une chute de moitié de la rigidité. Le retour brutal (courbe rouge) correspond à une défaillance du joint au cours de cette série d'expérience .

Ces courbes obtenues pour différents serrages présentent un même comportement reproductible sur plusieurs cycles : le début de l'indentation est fortement convexe jusqu'à environ 1 mm, où débute une dépendance linéaire jusqu'à un point d'inflexion. Au-delà de ce point la rigidité chute d'environ moitié en maintenant une relative linéarité. L'observation des inflexions montre que le phénomène est réversible, et essentiellement indépendant de la vitesse (signe et ampleur). Ces éléments excluent de nombreuses pistes comme le mouvement ou l'extrusion d'un joint, une forme de fuite même partielle ou encore un impact de la température.

La présence d'une telle chute de rigidité de la cellule est non seulement curieuse et étonnante mais aussi d'une grande importance pour la pression maximale d'utilisation. En effet ce phénomène fixe *de facto* le maximum de pression atteignable. En effet la chute de rigidité

6. En pratique ceci est à l'origine du renforcement par écrouissage des alliages métalliques.

limite la montée en pression et l'inflexion elle-même empêche la détection de signal d'intrusion. À titre de test, la pression a été augmentée en quasistatique jusqu'à 150 MPa avec à un serrage maximal (70 Nm) qui a repoussé l'inflexion au-delà de 120 MPa. Les forces exercées sur les vis à ces niveaux de serrage et de pression sont extrêmes mais ce test permet ainsi d'assurer une bonne tenue en usage à 100 MPa. En définissant l'inflexion comme le minimum de la dérivée seconde on peut étudier sa dépendance avec le couple de serrage.

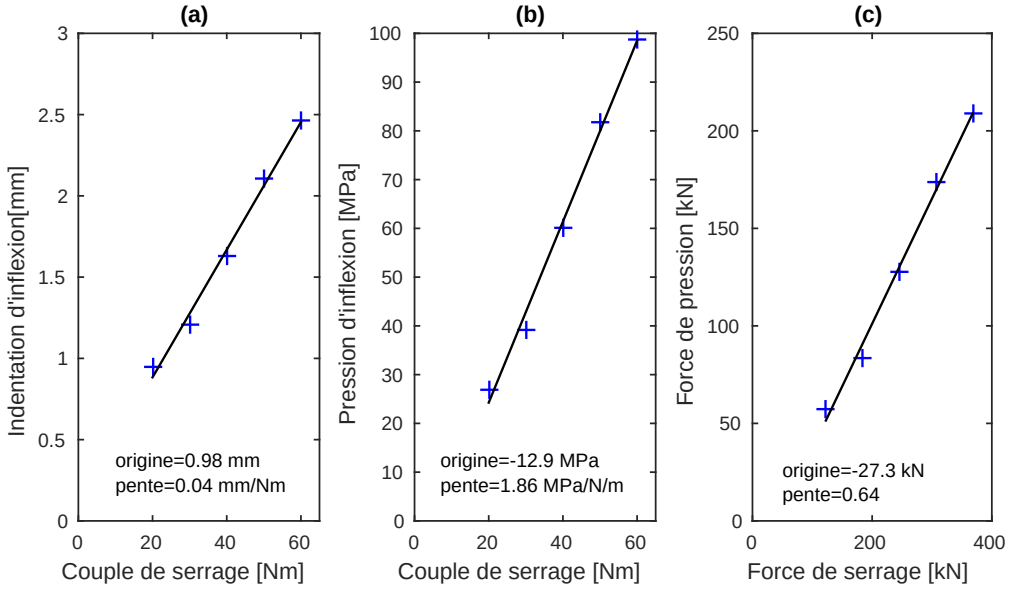


FIGURE 7.7 – La position des points d'inflexions est obtenue via le minimum de la dérivée seconde de la pression en fonction de l'indentation. Cette méthode automatique est fiable mais les imperfections des courbes combinées à l'étalement de l'inflexion induisent une incertitude. (a) L'indentation du point d'inflexion dépend linéairement du couple de serrage de la cellule. (b) La pression du point d'inflexion dépend linéairement du couple de serrage de la cellule (c) La traduction de la courbe **(b)**en termes de forces opposées selon l'axe vertical de la figure. On compare ainsi la projection selon la verticale des forces de pression internes à la force de compression du couvercle résultant du serrage.

La dépendance linéaire de la pression d'inflexion avec le couple de serrage (fig. 7.7 **(b)** montre que le serrage a un rôle déterminant et n'est pas un simple facteur d'influence. Du fait des inflexions constatées, le couple de serrage utilisé dans nos expériences est de 60 Nm ce qui assure une bonne linéarité de 10 MPa jusqu'à 90 MPa. Le maximum pour nos vis est 70 Nm, et ce maximum a permis d'étendre la plage linéaire jusqu'à 100 MPa. En calculant la force verticale exercée par la pression interne sur le couvercle ainsi que la force de compression due au serrage des vis [7], on obtient les deux principales forces qui s'exercent sur le couvercle. La différence entre ces forces est reprise par le joint du couvercle ainsi que le contact sur la périphérie du cœur de cellule. Cette comparaison nous amène à induire que l'inflexion survient dès lors que : $F_{\text{pression}}/F_{\text{serrage}} \gtrsim 0.64$. En outre, nous disposons d'observations sur le joint du couvercle montrant qu'il bouge, d'indentation en périphérie du couvercle indiquant

7. Cette force de traction est tabulée pour les couples de serrages nominaux des vis (ici 60 Nm) en supposant un coefficient de friction $\mu = 0.15$. Les forces de traction aux serrages inférieurs sont calculées à proportion du couple appliqué.

de forts appuis et nous savons que la mécanique du couvercle est complexe et qu'il subit une déformation plastique non anticipée. Ces différents éléments nous ont amené à proposer le mécanisme suivant.

En absence de pression, le couvercle exerce une grande force d'appuis sur le cœur de la cellule. Cela écrase le joint de fermeture et réduit l'entregorge à environs 100–150 µm et marque fortement le couvercle en son point de contact sur l'arrête périphérique où il s'appuie. Avec la montée en pression, la reprise de force diminue de façon linéaire et les vis s'allongent de $1\,\mu\mathrm{m}\,\mathrm{MPa}^{-1}$ ce qui réduit linéairement l'appui périphérique alors que la pression est exercée au centre et augmente l'appui central. Rappelons qu'en plus de son statut de point d'appui le joint élastomère transmet la pression de la cellule au couvercle. On comprend ainsi que la répartition des forces exercées sur le couvercle évolue linéairement et amplement avec la montée en pression mais ceci ne peut être modélisé du fait des appuis multiples et de la complexité des pièces du couvercle.

Pour des forces de pression atteignant environ 60 % de la force de serrage on peut ainsi imaginer que le couvercle perde l'appui périphérique de sorte que la sollicitation du couvercle devient exclusivement centrale. Mais surtout ce changement de configuration élimine les frottements sur la ligne de contact périphérique ainsi que la contrainte du double appui de sorte que les pièces du couvercle peuvent se réarranger et accentuer la sollicitation centrale.

Ceci constitue effectivement un point de bascule qui rend caduque notre modélisation du couvercle avec une sollicitation homogène, et est tout à fait cohérent avec les grandes déformations plastiques observées sur le couvercle. Cette explication reste qualitative car extrêmement difficile à chiffrer ou modéliser plus en détail. L'introduction de papier carbone sur de fines cales permettrait d'étudier la configuration avant montée en pression, enfin nous pouvons suivre avec le capteur optique la déformation du couvercle pour vérifier le régime de déformation. À l'aune de l'explication présentée nous pouvons penser que l'inflexion serait considérablement impactée par un couvercle plus rigide, ou par l'introduction de fines cales d'appui périphérique, ou par l'usinage d'un couvercle monolithique. Finalement les inflexions observées sont étonnantes et limitantes mais nous avons une explication *falsifiable* qui ouvre sur plusieurs pistes réalisables pour s'affranchir de ce phénomène.

- **Comportement de la membrane**

Les prédictions de nos simulations de résistance mécanique de la membrane ont été testées, et les résultats détaillés sont présentés dans la section "Comportement de la membrane et lubrification" de l'annexe B. Nous avons en particulier montré que la géométrie de la bordure du piston ainsi que la lubrification ressortent comme deux éléments déterminants dans le fonctionnement et la durabilité du dispositif.

- **Thermalisation**

Les capacités du dispositif de thermalisation de la cellule sont présentées en détail dans la section "Thermalisation" de l'annexe B. Le dispositif permet d'effectuer des expériences entre 5° C (soit au-dessous de l'ambiante) à 70^oC.

- **Calibration et comportement des capteurs**

Les données de nos capteurs de pression et déplacement ont été systématiquement confrontés à ceux de la machine de hydraulique et l'influence de la vitesse et de la température a été étudiée. Les résultats détaillés sont présentés dans l'annexe B.

7.3 Traitement des données

Le traitement des cycles d'intrusion-extrusion consiste à isoler les plateaux d'intrusion et d'extrusion dans les cycles bruts acquis qui comportent une large variationd evolume d'origine élastique (linéaire) et d'autres effets de mécanique. Les pressions d'intrusion et d'extrusion sont prises comme les valeurs de la pression à mi-plateau, tandis que les volumes correspondant sont obtenus à partir de la largeur des plateaux. Assurer qualité de ces mesures d'apparence simples s'avère non trivial, le grand nombre de cycles réalisés en différentes conditions nous amène à automatiser ce traitement pour assurer son homogénéité.

Deux méthodes sont *a priori* possibles et ont été utilisées. L'une appelée "méthode par dérivation", utilise la dérivée (expérimentale) des données pression/indentation. Les paliers d'intrusion (extrusion) apparaissent comme des pics dans cette dérivée, on recherche alors une "ligne de base" qui est soustraite à la dérivée et celle-i est ré-intégrée pour donner les plateaux d'intrusion (extrusion). Cette méthode ne présuppose aucune propriété pour les caractéristiques de la cellule en compression, mais elle esttrès sensible aux bruits amplifiés par l'opération de dérivation.

Nous avons en outre développé un traitement automatisé des données basé sur l'autre méthode, qui consiste à retirer sur la caractéristique pression/indentation elle-même, une "contribution cellule", estimée à partir des pentes de la caractéristique avant et après processus d'intrusion (extrusion). Cette méthode suppose que la caractéristique de la cellule est proche d'être linéaire et nous l'appelons "méthode de l'élasticité linéaire" ou méthode "élastique". Notre traitement de routine applique ces deux méthodes ce qui nous a permis de les comparerextensivement et de favoriser les mesure issues d ela méthode par dérivation en raison de sa meilleure résilience sur les plus faibles signaux obtenus en extrusion sur les mésoporeux. Le détail de la méthode, de son implémentation et automatisation est présenté dans l'annexe "traitement" (**??**).

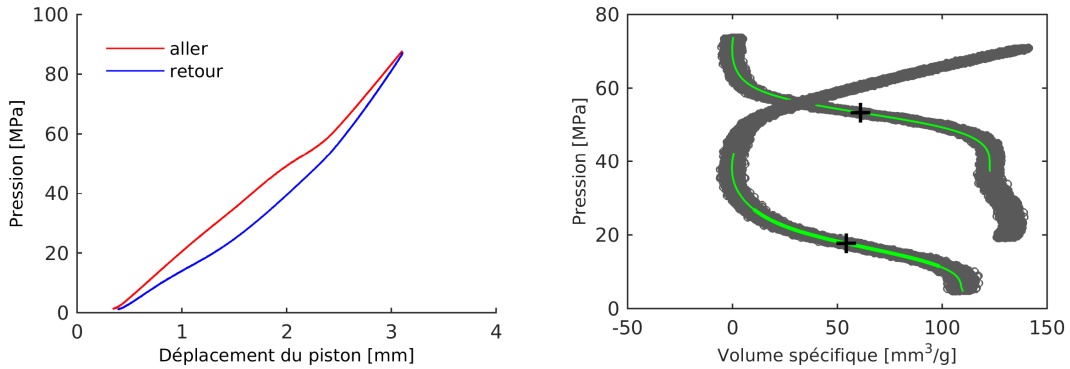


FIGURE 7.8 – A gauche : cycle brut typique obtenu à grande vitesse sur un échantillons MCM41 C16+C8 de référence avec H2O à 20 °C en quasistatique. A droite : cycle d'intrusion-extrusion obtenu après suppression de la déformation de la cellule.

Bien qu'automatisable, la méthode de l'élasticité linéaire est limitée par la qualité de la caractéristique de la cellule en déformation (et plus particulièrement sa linéarité) et nous avons constaté que dans les cas où le volume intrudé est faible (soit intrinsèquement, soit parce qu'un petit volume de matériau est utilisé), ses performances sont moins bonnes que la méthode par dérivation. Nous illustrons ceci sur une série d'expériences effectuées sur un

même matériau, le MCM-41 C16, avec des volumes d'échantillons variant du simple (416 mg) au double (790 mg).

L'échantillon de 790 mg présente des plateaux d'intrusion et extrusion très marqués, et nous avons vérifié que les méthodes "par dérivation" et "élasticité linéaire "(dans sa version automatisée) donnent les même résultats pour la pression d'intrusion (ci-dessous).

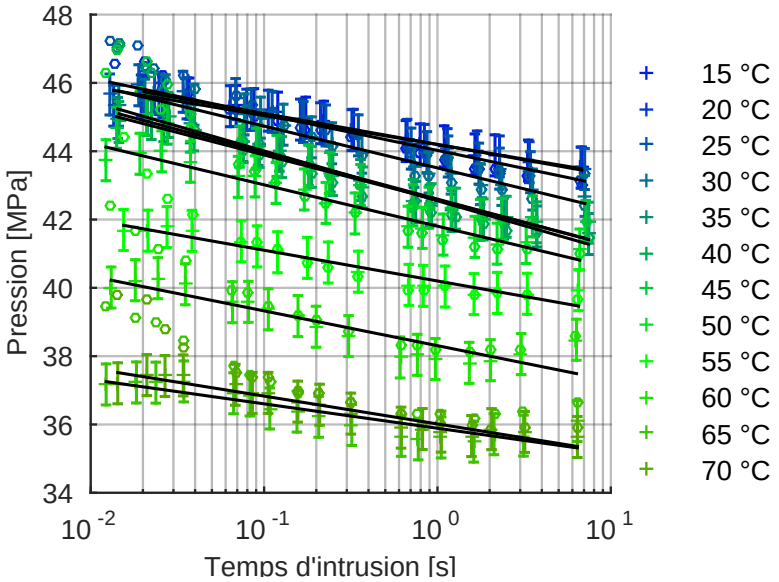


FIGURE 7.9 – Dynamique d'intrusion de l'eau dans un échantillon C16 greffé C8 qui présente un plateau intrusion très marqué ce qui donne des mesures de pression d'intrusion par le minimum de la dérivée égales aux mesures par correction. L'incrémentation resserrée en température et vitesse permet d'apprécier les incertitudes expérimentales.

En revanche l'échantillon de 416 mg présente des intrusions et extrusions beaucoup moins marquées. Sur cet échantillon, les deux méthodes peuvent donner des résultats différents, surtout aux faibles temps d'intrusion (ou extrusion), où la caractéristique de la cellule joue à plein dans la méthode "élastique".

Ces résultats montrent l'importance essentielle du volume poreux pour le traitement des données et l'identification fiable des pressions d'intrusion et d'extrusion. En deça d'un volume poreux minimum, la méthode "élastique" n'est pas fiable car elle amplifie trop les irrégularités résiduelles de la compressibilté de la cellule. La valeur de 416 mg de cet échantillon nous semble constituer un strict minimum pour que les cycles puissent être traités par la méthode de corrections élastique, notamment aux temps courts. Nous mesurons un volume poreux échantillon de $120 \pm 10\,\mathrm{mm}^3$, ce qui correspond à un volume poreux spécifique de $0{,}29 \pm 0{,}03\,\mathrm{cm}^3/\mathrm{g}$ égal (à l'incertitude de mesure près) aux résultats de Guillemot [35], reproduits par Millan Michelin-Jamois sur les mêmes matériaux.

Nous estimons donc la valeur de $120 \pm 10\,\mathrm{mm}^3$ comme le volume poreux minimum pour utiliser de façon fiable la méthode automatisée de traitement des données. En deça, et plus particulièrement pour les expériences dynamiques à grande vitesse, la méthode de mesure par dérivation s'est avérée plus fiable et résiliente en cas de petits signaux que la correction élastique, et donc été é utilisée. En soit cette nouvelle méthode d e traiteemnt des signaux

est un net progrès en éliminant les ajustement manuels sujets à des biais humains tout en restant aussi performante et résiliente que l'ajustement manuel en cas de petits signaux.

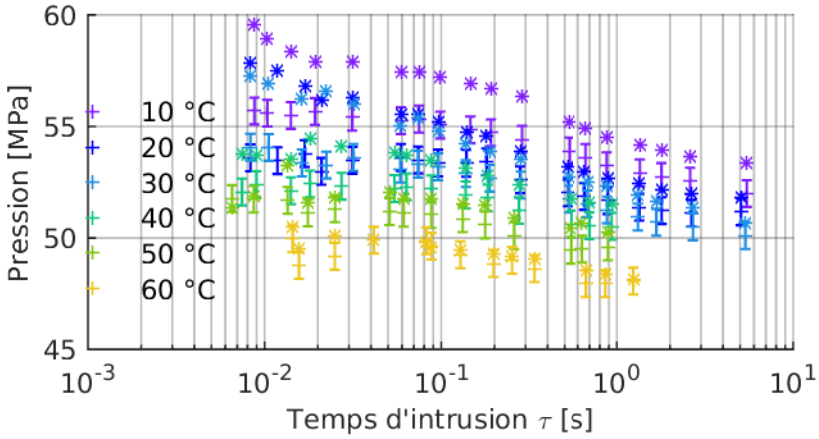


FIGURE 7.10 – Dynamique d'intrusion de l'eau dans un échantillon C16 greffé C8 de 416 mg qui présente un plateau d'ampleur limitée par la masse d'échantillon mais exploitable par la méthode de correction élastique ($\star$) ainsi que la méthode dérivée (+). La comparaison des deux méthodes de mesure de la pression d'intrusion ne présentent pas un bon accord aux températures inférieures à 40 °C. On remarque ici que ce écart est croissant avec la réduction de durée d'intrusion. Les données obtenues par correction élastiques ont été corrigée des erreurs manifeste de sorte que ce biais résulte de sa sensibilité aux imperfections de linéarités.

7.4 Conclusion

En conclusion nous avons développé une nouvelle cellule de pressurisation dynamique reposant sur une nouvelle conception à base de membrane élastomère adhérisé. Cela nous permet une conception très compacte centré sur l'échantillon qui apporte un gain de rigidité mécanique. Ainsi la cellule permet d'atteindre des pressions maximales supérieures (100 MPa) en réduisant les défauts de comportement aux grandes vitesses. Cette nouvelle conception a permis d'améliorer la régulation thermique de la cellule expérimentale qui permet des refroidissements rapides à des températures inférieures à l'ambiante. Le dispositif permet d'introduire une mesure calorimétrique a été engagé sans être finalisé.

Nous avons en outre repris totalement la chaîne de mesure qui devient indépendante de la machine hydraulique et qui permet un échantillonnage à très haute fréquence. Ceci a été l'occasion de démontrer l'absence de biais significatif des mesures. Le processus de préparation des échantillons a été redéveloppé avec pour résultat d'éliminer les pertes d'échantillon et permet de solubiliser différents gaz.

À l'issu de ce développement la principale limitation du dispositif est l'imparfaite linéarité de la déformation de la cellule, qui s'est avéré être principalement déterminée par le serrage. Les imperfections résiduelles consistent en de légère déviations de la linéarité que nous attribuons principalement aux jeux entre les nombreuses pièces du dispositif. Le deuxième écart à une parfaite linéarité est constitué par deux légères hystérèses provenant de la membrane au contact du piston ainsi que de la mécanique du couvercle de la cellule et des jeux mécaniques.

Ces analyses ont permis de réduire certaines imperfections et de guider les modifications futures en vue de réduire le nombre de pièces et l'ampleur des déformations mécaniques.

Le pilotage des expériences a été largement automatisé ainsi que le traitement qui permet de réduire a minima les interventions de l'expérimentateur de manière à améliorer la reproductibilité des mesures. Ces améliorations du traitement permettent de nous adapter aux défauts de linéarité et d'assurer un traitement identique de l'ensemble des cycles.

Finalement la préparation des échantillons, le dispositif, et le traitement des mesures ont été redéveloppés ce qui a apporté un gain substantiel de performance sur de nombreux aspects. Un avantage notable de notre système est qu'une fois l'échantillon préparé, l'automatisation de l'expérience et du traitement permet de balayer vitesses et températures en une journée. Le facteur limitant reste la synthèse et préparation des échantillons.

Nous pensons que les modifications envisagées autour de ce nouveau concept sont de nature à réduire ces limitations et ajouter une mesure calorimétrique aux mesures mécaniques.

Chapitre 8

Résultats sur les mésoporeux

8.1 Introduction

Nous présentons dans ce chapitre des résultats d'intrusion-extrusion dans des MCM-41 (C16) greffés C8 obtenus :
- avec de l'eau pure
- avec une solution alcaline (potasse) de pH 11
- avec de l'eau deutérée
- avec une solution d'électroyte concentré (NaCl à 6 mol/l).

Nous abordons également quelques questions d'intérêt applicatif, comme le cycle d'hystérésis en intrusion partielle, et le vieillissement sous mouillage forcé.

Ces résultats ont été obtenus sur une période calendaire très courte (2 mois) et sont donc hautement cohérents pour leur comparaison. En effet ils sont obtenus avec un dispositif identique. Parmi ces résultats plusieurs proviennent d'un même lot de synthèse ce qui assure leur comparabilité.

Enfin il faut mentionner que l'étude des cycles d'intrusion-extrusion de l'eau dans ces MCM-41 C16 est effectuée avec des échantillons de masse 416 mg, soit en limite de notre méthode de détection automatique. En effet, l'étude avec l'échantillon de 790 mg a été menée avant l'optimisation mécanique de la cellule et s'est avérée entâchée de biais instrumentaux. Ainsi pour cette étude des cycles avec l'eau pure, c'est plutôt la méthode de traitement "par dérivation" qui a été utilisée.

Dans ce chapitre nous détaillons d'abord les résultats obtenus dans l'eau pure et en présentons les éléments d'analyse, puis nous comparons avec les résultats obtenus dans les solutions et D2O en utilisant les même éléments d'analyse.

8.2 Dynamique d'extrusion de l'eau : comparaison avec l'état de l'art

Un premier enjeu est de comparer nos expériences aux résultats antérieurs obtenus sur la cinétique d'intrusion et extrusion de l'eau dans des MCM-41 hydrophobes [35, 2, 39]. Les résultats de Guillemot et al [35, 2] ont montré une cinétique d'extrusion purement logarithmique sur 3 ordres de grandeur, et aucun effet cinétique à l'intrusion. La cinétique d'extrusion était interprétée quantitativement par un mécanisme de nucléation thermiquement activée d'une

poche de vapeur dans les pores hydrophobes. Les résultats obtenus par Michelin-Jamois [39] confirment une cinétique d'extrusion logarithmique mais avec un changement de tendance aux durées d'extrusion les plus courtes, ce qui peut avoir une origine instrumentale, ou bien physique. Ils également mettent en évidence un effet cinétique à l'intrusion, sans pouvoir trancher nettement sur sa dépendance temporelle.

8.2.1 Extrusion et intrusion : une cinétique logarithmique

Le fait que les extrusions se manifestent à (relativement) basse pression contribue aux difficultés de mesure car cette zone des cycles présente de forts écarts à la linéarité (de la déformation cellule). De fait l'étalement des pressions d'extrusion est d'ampleur supérieure à celle des intrusions. Dans ce domaine des basses pressions la méthode par correction élastique est très nettement moins fiable qu'une méthode par dérivation de sorte que c'est cette dernière que nous avons utilisée. Ces difficultés de traitement et d'acquisition des extrusions font donc des mesures de pression d'extrusion sur les mésoporeux les mesures les plus délicates à obtenir et critiquer. Nous présentons ici toutes les valeurs obtenues à l'exception de quelques points manifestement absurdes [1].

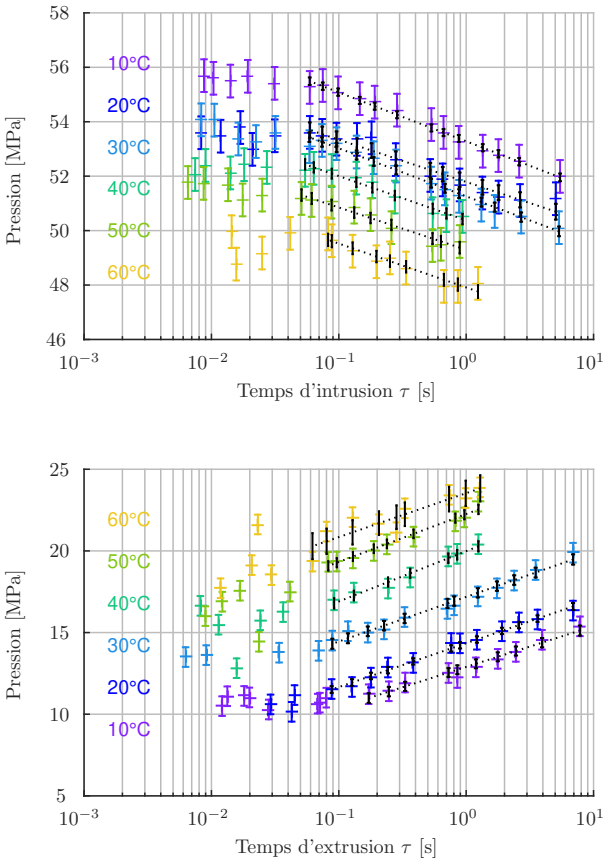


FIGURE 8.1 – Dynamique d'intrusion (haut) et d'extrusion (bas) de l'eau dans un échantillon C16 greffé C8 de 416 mg exploitées grâce à la méthode de traitement par dérivation.

1. En raison d'un bug ou d'une imperfection qui biaise lourdement la zone ou se situe le minimum de dérivée.

Les résultats montrent une croissance logarithmique de la pression d'extrusion avec le temps d'extrusion, sur deux décades temporelles de 0.1 s à 10s, correspondant à environ 2-3 MPa par décade. La tendance en température est régulière, correspondant à une augmentation systématique de la pression d'extrusion avec la température d'environ 2-3 MPa par dizaine de degré.

En revanche la croissance logarithmique est moins marquée aux temps courts inférieurs à 0.1 s, avec des données plus "bruitées" aux hautes températures (pressions plus élevées), et l'apparition d'un palier de pression indépendant de la cinétique pour les plus basses températures. Il est difficile de conclure d'emblée sur le fait que ce palier est un effet physique de saturation du comportement logarithmique aux temps courts (ce qui correspondrait aux observations de [39]), ou bien s'il s'agit d'une limitation de la détection des basses pressions d'extrusion, puisque les paliers observés sont aussi les plus basses pressions d'extrusion mesurées. Compte tenu de la bonne régularité des mesures obtenues pour un grand nombre de durées mesurées, nous penchons pour la première hypothèse d'une limite du comportement logarithmique aux temps courts.

La pression d'intrusion, comme la pression d'extrusion, montre une dépendance (diminution) avec le temps alloué au processus, en logarithme du temps d'intrusion. Ce comportement est observé sur deux décades de temps au-delà du temps minimal 0.1 seconde. En deça de 0.1 seconde, la pression d'intrusion sature à une valeur plateau indépendante de la cinétique du processus.

La cohérence du temps de "coupure" du comportement logarithmique avec celui observé à l'extrusion, porte à conclure que cette transition dynamique correspond bien à un effet physique et révèle deux mécanismes distincts d'intrusion/extrusion à basse et haute vitesse dans le matériau. En effet, les pressions d'intrusion et d'extrusion sont significativement différentes et ont donc un impact différent sur le comportement mécanique de la cellule, ce qui minimise la possibilité d'un biais expérimental.

Ce que nos mesures établissent donc, est une dépendance logarithmique de la pression d'intrusion avec le temps d'intrusion imposé. Cela confirme donc les résultats de Millan Michelin-Jamois [39] sur un système expérimental totalement indépendant bien qu'utilisant le même principe. En effet l'ampleur de l'effet observé dans [39] étant faible il n'était pas exclu qu'un biais expérimental en soit à l'origine, ce que nos mesures excluent.

8.2.2 Pression quasi-statique : dépendance du mouillage avec la température

Les régressions linéaires des pressions dynamiques en fonction du logarithme du temps nous permettent d'obtenir une mesure à une durée d'intrusion quasistatique t_0=1 s de manière très précise en s'affranchissant de l'incertitude d'une mesure unique. Ce sont donc ces valeurs que nous étudions. La valeur choisie pour le temps quasistatique est arbitraire mais correspond aux cycles les plus lents réalisés aux températures supérieures à 40 °C de sorte qu'il ne s'agit pas d'une projection. Nous avons réalisé des intrusions d'environ 10 s mais les différences de pression ne sont plus significative comme l'ont montré des tests sur de long cycles (jusqu'à 45 min).

La figure (8.2) montre une variation remarquablement régulière des pressions quasi-statiques en fonction de la température. La figure (8.3) reporte ces pressions, adimensionnées par l'échelle de pression $2\gamma_{LV}(T)/R_{pore}$, où $\gamma_{LV}(T)$ est la tension superficielle de l'eau et

$R_{pore} = 1.13$ nm est le rayon estimé des pores de l'échantillon de MCM-41. Pour la pression d'intrusion, la pression adimensionnée représente la valeur absolue de l'angle de contact de l'eau dans le mésopore, selon la loi de Laplace. Pour la pression d'extrusion, ce paramètre correspond à un angle de contact effectif pilotant la pression d'extrusion.

On remarque que l'angle de contact d'intrusion de l'eau dans les MCM-41 greffés est remarquablement indépendant de la température, et vaut 114°. En revanche l'angle effectif à l'extrusion dépend significativement de la température, ce qui est cohérent avec l'extrusion thermiquement activée démontrée dans le paragraphe précédent.

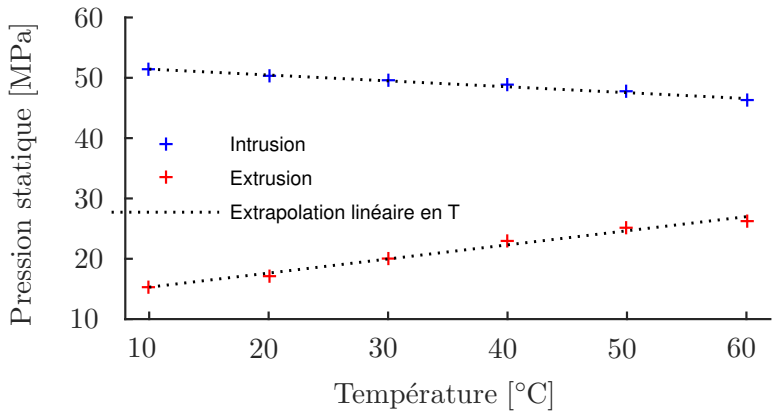


FIGURE 8.2 – Pression d'intrusion et d'extrusion de l'eau dans un échantillon C16 greffé C8 de 416 mg mesuré par dérivation, pour un temps de référence t_0=1 s. Les valeurs sont obtenues à partir de régressions linéaires en fonction du logarithme du temps effectuées sur les mesures cinétiques (fig. 8.1). La précision de ±0,22 MPa, est très nettement améliorée par rapport à l'utilisation d'un seul point de mesure.

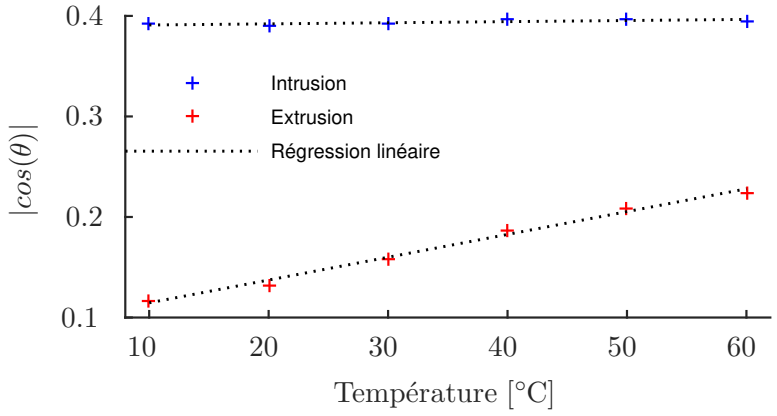


FIGURE 8.3 – Pression d'intrusion et d'extrusion de la figure (8.2) adimensionnées par $2\gamma_{LV}(T)/R_{pore}$.

8.2.3 Cinétique d'extrusion : analyse par le modèle de nucléation de bulle

Le modèle de nucléation développé par Saugey et col. [174, 9] et corroboré par les mesures de Guillemot et al [35, 2] considère comme étape limitante de l'extrusion la nucléation d'une bulle permettant le former deux ménisques libres. Le déplacement de ces ménisques est alors approximativement instantané sous l'effet d'une pression appliquée très inférieure à P_{int}. Le modèle de nucléation thermiquement activée prévoit un comportement dynamique de la pression d'extrusion $P_{ext}(T,t_{ext})$ variant logarithmiquement avec le temps d'extrusion t_{ext}. La pente $p_{ext} = dP_{ext}(T,t_{ext})/d(\ln t_{ext})$ est reliée au volume critique de nucléation V_{nuc} par

$$p_{ext}(T,\tau) = \frac{dP_{ext}(T,\tau)}{d\ln t_{ext}} = \frac{k_b T}{V_{nuc}} \tag{8.1}$$

La pente de la régression linéaire sur la figure (fig. 8.1) permet donc d'extraire un volume de nucléation V_{nuc} du phénomène thermiquement activé. Le volume ainsi mesuré, de 3.8 nm^3, ne montre pas de dépendance avec la température. La valeur de ce volume de nucléation est 2 à 3 fois inférieure à celle trouvée par Guillemot et al [2] sur un matériau similaire (MCM-41 C16 greffé C8). En effet Guillemot et al trouvent un volume de 9 à 11 nm^3 selon la température. Ceci correspond donc à une cinétique plus marquée dans nos expériences que dans celles de Guillemot.

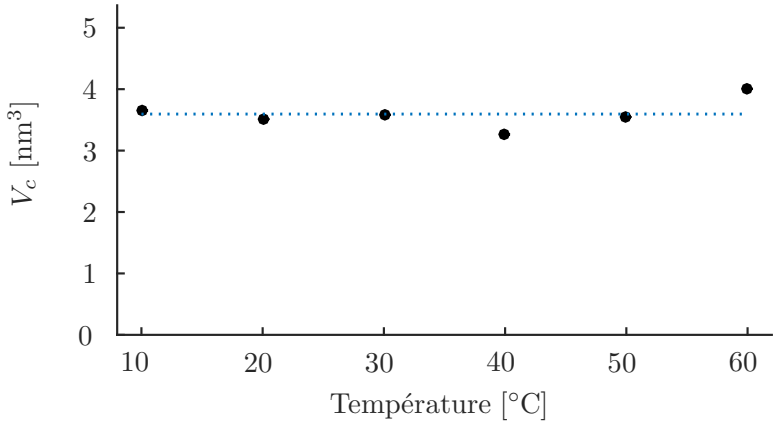


FIGURE 8.4 – Volume d'activation déduit de la cinétique logarithmique des pressions d'extrusion selon l'équation (8.1).

Selon la théorie de nucléation de Saugey et al, le volume de nucléation est proportionnel au cube du rayon de pore et à un facteur faiblement dépendant du mouillage :

$$V_{nucléation} = K1.R^3_{pore} \qquad 4.06 \leq K_1 \leq 4.28$$

Ce volume théorique ne dépend de la température que par l'intermédiaire de l'angle de contact (K_1). Dans notre cas il est donc essentiellement constant, ce qui correspond bien à l'observation expérimentale. Pour le rayon de pore estimé des échantillons (voir chapitre 6.1) R_{pore} = 1.13 nm, le volume de nucléation estimé par la théorie de Saugey et al est de 6.1 nm^3 pour l'hydrophobicité du matériau (angle de contact de 114°). Ceci est de l'ordre

de grandeur, mais nénmoins sensiblement supérieur, au volume que nous mesurons. Dans le cadre de la théorie de Saugey et al, le rayon de pore donnant le volume de nucléation mesuré est de 0.98 nm, ce qui semble hors de la barre d'erreur d'estimation du rayon de pore de nos matériaux. Notre cinétique est donc sensiblement plus marquée que celle prédite par la théorie classique de la nucléation. Des travaux théoriques plus récents de Tinti et col. [20] s'affranchissent de l'hypothèse classique de Saugey et al et prédisent un volume de nucléation de bulle plus petit. Néanmoins ils n'en donnent pas d'expression analytique, ce qui ne nous permet pas de confronter nos résultats.

Nous pouvons donc émettre les hypothèses suivantes :
- la nucléation est en fait facilitée par des défauts dans les mésopores. La présence de défauts est également cohérente avec la cinétique d'intrusion (voir paragraphe suivant). Ces défauts peuvent correspondre à une densité locale accrue du greffage, et donc un rayon de pore localement plus faible.
- la pente expérimentale est sur-estimée, car elle ne porte que sur une partie du domaine temporel, et n'incorpore pas les temps d'extrusion les plus courts. Nous ne pouvons écarter cette hypothèse, mais elle nous semble moins vraisemblable que la présence de défauts.

Poursuivant la comparaison avec la théorie de Saugey et al, nous avons également extrait de la cinétique des pressions d'extrusion la valeur de la tension τ de la ligne tripe liquide-paroi-vapeur qui contribue largement à l'énergie libre de la bulle de nucléation critique.

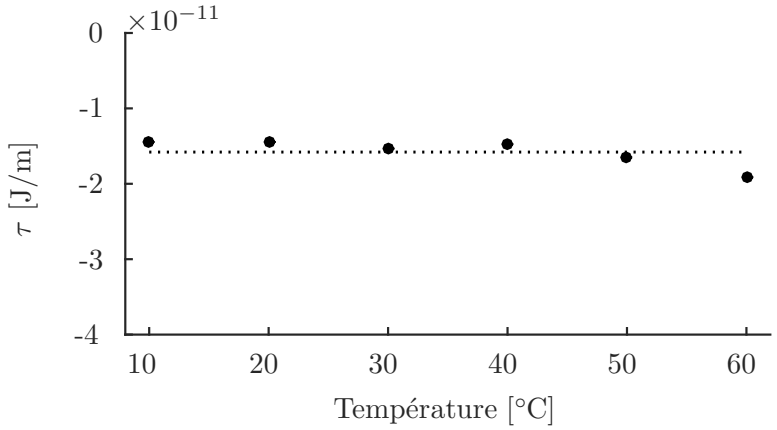


FIGURE 8.5 – Tension de la ligne triple eau/greffage/vapeur obtenue à partir de l'offset de la cinétique logarithmique des pressions d'extrusion, en utilisant le modèle de nucléation de Saugey et al [2].

Nous n'avons que de faibles incertitudes sur les mesures déterminant ce calcul. La valeur moyenne obtenue pour les différentes températures est $\tau = -15.10^{-12}$ J/m soit -15 pN. L'ordre de grandeur est comparable aux valeurs de Guillemot et al (qui a obtenu $\tau = -27.10^{-12}$ J/m) et se rapproche des valeurs obtenus par simulations de dynamique moléculaire sur des systèmes modèles (τ =-5 pN$-0{,}5.10^{-11}$ J/m) [175, 176, 177]).

En conclusion, nos expériences de dynamique d'extrusion de l'eau dans les MCM-41 corroborent les résultats de l'état de l'art. Le modèle de nucléation décrit la cinétique temporelle au-delà des temps de 0.1 seconde et sa dépendance en température dans la plage 10° C à 60^oC avec une unique valeur de volume de nucléation. Nos résultats montrent en outre :
- une coupure à haute fréquence (0.1 seconde) pour la cinétique logarithmique

- la présence de défauts dans les mésopores
- une valeur estimative de la tension de ligne triple eau-greffage-vapeur sensiblement plus proche des résultats issus des simulations numériques, que dans les travaux expérimentaux antérieurs.

8.2.4 Cinétique d'intrusion : mouillage thermiquement activé par des sites hydrophiles

Dans un cadre macroscopique, un mécanisme attendu concernant la dynamique de la pression d'intrusion est la dissipation visqueuse qui devrait se produire si l'intrusion correspond à l'avancé d'un ménisque depuis le bord du grain jusqu'à son cœur. La surpression dynamique correspondante est proportionnelle à la vitesse dans les pores :

$$\Delta P_{dyn}(\tau,T) = P_{int}(\tau,T) - P_{int}(\infty,T) = \frac{4\eta L^2}{R_p^2}\frac{1}{t_{int}}$$

L'ordre de grandeur de la surpression dynamique présente une incertitude importante du fait de la taille des pores mais prédit une surpression de l'ordre de 0,1 MPa très inférieure à ce qui est mesuré ainsi qu'à nos incertitudes de mesures. Cela se comprend en estimant l'ordre de grandeur de vitesse maximale dans les pores qui est de 1.10^{-4} mm/s. De plus la surpression dynamique en l'inverse du temps est totalement inadéquate pour décrire nos expériences.

À l'image de l'extrusion, le caractère logarithmique de la dynamique de l'intrusion se caractérise également par sa pente, qui elle-même se ramène dimensionnellement à un volume :

$$p_{int}(T,\tau) = \frac{dP_{int}(T,\tau)}{d\ln t_{int}} = \frac{k_b T}{V_{act}} \tag{8.2}$$

Le volume V_{act} caractérisant la cinétique d'intrusion à différentes températures est ainsi tracé ci-dessous.

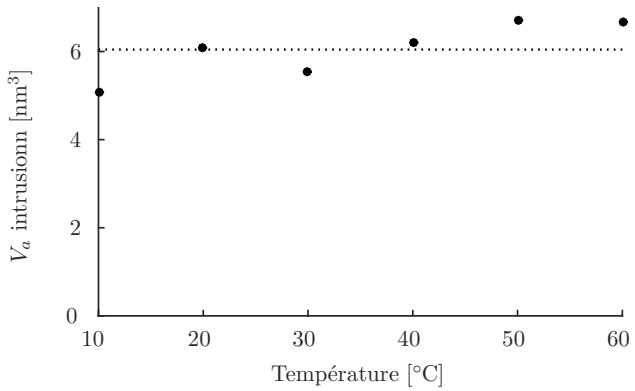


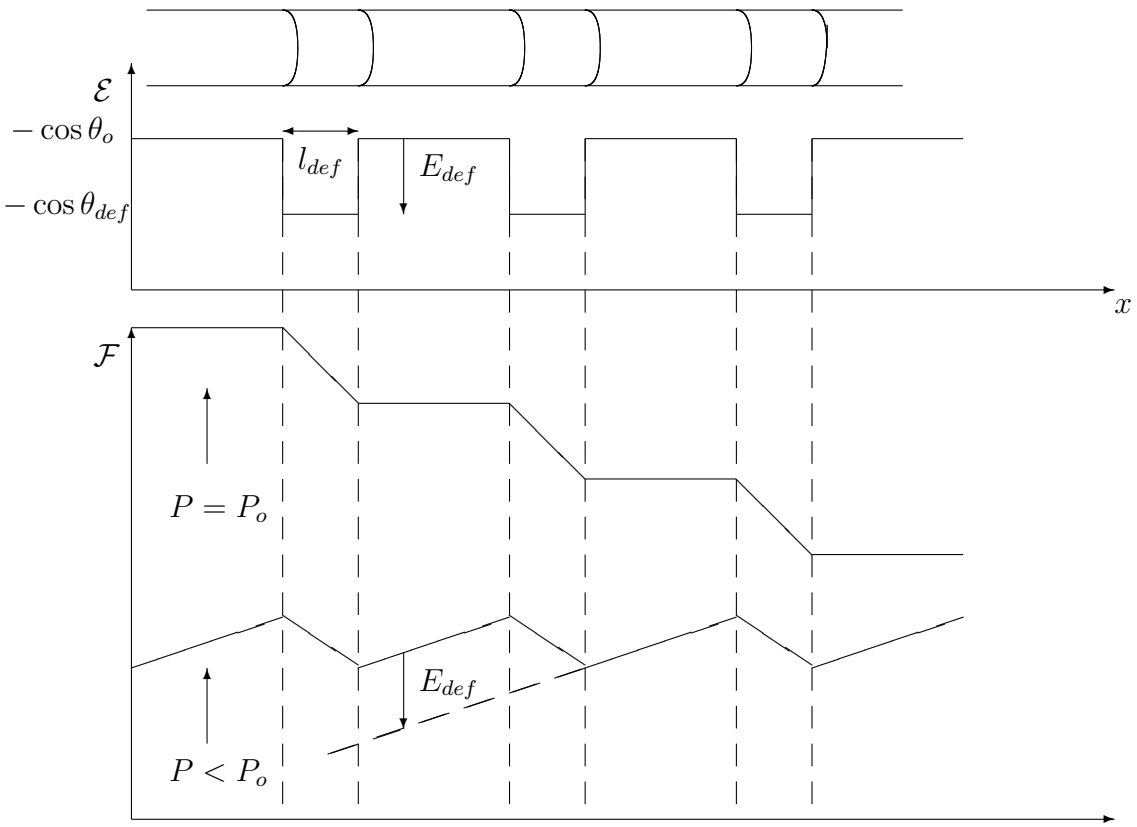
FIGURE 8.6 – Volume d'activation décrivant la cinétique logarithmique d'intrusion de l'eau dans l'échantillon C16 greffé C8 de 416mg.

Ce volume a le même ordre de grandeur, mais est plus élevé que le volume d'activation caractérisant l'extrusion, ce qui correspond au fait que les variations dynamiques de la pression d'intrusion sont moins marquées que celles de la pression d'extrusion.

Comme on peut difficilement proposer un mécanisme de nucléation (de goutte) pour piloter l'intrusion dans un milieu hydrophobe, nous nous orientons vers le piégeage du ménisque sur des défauts du mouillage. La dynamique logarithmique du mouillage dit hétérogène par activation thermique a été introduite par Blake en 1969 [178] et largement étudiée depuis en particulier au niveau expérimental par Rolley et al [179] et Lhermerout et al [180]. Le principe fondamental est de considérer que l'avancée de la ligne triple procède par des sauts d'une longueur type λ entre des défauts qui la piègent. On peut estimer grossièrement la taille de ces défauts par $\lambda \simeq V_{act}/\pi R_p^2$, soit compte tenu des volumes d'activation que nous trouvons, de l'ordre de 6 nm^3, des défauts de taille 1 à 2 nm, c'est-à-dire de l'ordre du rayon du pore. Des défauts significativement plus petits que le rayon des pores correspondraient à des cinétiques d'intrusion plus marquées.

Dans ces conditions nous utilisons ici une version 1D du modèle de mouillage hétérogène. On considère un pore cylindrique hydrophobe, de rayon R_p, de longueur L, d'angle de contact nominal $-\cos\theta_o = (\gamma_{SL} - \gamma_{SV})/\gamma_{LV} > 0$. Ce pore contient des défauts moins hydrophobes que le reste, qu'on appelle "hydrophiles" par comparaison bien qu'ils restent hydrophobes dans l'absolu. On considère ici que les défauts sont des manchons circulaires de longueur l_{def} et d'angle de contact local $\cos\theta_{def}$ de sorte de l'énergie de surface (négative) d'un défaut est

$$E_{def} = 2\pi R_p l_{def} \gamma_{LV}(-\cos\theta_{def} + \cos\theta_o) \tag{8.3}$$



La périodicité (moyenne) des défauts est λ. L'énergie par unité de surface $\mathcal{E}(x)$ du liquide en fonction de la coordonnée x le long du pore est représentée ci-dessous, ainsi que l'énergie libre totale

$$\mathcal{F}(x) = -P\pi R_p^2 x + \int_0^x 2\pi R_p x' \mathcal{E}(x') dx'$$

de la colonne de liquide atteignant l'abcisse x lorsqu'elle est en contact avec un réservoir à pression P.

Clairement, à cause des défauts favorables, le liquide peut pénétrer par activation à une pression inférieure à la pression d'intrusion nominale $P_o = -2\gamma_{LV}\cos\theta_o/R_p$. En revanche il aura un peu plus de mal à sortir si la pression de nucléation est haute puisqu'il lui faudra alors franchir les défauts "hydrophiles". On effectue donc les hypothèses suivantes

- La ligne de contact reste l'essentiel du temps piègée dans les minimum locaux du paysage d'énergie. Lorsqu'elle en sort par saut thermiquement activé, elle "dévale" rapidement jusqu'au minimum voisin correspondant.
- les barrières d'énergie à sauter dans chacune des directions, notées δE^+ et δE^-, sont les même où que soit coincée la ligne
- pendant un temps t, le nombre de saut à l'avancée est donc $n^+ = t\nu_o \exp(-\delta E^+/k_B T)$, et le nombre de saut au recul est $n^- = t\nu_o \exp(-\delta E^-/k_B T)$ où ν_o est une fréquence d'essai.

Dans ces conditions, la vitesse d'avancée ou de recul de la ligne est

$$V = \frac{\lambda}{t}(n^+(t) - n^-(t))$$

Ce modèle dynamique exige que les énergies de piégeage soient positives, soit $\delta E^+ > 0$ et $\delta E^- > 0$. Si l'une de ces barrières devient négative, dans le cadre de ce modèle l'intrusion (respectivement l'extrusion) se produit sans dynamique à la valeur de la pression pour laquelle la barrière s'annule.

Pression d'équilibre : loi de Cassie-Baxter

La pression d'équilibre correspond à $n^+ = n^-$, et donc $\delta E^+ = \delta E^-$. Avec

$$\delta E^+ = (\lambda - l_{def})\pi R_p^2(P_o - P) \qquad \delta E^- = -E_{def} + (P - P_o)\pi R_p^2 l_{def} \tag{8.4}$$

l'égalité des énergies de saut se produit à la pression

$$P_{eq} = -\frac{2\gamma_{LV}\cos\theta_{eq}}{R_p} = P_o + \frac{E_{def}}{\pi R_p^2 \lambda} < P_o$$

En réintroduisant l'expression 8.3 de l'énergie du défaut on retrouve une pression d'équilibre thermodynamique donnée par l'angle de contact de Cassie-Baxter :

$$\lambda\cos\theta_{eq} = (\lambda - l_{def})\cos\theta_o + l_{def}\cos\theta_{def}$$

Saturation de la cinétique thermiquement activée

La dynamique activée se produit lorsque les énergies de piégeage (8.4) sont positives, soit :

$$P_{int,sat} = \frac{2\gamma_{LV}(T)\cos\theta_o}{R_p} \qquad P_{ext,sat} = \frac{2\gamma_{LV}(T)\cos\theta_{def}}{R_p} \tag{8.5}$$

Les valeurs de saturation de la pression à temps courts sont donc déterminées par les mouillabilités intrinsèques des zones hydrophobes (nominales) et pseudo-hydrophiles. Appliqué à nos

résultats expérimentaux, ce modèle donne donc un angle de contact sur les zones hydrophobes de 115°, et sur les défauts pseudo-hydrophiles, de 95°.

Cinétique thermiquement activée

On écrit les énergies de saut en faisant apparaitre $\Delta P = P - P_{eq}$, ainsi que $V_{def} = \pi R_p^2 l_{def}$ et $V_{saut} = \pi R_p^2 \Lambda$

$$\delta E^+ = (V_{saut} - V_{def})(P_o - P_{eq}) - (V_{saut} - V_{def})\Delta P = -\frac{V_{saut} - V_{def}}{V_{saut}} E_{def} - (V_{saut} - V_{def})\Delta P$$

$$\delta E^- = -E_{def} + (P_{eq} - P_o)V_{def} + \Delta P V_{def} = -\frac{V_{saut} - V_{def}}{V_{saut}} E_{def} + \Delta P V_{def}$$

Soit

$$\frac{\delta E^+}{k_B T} = B - \frac{\Delta P}{\alpha} \qquad \frac{\delta E^-}{k_B T} = B + \frac{\Delta P}{\beta}$$

$$\alpha = \frac{k_B T}{V_{saut} - V_{def}} \qquad \beta = \frac{k_B T}{V_{def}} \qquad B = \frac{-E_{def}}{k_B T} \frac{\beta}{\alpha + \beta} > 0$$

On obtient alors

$$V = \lambda \nu_o e^{-B} (e^{\Delta P/\alpha} - e^{-\Delta P/\beta})$$

La vitesse est positive (intrusion) si $\Delta P = P - P_{eq} > 0$; elle est négative (extrusion) si $P < P_{eq}$. Le temps d'intrusion est donné par

$$\frac{L}{\Lambda \nu_o t_{int}} = e^{-B} (e^{\Delta P/\alpha} - e^{-\Delta P/\beta}) \qquad \Delta P > 0$$

et le temps d'extrusion par

$$\frac{L}{\Lambda \nu_o t_{ext}} = e^{-B} (e^{-\Delta P/\beta} - e^{\Delta P/\alpha}) \qquad \Delta P < 0$$

Pour des temps d'intrusion/extrusion suffisamment petits la cinétique est logarithmique :

$$\frac{L}{\Lambda \nu_o t_{int}} = e^{-B} e^{\Delta P/\alpha} \qquad \Delta P = -\alpha \ln t_{int} + \alpha(B + \ln(L\nu_o/\Lambda))$$

$$\frac{L}{\Lambda \nu_o t_{ext}} = e^{-B} e^{-\Delta P/\beta} \qquad \Delta P = \beta \ln t_{ext} - \beta(B + \ln(L\nu_o/\Lambda))$$

On obtient une dynamique logarithmique à l'intrusion et à l'extrusion, avec des pentes et des offsets différents. Expérimentalement (si l'on néglige l'effet de la nucléation à l'extrusion) le volume $V_{act,int}$ déterminé à l'intrusion correspond donc à $V_{saut} - V_{def}$, tandis que celui $V_{act,ext}$ déterminé à l'extrusion correspond à V_{def}. Par rapport à nos résultats, cela correspondrait donc à V_{def}=3,8 nm^3 et $V_{saut} \simeq$ 9,8 nm^3, soit l_{def} = 0,95nm et λ = 2,44 nm.

Au temps de référence t = 1s, les pressions de références (appelées "quasi-statiques" précédemment) vérifient la relation :

$$P_{int}(1s) - P_{ext}(1s) = -\frac{E_{def}}{V_{def}} + (\alpha + \beta) \ln \frac{L\nu_o}{\lambda} = \frac{2\gamma_{LV}}{R_p}(-\cos\theta_{def} + \cos\theta_o) + (\alpha + \beta) \ln \frac{L\nu_o}{\lambda}$$

Le terme logarithmique peut être estimé avec la taille des grains $L \simeq 1\mu m$, $\lambda \simeq 2$ nm, et une fréquence d'essai soit moléculaire (10^{12} Hz) soit plus probablement la fréquence de résonance de la colonne liquide ($\simeq$ GHz). Dans le premier cas l'amplitude de ce terme est d'ordre de 15 MPa, dans le second de 5 MPa, ce qui reste modeste par rapport aux différences de pression "quasi-statiques" mesurées. On peut donc estimer que l'écart entre les pressions mesurées correspond à l'hétérogénéité de mouillabilité des défauts.

8.2.5 Discussion

Nos résultats montrent une dynamique logarithmique de la pression d'intrusion et d'extrusion, avec une coupure aux temps court. Ils confirment en cela les résultats antérieurs concernant l'extrusion, et apportent des éléments nouveaux concernant l'intrusion et les temps courts.
Les volumes d'activation extraits de la dynamique logarithmique sont d'ordre de quelques nanomètres cubes, et relativement indépendants de la température.

Pour l'extrusion, le volume trouvé peut se comparer à la théorie de nucléation classique de Saugey et al, en restant toutefois un peu petit. Dans ce cadre la dynamique d'intrusion n'est pas expliquée, ni la saturation de l'extrusion aux temps courts.
Un modèle 1D de défauts permet d'interpréter les cinétiques logarithmiques d'intrusion et d'extrusion, ainsi que leur saturation aux temps courts. L'exploitation de cette cinétique permet alors d'avoir accès aux tailles des défauts. Nous les trouvons comparables au rayon des pores.

La dynamique prédite par le modèle de défauts présente également les caractéristiques suivantes :
- les variations attendues de la pression d'intrusion sont d'autant plus faibles que la distance entre défauts "hydrophiles" $\lambda - l_{def}$ est grande. Avec une résolution limite des variations de pression correspondant à une pente de 0,1 MPa par décade associée à un volume d'activation inférieur à 50 nm^3, les expériences antérieures de Guillemot et al n'auraient pas pu détecter à l'intrusion des défauts distants de plus de 10 nm environ.
- la pente à l'extrusion est d'autant plus marquée que la taille des défauts hydrophile est petite.
- le régime logarithmique à l'extrusion, est limité en valeur inférieure à la pression correspondant au franchissement direct (non activé) des défauts hydrophiles.
Compte-tenu du fait que l'étape la plus difficile à franchir au niveau énergétique limite la cinétique du processus, on peut donc considérer que nos résultats sont tout à fait cohérents avec les résultats antérieurs, et brosser le tableau général suivant. Les défauts "hydrophiles" dans les matériaux de Guillemot et al étaient espacés de plus de 10nm, ce qui les rendaient indétectables à l'intrusion. Leur "hydrophilicité", caractérisée par l'angle de contact de l'eau sur ces défauts, était faible. Par conséquent dans Guillemot et al le mécanisme d'extrusion était piloté par la nucléation d'une bulle dans des régions hydrophobes d'au minimum 10nm de long, et le modèle de nucléation dans un pore homogène décrivait donc bien cette extrusion. Dans nos matériaux, les défauts hydrophiles seraient plus rapprochés et donc détectables à l'intrusion. A l'extrusion, le modèle de nucléation dans un pore homogène n'est pas applicable, car la distance entre défauts hydrophiles de 2,44 nm, est trop faible pour cela. La cinétique d'extrusion pourrait donc être limitée, soit par la nucléation d'une bulle dans une portion hydrophobe du pore de longueur limitée $\lambda - l_{def} = 2{,}44$ nm, soit par l'ancrage du ménisque

sur les défauts hydrophiles. La deuxième hypothèse nous semble plus vraisemblable, car la saturation observée aux temps courts est une caractéristique prédite par le mécanisme d'ancrage sur les défauts hydrophiles.

8.3 Solution alcaline : impact du pH l'eau

Afin d'amplifier l'impact des sites hydrophiles formés par les silanol nous avons étudié l'intrusion dans l'échantillon de référence (C16 greffé C8, même batch)avec une eau de $pH = 11$ grâce à de la potasse (KOH, Sigma Aldrich, 1mmol/L). Le test de mouillage macroscopique au méthanol donne les mêmes résultats qu'avec de l'eau distillée ce qui est attendu du fait de la bonne couverture de la surface externe. Ainsi nous attendons un abaissement de la pression d'intrusion et d'extrusion mais un volume poreux conservé. Le volume de nucléation d'une bulle de vapeur devrait rester inchangé car son origine est géométrique et dépend peu du mouillage, en revanche l'échelle de saut à l'intrusion est potentiellement réduite par l'hétérogénéité chimique induite.

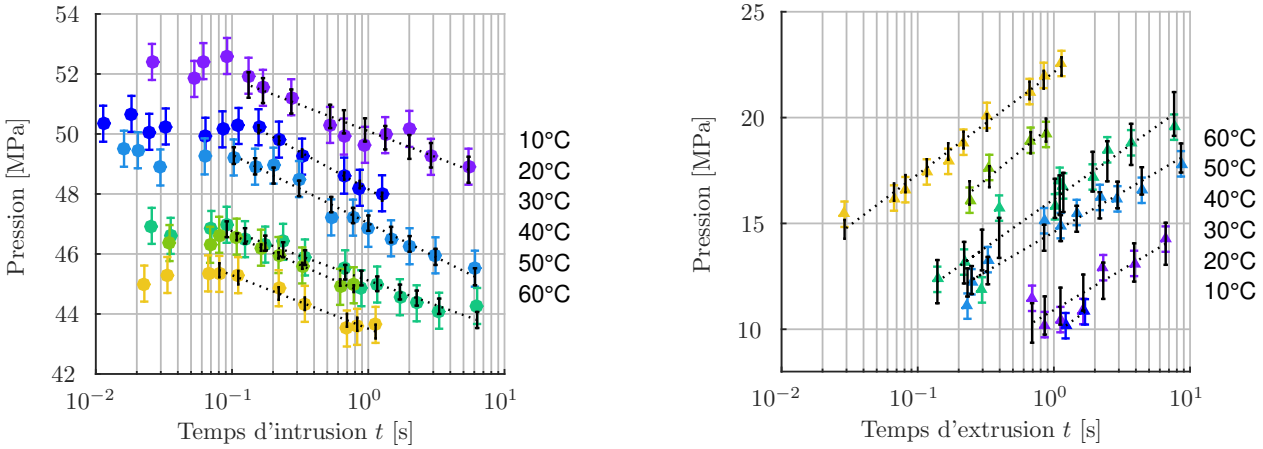


FIGURE 8.7 – Pressions d'intrusion (à gauche) et d'extrusion (à droite) de solution alcaline ($pH = 11$, KOH) dans la matrice C16 greffée C8, en fonction du temps du processus.

Comme dans le cas de l'eau pure on observe une cinétique logarithmique, avec une coupure aux petits temps à l'intrusion.

Selon le modèle d'intrusion activée par des défauts pseudo-hydrophiles, la valeur de la saturation de la pression d'intrusion aux temps courts correspond à la pression capillaire sur le substrat hydrophobe, à savoir

$$P_{int,sat} = -\frac{2\gamma_{LV}\cos\theta_o}{R_p} = \frac{2(\gamma_{SL} - \gamma_{SV})}{R_p}$$

Comme la valeur de l'énergie de surface γ_{SV} ne dépend en principe pas du liquide intrudé, la différence de pression d'intrusion aux temps courts entre la solution alcaline et l'eau peut s'interpréter comme une différence de tension superficielle liquide/surface greffée

$$\gamma_{S/solution} = \gamma_{S/eau} - \Delta P_{sat,int} R_p/2$$

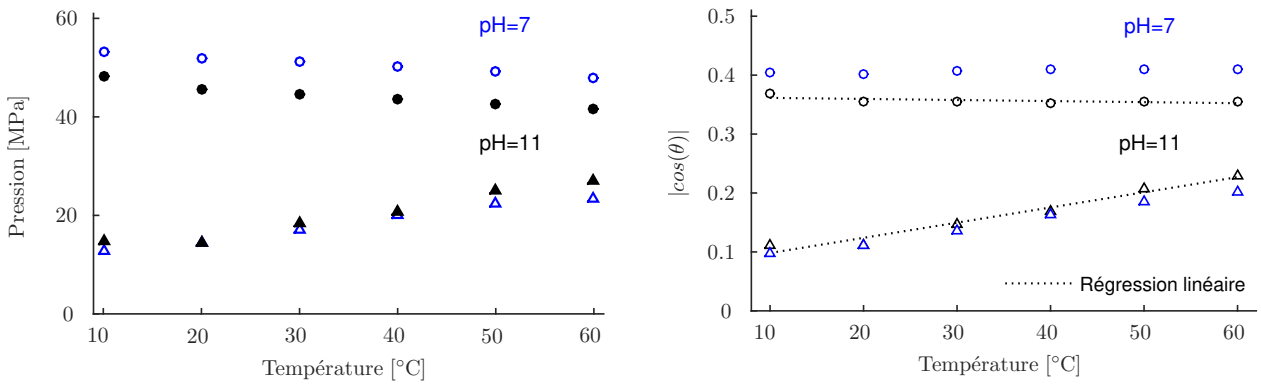


FIGURE 8.8 – A gauche : pression d'intrusion et d'extrusion de solution alcaline (pH = 11, KOH) dans la matrice C16 greffée C8 de 416 mg. Les valeurs sont obtenues à partir de régressions linéaires en fonction du logarithme du temps effectuées sur les mesures cinétiques. A droite : pressions renormalisées par $2\gamma_{LV}(T)/R_p$

soit avec $R_p = 1{,}13$ nm, une différence de tension superficielle de 2,25 mJ/m^2, ne dépendant pas sensiblement de la température. La tension superficielle solution alcaline/surface greffée est donc plus faible que celle de l'eau pure/surface greffée.

Sur ces expériences on observe également que l'extrusion aux temps courts est très basse, très peu marquée aux plus basses températures, et à la limite du mesurable. La saturation de la pression dynamique aux petits temps n'est pas observée à l'extrusion. On ne peut donc estimer par ce biais la variation de mouillabilité des sites pseudo-hydrophiles par rapport au cas de l'eau.

Les pressions "quasi-statiques" déterminées au temps de référence $t = 1s$ avec la même procédure que dans le cas de l'eau pure, sont reportées en figure (8.8). Nous observons effectivement une pression d'intrusion abaissée par rapport au cas de l'eau,

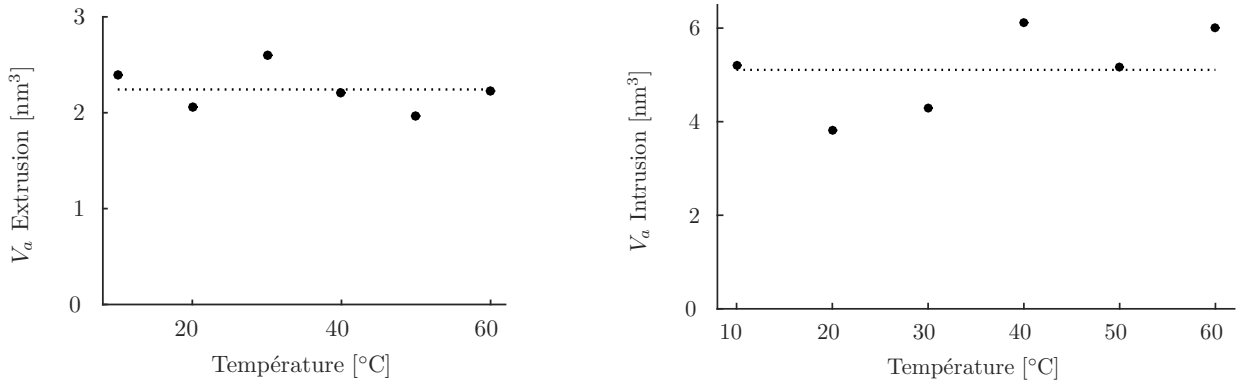


FIGURE 8.9 – Volume d'activation déduit de la cinétique logarithmique des pressions d'extrusion (à gauche) et d'intrusion (à droite) selon l'équation (8.1).

Les volumes d'activations associés à la dépendance temporelle logarithmique des pressions d'intrusion et d'extrusion sont reportés en figure (8.12). On observe une diminution sensible du volume d'activation pilotant l'extrusion, d'un peu plus de 1 nm^3, ainsi que celle du volume d'activation à l'intrusion. Au vu de ces comportement on peut proposer les éléments d'interprétation suivants :

- dans le modèle d'extrusion limitée par la nucléation de bulle, le volume de nucléation de la théorie classique dépend très faiblement du mouillage. Il n'explique donc pas la diminution du volume d'activation pilotant l'extrusion par rapport au cas de l'eau, ce qui oriente vers un mécanisme d'extrusion pilotée par l'ancrage sur les défauts "pseudo-hydrophiles".

- les pressions d'extrusion faibles aux temps courts et le fait que l'on n'observe pas de saturation correspondraient dans ce cas à une hydrophilicité marquée des défauts, avec une valeur de la tension superficielle γ_{SL} trop proche de la surface non mouillée pour pouvoir être résolue. Cette hydrophilicité marquée rendrait le phénomène d'ancrage limitant pour l'extrusion.

8.4 Eau Deutérée

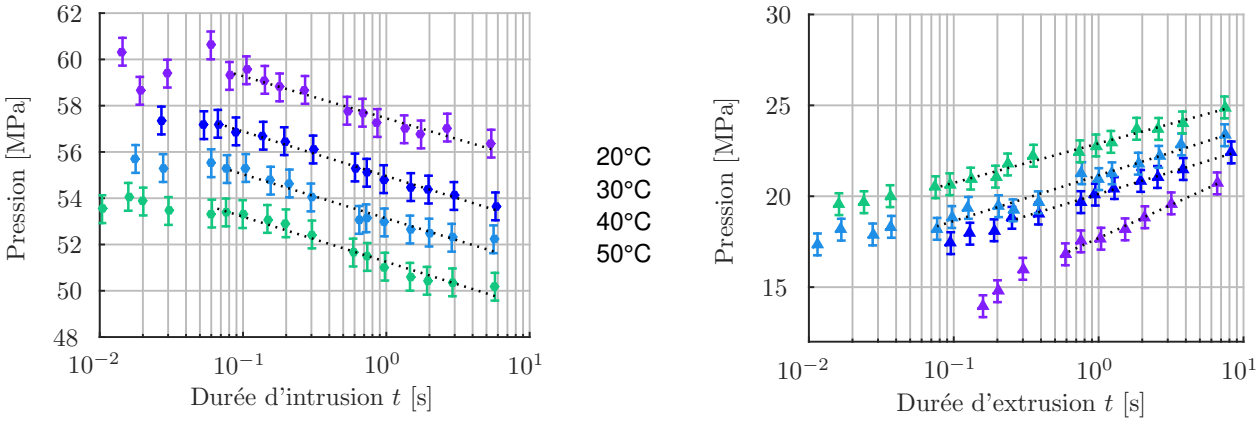


FIGURE 8.10 – Mesures de la dynamique d'intrusion-extrusion avec D2O sur le même échantillon que l'eau pure et l'eau alcaline(MCM-41 C16 greffé C8). La linéarité des cycle bruts et le volume poreux important de cet échantillon produisent des mesures plus précises.

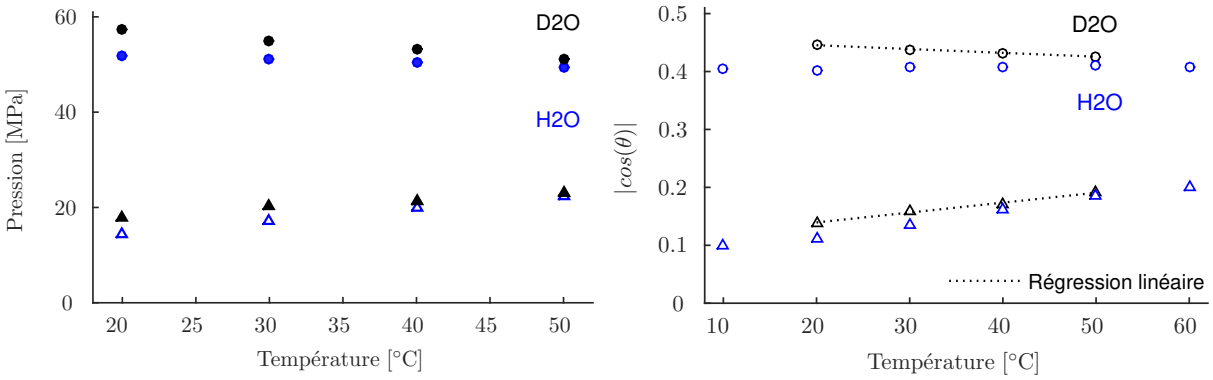


FIGURE 8.11 – A gauche : pression d'intrusion et d'extrusion de D2O dans la matrice C16 greffée C8 de 416 mg. Les valeurs sont obtenues à partir de régressions linéaires en fonction du logarithme du temps effectuées sur les mesures cinétiques. A droite : pressions renormalisées par $2\gamma_{LV}(T)/R_p$

Les résultats d'intrusion/extrusion à l'eau deutérée sont globalement proches de ceux obtenus avec de l'eau pure. Les volumes d'activation en particulier sont très proches, et

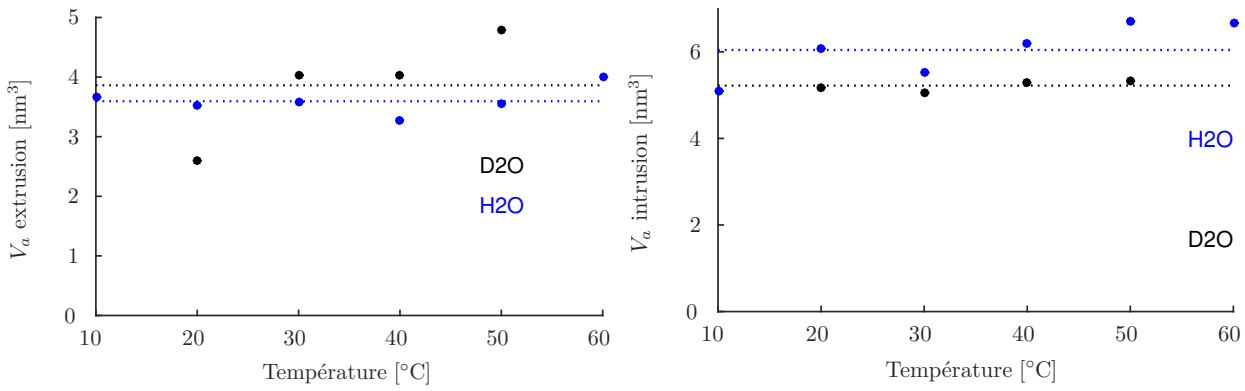


FIGURE 8.12 – Volume d'activation déduit de la cinétique logarithmique des pressions d'extrusion (à gauche) et d'intrusion (à droite) selon l'équation (8.1).

suggèrent que les mécanismes sont identiques. On note une pression d'intrusion globalement plus élevée qu'à l'eau pure, correspondant à une différence de tension superficielle sur la surface greffée $\gamma_{D2O/S} = \gamma_{H2O/S} + 2{,}28$ mJ/m^2.

8.5 Intrusion de solutions salines

L'intrusion/extrusion de solutions salines dans des nanoporeux hydrophobes a été étudiée en particulier par Ortiz et al [181, 101] et Michelin-Jamois [14]. S'agissant des microporeux ZIF-8, il a été montré que les cycles d'intrusion-extrusion d'électrolytes monovalents étaient translatés les uns par rapport aux autres d'une valeur égale à la pression osmotique de la solution, montrant que les ions ne pénètrent pas dans les pores.

Nous reportons ici nos résultats concernant l'intrusion de solutions de chlorure de sodium dans nos MCM-41 greffés.

8.5.1 Pression d'intrusion quasistatique en fonction de la concentration de sel

La figure (8.13) présente la pression d'intrusion et d'extrusion de référence (temps d'intrusion/extrusion de 1 seconde) de solution de NaCl dans la matrice C16 greffée C8, en fonction de la concentration de NaCl, à 26°C. Nous observons une augmentation des pressions d'intrusion et d'extrusion avec la concentration, l'écart intrusion-extrusion restant sensiblement constant.

Cette augmentation n'est pas égale à la pression osmotique des solutions, ce qui contraste avec le cas des matériaux sélectifs ([14]). L'augmentation de pression n'est donc pas purement osmotique. Plus précisemment, la pression osmotique dans une solution saline idéale $P_{osm} = 2NRT$ vaut 4,98 MPa à la concentration molaire $N = 10^3$ Mole/m^3 à 26°, et elle augmente linéairement avec la concentration. Cette amplitude est significativement plus importante que l'écart des pressions observé en figure (8.13) par rapport à l'eau pure (concentration nulle). En ordre de grandeur les surpressions mesurées pourrait être compatible avec une sélectivité partielle, associée à une surpression osmotique $P_{osm} = NRT$ indiquée en ligne pointillée sur la figure (8.13), c'est-à-dire à une concentration en ions dans les nanocanaux moitié de celle

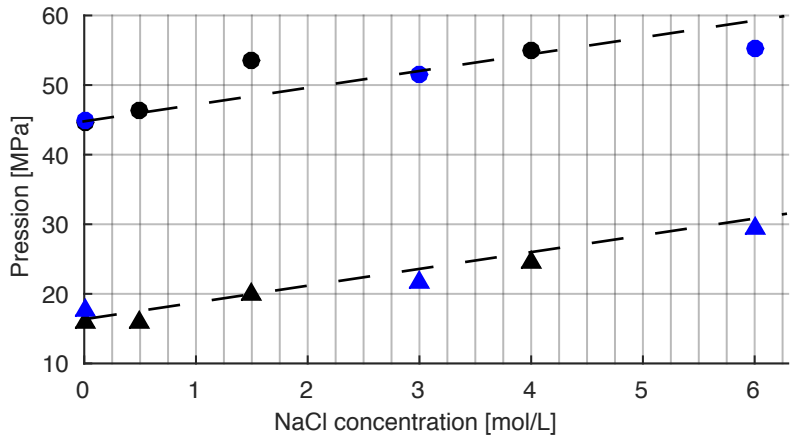


FIGURE 8.13 – Pression d'intrusion et d'extrusion de référence (temps de 1 seconde) de solution de NaCl dans la matrice C16 greffée C8, en fonction de la concentration de NaCl. La ligne interrompue correspond à une surpression osmotique $P = NRT$, où N est la concentration en moles/m^3 de la solution.

de la solution nominale, et en supposant un comportement idéal de la solution électrolyte ainsi confinée.

8.5.2 Mesures d'intrusion dynamique de solution saline

La figure (8.14) présente les résultats d'intrusion dynamique dans une solution de NaCL à concentration 6 moles/l et à la température de 26°C.

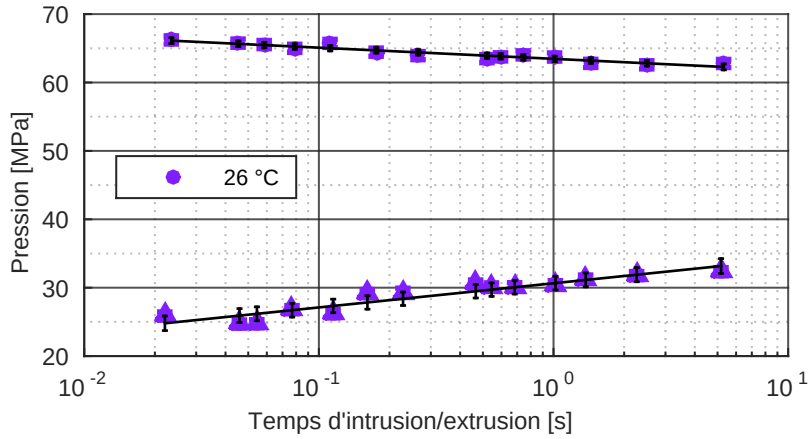


FIGURE 8.14 – Pressions d'intrusion et d'extrusion dynamique d'une solution de NaCl de 6 mol/L sur l'échantillon C16 greffé C8.

Malheureusement, le volume d'intrusion diminué et les faibles quantités d'échantillons n'ont pas permis d'obtenir de mesure précise des pressions d'extrusion. Ces limites peuvent être repoussées par de nouvelles synthèses d'échantillons en quantité supérieure mais le faible volume d'intrusion spécifique nous semble tel que le volume des sachets pourrait devenir limitant.

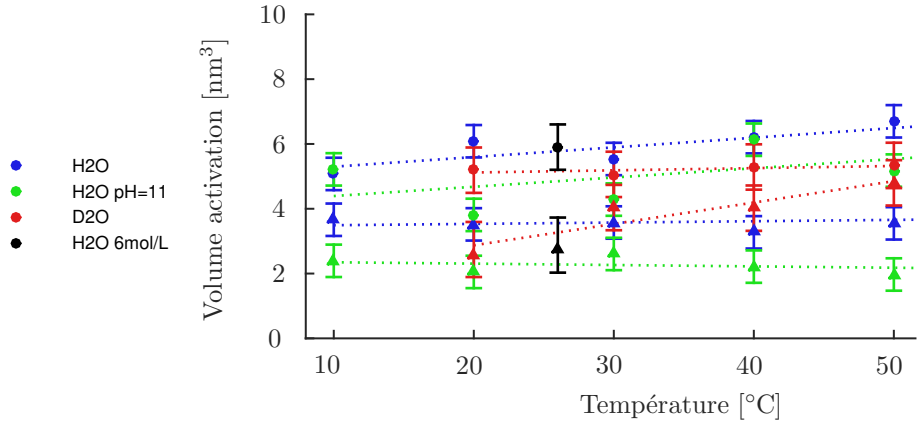


FIGURE 8.15 – Volumes d'activation pilotant la cinétique logarithmique de la pression d'intrusion (cercles pleins) et d'extrusion (triangles) de différentes solutions aqueuses dans l'échantillon C16 greffé C8.

La dynamique reproduit le comportement logarithmique en temps obtenu avec l'eau pure. Les plateaux aux temps courts ne sont pas observés, ce que nous pouvons attribuer au faible volume d'intrusion constaté avec les solutions salines. Les volumes d'activation correspondant à l'évolution logarithmique en temps sont présentés en symboles noirs dans figure (8.15). Ils sont très peu différents de ceux de l'eau, ce qui tend à montrer que les mécanismes pilotant la dynamique d'intrusion ne sont pas modifiés par l'ajout de sel.

8.6 Vieillissement sous mouillage forcé

Évaluer le vieillissement des MCM-41 non mouillant sous l'effet du mouillage forcé est essentiel dans une perspective applicative car cela détermine la durée du stockage envisageable. Cela a été étudié par C.V.Suciu en 2009 sur un gel de silice greffé selon un protocole quasiment identique au notre. L'étude a montré une légère perte de performance après un million de cycles [17].

Dans cette étude, la dégradation constatée est attribuée à la fragmentation du gel de silice utilisé qui s'exfiltre du milieux aqueux [182]. On peut donc conclure de cette étude que la durée de vie du système est en pratique limitée non pas par le greffage mais par la résistance du matériaux ainsi que les joints et filtres utilisés pour le système de pressurisation. Cependant il est important de remarquer que le matériaux utilisé est un gel de silice formé par agglomération et donc en principe moins cohésif que les MCM-41. Ces conclusions positives sont prometteuses pour les applications des MCM-41 greffés, dont nous pourrions attendre une durée de vie encore supérieure du fait de leur hydrophobicité supérieure à celle des gels de silice étudiés par [182].

Au cours de nos mesures le cycle est répété trois fois pour chaque combinaison de vitesse et température ce qui porte à environs 150 le nombre de cycle effectué sur un échantillon analysé en températures et en vitesses. [2]. L'absence de dégradation au cours de nos analyses est donc en soi l'indication d'une bonne stabilité du greffage sous cyclage jusqu'à 60 °C.

2. Cette estimation est en fait minimale car de nombreux essais préalable sont généralement nécessaires.

Concernant la température nous n'avons pas observé de dégradation jusqu'à 60 °C, où des dégradations avaient été constatées par L.Guillemot[35] et B.Lefevre[34].

L'aspect qui n'a pas été étudié est le vieillissement en condition de stockage dans l'état intrudé. En effet cela n'importe pas pour un usage en amortisseur mais cela est essentiel dans une application de stockage. Cet aspect applicatif n'est pas notre motivation principale mais nous concerne en vue des mesures sous flux de neutrons qui requièrent un maintien du mouillage pour plusieurs heures d'acquisition.

Nos expériences de cyclages classiquement réalisées présentent en pratique une durée de maintien en état intrudé limitée. Plus précisemment le maintient à pression maximale typique n'est que de dix secondes dans nos expériences. Ainsi malgré le grand nombre de cycles la durée de maintien en mouillage forcé est typiquement de 10 minutes pour chaque température étudiée. En principe nous pouvons supposer une hydrolyse du greffage mais cette réaction a une cinétique lente et l'accès aux liaison hydrolysables est certainement favorisé par les plus hautes pressions. Selon cette hypothèse la dégradation serait donc dépendante de la durée d'exposition à pression maximale.

Pour évaluer cet impact spécifique sur le greffage nous avons réalisé des cycles avec un maintien de N minutes en mouillage forcé à 70 MPa. On observe une dégradation rapide de la pression d'intrusion et du volume intrudé ce qui montre une dégradation du greffage (certains pores ne vidant plus) plutôt qu'un changement de taille de pore. La forme des cycles ayant été peu modifiée on peut considérer que la distribution de la taille n'a pas été largement impactée.

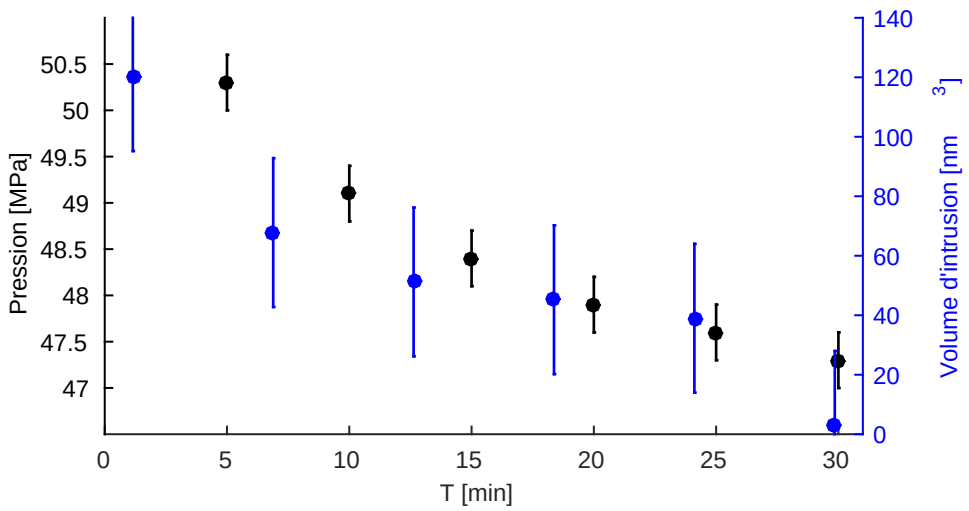


FIGURE 8.16 – Pression d'intrusion lors de cycles successifs à 20 °C. A chaque cycle la pression appliquée est élevée jusqu'à 70 MPa et maintenue à cette valeur pendant 5 minutes.

L'extrapolation d'une telle tendance sur la durée d'acquisition des neutrons invalide le principe de notre projet expérimental.

Sous l'hypothèse d'une hydrolyse progressive des liaisons entre greffons et silice on imagine un phénomène de purge à chaque cycle qui évacue les greffons détachés du fait de leur caractère amphiphile. Alors la réduction du nombre de cycles pour la même durée d'exposition à l'eau, devrait réduire le vieillissement. Nous avons donc réalisé un test sur trois fois une

heure qui est plus représentatif des expériences sous neutrons.

On constate toujours une dégradation mais l'ampleur est considérablement réduite en comparaison d'une extrapolation de la tendance précédente. Cette courbe valide notre hypothèse d'une dégradation principalement due à l'hydrolyse des greffons et leur évacuation par les cycles. Ainsi nous pouvons recommander de minimiser soit la durée en mouillage forcé (cycles) soit le nombre de cycles. Cela détermine donc notre plan d'expérience sous flux de neutrons avec seulement une intrusion afin de préserver au mieux le greffage.

Cette dégradation pourrait être toutefois limitée par un greffage supplémentaire avec du triméthylchlorosilane pour améliorer la résistance à l'hydrolyse en améliorant la couverture, ce procédé appelé « end-caping »dédouble la réaction de greffage.

Dans une perspective applicative de stockage ces expériences nous semble invalider les MCM-41 greffés par nos soins. En effet le facteur déterminant qui est mis en lumière est la durée d'indentation qui provoque le vieillissement calendaire du greffage. Dans la mesure où les mésoporeux présentent une dissipation peu propice au stockage, cette application ne leur est de toute façons pas destinée. Dans le cas d'amortissement où la durée intrudée est très brève la durée de vie ne semble pas compromise ce qui est rassurant pour d'éventuelles applications mais reste le caractère coûteux du matériau ainsi greffé. Examiner des applications suppose d'examiner des voies de production de matériaux greffé en condition industrielles à un coût acceptable.

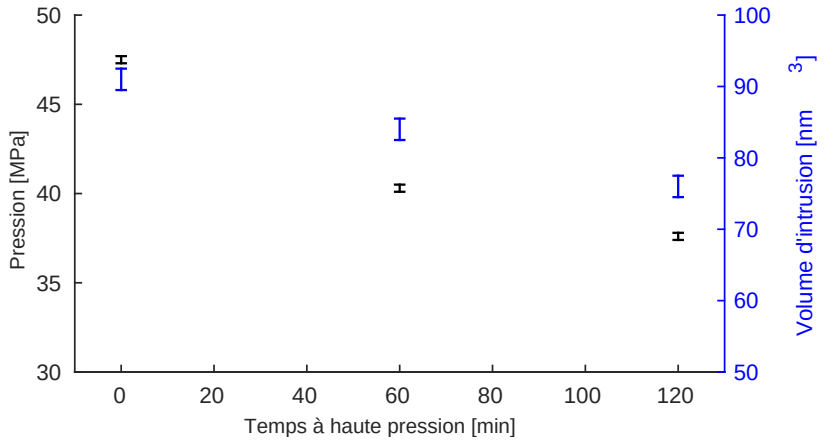


FIGURE 8.17 – Vieillissement du greffage des MCM-41 sous mouillage forcé pendant 1 heure répété trois fois. L'échantillon est formé du même matériaux que celui utilisé pour la diffraction de neutrons, matrice MCM-41 (C16) greffée C8.

Finalement nos différentes expériences complètent les informations déjà disponibles pour indiquer les limites de la stabilité des MCM-41 greffés qui semblent limitantes seulement dans le cas de mouillage forcé sur une durée dépassant la minute. Cette dégradation est amplifiée par la répétition et la température au-delà de 60 °C.

Chapitre 9

Mouillage dans le ZIF-8

Les phénomènes de mouillage forcé et de séchage spontané du ZIF-8 par de l'eau, étudié depuis quelques années par plusieurs équipes [**?**, 24, 183, 184] conserve une large part de mystère. À ce jour, par exemple, aucun élément clair ne permet d'expliquer le niveau de la pression d'intrusion, l'hystérésis entre les pressions d'intrusion et d'extrusion n'est pas comprise. Le comportement dynamique reste largement inexploré. Ce chapitre rassemble nos résultats qui prolongent ces recherches.

Une grande interrogation concernant le ZIF-8 est l'origine de son hydrophobie. Ce comportement non mouillant démarque le ZIF-8 (avec le ZIF-71 et le Cu_2(tebpz)) parmi les MOFS qui sont très majoritairement mouillée par l'eau [**?**, 15]. Signalons ici qu'il n'y a pas de modèle bien établi pour prédire les pressions d'intrusion et d'extrusion dans ce matériau. L'origine de l'hydrophobie du ZIF8 est sujette à discussion mais nous pouvons souligner ici que des expériences d'adsorption d'hélium ont montré que le ZIF8 a une spécificité en ce qu'il ne présente pas de site d'adsorption favorable du fait d'un encombrement stérique autour des zinc. Ainsi l'atome le plus polarisable est isolé du liquide et écranté par les groupements organiques. Il a été précédemment remarqué une dépendance de la pression d'intrusion dans des particule de ZIF-8 de forme et taille différentes obtenu par plusieurs voies de synthèse [183]. Dans une vision issue de la capillarité où l'on suppose que la pression d'intrusion est principalement liée à la structure et chimie des micropores, il est surprenant que la forme et taille des cristaux jouent un rôle. Afin de tenter d'éclairer cette tendance nous avons conduit des expériences sur des particules de ZIF-8 uniquement distinguables par leur taille en jouant uniquement sur la durée de croissance des particules pour une même voie de synthèse. L'objectif est ici de s'assurer qu'une étude principalement centrée sur le ZIF-8 BASF, dont on peut disposer en grande quantité, est pertinente et ne risque pas de masquer des effets susceptibles d'améliorer la compréhension des phénomènes d'intrusion statique et dynamique dans ce matériau.

Afin d'identifier les mécanismes qui contrôlent les processus d'intrusion/extrusion nous avons également souhaité sonder l'impact des propriétés physico-chimique du liquide. L'utilisation de solutions aqueuses reposant sur l'ajout de divers soluté à l'eau (sel, alcool) a permis de mettre en évidence de nouveaux effets sans pour autant permettre de répondre aux questions initiales. En outre en présence de solutés la composition du liquide intrudé n'est plus nécessairement identique à celle du liquide en volume entourant les grains du fait des affinités a priori distincte du soluté et du solvant pour le ZIF-8 ce qui complique la compréhension du système. Dans ce cadre, travailler avec un solvant pur constitue une étape essentielle.

Nous avons pu vérifier le mouillage spontané avec des alcools courts (méthanol, éthanol, propanol, butanol), le glycérol et le carbonate de propylène. Devant la difficulté à trouver un solvant non-mouillant différent de l'eau nous avons envisagé une modification de H_2O la plus minime possible avec la substitution isotopique. Le remplacement des atomes d'Hydrogène (un proton) par le Deutérium (un proton et un neutron) agit directement sur la masse de la molécule sans effet de charge électrique. Ce subtil changement, qui conduit à une altération de certaines propriétés physico-chimiques comme rappelé au chapitre 4.3, a permis d'obtenir des résultats inattendus comme nous le verrons.

9.1 De la pertinence du ZIF-8 BASF

9.1.1 Caractéristiques d'un cycle brut

Lors d'une expérience d'intrusion forcée d'eau dans le ZIF-8 les cycles bruts obtenus sont très marqués par le plateau d'intrusion ce qui donne des cycles du type de celui présenté sur la Figure 9.1. Du fait du grand volume poreux du ZIF-8 (0,6 cm^3/g), l'analyse des signaux est aisée en comparaison de ceux associés au MCM-41. Les phases de remplissage et vidange sont facilement identifiables, ce qui permet une caractérisation précise à la fois des pressions d'intrusion et d'extrusion et des volumes d'intrusion. On constate sur la Figure 9.1 que l'intrusion forcée dans le ZIF-8 se produit pour des pressions statiques modérée en comparaison des autres SHL comme le MCM-41 (chapitre 8) ou a fortiori les zéolites [11].

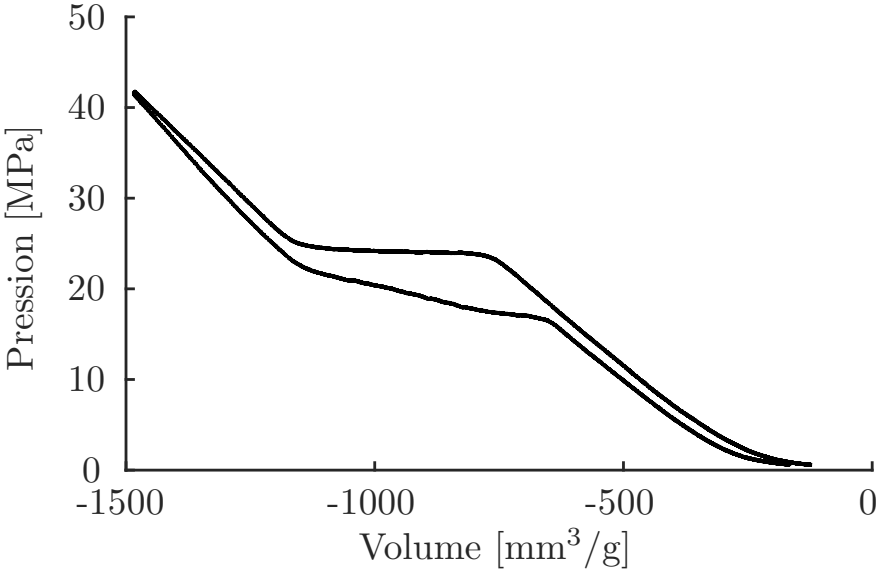


FIGURE 9.1 – Pression en fonction du volume spécifique au cours d'un cycle d'intrusion/extrusion de H_2O dans le ZIF-8 fournit par BASF à 25 °C pour une durée d'intrusion de 5 s.

La forme du cycle correspond à une compression élastique suivie d'un plateau représentatif du remplissage du volume poreux, qui se poursuit à nouveau par une compression élastique après remplissage. Le processus inverse est observé à l'extrusion. Le léger écart entre les branches élastiques hautes pressions à la compression et à la détente est dû à la

non-idéalité de la cellule. Les processus d'intrusion et d'extrusion se déroulent à pression quasi-constante, cependant les deux plateaux présentent un écart de forme notable.

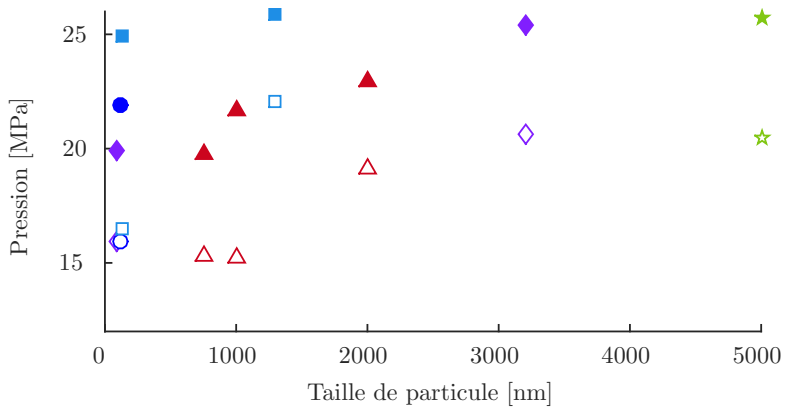
L'intrusion se produit sur une fourchette de pression étroite (1 MPa) qui est peut-être liée à la géométrie parfaitement monodisperse des pores définie par la structure cristalline. Le signal d'extrusion en revanche est nettement plus étalé que l'intrusion ce qui suggère des mécanismes à l'œuvre distinct lors des deux processus. Les mesures présentées dans la suite de ce chapitre proviennent du même algorithme de traitement automatisé qui procède par soustraction de la contribution élastique de la cellule. Les phases de remplissage et de vidange seront caractérisées par deux pressions correspondant respectivement à la moitié du remplissage et de la vidange.

9.1.2 Impact de la taille des particules

Il y a quelques années Khay et col [183] ont remarqué que les pressions d'intrusion et d'extrusion dans le ZIF-8 en régime quasi-statique dépendaient de la formes (dodécaèdre rhombique, cubes, cubes à arêtes tronquées, voir figure 9.2) et de la taille des particules. Pour une même structure de maille cristalline il est en effet possible de synthétiser des cristaux de ZIF-8 quasi monodisperses mais de forme et de taille variable en jouant sur la voie de synthèse. Quelles que soient les voies de synthèse considérées remarquons que la structure géométrique du matériau semble bien préservée d'après les mesures DRX. La question se pose donc de savoir si les variations de pression mesurées sont réellement à rattacher à un changement de géométrie (forme, taille de grains) ou à une variabilité d'ordre physico-chimique liée à la présence de défauts chimique de nature et en quantité variable en fonction du type de synthèse. Les travaux de Khay et col, centrés principalement sur la comparaison de diverse voies de synthèse, ne permettent pas aisément de répondre à cette question. Afin de tenter de séparer les contributions physico-chimiques des contributions géométrique nous avons travaillé avec des particules de même forme, préparées suivant une même voie de synthèse, dont seule la taille varie. Pour chaque taille, les particules, présentées au chapitre 5.1, présentées une faible polydispersité.

On constate sur la Figure 9.2 que les pressions d'intrusion et d'extrusion mesurées en régime quasi-statique avec ces particules de forme et voie de synthèse identiques (points rouges) augmentent de manière non-linéaire avec la taille des particules. En revanche on observe pas de tendance claire s'agissant de la taille des particules lorsque l'on considère des particules obtenues par des voies de synthèse différentes (points bleus). Ainsi des particules de taille voisines mais obtenues par des voies de synthèse différentes et donc de forme différentes conduisent à des pressions différentes. Ce constant suggère que la présence de défauts, variables d'une synthèse à l'autre, pourraient être à l'origine de cette variabilité de pression mesurée. Cet argument pourrait expliquer également que les pressions mesurées expérimentalement sont près d'un ordre de grandeur inférieure à celle obtenues numériquement [101] dans un matériau modèle exempt de défaut alors que pour d'autres systèmes, à base de zéolites hydrophobes, l'accord est généralement bien meilleur.

Un défaut dans un cristal moléculaire peut être vu comme un défaut structural ou bien chimique, les défauts structuraux peuvent être présents à l'échelle moléculaire (une lacune, une insertion) mais aussi mésoscopique avec par exemple des plans de dislocations dans les métaux, des zones amorphe sou des joints de grain. Ces défauts à échelle mésoscopiques sont détectable en principe avec des techniques structurales comme les DRX et par exemple



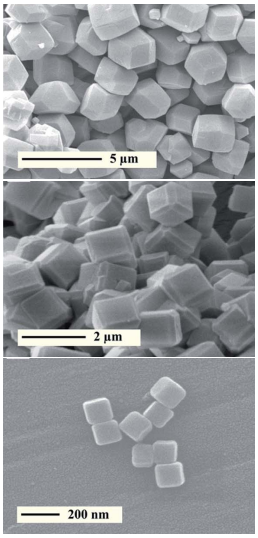


FIGURE 9.2 – Comparaison des pressions d'intrusion (symbole pleins) et d'extrusion (symboles vides) d'eau dans particules de ZIF-8 en fonction de leur taille à température ambiante (symboles rouges) comparées aux valeurs de Khay et col. (symboles bleus, particules cubiques □, sphériques ○, dodécahèdre rhombique ◇) [183] et celles obtenues avec le ZIF-8 de BASF (symboles verts, taille de particule telle que fournie par Sigma Aldrich). A droite figure des images MEB de particules obtenues par différentes voies de synthèse par Khay et col.

les zones amorphes impactent les facettes observées en TEM alors que les aggloméras de cristallites peuvent parfois être observés en MEB. N'ayant pas observé d'anomalie dans nos échantillons ni ceux de l'équipe de Patarin nous les supposerons négligeables. Cette analyse pointe vers l'impact des défauts chimiques. On peut prendre un exemple de défaut chimique possible dans le ZIF-8 comme l'absence d'un 2-méthylimidazole, si le site se trouve au niveau d'une porte alors celle-ci serrait élargie et on pourrait étudier l'impact structural. Pour tous les sites l'absence du lien organique laisse une lacune à deux atomes de zinc qui deviennent sujet à réaction chimique et se trouvent exposés au liquide. En revanche un tel défaut ne peut impacter significativement la taille des pores qui sont formés de nombreux tétraèdres.

On en vient donc à supposer que la variabilité des pressions entre divers types de particules repose sur la présence de divers défauts chimiques au sein de ces particule issues de synthèse différentes. Pour des particules de tailles différentes mais de même forme, obtenues suivant une même voie de synthèse, peut-on en revanche considérer que les défauts éventuels sont semblables ? Cela n'est en fait pas évident puisque le changement de taille repose essentiellement sur un changement de durée de synthèse, durée qui peut avoir un impact important sur l'évolution des défauts. En effet, la vitesse de croissance cristalline décroît avec la durée de synthèse sous l'effet de la déplétion en réactif et cela induit des modifications dans le mode de croissance cristalline et par la même de la génération de défauts[133]. En outre l'allongement de la synthèse permet des réarrangements lents autour des défauts présents, ainsi les synthèses longues et lentes produisent généralement des cristaux de meilleure qualité. L'exception provenant souvent d'agglomérations de cristaux mais nos images MEB indiquent des cristaux bien distincts et peu agglomérés. On constate en l'occurrence qualitativement, concernant nos points de mesures, que plus la durée de synthèse est importante

plus les pressions sont élevés.

Cette analyse pointe vers l'impact des défaut chimiques pour l'intrusion dans des microporeux cristallins hydrophobes. Cet impact n'est pas inédit et constitue un cadre largement utilisé dans les matériaux zéolitiques. En effet les zéolites sont synthétisées avec différentes concentrations d'aluminium qui introduisent des lacune cationiques très hydrophiles, ces lacunes électroniques (Acide de Lewis) ont d'ailleurs été largement étudiées pour leur rôle en catalyse et adsorption. Il est donc finalement peu surprenant que des MOF connus pour leur flexibilité et leur concentration en défauts présentent des défauts chimiques de nature à modifier leur affinité pour l'eau. Dans le cas du ZIF8 cela est d'autant moins surprenant que les réactifs qui le forme sont largement hydrophiles et solubles (2-méthylimidazole360 g /kgH2O).

9.1.3 Conclusion

Ces différents éléments suggèrent que les défauts chimiques du ZIF-8 pourraient avoir un impact notable sur les pressions d'intrusion/extrusion, cependant nous n'avons pas de caractérisation de ces défaut chimiques. Mais nous montrons que la durée de réaction de la synthèse détermine une distribution de taille assez étroite qui s'avère corrélée avec une pression d'intrusion homogène qui peu ainsi être pilotée. Ce résultat est intéressant dans une perspective applicative car il permet de formuler une méthode pour adapter précisément la pression d'intrusion aux applications visées.

D'un point de vue fondamental, en revanche, il apparait complexe de poursuivre une étude à caractère physique avec des particules susceptibles de présenter une variabilité de défauts chimiques que nous ne sommes pas en mesure de caractériser. Dans ce contexte, nous avons poursuivi notre étude avec un unique type de particules, le ZIF-8 BASF, dont les défauts chimiques éventuels et probables, peuvent en revanche être considérées identiques d'un échantillon à l'autre.

9.2 Intrusion, de l'équilibre au dynamique

Conforté dans l'idée qu'une étude centrée sur le ZIF-8 BASF est pertinente, nous avons poursuivi notre étude en jouant sur des paramètres physique contrôlé que sont la température et les durées d'intrusion/extrusion du liquide. À partir de l'étude du cas de l'eau pure H_2O nous pouvons tirer plusieurs conclusionS d'intérêt pour la comparaison que nous souhaitons mener avec D_2O.

Les mesures d'intrusion dynamiques sont rares et encore plus sur les microporeux, a notre connaissance le seul préalable était les premières mesures dynamiques d'intrusion sur le ZIF-8 réalisées par M.Michelin-Jamois [39]. Cependant ces mesures n'ont pu établir de description précise des dépendances de la pression d'intrusion avec la durée d'intrusion selon la température. En effet ces premières mesures ont révélé un comportement complexe qui requière un affinement des intervalle et un élargissement des plages de mesure. Nous avons donc poursuivi cette approche avec de meilleures mesures issues de notre dispositif et une automatisation de celui-ci qui permettent de multiplier les mesures. Le traitement automatisé garanti l'absence de biais humain ce qui permet de mieux estimer les limites de fidélité qui sont déterminante pour juger du caractère significatif des très faibles dépendances aux plus hautes températures. Les cycles d'intrusion sont réalisés à durée contrôlée et répétés trois fois sur un même échantillon pour chaque durée d'intrusion avant un changement de température

à la hausse. L'automatisation a permis d'enregistrer l'ensemble des cycles sur une journée avec des modifications minimes de serrages de la cellule de pressurisation dynamique. Le traitement des cycles ayant été totalement automatisé il est identique et réalisé en aveugle pour l'ensemble des valeurs.

Sur la figure 9.3 on constate que le comportement de la pression d'intrusion en fonction de la durée d'intrusion en échelle log est tout autre que celui observé dans le MCM-41. D'une part, en tout cas pour les plus basses températureS, la pression n'évolue pas de manière linéaire en fonction du logarithme du temps d'intrusion. D'autre part, contrairement au cas du MCM-41, on observe un impact majeur de la température. L'écart relatif de pression par rapport à la pression mesurée à temps long atteint plus de 50% à 5°C et chute avec la température. Au delà de 50°C la variation de pression devient quasi-inexistante sur l'ensemble de la gamme de durée d'intrusion sondées, en tout cas inférieure à l'incertitude sur nos mesure de pression de l'ordre de quelques dixième de MPa. A titre indicatif, il est intéressant de comparer l'ordre de grandeur de l'excès de pression mesuré à celui que l'on obtiendrait pour une dissipation visqueuse. Pour rappel, dans le MCM-41, cette contribution était négligeable par rapport à la variation de pression mesurée.

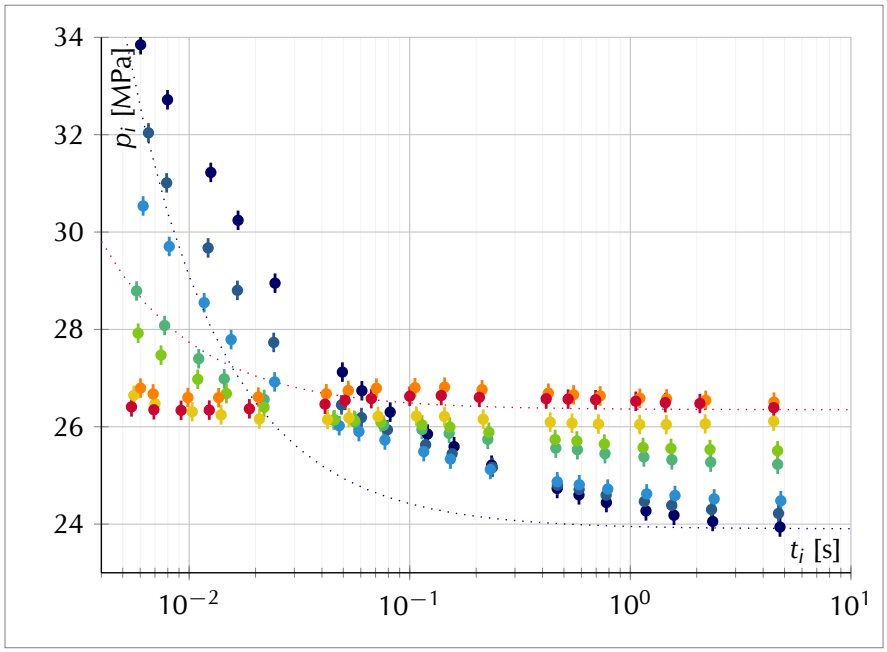


FIGURE 9.3 – Pressions d'intrusion p_i du couple ZIF-8/H_2O en fonction du temps d'intrusion t_i en échelle semi-log pour différentes températures (de bleu à rouge : 5, 10, 15, 25, 30, 50, 60, 70 °C). Les courbes pointillées représente un ordre de grandeur à 5 °C (en bleu) et à 70 °C (en rouge) de le décalage en pression qui serait dû à la viscosité selon la loi de Lucas-Washburn $p_\infty + \eta L^2/(r_p^2 t_i)$ avec $L \sim 1$ µm la longueur parcourue par le fluide, $r_c \sim 1.7$ Å le rayon des portes, η la viscosité et p_∞ la pression au temps le plus long.

Dans le cas du ZIF-8, l'écart de pression d'origine visqueuse de type Lucas-Washburn, en l'absence de glissement, serait de l'ordre de $\Delta P_v \sim \eta L^2/(r_p^2 t_i)$ en considérant uniquement la dissipation au travers des porteS de rayon $r_c \sim 1.7$ Å séparant les cages et $L \sim 1$ µm la longueur typique parcourue par le liquide lors de l'intrusion. Au temps long ΔP_v reste négligeable par rapport aux variations de pression mesurées, tout comme dans le MCM-41,

en revanche aux temps court ce n'est plus le cas. Ainsi à 70°C, pour une durée d'intrusion de 10 ms, on obtient $\Delta P_v \sim 2$ MPa, ce qui est plus d'un ordre de grandeur supérieur à la variation de pression mesurée. Il faut cependant prendre ce résultat avec circonspection, en effet si au lieu de prendre la longueur L typique d'un agrégat de ZIF-8 on utilise la taille caractéristique des monocristaux le constituant de l'ordre de 100 nm, ΔP_v se trouve divisé par 100. Néanmoins, au-delà l'ampleur sujette à caution de cette estimation, on remarque également sur la figure 9.3 que les variations de pression mesurées ne présente pas la même forme que les variations qui serait dues à la viscosité en $1/t_i$.

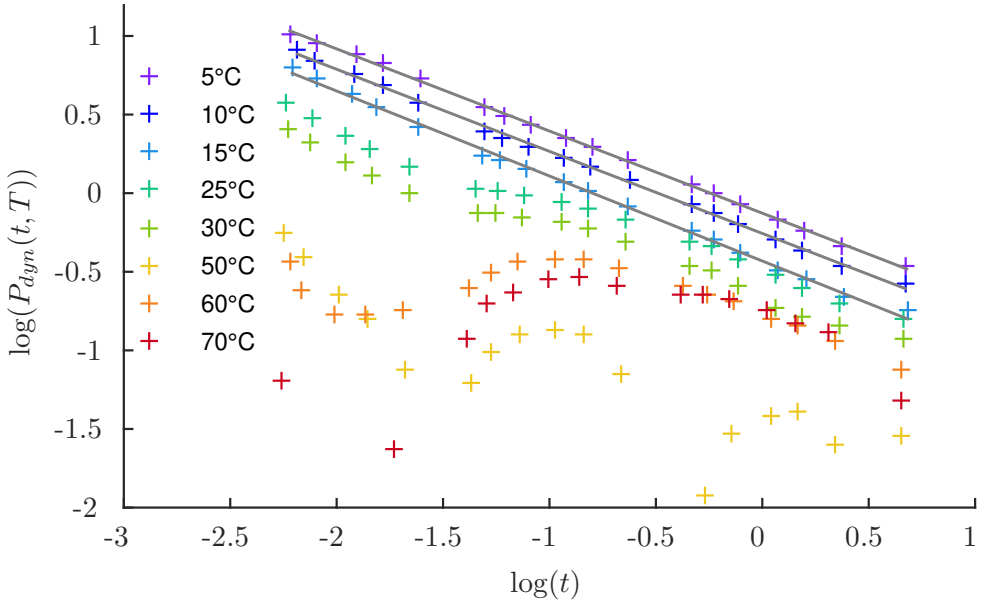


FIGURE 9.4 – Dépendance du logarithme de l'écart à la pression à temps long $\log(p - p_{\infty})$ en fonction du logarithme de la durée d'intrusion $\log t_i$ pour les différentes température considérées.

La dépendance observée n'apparaît donc ni en log du temps ni comme l'inverse du temps. Remarquons que cette dernière tendance, caractéristique de la linéarité entre vitesse et différence de pression en l'absence d'effet de mouillage dynamique, est très générale et observée depuis l'échelle macroscopique à bas nombre de Reynolds ou intervient la viscosité jusqu'à l'échelle moléculaire [**?**, **?**]. Afin de mettre en évidence une possible loi de puissance, avec un exposant a priori différent de -1, qui caractériserait l'écart à la pression statique, nous avons représenté en échelle logarithmique sur la figure 9.4 l'écart à la pression mesurée au temps les plus longs. Il s'avère que pour les températures les plus basses pour lesquelles la variation de pression est significativement plus importante que l'incertitude de mesure, on observe un comportement bien linéaire sur près de trois décades de temps avec une pente de $-0{,}49$. Pour les températures plus élevée le constat est moins clair, cela peut être dû certes aux incertitudes de mesures qui deviennent significative par rapport aux variations de pression observées, mais aussi à une évaluation approximative de la pression d'équilibre à temps long.

Afin d'approfondir cette observation, compte-tenu de la valeur de l'exposant proche de $-1/2$ obtenu, nous avons tracé sur la Figure 9.5 à nouveau la pression en échelle linéaire en

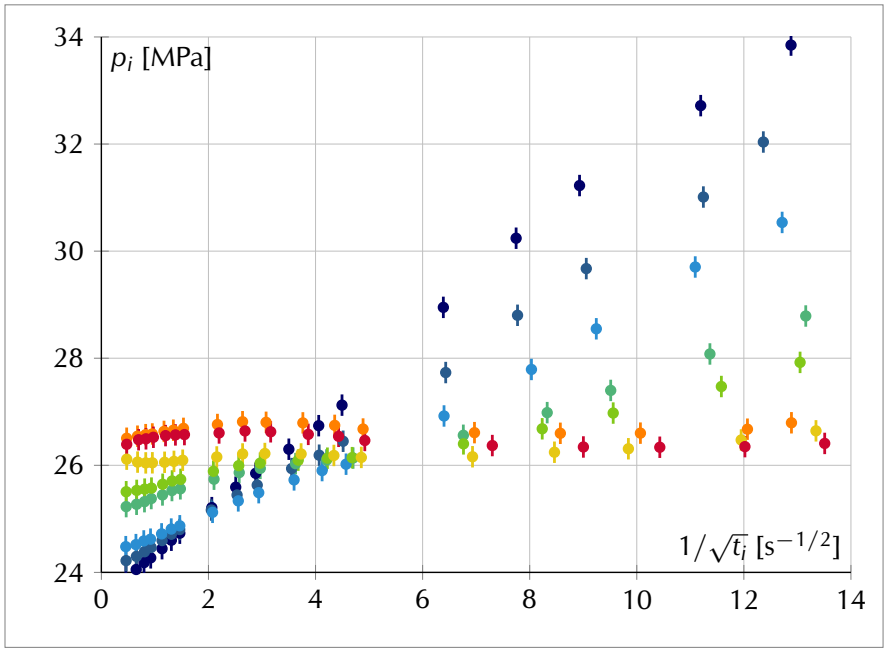


FIGURE 9.5 – Pressions d'intrusion p_i du couple ZIF-8/H_2O en fonction de l'inverse de la racine carré du temps d'intrusion $1/\sqrt{t_i}$ pour différentes températures (de bleu à rouge : 5, 10, 15, 25, 30, 50, 60, 70 °C).

fonction cette fois-ci de l'inverse de la racine carrée du temps. Cette dernière représentation des résultats met clairement en évidence une dépendance linéaire pour les températures en deçà de 50°C valable sur presque l'ensemble de la gamme de temps considérés. Deux paramètres peuvent être extraits de ces courbes, d'une part l'ordonnée à l'origine qui pourra être considérée comme la pression d'équilibre qui serait obtenue à temps d'intrusion infiniment long et d'autre part la pente des droites qui apparaît fortement dépendante de la température avec une variation de plus d'un ordre de grandeur entre 5 et 50 °C.

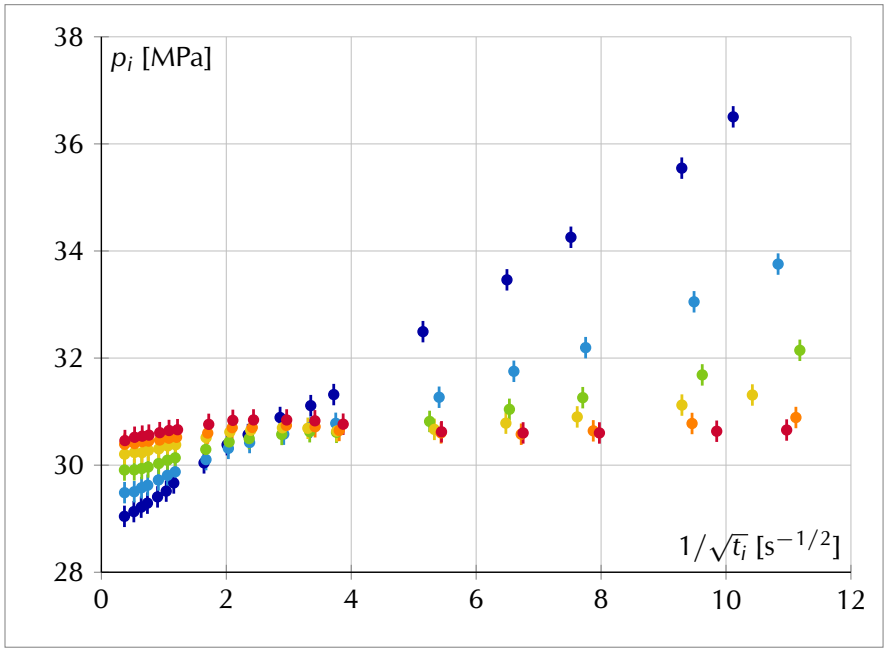
9.3 Comparaison de H_2O et D_2O

Si on remplace H_2O par D_2O, on observe une tendance tout à fait analogue, mais, fait inattendu, l'ensemble des pressions sont de l'ordre de 20% supérieures à celles mesurées avec H_2O. Nous allons dans la suite de cette section analyser ces résultats en ayant à l'esprit les propriétés physico-chimiques voisines de H_2O et D_2O rappelées dans le tableau 4.1. Rappelons que la tension de surface n'est pas significativement impactée par la deutération. D'autres propriétés sont impactées comme la densité, la viscosité ou la compressibilité qui semblent peu pertinentes a priori pour expliquer les pressions statiques. En revanche la pression de vapeur saturante de D_2O est significativement supérieure 17 % et traduit la cohésion du liquide à l'échelle moléculaire probablement liée à une énergie de liaisons hydrogènes plus intense.

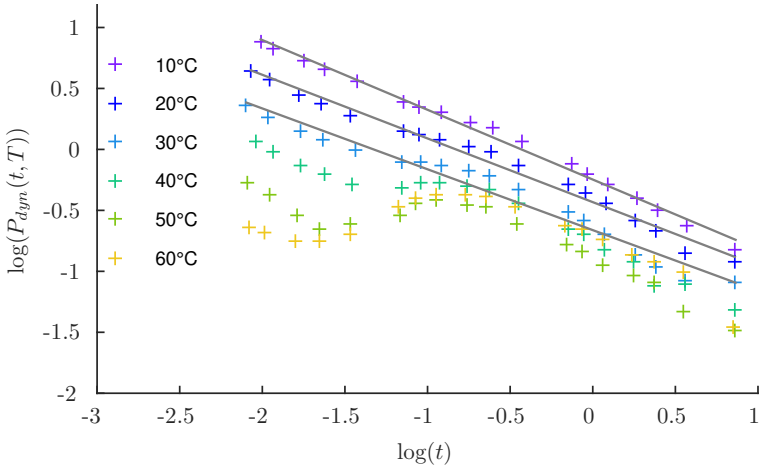
9.3.1 Pression statique

Nous considérons ici les pressions à temps infini ou pressions statiques correspondant à l'ordonnée à l'origine des régressions linéaires effectuées sur les valeurs expérimentales de

la pressions tracées en fonction de l'inverse de la racine carrée du temps. À notre connaissance, seule la zéolite silicalite-1 et le ZIF-8 ont été étudiées sur une plage de température grâce à un calorimètre haute pression [22, 31]. De telles mesures sont exceptionnelles, et permettent d'évaluer nos résultats en comparaison d'équipements avancés dédiés à ces mesures thermiques.



(a)



(b)

FIGURE 9.6 – (a) Pressions d'intrusion p_i du couple ZIF-8/D_2O en fonction de l'inverse de la racine carré du temps d'intrusion $1/\sqrt{t_i}$ pour différentes températures (de bleu à rouge : 10, 20, 30, 40, 50, 60 °C). (b). Dépendance du logarithme de l'écart à la pression à temps long $\log(p - p_{\infty})$ en fonction du logarithme de la durée d'intrusion $\log t_i$ pour les différentes température considérées.

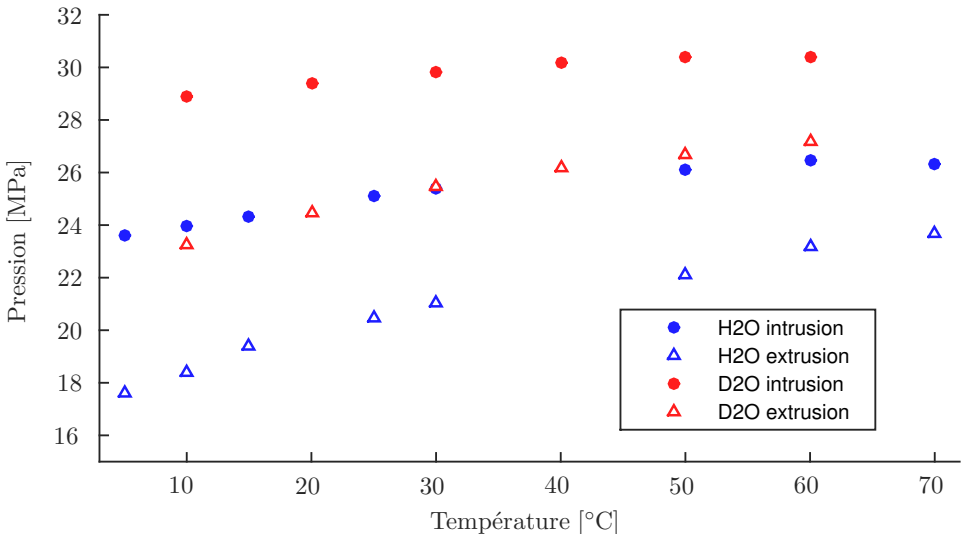


FIGURE 9.7 – Pressions d'intrusion et d'extrusion de H_2O et D_2O dans le ZIF-8 de BASF obtenues par régression linéaire à partir des valeurs quasistatiques. L'incertitude calculée est d'environs 0,1 MPa donc négligeable en regards de biais qui ne peuvent être exclu à ce niveau de précision.

9.3.1.1 Impact de la température

La dépendance en température est qualitativement similaire pour les deux types d'eau, une croissance relativement linéaire devenant concave jusqu'àPeck22 50 °C. Au-delà de 50 °C la courbe présente une saturation vers une pression constante. Cette diminution aux plus hautes températures est attendu selon les résultats publiés sur une plus large gamme de température avec les mesures calorimétriques sur H_2O par Grosu et col. [22]. Nos mesures sont en accord avec ces résultats aux incertitudes expérimentales près.

L'augmentation de la pression d'intrusion avec la température est un résultat qui contraste avec le comportement inverse, observé avec les mésoporeux et en particulier le MCM-41, a priori lié, comme on la vu, à la baisse de la tension de surface avec la température. Les mesures réalisées sur la silicalite-1 montrent aussi une diminution de la pression d'intrusion avec la température [31].

L'interprétation proposée par Grosu et col. concerne la diminution de taille des pores du ZIF-8 avec la température comme semble l'indiquer la diminution du volume poreux. Ce raisonnement est toutefois contredit par de récents articles numériques et expérimentaux qui montrent que le ZIF-8 se dilate avec la température [185, 186]. Cette dilatation pourrait expliquer la saturation suivie de la diminution observée aux plus hautes températures.

Dans le ZIF-8, l'approche capillaire n'est pas simple d'emploi au vu de la structure du matériau, sans parler de sa pertinence du fait de l'échelle moléculaire considérée. Si on tente toutefois d'évaluer, à partir de la loi de Laplace de la capillarité, un angle de contact effectif en considérant comme taille caractéristique le diamètre des portes on obtient comme indicateur d'hydrophobie $\theta = 92\,^{\circ}$. Suivant une perspective plus moléculaire, on peut raisonner en terme d'hydratation forcée d'un maillage solide 3D. La finesse des parois formées d'un seul linker organique et les nombreuses portes traversables par les molécules d'eau. Inversement nous pouvons considérer que l'eau est découpées par la structure du ZIF-8 en de multiples goutelettes nanométriques. Cette deuxième vision nous semble plus parlante pour envisager le coût

enthalpique à l'intrusion qui peut être alors vu comme le coût de la rupture de nombreuses liaisons hydrogène et d'interactions de Van der Waals remplacées par les imidazoles moins favorables. Considérer des goutelettes nanométriques est à rapprocher des *clusters* évoqué par Caullet et col. sur les zéolites [108]. À nos yeux cette perspective applicable aux microporeux en général est encore plus pertinente dans le cas du ZIF-8 du fait de sa structure et de sa fraction poreuse supérieure.

Dans cette perspective nous pouvons considérer un coût entropique pour l'eau qui se trouve en gouttelettes d'environs 40 molécules par cage [15] ce qui réduit les possibilités de diffusion sans qu'une surface hydrophobe ne crée de déplétion induisant un volume libre comme dans les mésoporeux greffés. Cette hypothèse pourrait expliquer la hausse de pression aux basses températures suivie d'une saturation voire d'une baisse [22] qui pourrait s'expliquer par la dilatation du ZIF-8 aux températures supérieures.

9.3.1.2 Impact du changement d'isotope

Premièrement, il est remarquable de voir un impact aussi important du changement d'isotope qui affecte la pression d'intrusion de l'ordre de 20 %. Cet écart est quasi constant sur l'ensemble de la plage de température considérée. On note toutefois une augmentation de pression en fonction de la température très légèrement inféreure pour D_2O que pour H_2O. L'ampleur de l'impact constaté appel un examen des différences entre H_2O et D_2O détaillée en dans le tableau 4.1. La quantification de l'énergie des liaisons hydrogène de l'eau n'est cependant pas assez précise et établie d'après notre lecture de la littérature pour en tirer des comparaisons, il semble toutefois être reconnu que la deutération renforce la liaison hydrogène ce qui expliquerait une structuration plus marquée. Dans la mesure ou le changement de pression d'intrusion est comparable au changement de pression de vapeur saturante ou de la viscosité qui sont deux effets attribuables aux liaisons hydrogène, ces dernières nous semblent constituer la meilleure hypothèse pour expliquer l'observation. Cette piste est cohérente avec la vision moléculaire des gouttelettes d'environs quarante molécules où le réseau de liaison hydrogènes est perturbé comme dans le cas d'hydratation des solutés peu chargés dits chaotropes comme l'ion iodure.

9.3.2 Volume d'intrusion

Le volume poreux spécifique élevé du ZIF-8 est mesuré à partir du profil de la pression au cours de l'intrusion (figure 9.1. La quantité d'échantillon utilisée est de 416 mg). Nous pouvons ainsi mesurer un volume d'intrusion avec une incertitude limitée ce qui permet d'étudier son évolution en fonction de la température et d'un changement d'isotope. Rappelons que notre mesure de volume poreux repose sur la mesure de position du piston, réalisée sans contact par un capteur optique dont la température est reste proche de celle de la pièce et indépendante de la température de l'échantillon.

Pour les durées d'intrusion les plus longues, l'impact de cette durée sur le volume intrudé est jugé négligeable en regard des incertitudes expérimentales, ce qui nous autorise à moyenner ces mesures. Nous avons donc recruté les points (encerclés sur les figures 9.8 et 9.9) pour calculer une moyenne pour chaque température dont nous pouvons alors étudier l'évolution avec la température. Sur la Figure 9.10, une première observation est l'écart significatif de 21 % entre le volume intrudé avec H_2O de 0,47 mL/g et celui intrudé avec D_2O de 0,58 mL/g. La mesure indépendante la plus immédiatement comparable est le volume d'intrusion de

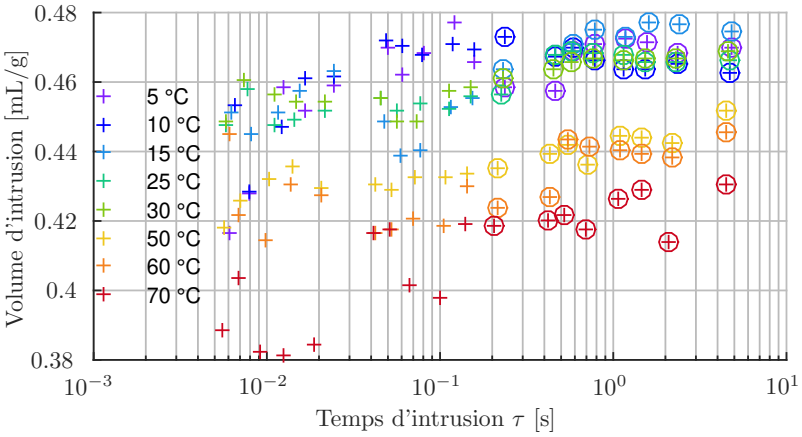


FIGURE 9.8 – Volume spécifique d'H_2O intrudé dans un échantillon de ZIF-8 en fonction de la durée d'intrusion et de la température. Les valeurs aux durées brèves sont plus incertaines.

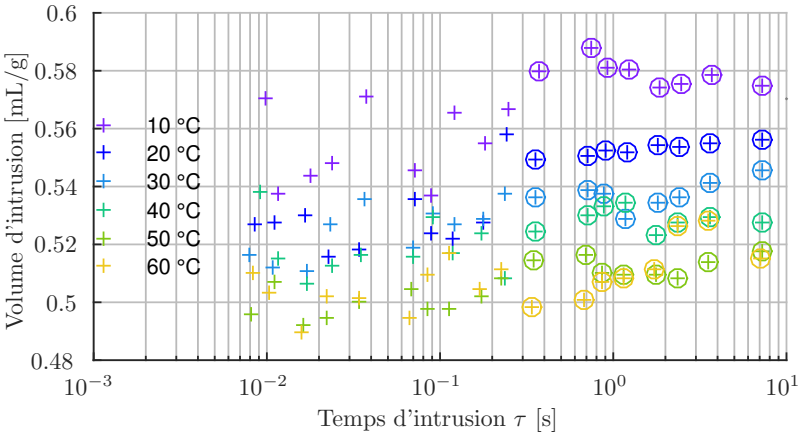


FIGURE 9.9 – Volume spécifique de D_2O intrudé dans un échantillon de ZIF-8 en fonction de la durée d'intrusion et de la température.

H_2O de Millan Michelin-Jamois [**?**] qui est de 0,480 mL/g sans précision de température ou d'incertitude. Considérant les variations dans le relevé du volume et les incertitudes de la cellule utilisée, cette valeur est cohérente avec notre mesure sur H_2O. Une mesure du volume poreux a aussi été réalisée par Grosu et col. qui obtiennent un résultat un peu inférieur 0,42 mL/g [22]. Une autre comparaison peut être faite avec le calcul des bases de données cristalographique [1]qui conduit à un volume des cages seules de 0,44 mL/g pour une molécule sonde de diamètre 2 Å.

La valeur obtenue avec D_2O, qui constitue un effet surprenant de substitution isotopique, est très proche de certaines valeur publiées de volume poreux (0,6 mL/g [15]) mais des mesures en adsorption produisent des valeurs significativement supérieur (0,8 mL/g [**?**]). Nous observons une diminution de 13 % du volume d'intrusion de D_2O entre 10 and 70 °C. Avec H_2O on observe pas de variation de volume significative aux températures les plus basses considérées mais à partir de 30°C on observe une diminution linéaire du volume poreux sem-

1. MOFomics `http://helios.princeton.edu/mofomics/cgi-bin/view_structure.pl?src=zif&id=ZIF-8`

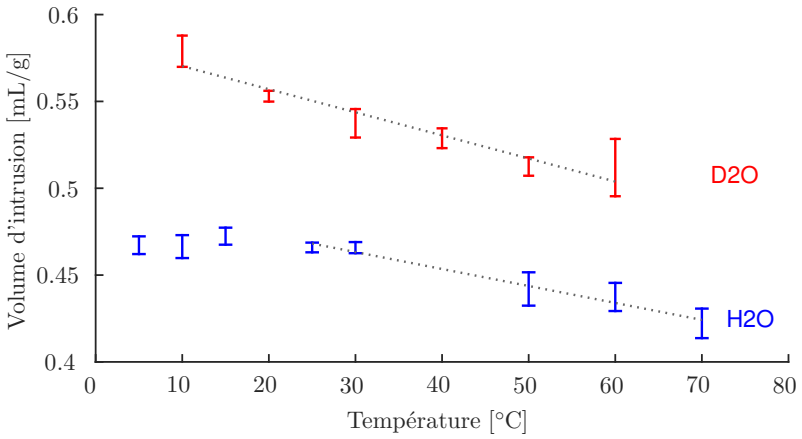


FIGURE 9.10 – Les volumes d'intrusion de H_2O et D_2O moyennés pour chaque température. Les barres d'incertitudes sont calculées avec la déviation maximale interne à chaque ensemble moyenné, ces incertitudes sont donc prudentes et bien établies à partir de nos mesures.

blable à celle mesurée avec D_2O. Par régression linéaire, nous pouvons extraire un coefficient analogue à un coefficient de dilatation thermique $\alpha_i = 1/V_i \partial V_i/\partial T$ indiqué dans le tableau 9.1 dans lequel a été indiqué également les valeurs de Grosu et col. [86].

Liquide	$\partial V_i/\partial T$ [mL.g^{-1}K^{-1}]	α_i [K^{-1}]
H_2O	$-7{,}1.10^{-4}$	$-1{,}6.10^{-3}$
H_2O, $T \geq 20$	$-9{,}8.10^{-4}$	$-2{,}1.10^{-3}$
H_2O[22]	$-13{,}3.10^{-4}$	$-3{,}1.10^{-3}$
D_2O	$-13{,}2.10^{-4}$	$-2{,}9.10^{-3}$

TABLE 9.1 – Coefficients de dilatation thermique caractérisant la réduction du volume intrudé avec la température.

On constate qu'après retrait des trois premières températures de H_2O on obtient une valeur proche de celle de D_2O. Les mesures de Grosu et col. très proches de celles pour D_2O et légèrement supérieures à H_2O nous amènent à considérer que la différence entre H_2O et D_2O est de l'ordre des incertitudes entre expériences. Le coefficient est de l'ordre de -2.10^{-3} /K ce qui est un ordre de grandeur plus important à température ambiante que le coefficient de dilatation de α =2,5.10^{-4} K^{-1} pour H_2O et 1,7.10^{-4} /K pour D_2O (voir tableau 4.1)

Cette baisse notable de volume d'intrusion ne peut s'expliquer par un biais de mesure. La mesure de déplacement par le capteur laser maintenu à température ambiante est jugée juste mais la conversion en volume via la section du piston actionné pourrait être sous estimée. Le coefficient de dilatation linéaire de l'acier inox étant de 1,4.10^{-5} /per K cette contribution est deux ordres de grandeur inférieure et donc négligeable.

On peut songer à invoquer la dilation de la matrice de ZIF-8. Les MOFs de type ZIF présentent des coefficients de grande ampleur, positifs et négatifs qui ont été étudiés par simulations numériques [185]. Pour le ZIF-8 ces simulations conduisent à un coefficient positif de 2,0.10^{-5} K^{-1} qui a été confirmé expérimentalement [186] avec une valeur de 1,2.10^{-5} K^{-1}. Cette valeur positive signifie une augmentation du volume poreux avec la température, qui va à l'inverse de l'effet observé et qui reste d'ampleur négligeable à cet effet.

Compte-tenu du caractère hydrophobe du ZIF-8, l'interface séparant l'eau du ZIF-8 peut être considérée comme une région de moindre densité en molécule d'eau dont l'épaisseur caractéristique pourrait être impactée par un changement de température. On peut alors suggérer que le coefficient mesuré reflète l'épaississement de cette zone de déplétion avec la température qui en conséquence conduit à une diminution du volume dédiée au liquide intrudé. Pour parvenir à une étude plus quantitative, il faudrait disposer du volume effectif de cette zone de déplétion pour pouvoir évaluer un coefficient de dilatation propre à cette zone. Ce n'est pas chose aisée mais si on reprend les valeurs de volume poreux proposés dans la littérature de 0,6 à 0,8 mL/g, à comparer au volume intrudé d'H_2O de l'ordre 0,44 mL/g, on peut estimer que le volume déplété représente 50% à 100% du volume de phase condensée soit au premier ordre du même ordre de grandeur que le volume itntrudé. Ainsi le coefficient de dilatation de la zone déplétée serait de même ordre de grandeur mais de signe opposé à celui calculé. A titre de comparaison, remarquons que le coefficient de dilatation d'un gaz parfait est égal à l'inverse de la température $1/T$ soit à température ambiante de l'ordre de $3.10^{-3}\,\mathrm{K}^{-1}$ c'est-à-dire le même ordre de grandeur que celui mesuré.

9.3.3 Comportement dynamique, écart à la pression statique

Regardons plus attentivement la surpression en régime dynamique par rapport à la valeur statique. Cette surpression est tracée en fonction de l'inverse de la racine carrée du temps sur les figures 9.11 et 9.12 respectivement pour H_2O et D_2O.

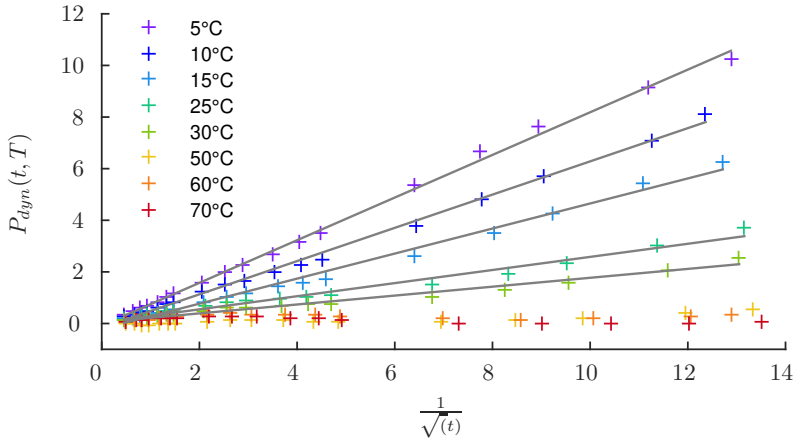


FIGURE 9.11 – Surpression par rapport à la pression statique lors de l'intrusion d'H_2O en fonction de l'inverse de la racine carré de la durée d'intrusion. Les lignes continues sont les régressions linéaires.

On remarque que l'écart à la pression statique aux températures élevées est négligeable (quoi que légèrement irrégulières et non monotone pour les deux types d'eau) ce qui correspond à l'absence de surpression dynamique mesurable sur plus de trois décades temporelles. Ainsi nous montrons qu'aux températures supérieures à 40 °C la pression d'intrusion est inchangée aux incertitudes près jusqu'à des durées d'intrusion aussi faible que 6 ms. Pour cette durée l'ordre de grandeur de vitesse d'avancée du front liquide au sein des particules est de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-3} m.s^{-1} si l'on tient compte du fait que les particules s'apparentent à des agrégats micrométriques (voir Figure 5.2) constitué de particules plus petites (borne

inférieure 100 nm). Cela se traduit, pour une cage de ZIF-8 (associée à une maille unitaire de 1,7 nm) par un remplissage (et renouvellement) de l'ordre de 10^{-4} s ce qui reste très lent en comparaison de la diffusion d'une molécule d'eau non confinée [92] capable de parcourir 500 nm sur cette durée).

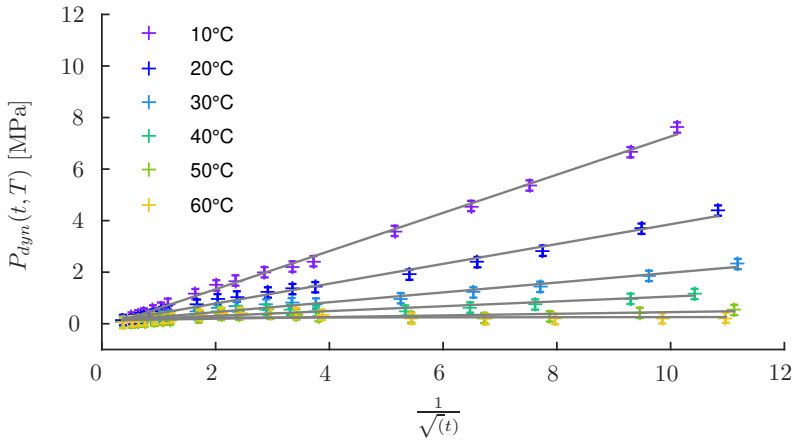


FIGURE 9.12 – Surpression par rapport à la pression statique lors de l'intrusion d'D_2O en fonction de l'inverse de la racine carré de la durée d'intrusion. Les lignes continues sont les régressions linéaires.

Au températures plus basses le comportement est quasi linéaire aux incertitude de mesure près. Ce qui est frappant est la forte dépendance de la pente de ces droites avec la température tracée sur la figure9.13. Sur cette figure sont reportées les pentes obtenues pour H_2O et D_2O. Pour ces deux liquides, les pentes semblent identiques sur l'ensemble de la gamme de température sondée. Ce comportement contraste avec l'écart de pression statique obtenu entre les deux fluides. Rappelons en outre que les propriétés physico-chimiques macroscopiques susceptibles d'intervenir sur le transport sont sensiblement différentes, ainsi la viscosité varie de 21%, la pression de vapeur saturante de 17%, la compressibilité ne varie que de 4%. En outre parmi ces propriétés, aucune ne subit de variation avec la température aussi marqué que la variation de pente K observée. La propriété la plus sensible avec la température est la pression de vapeur saturante qui augmente d'un facteur 30 entre 10 et 70°C, la compressibilité quant à elle reste quasiment stable sur l'ensemble de la gamme de température considérée. La pente peut être approchée par un comportement exponentiel (courbe tiretée sur la figure 9.13 de la forme $K = A\exp(-\beta T)$ avec A=1.45 MPa.s$^{-1/2}$ et $\beta = 0{,}073$ /°C, soit une chute d'un facteur 80 entre 10°C et 70°C. L'intrusion dynamique est donc thermiquement activée mais indépendante de la composition isotopique de l'eau.

La dépendance de la pression d'intrusion avec la durée d'intrusion suscite a priori des réflexions autour du transport de liquide sous confinement qui est généralement limitant à l'échelle macroscopique par effet de dissipation visqueuse. Au-delà de l'hydrodynamique classique associée à Darcy, on peut formuler l'hypothèse que la limitation provienne du transport de l'eau au sein de la partie déjà remplie d'eau du ZIF-8. Cela semble plausible du fait des portes entre cages pleines qui présente un obstacle évident au transport en plus de l'effet de la viscosité sur l'écoulement confiné. Dans ce cas, les deux sens de transport devrait être impactés à l'identique ou de façon comparable. Or les mesures dynamiques d'extrusion ne présentent pas de contribution en $t^{-1/2}$ ce qui pourrait invalider cette hypothèse. Ce rai-

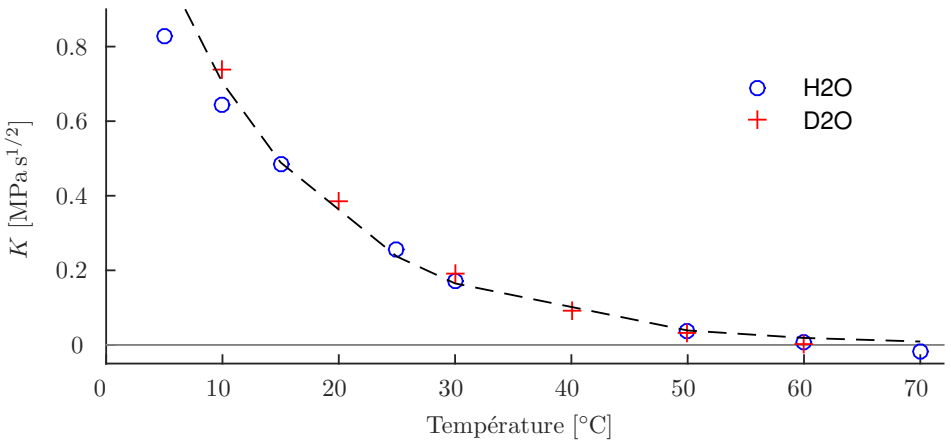


FIGURE 9.13 – Le coefficient directeur $K(T)$ en fonction de la température T pour H_2O (cercle bleu) et D_2O (croix rouge). Les deux composition isotopiques sont superposées ce qui donne une estimation de l'incertitude. Pour les température supérieures à 50 °C, $K(T)$ est nulle à l'incertitude près.

sonnement présente une fragilité dans le fait que nous ne comprenons pas le mécanisme de l'extrusion du ZIF-8 ce qui doit inciter à la plus grande prudence dans la comparaison. Un autre élément fort est l'absence d'impact de la composition isotopique sur la dynamique d'intrusion (et d'extrusion 9.16) qui signifie que le changement de viscosité de 21 % (4.1) n'a pas d'impact. Cette absence d'impact de la modification de la viscosité nous amène à exclure son rôle dans le mécanisme de transport. On pourrait envisager un transport de type balistique au travers des portes séparant les cages qui pourrait être contrôlé par la pression de vapeur saturante si cette zone s'avérait fortement hydrophobe. Pour autant on devrait dans ce cas détecter une sensibilité isotopique ce qui n'est pas le cas. Ces faits nous amène à écrter les mécanismes qui limiteraient le transport dans la partie hydratée du ZIF-8 puisque nous n'en mesurons aucun impact là où on les attendrai. Ainsi nous sommes amené à examiner les pistes de réflexion concernant le front de mouillage.

Le mouillage dynamique constitue un domaine actif de recherches en particulier à l'échelle macroscopique. La difficulté étant le lien fort entre des effets hydrodynamique macroscopique contrôlés à l'échelle nanométrique voire moléculaire (ce qui n'est pas sans rappeler notre objet d'étude). On peut dire pour résumer ce champ disciplinaire que trois sources de dissipation, localisée au voisinage de ligne triple, ont été proposées dans la littérature. La première, est une dissipation d'origine visqueuse au sein du coin de fluide entrainé par la ligne triple [187]. Dans ce cadre, la vitesse est exprimée de manière adimensionnelle en utilisant le nombre capillaire $C_a = V\eta/\gamma$. Le travail théorique récent de Omori et col.[188], focalisé sur le cas de fluides confinés, qui s'inscrit dans la continuité de nombreux travaux sur le sujet et en particulier du travail historique précité, tend à indiquer que pour un angle de contact de près de 90 ° l'écart de pression attendu varie comme l'inverse du nombre capillaire soit l'inverse du temps. Le fait, dans notre cas, que la viscosité ne semble pas jouer de rôle et que l'on observe une loi de puissance distincte de celle proposée par ce modèle ainsi que d'autres, semble écarter la piste d'une dissipation à la ligne tripe d'ordre hydrodynamique. Toutefois, du fait de la géométrie complexe du ZIF-8 formé d'une succession de constrictions séparées par de cages plus amples, il est prudent de ne pas être totalement péremptoire, le couplage

entre capillarité et hydrodynamique pouvant être subtil et complexe.

La seconde source de dissipation, intervenant à la ligne triple, à l'échelle moléculaire est attribué à des effets d'ancrage de la ligne. Ce sont précisément ces effets qui ont été invoqué dans le cas du MCM-41 avec une dépendance logarithmique de la pression en fonction du temps d'intrusion suivant un mécanisme de cinétique moléculaire initialement proposé par [178]. Notons toutefois que pour de faible nombre capillaire Ca propre à ce régime des études publiées ont constaté, dans le cadre d'expérience macroscopique (retrait de plaque d'un bain, imbibition au sein de capillaire micrométriques) un comportement identique au notre, c'est-a-dire une dépendance à la puissance 1/2 du nombre capillaire [189, **?**]. De manière surprenante le préfacteur à température ambiante obtenu par ces auteurs est voisin de celui que nous avons mesuré. Pour autant il n'existe à ce jour aucune explication à ces résultats expérimentaux particuliers. En outre, encore une fois dans notre cas, si le nombre capillaire devait jouer un rôle on devrait détecter un écart entre H_2O et D_2O et par ailleurs, dans ce cadre, la chute de notre coefficient K n'aurait pas lieu d'être.

Ainsi l'absence d'impact du changement de composition isotopique, alors qu'il impacte sensiblement la pression statique nous semble un argument très fort pour considérer que le mécanisme dissipatif ne relève pas d'un effet strictement moléculaire qui serait impacté par le changement des propriétés des molécules d'eau deutérée. Si nous excluons les limitations du transport en faveur du front de mouillage mais excluons aussi les mécanismes moléculaires du liquide il ne semble pas rester de possibilité d'explication. Cela nous incite à considérer la troisième source de dissipation, écartée de prime abord, propre à la matrice solide et non pas au liquide. Dans le cas de phénomènes de mouillage sur des élastomères ou tapis de chaine de polymère la déformation du substrat solide au cours de l'avancé de la ligne triple peut s'accompagner de phénomènes de relaxation dissipatifs au sein du solide [**?**, **?**, **?**, **?**]. Cette dissipation fait principalement intervenir les propriétés viscoélastiques propres au solide même si la sollicitation initiale fait nécessairement intervenir le fluide. Dans le cadre des travaux dont nous avons connaissance, bien différent du cas de figure qui nous intéresse ici, des lois de puissances suivant la vitesse d'avancée du front avec un exposant de l'ordre de 1/2 sont mentionnées. Pour autant rien ne permet de calquer directement ce comportement à notre système. Si la dissipation a lieu au sein du ZIF-8, il reste à comprendre son origine, car ce matériau se distingue fortement des substrats en élastomères évoqués plus haut.

On peut cependant rappeler que les MOFs sont reconnu comme des poreux flexibles [190, 191]. En particulier les ZIF [192, 193] et surtout le ZIF-8 du fait de ses portes [194, 195, 196, 197]. Il est difficile de préciser quelle sollicitation exacte déformerait le ZIF-8 mais nous pouvons simplement remarquer que la contrainte de pression supportée par le squelette du ZIF-8 est en principe reprise en partie par l'eau contenue dans les cages. Au vu du changement moléculaire que constitue l'intrusion pour le ZIF-8 il nous semble probable que les propriétés mécaniques et la répartition des contraintes soient largement impactées à proximité du front de mouillage. Cette piste n'est pas moins spéculative que les précédentes mais elle est en accord avec l'absence d'impact du changement d'isotope et notre méconnaissance des modes de vibration et de la mécanique du ZIF-8 en température ne nous permet pas de discuter de l'impact attendu de la température. Ainsi cette piste nous semble la moins invalidée des différentes possibilité explorées en l'état actuel de nos connaissances.

9.4 Comportement à l'extrusion

Le ZIF-8 présente une hystérèse d'environs 25 % en condition nominale qui diminue avec la température. Le mécanisme qui pourrait être avancé pour expliquer cela est la relative facilité de nucléation de bulle au sein des pores de taille réduite à 1,2 nm. De plus le réseau poreux du ZIF-8 étant interconnecté en 3 dimensions il suffit en principe d'une seule bulle de nucléation pour l'ensemble de la particule. Ainsi la barrière de nucléation est a priori négligeable en comparaison de celle attendue dans les MCM-41 de même que l'hystérèse. Pour autant il existe des matériaux avec interconnexion comme le ZIF-71 avec lequel une hystérèse de 63 % a pu être mesurée au cours de cycles répétés d'intrusion/extrusion [181].

Les mesures d'extrusion sur le ZIF-8 réalisées par M.Michelin-Jamois [39] ont montré une dépendance linéaire de la pression avec le logarithme de la durée d'extrusion. Les volumes d'activation déduit de la pente de ces droites s'avère largement supérieurs au volume d'une cage et particulièrement sensibles à la température. Notre dispositif de mesure plus sensible nous a permis de préciser ce comportement.

9.4.1 Forme des plateaux

Les mesures présentées ci-dessous proviennent des mêmes expériences que celles utilisée pour l'étude de l'intrusion. Contrairement à l'intrusion, caractérisée par des plateaux présentant une très faible excursion en pression à toute température et toute vitesse (le comportement dynamique étant alors caractérisé par un changement de pression de l'ensemble du plateau), l'extrusion se manifeste par une transition dont la physionomie dépend à la fois de la température et de la durée d'extrusion. Pour l'heure nous ne sommes encore en mesure de comprendre ces changements et d'en extraire des informations physiques. Dans la plupart des situations l'extrusion garde une forme approchée de plateau que nous caractérisons par la pression à demi-vidange même si l'information contenue dans ces plateaux est certainement bien plus riche.

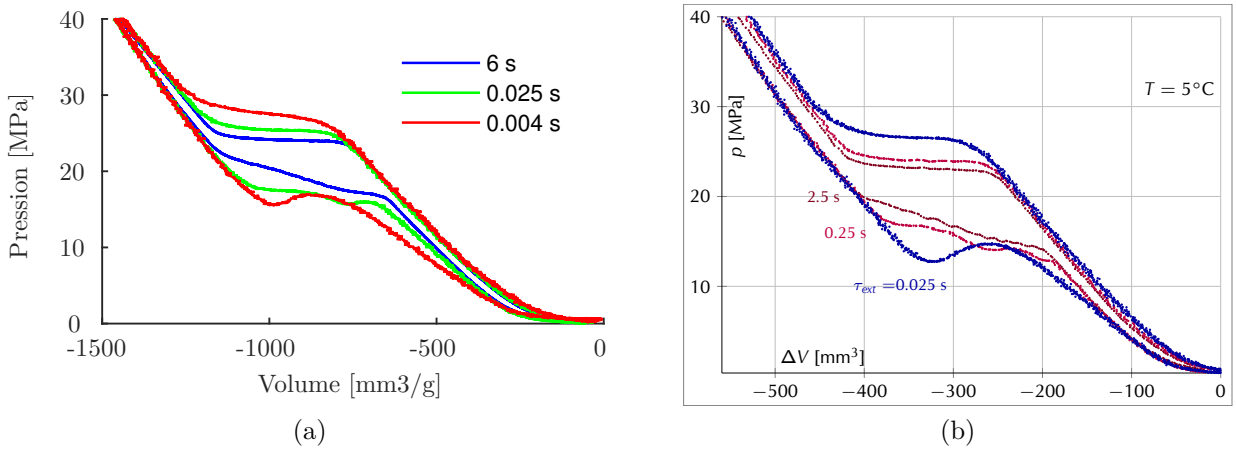


FIGURE 9.14 – Cycles bruts du couple ZIF-8/H_2O pour différentes durées d'extrusion illustrant la forme typique observée pour le signal d'extrusion alors que le signal d'intrusion n'est pas affecté (a) à 25 °C et (b) à 5 °C.

Pour autant, à basse température ou haute vitesse qui n'avaient pu être atteinte précé-

demment, nous avons observé un comportement inattendu caractérisé par une remontée de la pression au cours de l'extrusion. Dans le cas de D_2O, cet effet extrême n'a été observé qu'à 10 °C (température la plus basse étudiée avec ce fluide) et pour $t \leq 0{,}03$ s tandis qu'avec H_2O l'effet est observé jusqu'à 25 °C et pour les durées $t \leq 0{,}03$ s sans que la tendance linéaire hors du plateau ne soit perturbée (Figure 9.14a). A température plus basse l'effet se manifeste également pour des durées plus longues d'extrusion (Figure 9.14b).

Nos réflexions sur ce phénomène n'ont pas trouvé de réponse simple. Jusqu'à présent la forme des signaux d'intrusion ou d'extrusion n'a jamais été examinée en détail. En effet les mésoporeux présentent des signaux très dispersé et sur les microporeux il n'y a eu jusqu'à présent que des mesures statiques qui présentent de simples plateaux. C'est donc la première foi que l'on observe un changement significatif de forme de signal.

9.4.2 Dépendance temporelle et volume d'activation

Nous nous restreignons ici à analyser plus finement les situations pour lesquelles l'extrusion se produit avec une décroissance monotone de la pression. Les pressions moyennes d'extrusion sont présentées en fonction du temps d'extrusion, pour différentes températures, sur les figures 9.15 et 9.16 respectivement pour H_2O et D_2O. On constate que la pression d'extrusion à temps long augmente avec la température ce qui est compatible avec certains modèles thermiquement activés comme la nucléation de bulle ou un transport limité par un piégeage de front de démouillage. Les pressions d'extrusion dynamique (dans le cas de plateaux d'extrusion monotones) suivent une tendance linéaire en logarithme de la durée d'extrusion. Nous n'observons pas, sur la même gamme de temps que celle sondé à l'intrusion, de contribution d'une de loi de puissance comme en intrusion.

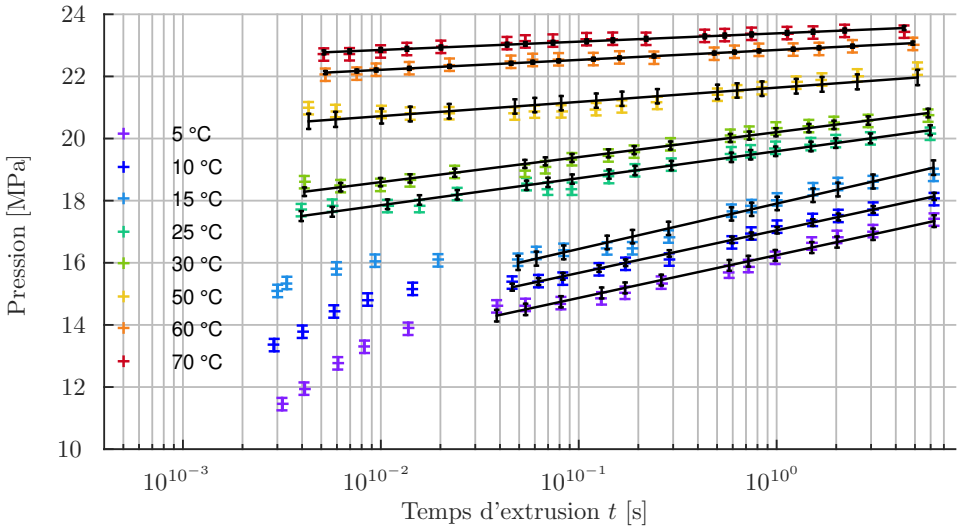


FIGURE 9.15 – Pression d'extrusion d'H2O dans le ZIF-8 H2O sur trois décades temporelles. Les mesures sont issues de la méthode par correction aisément applicable.

L'hypothèse d'une extrusion limitée par une nucléation a été envisagée par Michelin-Jamois [**?**]. Pour compléter cette approche nous avons calculé le volume d'activation V_c à partir des pentes k_BT/V_c des pressions d'extrusion en fonction du logarithme du temps.

La précision et l'étendue de nos mesures permet une détermination de la pente par régression linéaire dont la précision est nettement supérieure à celle de Michelin-Jamois.

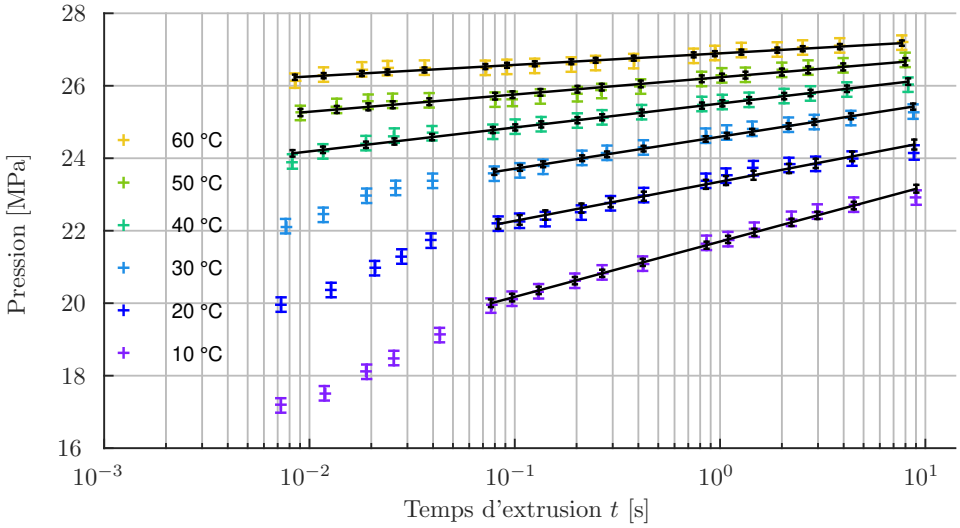


FIGURE 9.16 – Dynanmique d'extrusion de D2O dans le ZIF-8 de BASF. On remarque que les pression d'intrusion sont précises et régulières, aucun point n'a été exclu. En revanche les valeurs obtenues aux courtes durées et faibles températures sont biaisées par une déformation du signal d'extrusion, d'où leur exclusion de la régression.

Nous disposons de plus d'une plage en température plus étendue. Les volumes ainsi calculés sont présentés sur la Figure 9.17. Une première remarque est de nouveau la quasi-égalité entre les volumes associés à H_2O et à D_2O. Tout comme à l'intrusion, il semblerait que ce comportement dynamique soit peut sensible aux propriétés du liquide.

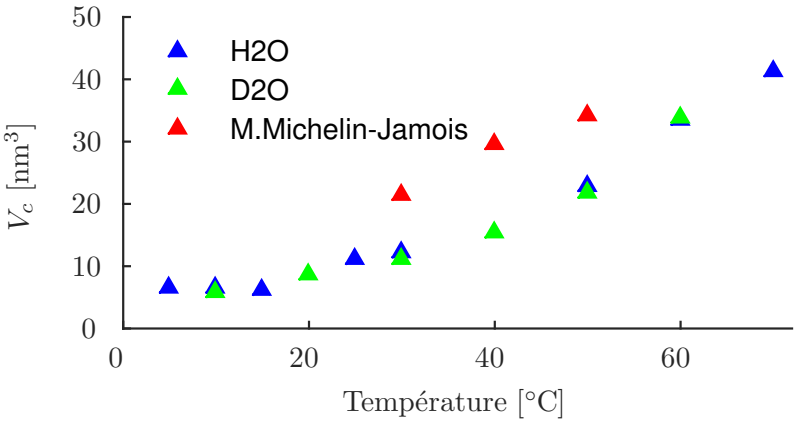


FIGURE 9.17 – Volumes d'activation V_c pour l'extrusion de H_2O(bleu) et D_2O(vert) du ZIF-8 de BASF. Les mesures de Millan Michelin-Jamois (rouge) sont ajoutées.

L'ampleur des volumes d'activation obtenus par Michelin-Jamois [**?**] est donc confirmée en ordre de grandeur. Ces volumes restent très supérieurs au volume d'une cage de ZIF-8 (inférieur à 0,9 nm^3). De plus le volume d'activation dépend fortement de la température. Une variation d'un facteur 5 est observée entre 20°C et 70°C. Ceci est contradictoire avec les modèles classiques de nucléation qui reposent sur un facteur de Boltzmann où le numérateur est une énergie relativement indépendante de la température. Ainsi un modèle de nucléation

devrait être profondément modifé pour être applicable, une piste qui nous semble prometteuse est d'envisager deux phases formée d'une part du ZIF-8 hydraté et d'autre part du ZIF-8 vide d'eau qui peuvent présenter une certaine énergie interfaciale du fait des interactions longue portées entre l'eau des cages et du degré de connectivité. Ce schéma de pensée est compatible avec l'ordre de taille du volume d'activation et une entropie interfaciale élevée pourrait être cohérente avec une forte dépendance ne température mais cela reste hautement spéculatif au vu des éléments à notre disposition.

Une hypothèse alternative est le piégeage du front de démouillage sur des défauts hydrophiles du ZIF-8 séparés d'une distance qui serait en ordre de grandeur la racine cubique du volume d'activation. Le problème immédiat de ce modèle est la forte dépendance du volume d'activation avec la température qu'il ne peut expliquer simplement. Le piégeage pourrait provenir des cages elles-mêmes du fait des obstructions que constituent les portes et être d'origine plus statistique que géométrique mais ces spéculations nous semblent très difficilement examinables.

Les perspectives qu'ouvrent ces résultats sont proches de celle ouvertes par l'étude dynamique en intrusion, ces phénomènes nouveaux et surprenant invitent à explorer les détails microscopiques de ces systèmes par voie numérique, expérimentale, théorique ou physicochimique. De nouvelles mesure spectroscopiques ou calorimétriques pourraient aussi nous aider à cadrer les hypothèses qui restent pléthoriques.

9.5 Conclusion

La précision des données obtenues permet d'étudier de nouveaux effets statiques comme l'impact de la température sur les pressions d'intrusion et d'extrusion ainsi que la diminution du volume d'intrusion avec la température. Les effets de la composition isotopique et de la température semblent mettre en jeu des mécanismes spécifiquement moléculaire.

Nous avons établi l'impact déterminant de la durée de synthèse sur la nature du ZIF-8. Cette durée de synthèse détermine aussi la taille des particules mais nos résultats convergents avec ceux publiés [183] pour écarter la taille ou la forme des particules comme unique déterminant. Ce fait expérimental éclaire les écarts avec les simulations numériques.

Les effets dynamiques ont pu être finement quantifié pour la première fois et révèlent des phénomènes inattendus et étrangers à notre intuition physique macroscopique. La dépendance temporelle de la pression d'intrusion a été établie précisément comme une loi en inverse de la racine de la durée d'intrusion ce qui constitue une divergence moins brutale que la loi en inverse du temps prédite par les modèles macroscopiques. Une autre surprise est que cette dissipation disparaît totalement aux températures plus élevées(60–70 °C). Ce constat contredit notre intuition physique macroscopique, d'autant que les portes connectant les cages du ZIF-8 sont à peine plus large que le diamètre cinétique de la molécule d'eau. Ces deux régimes opposés sont donc tout deux très étonnants physiquement et la transition marquée avec la température montre l'activation thermique du transport.

L'étude dynamique de l'extrusion de l'eau du ZIF-8 n'a pas montré de différence de comportement avec la composition isotopique mais des effets de déformation du signal d'extrusion inédit aux plus faibles températures et courtes durées. La dépendance logarithmique a pu être précisément établie mais l'ampleur et l'évolution du volume d'activation avec la température ne cadre pas avec les modèles macroscopiques simples.

Ainsi ce bref panorama illustre le caractère spéculatif qui survient du fait de notre très

faible connaissance de ces matériaux et du comportement de l'eau en ces pores. Les études numériques pourraient nous renseigner sur la dynamique de traversée des portes voir de remplissage des cages. Cependant les limitations constatée des modèles numériques qui manquent aussi d'éléments microscopiques nous ont orienté vers la réalisation d'expériences spécifiquement microscopiques sur le matériau réel en situation d'intrusion à haute pression. Les défis semblent nombreux que ce soit dans la direction théorique, numérique ou expérimentale microscopique. Ainsi une approche physico-chimique et l'utilisation de variations du ZIF-8 pourraient apporter des éléments clefs.

Quatrième partie

Mesures microscopiques par diffraction de neutron

Chapitre 10

Appareil d'intrusion sous neutrons

Les études d'intrusion d'eau sous confinement non-mouillant à l'échelle microscopique sont inexistantes à notre connaissance du fait des hautes pressions nécessaires au remplissage des pores. L'objectif est de pouvoir procéder à des mesures, à pression contrôlée, au cours de l'intrusion et de l'extrusion d'une part mais également de pouvoir étudier successivement un même système dans son état vide et plein à différente température. L'utilisation d'ampoule pressurisées et sellées est donc proscrite car ne permettant ni la réversibilité ni le contrôle fin de pression. Ainsi notre principale motivation dans cette thèse a été d'initier l'étude du mouillage forcé de poreux à l'échelle moléculaire. Cela implique de dépasser le défi des hautes pressions nécessaires au mouillage forcé mais produira des résultats expérimentaux fondés sur des techniques riches et reconnues sur ces objets d'étude encore mal compris.

Cette démarche expérimentale microscopique est complémentaire des mesures mécaniques macroscopiques. Elle permet de quantifier des grandeurs inaccessible par l'approche macroscopique et ainsi de faciliter le développement de modèle physique visant à expliquer le comportement mécanique des systèmes observé à l'échelle macroscopique.

10.1 Principe et rôle de l'appareillage

L'appareillage que nous avons mis en œuvre vise à pouvoir effectuer différents types de mesures par diffusion de neutron sur un système de type SHL, au cours d'un cycle d'intrusion/extrusion. Ce système vise à pouvoir étudier le comportement du liquide confiné en milieu lyophobe d'une part et le comportement de la matrice confinante d'autre part en présence et en absence de liquide au sein des pores. L'appareillage mis en œuvre doit permettre de faire face à un ensemble de contraintes spécifiques aux échantillons étudiés. Les études de fluides confinés réalisées à ce jour, ont été généralement menées après condensation d'une vapeur au sein d'une matrice nanoporeuse. Suivant cette approche, seuls des confinements hydrophiles ou faiblement hydrophobes peuvent être étudiés. Cela implique une bonne affinité du liquide pour la matrice solide. Notre objectif est de pouvoir étendre ces études au cas des systèmes avec faible affinité entre le solide et le liquide tels que la condensation capillaire n'a plus lieu.

Que ce soit dans le cas mouillant ou non mouillant, le remplissage des nanopores est contrôlé par le potentiel chimique du fluide environnant les pores. Dans le cas mouillant, il s'agit d'une vapeur dont le potentiel chimique varie comme le logarithme de la pression de vapeur qui reste inférieure à la pression de vapeur saturante. Dans le cas non-mouillant, le

remplissage des pores implique de dépasser la pression de vapeur saturante, le fluide environnant les pores se présente alors sous forme d'un liquide dont le potentiel chimique varie comme la pression du liquide. Dans notre cas le niveau d'hydrophobie requiert d'atteindre des pressions largement supérieures à la pression atmosphérique pour remplir les pores.

D'un point de vue expérimental, dans le cas mouillant, le contrôle des phénomènes de condensation/évaporation au sein des pores fait plutôt appel aux techniques du vides. Dans notre cas non-mouillant nous faisant appel aux techniques des hautes pressions ce qui correspond à un changement drastique d'appareillage. Dans le cas mouillant le nombre de molécules environnantes en phase vapeur est négligeable par rapport aux molécules condensées dans les pores. Dans le cas non mouillant, le liquide entourant les pores est de densité voisine de la phase condensée confinée. Pour une étude du liquide confiné, il devient donc essentiel de minimiser la quantité de liquide environnant les pores et de maximiser le volume nanoporeu. En outre, pour être en mesure de comparer des données obtenues au cours d'un cycle de remplissage/vidange des pores, il est essentiel que la fraction volumique nanoporeuse traversée par le faisceau de neutron reste constante. Cela implique de pouvoir maintenir la matrice fixe lors du remplissage et de la vidange.

Cet ensemble de contraintes, nous a conduit à assembler une série d'éléments (Figure 10.1) en partie disponibles à l'ILL au début de ce projet. La pièce centrale de l'appareillage est une cellule de pression utilisée comme contenant de l'échantillon nanoporeu. Cette cellule, transparente aux neutrons et qui présente une tenue suffisante à la pression doit pouvoir en outre être portée à différentes températures. La cellule est connectée à un capillaire contenant le liquide d'intérêt susceptible d'entré ou de sortir de la cellule de pression en fonction des phases d'intrusion et d'extrusion. Il est indispensable que le compactage de la poudre nanoporeuse garantisse son maintient dans la cellule en particulier lors de l'extrusion pour éviter toute dispersion de la poudre dans le capillaire d'alimentation en liquide. La pressurisation du liquide est assuré par un système haute pression dont les éléments mécaniques sont conçus pour fonctionner avec de l'huile ou du fluorinert. Un bloc séparateur contenant un piston mobile est intercalé entre le fluide hydraulique et le liquide de mesure afin d'éviter toute contamination ou dissolution de l'un par l'autre. Ce bloc séparateur induit une différence de pression entre le fluide hydraulique et le liquide de mesure. Un capteur de pression monté côté liquide de mesure permet de vérifier les conditions expérimentales et de détecter la présence d'éventuelle fuite sur l'assemblage.

Finalement nous avons pu concevoir et réaliser un environnement d'échantillon optimal pour les principaux déterminants de la qualité du signal grâce aux experts de l'ILL qui nous ont permis de satisfaire nos contrainte de tenue en pression, de transparence, de grande section ainsi que les spécificités d'un échantillons pâteux.

10.2 Cellule de pression et géométrie de l'échantillon

Les cellules de pressions existent en neutrons grâce à l'existence de matériaux présentant une bonne transmission des neutrons comme le saphir, l'aluminium ou certains alliages comme le Titane-Zirconium ou Cuivre-Bérylium. Ces propriétés exceptionnelles tiennent au fait que l'absorption dépend des propriétés du noyau atomique (nombre de neutrons et protons).

La cellule la plus simple dans le principe est une cellule plane définie par deux fenêtres en saphir épaisses de 6 mm pour un diamètre de 5 mm qui est tenue en sandwich et rendue étanche par des joints en or. Nous avons utilisé une telle cellule sur D22 dont le faisceau est

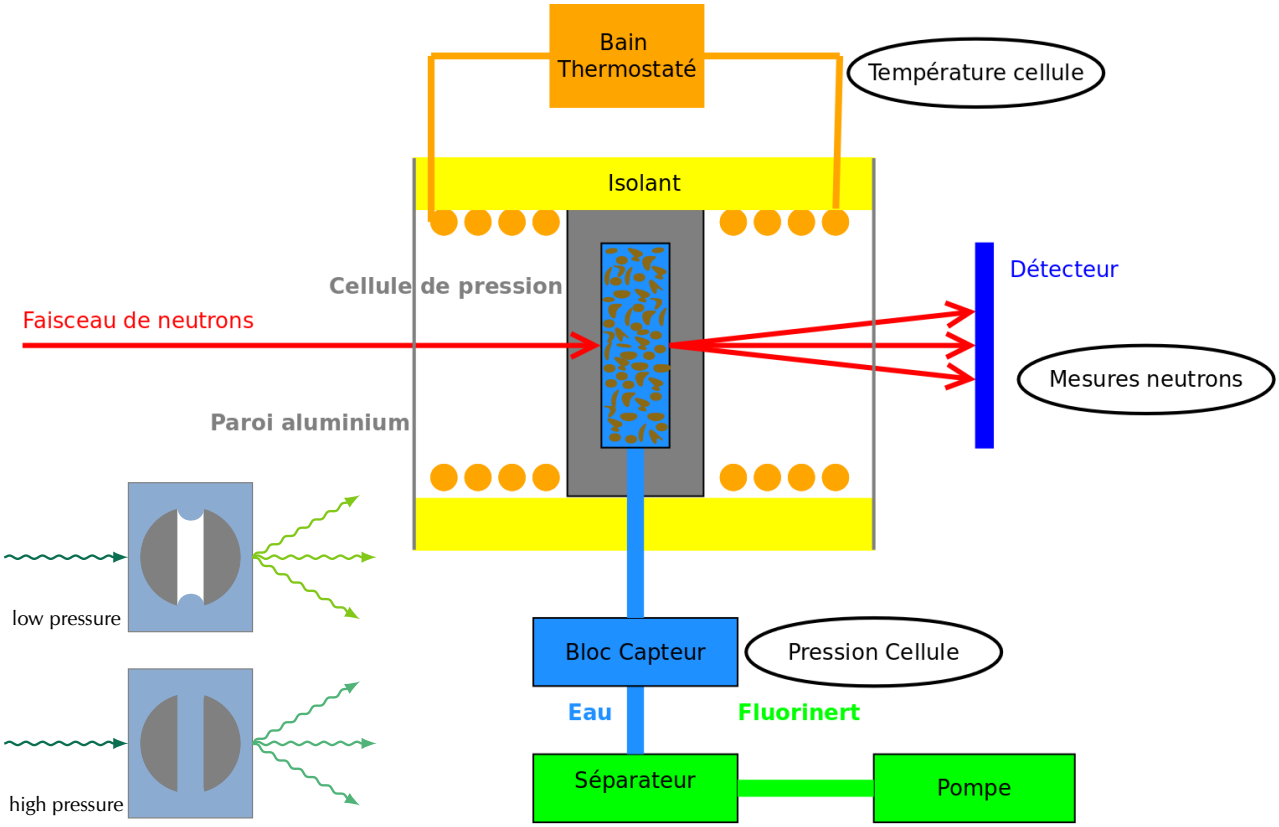


FIGURE 10.1 – Schéma de principe l'appareillage mis en oeuvre pour la réalisation d'intrusion sous pression.

exceptionnellement intense ce qui permet une collimation étroite. Cette solution technique permet d'atteindre de très hautes pressions grâce à la résistance du saphir tout en maintenant une grande surface présentée au faisceau de neutrons ce qui a été un grand progrès pour les neutrons sous pression dans les années 1990[1]. Néanmoins sur la plupart des lignes il est souvent important de maximiser la statistique et donc de former une cellule de pression dont la section transparente aux neutrons est maximale ce qui exclue la fenêtre de saphir.

Au cours de notre travail nous avons donc principalement utilisé des cellules de pression entièrement métalliques de forme cylindrique qui tendent à devenir les plus courantes. L'expérience la plus exigeante que nous ayons réalisée pour la tenue en pression est l'expérience de diffraction de grande précision sur les MCM-41 avec D16. Pour cette expérience nous avons bénéficié de l'usinage d'une nouvelle cellule sur mesure adaptée à ces nouveaux besoins par le service SANE de l'ILL.

La forme du faisceau de neutrons est généralement rectangulaire et atteint souvent une taille centimétrique[2]. C'est de plus au centre de ce faisceau collimaté que la divergence des neutrons est minimale. Une fenêtre est donc généralement utilisée pour éliminer les bords du faisceau sachant que la taille du faisceau impacte directement l'image sur le détecteur qui est la convolution du faisceau incident par le motif de diffraction. En pratique la taille de la fenêtre résulte d'un compromis entre qualité de l'image (qui incite à ne conserver que

1. Historique des neutrons sous pression sur la nouvelle page web de l'ILL qui donne des détails[198].
2. Pour notre expérience sur D16 : 1 cm de largeur et 3 m de hauteur.

le centre du faisceau) et statistique sur le détecteur (qui incite pour augmenter le flux de neutron à élargir au maximum la fenêtre). La statistique étant souvent limitante en neutron ce critère est un grand déterminant du design des cellules de pression. Afin de maximiser la statistique il importe donc de former une cellule de pression dont la section sous faisceau collimaté soit maximale. Selon ce critère de section sous faisceau, les cellules cylindriques métalliques surpassent nettement les étroites fenêtre de saphir elles même plus larges que les enclumes de diamant. Ce point est donc déterminant dans les choix de technologie de cellule haute pression et constitue un point faible des neutrons en comparaison des synchrotrons de grande brillance.

Les cellules existantes pour de tels instruments sont formées de cylindres métalliques dont la hauteur importante permet une grande section tandis que le diamètre est réduit afin de minimiser l'épaisseur nécessaire pour obtenir la résistance mécanique. Ces cellules ont été réalisées en différents alliages dès le début des neutrons sous pression dans les années 70 [198] mais restent limitées en pression maximale par rapport aux cellules en saphir. Une cellule existante (13PL25TZ12) pour la diffraction sous pression est ainsi formée d'un alliage titane-zirconium qui présente l'avantage unique d'une longueur de diffusion cohérente nulle et résiste à 200 MPa mais absorbe 75 % du flux incident.

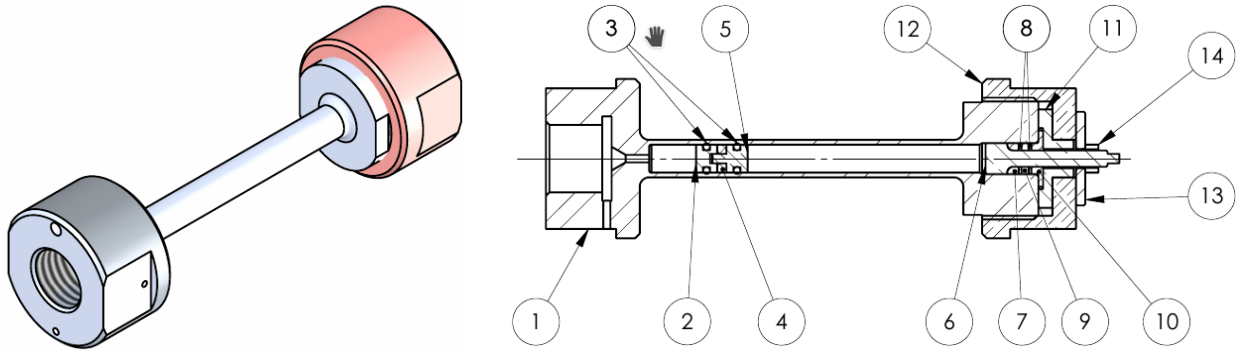
Des cellules en alliage d'aluminium existent aussi. Ces alliages sont faciles à usiner, ils présentent des pics de diffractions à grand angle (1,3 Å^{-1}) séparé de la fenêtre d'angle de mesure, et ont une excellente transparence aux neutrons thermiques avec typiquement 1 % absorbé par millimètre traversé. Ces alliages présentent une tenue mécanique supérieure à celle de l'aluminium pur néanmoins la pression maximale d'utilisation reste inférieure à celle des cellules en titane-zirconium.

Afin d'éviter les problèmes de diffusion multiple et d'absorption du faisceau par l'échantillon, notamment en présence d'échantillon aqueux, il est généralement préférable d'en restreindre l'épaisseur à quelque dixième de millimètre. Dans ce but, l'échantillon est placé dans un insert disposé au centre de la cellule. Les inserts généralement utilisés sont des cylindres de diamètre égal au diamètre intérieur de la cellule et percés d'une fente mince parallélépipédique de largeur légèrement inférieure au diamètre du cylindre. Ces inserts sont adaptés pour des échantillons liquides, le remplissage de la fente se faisant à l'aide d'une seringue. Dans notre cas, afin de maximiser le volume nanoporeu d'intérêt et réduire la quantité de liquide autour du matériaux nanoporeu, il est essentiel que la fraction en particule nanoporeuses soit la plus élevée possible. Pour les fractions les plus élevées en poudre nanoporeuse, l'échantillon se présente sous forme d'une pâte de faible fluidité et à caractère rhéoépaississant. La rhéologie de cette pâte est incompatible avec l'utilisation d'une seringue et des inserts disponibles à l'ILL.

L'équipe dédiée aux environnements des échantillons de l'ILL (SANE, Services for Advanced Neutron Environment) nous a permis de concevoir et produire une cellule plus transparente (19PL10AL6, Figure B.2) sur-mesure pour nos besoins [3]. Celle-ci est formée d'un cylindre en alliage d'aluminium aux propriétés mécaniques optimales (7049, précipitation de MgZn2) enserrant un insert en aluminium légèrement allié de 3 % de magnésium (AG3, 5754) maximisant la transparence aux neutrons et pauvre en impureté. Le plan de la cellule ci-dessous illustre les éléments nécessaires au fonctionnement qui permet d'atteindre 100 MPa avec une possibilité de monter en température jusqu'à 50 °C.

La géométrie de l'insert a été l'objet de plus de réflexion de notre part du fait de

3. Mise à disposition des utilisateurs depuis [198]

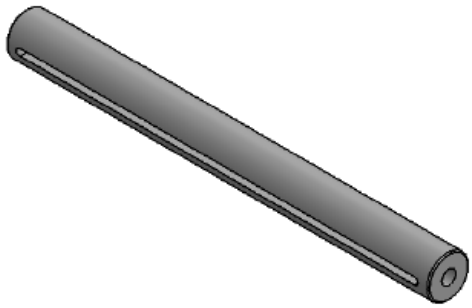


(a) (b)

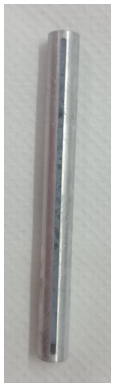
FIGURE 10.2 – (a) Modèle 3D de la cellule de pression conçue et produite par SANE avec sur l'avant le raccord pour la connection au capillaire haute pression. (b) Extrait du plan détaillé permet de visualiser les éléments internes de séparation des fluide set le système de fermeture à droite.

contraintes de neutronique mais aussi de notre échantillon pâteux dont la mise en place n'est pas aisée a priori. Cette géométrie de l'insert définit la forme de l'échantillon qui est préférentiellement plane en diffraction afin d'éviter les facteurs de correction géométrique qu'imposent les géométries cylindriques (plus courantes dans les cellules de pression). Le plan ainsi défini maximise la section en présentant une surface de 6×60 mm^2 ce qui permet d'utiliser une collimation modérée du faisceau de 6×50 mm^2 afin de maximiser la statistique. L'épaisseur d'échantillon a été fixée à 1 mm ce qui est une épaisseur maximale afin d'éviter la diffusion multiple qui survient pour des échantillons ayant une trop forte section efficace de diffraction. Cette dernière résulte principalement de la présence d'eau (diffraction incohérente) et limite l'épaisseur d'échantillon qui serait sinon maximisée en vue d'intensifier le signal de diffraction.

L'insert a été usiné dans un bloc cylindrique d'aluminium par électroérosion (usinage 3D par retrait *Electrical Discharge Machining*) ce qui permet d'obtenir la forme complexe présentée sur la Figure 10.3 avec une bonne précision. Le caractère monobloc évite tout défaut de planéité et l'accessibilité latérale au volume d'échantillon permet d'introduire la pâte que forme l'échantillon avec une spatule et sans piéger de bulle. De plus, à la différence des inserts existants, cette forme permet de maximiser la largeur de l'échantillon qui est égale (et non pas inférieure) au diamètre interne de la cellule. Ainsi on a pu atteindre une fraction volumique de 50 % avec le MCM-41. Précisons enfin que l'orientation de l'insert vis-à-vis du faisceau est ajustée après assemblage par rotation de l'ensemble supportant la cellule afin de maximiser l'intensité des pics de Bragg ce qui évite l'usinage d'ergos.



(a)



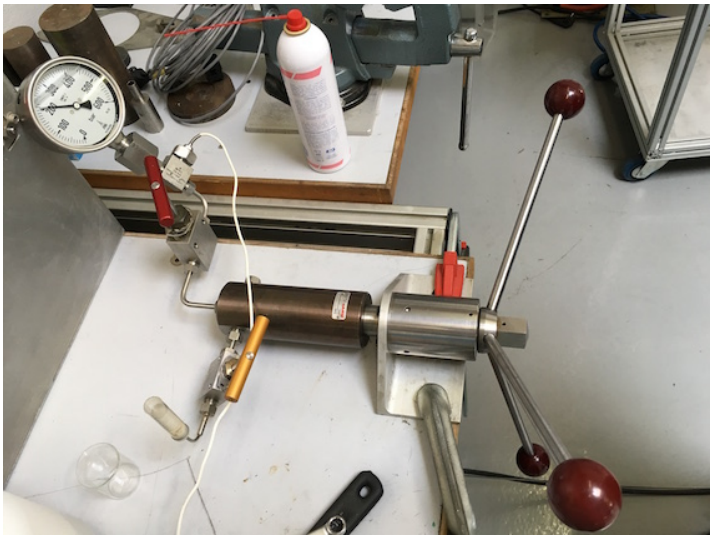
(b)

FIGURE 10.3 – (a) Plan de l'insert définissant le volume d'échantillons. (b) Insert rempli de l'échantillon qui est une suspension pâteuse.

La plage de température permise par la nouvelle cellule n'a pas été utilisée mais semble prometteuse pour des études de la dynamique microscopique dans le ZIF-8.

10.3 Contrôle de pression

L'application de hautes pressions dans les cellules de pression est réalisé en routine à l'ILL avec des pompes à cabestan formées d'un piston monté sur une vis sans fin motorisée ou manuelle pressurisant un fluide hydraulique (Figure 10.4) .



(a)

(b)

FIGURE 10.4 – Les pompes haute pression de l'ILL relèvent d'un principe de pousse-seringue illustré ici avec (a) la pompe à cabestan manuelle et (b) la pompe motorisée.

Ce liquide est une huile fluorée Fluorinert FC-770 fournie par 3M reconnue pour ses propriétés diélectriques et de fluide caloporteur. Le faible point de fusion, la fluidité et surtout la

stabilité en font un fluide hydraulique haute performance. Pour l'ILL, son inertie chimique et son caractère non mouillant ainsi que relativement volatile (mais peu inflammable) réduisent au minimum le risque de contamination.

Ces équipements génèrent des pressions maximales très élevées, par exemple la plus petite pompe atteint 200 MPa (NOVA swiss) ce qui est le double du maximum atteint lors de nos expériences. Différentes pompes se distinguent par leur régulation, leur précision, la fiabilité ou la possibilité d'être contrôlées par les automatismes ILL. Ces équipements hautement performants ainsi que les tubes de connexion et vannes utilisent les standards de la haute pression avec des connexions coniques métal-métal de pression nominales 700 MPa dont le risque de fuite est jugé minime une fois la pression atteinte [4]. L'équipe SANE de l'ILL a de plus réalisé d'un séparateur autorisant tout type de fluide au sein de l'échantillon en assurant l'absence de contamination qui est de plus capable d'accommoder la réduction de volume de notre suspension. Ainsi notre échantillon n'est pas en contact direct avec le fluide hydraulique (fluorinert) ce qui assure d'éviter toute contamination. Cet ensemble d'équipement est donc parfaitement adapté à nos expériences de « basse » pression. Cependant, la précision de ces équipements dans notre domaine de pression s'est révélé insuffisante.

Par exemple, la pompe motorisée illustrée sur la Figure 10.4b peut être régulée avec des seuils de déclenchement de 3 MPa . Cette limitation n'est pas drastique pour les expériences que nous avons réalisées sur le ZIF-8 mais notre expérience de diffraction sur les MCM-41 sur un intervalle de pressions requière une précision pour chaque acquisition.

En effet ce cas requière une incertitude ne pouvant dépasser le dixième de l'intervalle entre les valeurs de pressions utilisées pour les mesures. Au départ du projet nous avons donc visé une précision de 0,5 MPa pour un intervalle prévu de 5 MPa. Cette précision ne s'entend pas dans l'absolu ou elle est difficilement réalisable du fait des calibrations des capteurs mais correspond à une borne maximale de la dérive au cours de l'acquisition des neutrons. Les causes de dérives sont multiples mais nous pouvons en identifier trois principales :

— Perméation du fluide hydraulique aux connexions
— Relaxations mécaniques
— Dérives thermiques

Un simple test sur les équipements nous a permis d'estimer que sous réserve d'un bon assemblage les deux premières causent restent inférieure à notre limite et pratiquement négligeables. En revanche le cycle jour nuit impose une évolution thermique des halls expérimentaux de l'ILL. En effet, le cycle jour-nuit se traduit par un impact de l'ordre de 5 °C dans le hall expérimental et largement dépendant des conditions météo. Pour exemple, un test qualitatif réalisé en fin d'été avait mis en lumière l'impact une dérive thermique de $0{,}6\,\mathrm{MPa\,h^{-1}}$ qu'il convient d'extrapoler sur une journée.

Un autre facteur de perturbation est constitué par les courant d'air froid lors des ouvertures des accès extérieurs nécessaires aux travaux en cours et situations exceptionnelles. Les dates d'expérience et la situation de l'instrument permettent de juger de ce risque au cas par cas. Pour l'expérience de diffraction sur D16, la date était hivernale et l'instrument à proximité d'un accès était voisin d'un instrument en construction. Un test de chute de température de la pièce est réalisé par simple ouverture de fenêtre en hiver ce qui provoque une chute de l'ordre de 10 °C qui a provoqué un impact quantifié de $1{,}5\,\mathrm{MPa\,°C^{-1}}$ sur le circuit complet comprenant la pompe. Cette dérive de pression d'origine thermique dépasse donc largement nos tolérances, malgré l'hypothèse optimiste d'un écart de 2 °C sur la durée d'acquisition des

4. Fournis par SITEC et NOVA swiss principalement.

neutrons. Cette forte dérive thermique provenant des différences de coefficient de dilatation des matériaux formant le circuit, elle ne semble pas supprimable. Par conséquent nous avons examiné la régulation de pression dans le but de la compenser.

La dérive admissible en pression corresponds à 0,5 % des pressions typiques d'utilisation. La pompe la plus précise en régulation que nous ayons obtenu de l'ILL est appelée VINCI et présente une régulation à 1 psi près ce qui correspond à 0,0069 MPa. Une telle performance est atteignable sur un système dont la réponse est simple mais cela interroge quant aux chiffres significatifs de cette mesure de pression. Nous avons testé ce système en montant grâce à un usinage ad hoc le capteur de pression (XPM6) issu de la cellule de pression de Ludivine Guillemot [172]. Ce capteur est compensé en température et présente une calibration très proche du capteur PHP-163 que nous utilisons sur notre cellule de pression de sorte qu'il nous sert de référence pour assurer la comparabilité des pressions à l'ILL vis-à-vis de nos expériences macroscopiques.

Les tests ont confirmé une excellente régulation à 1 psi près sous l'effet d'une chute de 5 °C en 5 min. Cependant notre mesure indépendante par XPM6 révèle un écart notable de pression de 0,8 MPa sur une durée de 2 h. Cet écart entre les deux capteurs a été expliqué par la sensibilité thermique du capteur utilisé sur la pompe de l'ILL [5]. Il est en effet

Ce biais en température a été démontré en imposant un cycle de température d'amplitude 8 °C qui a induit un biais d'amplitude de 0,5 MPa. Ainsi le meilleur système de régulation à disposition est limité par les biais de son capteur sensible à la température. Toute modification du dispositif de cette pompe ILL était proscrit mais nous avions accès au corps du capteur de sorte que nous avons pu mettre en place une régulation thermique de ce dernier par une circulation d'eau dans un tube embobiné autour du capteur. Ce dispositif produit une régulation à 0,1 °C près du capteur malgré une chute de température de 5 °C de la pièce.

Ainsi notre analyse des déterminants de la régulation de la pression de l'échantillon nous conduit à une solution très simple d'un problème complexe a priori. Le résultat obtenu est donc une régulation de la pression de l'échantillon à 1 PSI près et totalement indépendante de la température du système.

10.4 Régulation de température

La physique dépends de la température et donc les expériences en neutrons sous température contrôlée sont anciennes et nombreuses, les cryofours sont ainsi devenus des standards d'usage courant. Les défis technologiques semblent alors se situer dans les très basses températures et les environnements complexes.

Le moyen le plus simple de contrôler la température reste de tirer profit du déphasage thermique que propose certains instruments massifs comme IN13 où notre expérience réalisée à température ambiante n'a pas requis d'équipement particulier. L'enceinte de l'instrument suffit alors à assurer une stabilité thermique à l'ambiante. Un autre cas est celui d'un test de diffraction sur le ZIF-8 réalisé sur D22, le flux de l'instrument est tel que dix minutes d'acquisitions suffisent et rendent superflus toute précaution supplémentaire. Ce premier cas est donc le plus simple mais aussi le plus rare en neutrons (différent en synchrotron).

Dans le deuxième cas fréquent d'expériences à des températures non ambiantes, le service

5. HP 1103 de ESI, d'incertitude relative (écart à la régression linéaire) 0,25 % de la plage de mesure atteignant 400 MPa

SANE de l'ILL dispose de nombreux systèmes de régulation de la température des échantillons dont les cryofours ainsi que les cryostats « orange »qui semble former un standard de facto aux basses températures. Nous avons utilisé un cryofour pour l'expérience de QENS avec IN5 et IN6 sur le ZIF-8. Ces équipements massifs sont constitués d'une double enveloppe métallique transparente aux neutrons et isolante, les accès capteurs et échantillons se font alors par une ouverture haute généralement accessible par le toit des instruments.

Les cellules de pressions sont supportées à l'extrémité de canes métalliques dotées d'un capillaire haute pression et isolantes. Celles-ci sont alors introduites par le haut des cryofour puis orientée vis-à-vis du faisceau grâce à des repères. Le poid des canes et la rigidité de leur connexion haute pression complique leur manipulation qui requière deux personnes et prends un temps certain. En cas de fuite, le diagnostic requière l'arrêt du faisceau et ces manipulations allongent l'interruption qui peut devenir longue et délicate.

Un troisième cas de figure est le cas d'expériences proche de la température ambiante mais sensibles à une variation de température au cours de l'acquisition qui peut être significative pour des durées d'acquisition de plusieurs heures. Ceci correspond à la situation de notre expérience de diffraction à température ambiante avec D16 sur les MCM-41. Une chute de la température de l'échantillon augmentant la pression d'extrusion ($0{,}2\,\mathrm{MPa\,K^{-1}}$) elle pourrait impacter la fraction de remplissage des acquisitions situées dans les zones d'intrusion/extrusion et donc les signaux. L'enjeu pour ce troisième cas est donc d'assurer une immunité aux cycles et accidents de températures des halls expérimentaux tout en s'affranchissant des cryofours relativement lourd d'utilisation. La durée des acquisitions à haute pression sur plusieurs jours et les incertitudes sur le vieillissement de l'échantillon nous ont invité à anticiper l'éventualité de fuites et de changement d'échantillons.

Nous avons mis en place une isolation thermique par une boite en mousse polystyrène présentant des parois formées de plusieurs épaisseurs de papier aluminium parfaitement transparent aux neutrons (Figure 10.5). Cette enceinte a été équipée d'un plafond et d'un sol chauffant via une circulation d'eau provenant du bain thermique de régulation. Afin d'assurer un contact thermique entre l'air thermalisé de l'enceinte et la cellule en son centre il a été mis en place une connexion forcée via un ventilateur compact. La qualité d'une telle régulation thermique dépends du bon réglage de la boucle de régulation intégrée au bain thermostaté. Le PID a été réglé avec une série de tests d'oscillations en régime permanent ainsi que des tests de chute de température externe de $10\,^{\circ}\mathrm{C}$ [6]. Ceci a permis de qualifier le dispositif dans l'éventualité d'une ouverture hivernale du hall expérimental. Ainsi, dans une pièce à $11\,^{\circ}\mathrm{C}$ la température de l'échantillon est maintenue à $20{,}0 \pm 0{,}1\,^{\circ}\mathrm{C}$, les oscillations résiduelles provenant de la régulation. L'écart maximal de température entre l'échantillon et le fluide est alors de $1\,^{\circ}\mathrm{C}$ ce qui indique une enceinte relativement homogène et un bon contact thermique quelle que soit la température extérieure.

6. Obtenu par l'ouverture de fenêtres en hiver.

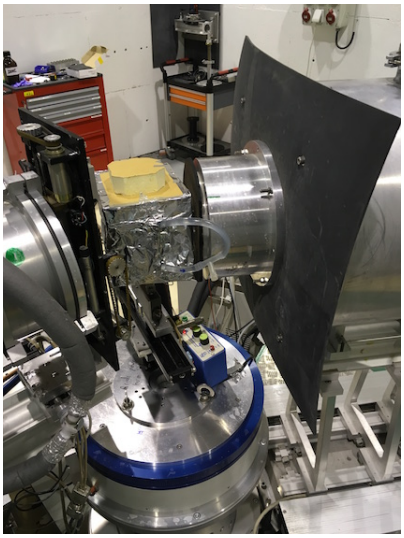


FIGURE 10.5 – Photo du dispositif mis en place sur D16 : Au centre, l'enceinte carré isolante aux paroies aluminisées, en haut à droite est le bain thermostaté. Les neutrons proviennent de la gauche et le détecteur de trouve en bas à droite. En haut à gauche se trouve la pompe ainsi que le bain de régulation du capteur de pression enveloppé d'isolant noir, le tuyau jaune est le capillaire haute pression.

10.5 Conclusion

Les équipements hautement performants de l'ILL permettent d'obtenir des températures et pressions bien contrôlée sur de larges plages mais nos critères de précision sur la pression n'étaient pas satisfaits. Une régulation de la pression avec une excellente précision pour des pressions couvrants nos besoins a été obtenue par une régulation thermique du capteur de pression responsable des dérives constatées. Par ailleurs, une de nos expérience demandant de longues acquisitions sous intrusion à température ambiante nous a amené à développer notre propre régulation thermique plus adaptée aux contingences expérimentales. Une cellule de pression a été développée pour optimiser le signal obtenu par la géométrie de l'échantillon et l'utilisation de suspensions denses.

Cet ensemble avec les compétences associées constitue un « système expériemental » que nous pouvons désigner comme un système d'intrusion sous neutrons. Ce système développé et documenté est désormais simple à mettre en œuvre et l'essentiel de ses composants est fournis par le service SANE de l'ILL. Ainsi nous pouvons considérer ce système comme un nouveau savoir-faire expérimental développé avec l'aide de Judith Peters et du service SANE, il permettra des expériences d'intrusion de SHL sous neutrons en température et sur différents instruments.

Chapitre 11

Déformation de MCM-41 avec greffage hydrophobe

11.1 Poromécanique par diffraction de neutrons

Le projet consiste à obtenir une mesure de la déformation de nanopores de MCM-41 non-mouillants au cours d'un cycle d'intrusion/extrusion sous pression en utilisant la diffraction de neutrons. La déformation est obtenue par mesure de l'évolution du paramètre de maille du réseau de pores hexagonaux mesurée par le décalage du pic de Bragg associé à ce réseau au cours du cycle d'intrusion/extrusion. Cette démarche expérimentale est inédite car elle porte sur des MCM-41 non mouillant ce qui impose une haute pression précisément contrôlée. L'utilisation d'un mélange d'eau lourde et légère permet de produire une eau dont la SLD est nulle ce qui évite tout changement d'intensité des pics de Bragg [199]. Lors de l'étude des phénomènes de remplissage vidange dans les SHL, Les solides nanoporeux sont généralement considérés comme indéformable ce qui simplifie considérablement la modélisation physique en évitant de considérer une énergie élastique ainsi qu'un changement de géométrie. Cependant nous avons peu d'éléments pour juger de sa validité et même de la validité de la mécanique classique sur la description mécanique des mésoporeux. Concrètement, il est difficile de choisir une valeur de module élastique pertinente pour la matrice. Ainsi nous avons voulu contribuer à ces questions en mesurant la déformation des MCM-41 soumis aux pressions nécessaires à l'intrusion. Des mesures de déformation de MCM-41 hydrophiles ont pu être réalisées à basse pression avec des rayons X [200] sous l'effet l'adsorption et la condensation de différents fluides [201]. Ces mesures ont été récemment réalisées avec des neutrons qui présentent l'avantage d'éviter toute variation d'intensité par l'utilisation d'eau de section efficace nulle [202, 199].

Plus précisément, il s'agit de mesures du groupe de Oskar Paris (Montanuniversitat, Leoben) de diffraction de neutrons aux petits angles $q = 0.7$ nm^{-1} sur des silices mésoporeuses qui ont produit des mesures de décalages de 0,003 nm^{-1} inférieurs au pourcent et qui correspondrait pour notre taille de maille à une déformation de 0,2 %. Ces mesures issues d'un groupe expert ne sont pas simples et dépassent la limite de mesure de décalage minimum admise par d'autres qui correspond à la taille de pixel du détecteur [1]. Notre confiance dans la possibilité de telles mesure tient donc à nos échanges avec Oskar Paris et notre idée d'utiliser le barycentre du pic au lieu de son seul sommet. Cependant, ces mesures de faibles décalages

1. La taille physique d'un pixel correspond à un intervalle de vecteur d'onde de 1.10^{-2} nm^{-1} sur l'instrument D16 qui nous concerne)

ont pu être obtenues sur des spectres de la meilleure qualité qui ont été acquis sans cellule de pression à l'issue d'une longue expérience. Le défi de la mesure que nous avons tentée consiste donc à reproduire une telle performance au meilleur de l'état de l'art avec une cellule haute pression impliquant des pertes par absorption et ajoutant un signal incohérent.

Par ailleurs, une incertitude porte sur l'ampleur des déformations attendue du fait des différentes hypothèses et modèles utilisés dans la littérature pour les silices mésoporeuses sur lesquelles nous reviendrons. Le rôle mécanique du greffage est négligé en première approximation mais force est de reconnaître que c'est un point discutable. Nous présenterons donc nos développements expérimentaux originaux ainsi que notre analyse qui se différencient de l'existant. Les incertitudes de mesure recevrons une attention particulière et nous confronterons nos résultats avec l'existant en explicitant nos hypothèses.

Finalement nous pouvons voir ce projet principalement dans une perspective de développement de méthode et moyens expérimentaux nouveaux mais aussi comme une mesure nouvelle et plus directe des propriétés mécaniques des silices mésoporeuses. En effet cette approche par compression isostatique est inédite et indépendante de la physique de l'adsorption sensible à l'état de surface interne. Les hypothèses formulables sur la mécanique de la matrices seront ainsi mieux informées.

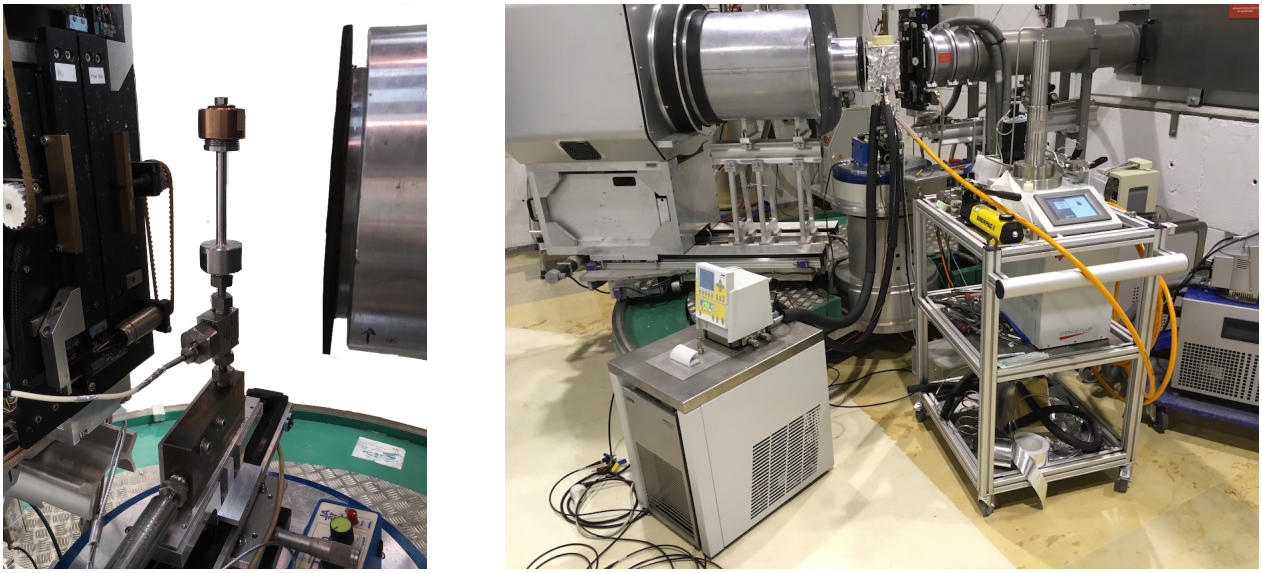
11.2 Acquisitions et traitement des mesures

11.2.1 Calibration et intégration radiale

Au cours des acquisitions nous avons suivi la pression par une mesure à proximité de la cellule contenant l'échantillon poreux (Figure 11.1a). Chaque spectre, mesuré à une pression donnée, est obtenu à l'issue d'une acquisition de quelques heures. La température de la cellule, contenue dans l'enceinte isolante décrite au paragraphe 10.4, est maintenue à 22 ° C au moyen d'un bain thermostaté. Les évolutions de température du hall n'ont ainsi pas eu d'impact. Ainsi l'incertitude sur la pression de l'échantillon au cours des acquisitions respecte notre tolérance visée de 0,5 MPa. Cette incertitude est ainsi négligeable devant celle affectant la mesure de déformation. L'ensemble du dispositif de mesure est visible sur la Figure 11.1b.

Le détecteur utilisé est décalé du centre du faisceau ce qui permet d'obtenir une acquisition pour de grands vecteurs de diffraction dont nous avons besoin pour extraire le bruit de fond incohérent. Le faisceau direct passant à côté du détecteur, nous évitons toute inquiétude de dégradation en cas de déréglage de l'obturateur ou mauvaise manipulation lors des mesures de transmission. La Figure 11.2a montre l'image brute obtenue, les lignes de pixels défectueux sont visibles et sont retirées. Notre procédure de traitement des données brutes, classique, est réalisée avec un logiciel dédié appelé LAMP largement utilisé à l'ILL. Nous avons suivi pour cela les recommandations de la responsable de ligne, Vivianna Cristiglio. L'instrument utilisé a des paramètres de calibration qui lui sont spécifiques et sont chargés par un fichier, une calibration de chaque pixel est réalisée avec une cellule remplie d'eau qui produit un signal parfaitement incohérent (donc réparti de façon homogène sur tout le détecteur).

Une mesure du bruit de fond ambiant est réalisée sur deux heures en disposant un échantillon de Cadmium qui est parfaitement absorbant et permet d'enregistrer le bruit résiduel provenant en principe de sources cosmiques et des instruments environnants. Une deuxième



(a) (b)

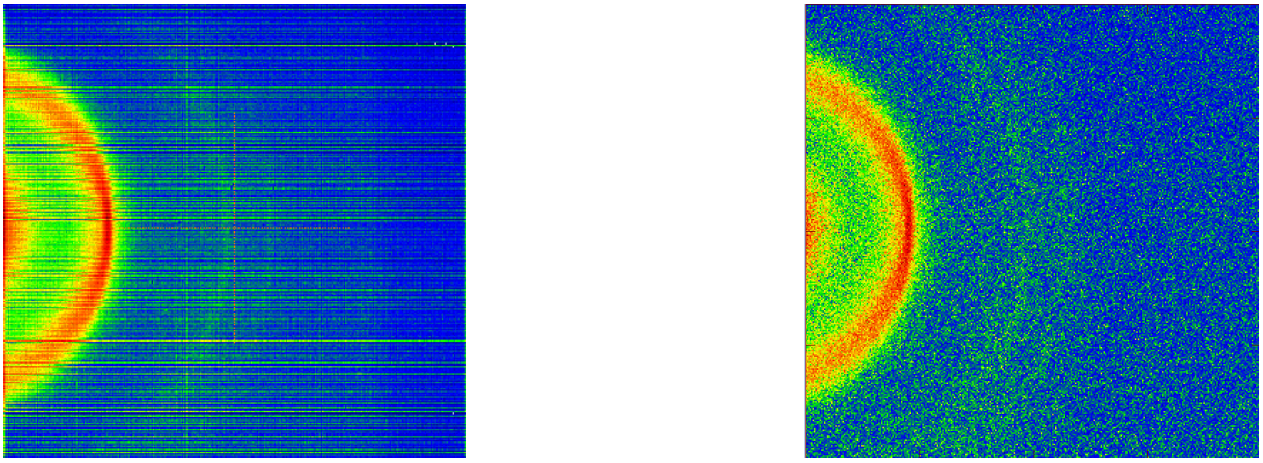
FIGURE 11.1 – (a) Vue de la cellule d'intrusion montée (b) sur la ligne D16.

mesure est réalisée en plaçant du cadmium à la place de l'échantillon dans la cellule de façon à se rapprocher de la situation expérimentale.

Une mesure du bruit de fond de la cellule est réalisée avec la cellule vide ce qui permet d'obtenir une mesure du signal provenant de la diffusion incohérente dans le métal. Ainsi, après traitement, l'intensité codée en couleurs est corrigée des bruits de fond et de la calibration de chaque pixel et prends un sens physique. La mesure est donc l'image détecteur représentée sur la figure 11.2b.

La dernière étape du traitement consiste à utiliser la symétrie axiale pour regrouper les pixels en vue de former des points de mesure de l'intensité pour chaque longueur de vecteur de diffraction. Ce regroupement utilise un masque permettant d'éliminer les régions impactées par la périphérie de l'obturateur ou d'un autre parasite comme une ombre, l'examen de notre image détecteur après correction, ne révélant aucune zone problématique, c'est l'ensemble du détecteur que nous avons utilisé. Cela nous est permis par la position décalée et assure que les valeurs aux plus petits angles ne sont pas biaisées (par la proximité de l'obturateur). Les spectres ainsi obtenus sont présentés sur la Figure 11.3.

L'imperfection de la symétrie axiale au niveau de l'anneau principal dont nous constatons une surintensité pourrait nous sélectionner cette zone de faible angle polaire mais cela diviserait par environs trois la quantité de points utilisés surtout à la base du pic étudié. Notre utilisation de l'ensemble du pic au lieu de sa seule extrémité nous amène à utiliser l'ensemble du détecteur. Un autre choix que ce regroupement impose concerne l'ampleur du regroupement selon la coordonnée radiale. Notre ampleur de regroupement a été piloté par notre intérêt pour la forme du pic ainsi que les plus petits angles, quitte à moyenner plus grossièrement les plus grands angles a posteriori. Cette étape de regroupement produit finalement le spectre d'intérêt qui présente l'intensité diffractée en fonction de la longueur du vecteur de diffraction $q = 4\pi/(\lambda \sin\theta)$, avec $\lambda = 4.6$ Å.



(a) (b)

FIGURE 11.2 – (a) Cette image brute du détecteur présente une symétrie axiale évidente dans le cas d'une diffraction de poudre mais aussi des pixels défectueux et la couleur code pour une intensité non corrigée. (b) L'image détecteur après correction.

11.2.2 Correction des spectres

Les spectres obtenus à l'issue des acquisitions présentent un bruit significatif et important aux grandes longueurs de vecteur d'onde que nous attribuons au signal incohérent qui impacte aussi la zone du pic cohérent. Nous avons minimisé cet impact par des acquisitions longues de deux heures (6 fois l'étude [199]). Le temps limité n'a donc pas permis d'utiliser la deuxième position du détecteur ce qui nous prive de mesures aux plus petits angles.

Le préalable nécessaire à toute mesure de la position de pic est de retirer toute contribution qui ne proviendrait pas de la périodicité des pores et est appelée incohérente. En effet de telles contributions spécifiques des neutrons induisent une légère pente de I(q) dans la zone du pic et cette légère dépendance induit une déformation du pic qui domine les très faibles décalages recherchés. Il est donc essentiel de retirer ces contributions de façon à obtenir des pics émergeant d'un bruit résiduel horizontal (indépendant de q).

Le signal présente en outre une forte dépendance aux faibles nombre d'onde semblable à une loi de puissance. Les lois puissance de type $I = Cq^{-n}$ sont classiques en diffraction élastique de neutrons et sont expliquée par la loi dite de Porod. Ce cadre prédit de telles dépendances en puissance à partir de la dimension des objets diffractants qui peut être fractale a l'échelle considérée qui peut correspondre à la surface ou l'arrangement de chaînes polymères ($n = 1/\nu_{exclus}$). Pour des nombres d'ondes très grands devant celui de diffusion de l'objet l'échelle sondée n'est plus la taille des particule mais sa surface. Alors Porod prédit une puissance $n = 4$ pour une surface lisse qui peut baisser vers 3 pour une surface rugueuse ($n = 6 - D$). Cet exposant 4 a été observé sur un système approchant constitué de mésopores formant un matériau compact et lisse à plus large échelle [199]. En revanche si l'objet diffusant est cylindrique à l'échelle sondée la pente est prévue à 1 et 2 pour un objet assimilable à une surface 2D à cette échelle sondée. Ces deux cas illustrent le rapprochement de la puissance de Porod avec la dimension de l'objet (a l'échelle sondée). Globalement l'examen et les modèles associés à ces exposants de loi puissance ont été très solidement vérifié sur de nombreux systèmes comme les polymères et les suspensions de particules et cette approche a

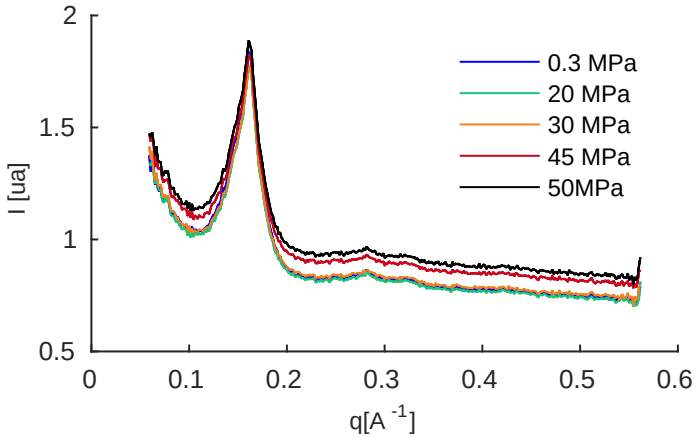


FIGURE 11.3 – Spectres obtenus après traitement des données détecteur, les décalages recherché de l'ordre de 0,01 % ne sont pas visibles et requièrent donc le retrait méthodique et des signaux déformant le pic. On remarque l'intensité inchangée du pic qui est permise par l'utilisation d'eau ACMW (Air Contrast Match Water), ce maintient de l'intensité simplifie considérablement notre analyse.

énormément fait avancer les connaissances et la compréhension de ces systèmes notamment l'état des pelotes de polymère. Dans notre cas l'exposant observé est proche de 1.6 ce qui ne correspond pas à une prévision de Porod pour une particule compacte micrométrique. Cependant, l'intervalle de nombre d'onde que nous étudions est encore supérieur à la région de Porod pour ce cas idéal. Surtout la microscopie révèle dans notre cas des particules formée d'agrégat avec des protubérances très irrégulière a différentes échelles aussi faibles que 100 nm et révèle une surface très rugueuse du fait de la mésoporosité. Ainsi il nous semble difficile à la fois de situer la zone mesurée par rapport à la zone de Porod et de prédire l'exposant attendu ce qui nous amène à relativiser l'importance de l'exposant constaté. Une utilisation de la deuxième configuration de détecteur pour acquérir de plus faibles nombre d'onde pourrait aider à éclairer ce point.

De cette discussion nous retenons donc principalement que de telles dépendances en loi de puissance sont a priori pertinentes physiquement malgré la difficulté que nous avons à rendre compte de la valeur mesurée pour notre système. Notre approche consiste en pratique à constater cette dépendance linéaire dans les coordonnées logarithmiques et considérer cela comme un modèle descriptif *ad hoc* du signal qui ne provient pas de la diffraction cohérente. Cette approche ne reposant pas sur une analyse physique elle ne suppose qu'une hypothèse. Celle-ci consiste à considérer que le signal mesuré entre le pic principal et le secondaires ainsi qu'aux plus petites valeurs de q ne présente aucune contribution de la diffraction cohérente en accord avec nos spectrogrammes obtenus en rayons X [2]. La régression linéaire effectuée en coordonnée logarithmique définit directement l'exposant et le préfacteur de la loi puissance de la correction à soustraire.

En pratique nous avons mis en œuvre une correction itérative. La valeur de la ligne de base est initialisée en faisant la moyenne de l'intensité pour les valeurs de q entre 3,5 et 4,8

2. Remarquons ici que ces spectrogramme X ont un bruit de fond qui ne suit pas du tout cette dépendance en puissance ce qui renforce cette hypothèse en attribuant ces signaux à une diffraction incohérente spécifique des neutrons.

nm^{-1}. Après soustraction de cette ligne de base, est effectuée une première régression linéaire en coordonnées logarithmiques. Après soustraction de cette seconde correction, la ligne de base est à nouveau évaluée et la valeur initiale est corrigée en prenant en compte à la fois les points pour $3{,}8 < q < 4{,}5$ nm^{-1} et les points situés entre le premier et le second pic $2{,}1 < q < 2{,}3$ nm^{-1}. Ces bornes ont certes un caractère arbitraires mais elles permettent de réaliser la correction en se fondant sur un nombre maximal de points tout en évitant de prendre en compte les pics ainsi que les points à très grands q entachés d'une grande incertitude. Les mêmes bornes ont été employées pour le traitement de tous les spectres. Une fois la ligne de base corrigée, on procède à une nouvelle régression linéaire en coordonnées logarithmiques sur les valeurs de q inférieures à 1 nm^{-1} et $2{,}1 < q < 2{,}3$ nm^{-1}. Ce processus itératif, qui converge vers des valeurs stables est répété 10 fois. L'ensemble du processus est automatisé. La Figure 11.4 présente deux spectres bruts sur lesquels sont superposés en gris les courbes de correction. L'insert de cette figure montre les régressions linéaire en échelle log, tangente au col séparant les deux premiers pics.

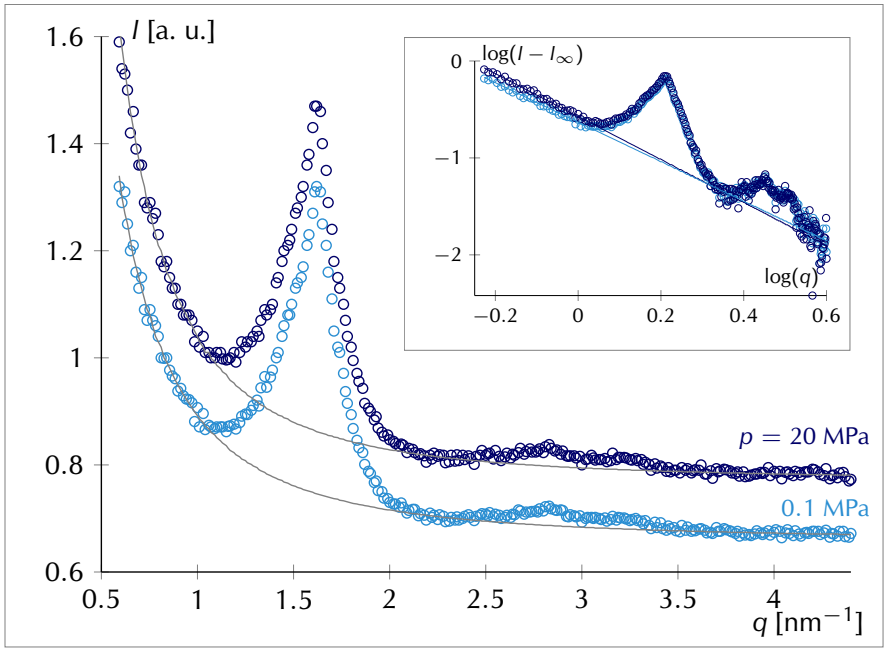


FIGURE 11.4 – Les deux corrections apportées sont définies en coordonnées linéaires pour le retrait de la ligne de base définie comme le signal moyen pour $q > 0.4$. La correction par une loi puissance est ensuite définie en coordonnées logarithmiques (Ln) par une régression linéaire sur les points aux petits angles, le faible nombre de point implique d'ajuster manuellement pour décrire correctement la tendance aux nombres d'onde supérieurs. Cette étape se révèle déterminante.

11.3 Mesure de déformation

Afin de déterminer la position du pic ainsi corrigé et de suivre son décalage, j'ai utilisé une méthode qui tire profit de l'ensemble des points du pic afin de réduire autant que possible l'incertitude sur la position du pic. Ce faisant on parvient à définir la position du pic avec une résolution bien inférieure à l'intervalle de vecteur d'onde entre deux points de mesure. Une

approche conventionnelle de spectroscopie (X ou neutrons) pour mesurer la position des pics est d'utiliser des régressions avec des modèles descriptifs de pic plus ou moins complexe comme le pseudo Voigt qui est une combinaison pondérée de Gaussienne et de Lorentzienne. Cette méthode a par exemple été appliquée par Oskar Paris et collaborateurs avec un regroupement des pixels en une dizaine de points formant le pic qui est parfaitement décrit par le pseudo-Voigt sans aucun épaulement ni dissymétrie ni irrégularité entre les points obtenus [199]. Cette approche n'est cependant utilisable que si le spectre expérimental suit fidèlement un tel modèle. Dans notre cas, la présence d'un léger épaulement et une légère dissymétrie persistant après soustraction de la ligne de base et de la loi puissance (Figure 11.5), ne nous permettent pas d'ajuster un modèle *ad hoc* simple sur nos points de mesure et d'identifier par un tel ajustement la position du pic.

Nous avons donc utilisée une méthode qui s'affranchit de la forme précise du pic et afin de conserver une intervenant dans l'analyse et d'être indépendant de toute supposition sur la forme du pic. Notre méthode consiste simplement à calculer la position du pic comme le barycentre du pic qui est ainsi considéré comme une forme quelconque à deux dimensions. Ce barycentre est donc une moyenne des points pondérée par l'aire sous le pic que chacun représente ce qui nous affranchis des variations d'écart entre point comme des variations de forme [3]. Comme avec les régressions descriptives, l'utilisation de plus de 50 points formant le pic est montré sur la Figure 11.4 et multiplie le nombre de neutrons utilisés via de nombreux pixels. Cela qui nous affranchit mieux d'éventuels biais affectant certains pixels et produit surtout un gain de statistique inaccessible par démultiplication du temps de faisceau.

La simplicité du principe de cette mesure barycentrique, associée au nombre de points et son indépendance ont été la base de notre confiance initiale dans ce projet. L'application de ce calcul aux pics révèle un impact important du choix dans la sélection des points qui contribuent au barycentre. Afin de pouvoir comparer les spectres nous avons choisit de réaliser le calcul du barycentre entre deux bornes situées pour tous les spectres de part et d'autre de l'ensemble du pic. Ainsi, la position du barycentre du pic q_b est calculé entre $q_{min} = 1$ nm^{-1} et $q_{max} = 2$ nm^{-1} qui encadre le pic, pour lesquelles l'intensité est négligeable. Ces deux valeurs ont été choisies de sorte à considérer le maximum de point d'intégration tout en évitant de faire contribuer les zones de part et d'autre du pic ou le signal est non nul.

$$q_b = \frac{\int_{q_{min}}^{q_{max}} q I_c \mathrm{d}q}{\int_{q_{min}}^{q_{max}} I_c \mathrm{d}q} \tag{11.1}$$

Plus précisément, ce qui nous intéresse est le décalage du pic induit par une variation de pression par rapport à une situation de référence. En effet la déformation radiale des pores de l'échantillon ϵ est définie comme le décalage relatif du paramètre de maille. Comme ce paramètre est inversement proportionnel au vecteur q_p, la déformation de l'échantillon est calculée comme l'opposé de la variation relative du vecteur d'onde q par rapport à une valeur de référence q_{br} que nous avons choisi comme la valeur mesurée à pression ambiante.

$$\epsilon = -\frac{q_p - q_{br}}{q_{br}} = \frac{\int_{q_{min}}^{q_{max}} q \Delta I_c \mathrm{d}q}{\int_{q_{min}}^{q_{max}} I_c \mathrm{d}q} \tag{11.2}$$

À titre d'exemple, la forme typique de l'intégrant obtenu expérimentalement est dans l'insert de la Figure 11.5 dans le cas d'une matrice vide entourée de liquide à 20 MPa dont le spectre

3. Ces deux derniers effets sont en principe inexistant du fait de la conservation de la forme, de l'intensité à travers les spectres ainsi que des abscisses déterminées par le regroupement.

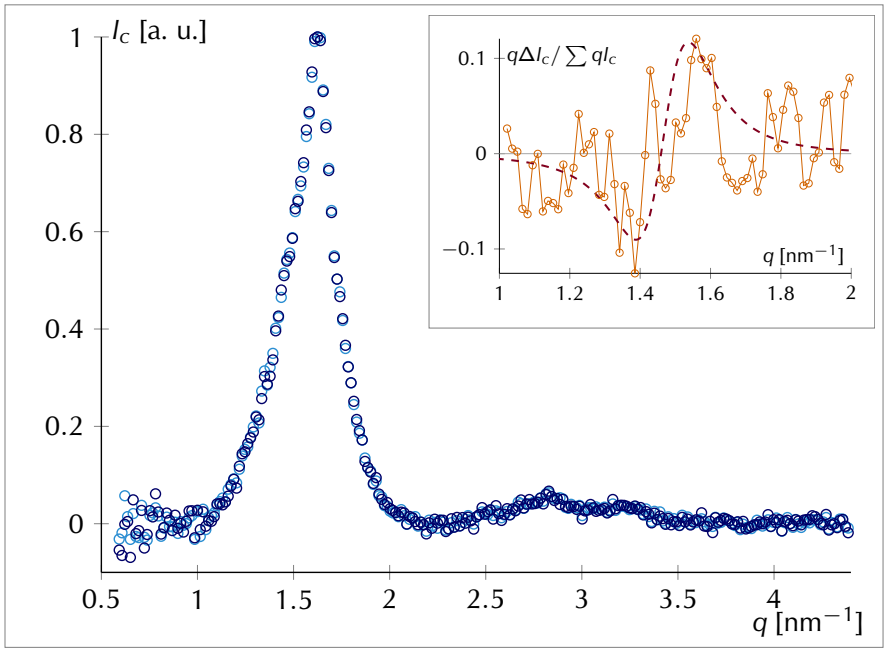


FIGURE 11.5 – Intensité I_c corrigé en fonction du vecteur q, après soustraction à l'intensité brut I de la ligne de base d'une loi de puissance puis normalisation. Sont représentés le signal de référence (bleu clair) et un signal mesuré à une pression de 20 MPa. Le graphe en insert montre le décalage relatif d'intensité entre ces deux spectres pondéré par le vecteur q, dont l'intégrale est utilisée pour déterminer le décalage du pic de Bragg. En pointillé, un guide pour les yeux obtenu à partir de l'écart entre le spectre de référence lissé, et ce même spectre translaté suivant q d'un décalage égal à celui mesuré.

est comparé à celui de la même matrice à pression ambiante. L'intégrale est calculée par la méthode des trapèzes. Cette courbe met clairement en évidence l'incertitude importante de notre mesure. L'évaluation quantitative de cette incertitude est délicate. En jouant sur les bornes en q utilisées pour la correction des courbes brutes et pour le calcul de la déformation on estime que l'incertitude sur la déformation est comprise est de l'ordre de plus ou moins 5×10^{-4}.

Au cours de l'expérience, deux échantillons de poudre semblable ont pu être caractérisés. La Figure 11.6 rassemble les déformations mesurées par l'approche qui vient d'être détaillée à différentes pressions au cours d'un cycle d'intrusion/extrusion sur ces deux échantillons. Cette figure présente plusieurs éléments, dont le premier est que la forme correspond à notre intuition physique car nous observons bien une compression de la matrice poreuse sous l'effet de la pression hydrostatique suivie d'une relaxation progressive de cette déformation avec l'intrusion qui s'étale sur environ 15 MPa comme dans nos expériences. Il est en outre remarquable que la courbe de retour présente le même comportement avec une pression d'extrusion inférieure et cohérente avec nos mesures d'intrusion.

Une mesure complémentaire d'importance, est la mesure de la transmission directe du faisceau qui est donne une information indépendante sur l'état vide ou rempli des pores. L'intensité transmise, d'environ 64% du flux incident, diminue de quelque % lorsque la quantité d'eau augmente au sein de la cellule, du fait de l'augmentation de pression au sein du liquide entre les grains de MCM d'une part et surtout lors de l'intrusion du liquide dans les

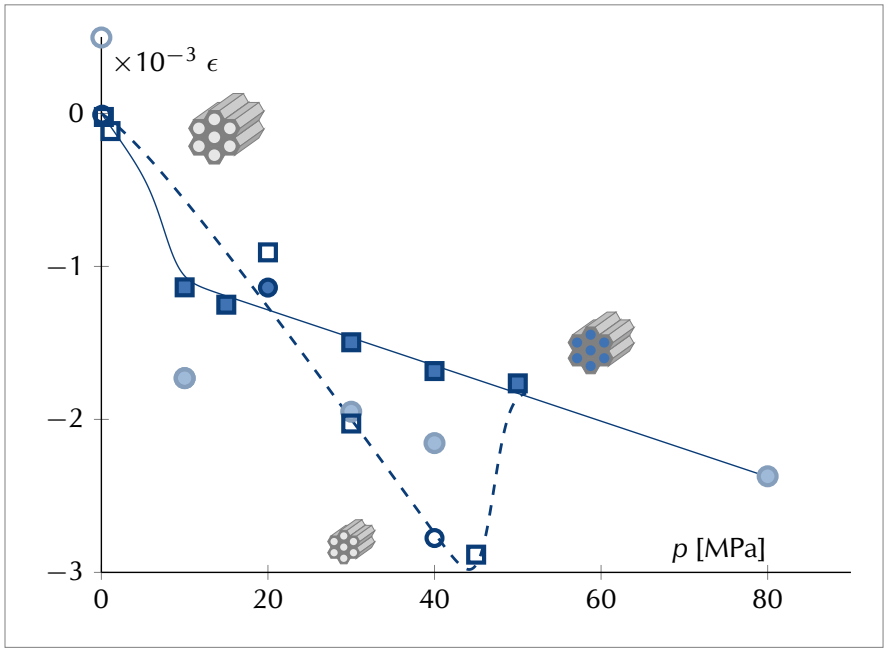


FIGURE 11.6 – Déformation mesurée de la matrice en fonction de la pression au cours d'un cycle d'intrusion/extrusion. Les symboles vides correspondent à une matrice exempte de liquide, les symboles pleins, une matrice remplie de liquide. Les traits sont des guides pour les yeux. Le trait tireté relie les points obtenus au cours de l'augmentation de pression avec remplissage des pores vers 45 MPa. Le trait plein correspond à la diminution de pression. Les symboles carré et rond correspondent à des mesures effectuées sur deux échantillons distincts. Les symboles clairs correspondent à une matrice partiellement dégradée.

nanopores d'autre part. La variation relative de transmission au cours d'un cycle d'intrusion/extrusion est représentée sur la Figure 11.7. On peut voir l'hystérèse d'un cycle avec une intrusion vers 45 MPa et une extrusion vers 10 MPa conformes aux prévisions. Cette mesure permet de s'assurer de l'intégrité de la matrice après un cycle d'intrusion/extrusion. Pour un des échantillons, qui correspond aux symboles circulaires de la Figure 11.6, nous avons constaté lors de mesures effectuées au cours d'un second cycle d'intrusion/extrusion un abaissement de la transmission à une pression significativement inférieure à la pression d'intrusion attendue. Ce résultat nous a conforté dans l'idée d'une dégradation de la matrice poreuse au cours de la série de mesures effectuées à haute pression à la suite du premier remplissage. Les ronds pleins en bleu clair de la Figure 11.6 correspondent à cet échantillon partiellement dégradé. La pente de ces points est semblable à celle obtenue avec l'échantillon non dégradé et à ce titre il nous a semblé intéressant de les conserver. Compte-tenu de cette dégradation constatée nous nous sommes permi d'utiliser comme référence, non pas le point initial à basse pression , mais le point mesuré à 80 MPa qui a été aligné avec les points mesurés avec le second échantillons. Le point à basse pression (rond clair vide) s'en trouve décalé vers le haut d'environ 5×10^{-4} ce qui reste dans tous les cas dans notre incertitude de mesure.

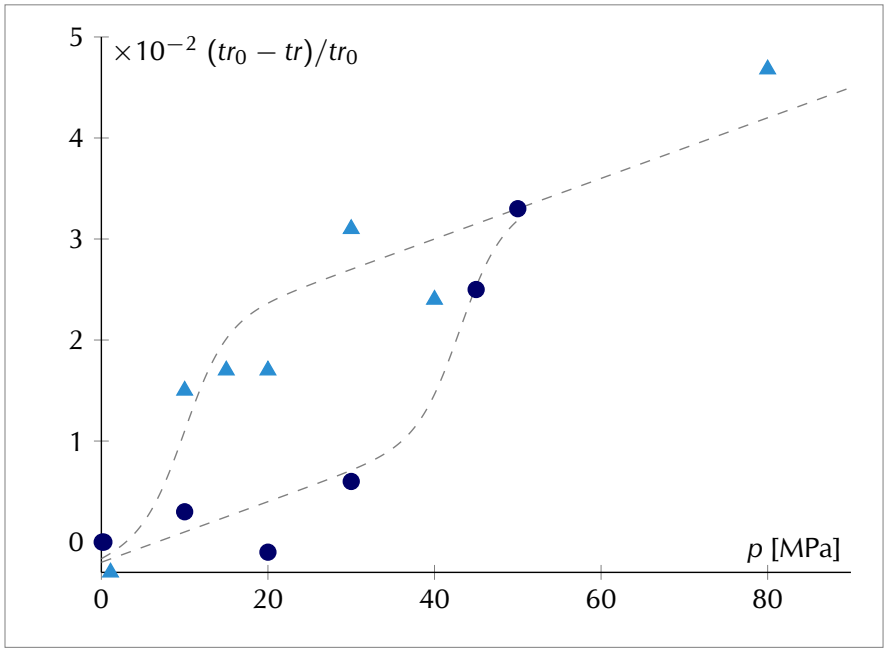


FIGURE 11.7 – Reduction relative de transmission mesurée au cours d'un cycle d'intrusion/extrusion. Les points bleu foncé sont obtenus lors de l'augmentation de pression depuis la pression ambiante, la matrice se remplie en liquide vers 45 MPa. Les triangles clairs correspondent à la phase d'abaissement de la pression, la matrice se vide de liquide vers 10 MPa. Les pointillés sont des guides pour les yeux.

11.4 Confrontation à la théorie

Malgré les incertitudes conséquentes sur nos points de mesures nous avons tenté de les confronter à une prévision mécanique en faisant plusieurs hypothèses. L'éventuelle validité corroborerait ces hypothèses et fournirait un point de comparaison aux résultats obtenus sur des matrices de silice mésoporeuses hdyrophiles (MCM-41 et SBA-15) grâce une étude d'adsorption de différents fluides en diffraction X [200]. Notre prévision mécanique repose sur les hypothèses suivantes :

Les pores sont supposés invariants par translation L'hypothèse d'invariance par translation revient à négliger les défauts géométriques des pores. Nous ne disposons cependant pas d'information quantitative sur cet aspect si ce n'est des images TEM sur des pores similaires qui montre une homogénéité de taille de pore et suggère que les défauts sont peu nombreux.

Pore cylindrique creux d'épaisseur non négligeable Rappelons que les pores de MCM-41 de grande taille ne sont pas cylindriques [51] mais nous ne disposons pas de cliché TEM indiquant un caractère hexagonal significatif sur les plus petits pores qui nous intéressent ici, nous supposerons donc que les pores sont cylindriques, l'erreur géométrique entre l'hexagone et le cercle reste proportionnelle au rayon. Une approximation supplémentaire que nous avons choisi d'éviter est de négliger l'épaisseur de paroi. L'épaisseur de paroi t de ce cylindre équivalent est pris comme la moitié de l'épaisseur de paroi du matériau.

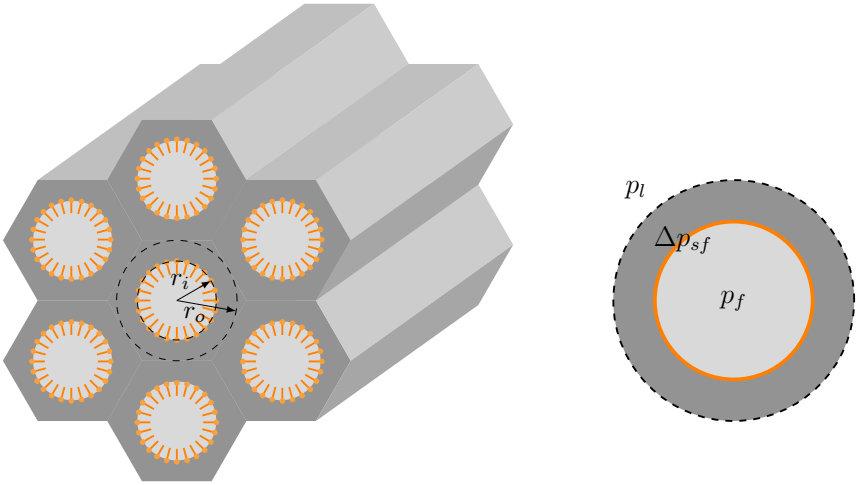


FIGURE 11.8 – Matrice de MCM-41 greffée par des chaines hydrophobes d'octyldiméthylchlorosilane. D'un point de vue mécanique, la matrice est considérée comme un ensemble de nanotubes individuels de rayon interne r_i, de rayon externe r_o égal à la moitié du paramètre de maille. La surface externe d'un tube est supposée être soumise à la pression p_l du liquide externe. Le tube est rempli en fluide (soit de la vapeur à basse pression ou du liquide à haute pression) à la pressionp_f. La contribution mécanique de l'interface interne solide/fluide est modéliser par un terme de saut de pression Δp_{sf}.

Greffage non significatif pour la mécanique Nous supposons que la couche de greffons n'a aucune incidence sur l'élasticité des murs. En d'autre terme nous considérons que le module d'Young de la silice est largement supérieur à celui des greffons. On considère que ces derniers ont une contribution uniquement sur l'énergie de la surface interne des pores. Nous considérons la cohésion et la répulsion stérique entre greffons négligeable car en l'absence de polymérisation transversales ne subsistent que des interactions faibles entre chaînes C8 (VanDerWaals).

Pores voisins mais indépendant L'hypothèse d'indépendance simplifie grandement la mise en œuvre du modèle. Plus précisément l'hypothèse sous-jacente est de considérer que le matériau se déforme de manière isotrope et homogène en moyenne, impliquant l'absence de cisaillement au sein du matériau. Dans ce cas, on peut considérer que chaque élément hexagonal entourant un pore est soumis uniquement une contrainte externe normal à sa surface. La contrainte subie sur la surface externe du pore est alors égale à la pression hydrostatique pour satisfaire l'équilibre mécanique du grain. Il y a une approximation forte qui est de ne pas modéliser la mécanique des nœuds

Cette approche nous permet de relier nos mesures de déformation du paramètre de maille et de la pression à des grandeurs mécaniques locales en étudiant un pore unique au sein de la matrice comme représenté sur la Figure 11.8.

Nous partons de la loi fondamentale de la dynamique locale :

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \nabla \cdot (\sigma) + f_v \tag{11.3}$$

où u est le déplacement, σ le tenseur de contraintes et $\vec{f_v}$ représente les forces de volume. En utilisant la loi de Hook

$$\sigma = \lambda \mathrm{tr}(\varepsilon) I + 2\mu\varepsilon \tag{11.4}$$

D'après (11.3) et (11.4), L'équation de Navier exprime l'équilibre mécanique en fonction du déplacement u [203] :

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = (\lambda + 2\mu)\, \vec{\nabla}\left(\vec{\nabla} \cdot \vec{u}\right) - \mu \vec{\nabla} \wedge \left(\vec{\nabla} \wedge \vec{u}\right) + \vec{f_v} \tag{11.5}$$

où λ et μ sont les coefficients de Lamé. En l'absence de force en volume (la pesanteur par exemple est négligeable à cette échelle) et à l'équilibre :

$$(\lambda + 2\mu)\, \vec{\nabla}\left(\vec{\nabla} \cdot \vec{u}\right) - \mu \vec{\nabla} \wedge \left(\vec{\nabla} \wedge \vec{u}\right) = \vec{0} \tag{11.6}$$

pour un cylindre soumis à des forces extérieures axysimétriques, le déplacement est indépendant de la position azimutale. En l'absence de phénomène de flambage, le déplacement radiale u_r est fonction uniquement du rayon r et le déplacement longitudinal u_z suivant l'axe du tube est fonction uniquement de la position longitudinale z, en conséquence $\vec{\nabla} \wedge \vec{u} = \vec{0}$. Cela implique $\vec{\nabla} \cdot \vec{u} = \mathrm{cst}$, ce qui se traduit en coordonnées cylindriques par :

$$\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(r u_r) + \frac{\partial u_z}{\partial z} = \mathrm{cst} \tag{11.7}$$

Comme le premier terme est fonction de r seulement et le second de z seulement :

$$(r u_r)' = 2ar \tag{11.8}$$

$$u_z' = c \tag{11.9}$$

où a et c sont deux constantes. Après intégration :

$$u_r = ar + \frac{b}{r} \tag{11.10}$$

$$u_z = cr + d \tag{11.11}$$

où b et d sont deux constantes d'intégration. Les déformations correspondantes s'écrivent :

$$\varepsilon_{rr} = a - \frac{b}{r^2} \tag{11.12}$$

$$\varepsilon_{\theta\theta} = a + \frac{b}{r^2} \tag{11.13}$$

$$\varepsilon_{zz} = c \tag{11.14}$$

et les composantes hors diagonale sont nulles. En utilisant la loi de Hooke on obtient :

$$\sigma_{rr} = A - \frac{B}{r^2} \tag{11.15}$$

$$\sigma_{\theta\theta} = A + \frac{B}{r^2} \tag{11.16}$$

$$\sigma_{zz} = C \tag{11.17}$$

avec des composantes hors diagonale nulles et les constantes définies par :

$$A = 2\left(\lambda + \mu\right) a + \lambda c \tag{11.18}$$
$$B = 2\mu b \tag{11.19}$$
$$C = 2\lambda a + \left(\lambda + 2\mu\right) c \tag{11.20}$$

soit

$$\begin{aligned} A\left(\lambda + 2\mu\right) - \lambda C &= 2\left(\left(\lambda + \mu\right)\left(\lambda + 2\mu\right) - \lambda^2\right) a \\ &= 2\mu\left(3\lambda + 2\mu\right) a \end{aligned} \tag{11.21}$$
$$B = 2\mu b \tag{11.22}$$
$$\begin{aligned} A\lambda - C\left(\lambda + \mu\right) &= \left(\lambda^2 - \left(\lambda + 2\mu\right)\left(\lambda + \mu\right)\right) c \\ &= -\left(\mu\left(3\lambda + 2\mu\right)\right) c \end{aligned} \tag{11.23}$$

En utilisant l'expression de λ et μ en fonction du module d'Young E du coefficient de ν :

$$\frac{1}{E} = \frac{\lambda + \mu}{\mu\left(3\lambda + 2\mu\right)} \tag{11.24}$$
$$\frac{\nu}{E} = \frac{\lambda}{2\mu\left(3\lambda + 2\mu\right)} \tag{11.25}$$
$$\frac{1}{\mu} = \frac{2\left(1 + \nu\right)}{E} \tag{11.26}$$

on obtient

$$a = \frac{1 - \nu}{E} A - \frac{\nu}{E} C \tag{11.27}$$
$$b = \frac{1 + \nu}{E} B \tag{11.28}$$
$$c = \frac{C}{E} - \frac{2\nu}{E} A \tag{11.29}$$

Pour un tube épais soumis sur sa surface extérieure et ses bases à une pression p_o et sur sa surface intérieure à une pression p_i, les conditions aux limites conduisent à :

$$A = \frac{p_o r_o^2 - p_i r_i^2}{r_i^2 - r_o^2} \tag{11.30}$$
$$B = \left(p_o - p_i\right) \frac{r_o^2 r_i^2}{r_i^2 - r_o^2} \tag{11.31}$$
$$C = -p_o \tag{11.32}$$

et en conséquence :

$$a = \frac{\left(1 - \nu\right)\left(p_o r_o^2 - p_i r_i^2\right)}{E\left(r_i^2 - r_o^2\right)} + \frac{\nu}{E} p_o \tag{11.33}$$
$$b = \frac{1 + \nu}{E}\left(p_o - p_i\right) \frac{r_o^2 r_i^2}{r_i^2 - r_o^2} \tag{11.34}$$
$$c = \frac{2\nu\left(p_o r_o^2 - p_i r_i^2\right)}{E\left(r_o^2 - r_i^2\right)} - \frac{p_o}{E} \tag{11.35}$$

La variation relative de la position radiale r_o de la surface extérieure est $\epsilon = u_{r_o}/r_o$, c'est précisément cette quantité qui correspond au décalage de paramètre de maille et à la mesure de décalage relatif du premier pic de Bragg

$$\begin{aligned}\frac{u_{r_o}}{r_o} &= a + \frac{b}{r_o^2} \\ &= \frac{(1-\nu)\left(p_o r_o^2 - p_i r_i^2\right) + (1+\nu)\left(p_o - p_i\right) r_i^2}{E\left(r_i^2 - r_o^2\right)} + \frac{\nu}{E} p_o \\ &= \frac{1}{E}\left(\frac{2r_i^2}{r_o^2 - r_i^2} p_i - \left(\frac{r_o^2 + r_i^2}{r_o^2 - r_i^2} - 2\nu\right) p_o\right) \end{aligned} \tag{11.36}$$

Dans notre cas, le rayon extérieur $r_o = 2\pi/(\sqrt{3}\, q_B)$ est inversement proportionnel au vecteur d'onde q_B associé au premier pic de Bragg lié à la structure hexagonale plane du réseau de pores. Nous avons $q_B = 1.58$ nm^{-1} ce qui correspond à un rayon extérieur $r_o = 2.29$ nm en accord avec le paramètre de maille mesuré par rayon X présenté dans la section 6.4. La valeur du rayon intérieur est $r_i = 1.75 \pm 0.15$ nm a été déterminée par adsorption d'azote N_2 avant greffage (voir paragraphe 6.4.2).

La pression extérieure est imposée par le liquide entourant les grains de poudre soit $p_o = p_l$. Avant intrusion les pores sont remplis de vapeur à la pression $p_v \ll p_l$ négligeable, La contrainte ressentie par le solide est cette pression p_v moins le saut de pression Δp_{sv} imposé par les forces de surface. Pour un pore rempli de vapeur on obtient donc :

$$\begin{aligned}\epsilon_v(p_l) &= -\frac{1}{E}\left(\frac{2r_i^2}{r_o^2 - r_i^2}\Delta p_{sv} + \left(\frac{r_o^2 + r_i^2}{r_o^2 - r_i^2} - 2\nu\right) p_l\right) \\ &= -\frac{1}{E}\left(\alpha_v p_l + \beta \Delta p_{sv}\right) \end{aligned} \tag{11.37}$$

Pour un pore rempli de liquide $p_i = p_l - \Delta p_{sl}$:

$$\begin{aligned}\epsilon_l(p_l) &= -\frac{1}{E}\left((1-2\nu)\, p_l - \frac{2r_i^2}{r_o^2 - r_i^2}\Delta p_{sl}\right) \\ &= -\frac{1}{E}\left(\alpha_l p_l + \beta \Delta p_{sl}\right) \end{aligned} \tag{11.38}$$

avec :

$$\alpha_v = \left(\frac{r_o^2 + r_i^2}{r_o^2 - r_i^2} - 2\nu\right) = 3.4 \tag{11.39}$$

$$\alpha_l = 1 - 2\nu = 0.66$$

$$\beta = \frac{2r_i^2}{r_o^2 - r_i^2} = 2.8 \tag{11.40}$$

En prenant un coefficient de Poisson $\nu = 0{,}17$ identique à celui employé Gor *et al* [204] et typique des silices amorphes [**?**]. Nous prenons la borne inférieure des valeurs communément admise pour la silice condensée, en sachant que dans notre cas, la condensation est partielle. Expérimentalement nous sommes capable de mesurer uniquement des variations relatives par rapport à un état de référence arbitraire, typiquement l'état du matériaux à pression ambiante qui présente une déformation résiduelle due aux forces de surface $\epsilon_v(0) = -\beta \Delta p_{sv}/E$. Ce

qui est mesuré est la déviation par rapport à cette situation prise comme référence soit $\Delta\epsilon = \epsilon(p_l) - \epsilon_v(0)$. On obtient alors pour un pore rempli de vapeur :

$$\Delta\epsilon_v(p_l) = -\frac{1}{E}\alpha_v p_l \tag{11.41}$$

et pour un pore rempli de liquide :

$$\Delta\epsilon_l(p_{l)} = -\frac{1}{E}\left(\alpha_l p_l + \beta\left(\Delta p_{sl} - \Delta p_{sv}\right)\right) \tag{11.42}$$

De plus, la pression d'intrusion est liés aux énergies de surface du matériau vide et plein selon la loi de Laplace-Washburn : $p_{int} = 2\left(\Delta p_{sl} - \Delta p_{sv}\right)$. En conséquence :

$$\Delta\epsilon_l(p_{l)} = -\frac{1}{E}\alpha_l p_l - \frac{\beta}{2E}p_{int} \tag{11.43}$$

Il reste à définir le module d'Young, qui a été estimé à $E = 44$ GPa pour un MCM-41 de taille de pore semblable non greffé d'après Gor *et al* [204]. Cette valeur, bien inférieure à celle attendue pour la silice massive, n'est cependant pas surprenante compte-tenu de la condensation partielle des murs [205].

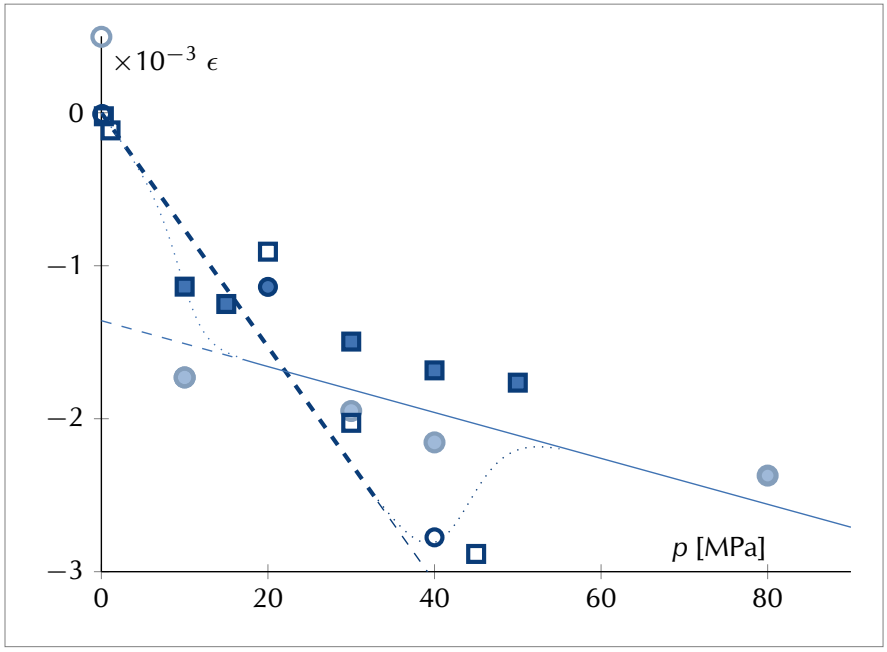


FIGURE 11.9 – Vérification de l'élasticité en considérant la contrainte et déformation de la paroi des pores sous compression(valeurs négatives). Les points sont les valeurs mesurées, les symboles vides correspondent aux pores vides et les symboles pleins aux pores remplis de liquide. La ligne pointillé est l'évolution théorique prédite par la relation 11.41 pour l'état vide et la ligne continue est la prédiction théorique pour l'état plein donnée par 11.43.

Les équations 11.41 et 11.43, sont intimement connectées entre elles par les propriétés géométriques des pores et les propriétés mécaniques de la matrice de la silice. Quand les pores sont remplis, l'ordonnée à l'origine dépend de la pression d'intrusion, du module d'Young et de la géométrie de pore, mais est indépendante du coefficient de Poisson, en revanche la

pente dépend du coefficient de Poisson et du module d'Young mais est indépendante de la taille de pore. Pour les pores vides, la pente dépend à la fois des paramètres géométriques et mécaniques mais est indépendante de la pression d'intrusion. Ainsi, toute modification d'un des paramètres, géométrique ou mécanique, conduit à un décalage à la fois des droites caractéristiques de l'état vide et de l'état plein. La comparaison entre les droites prédites par le modèle mécanique et nos points de mesures expérimentaux est représentée sur la Figure 11.9 en prenant comme valeur pour la pression d'intrusion 43 MPa. Cette valeur a été choisie de manière à respecter la position de la transition de l'état vide à l'état plein lors de l'augmentation de pression repérée indépendamment par suivi de la transmission de l'intensité, et de la relaxation de la déformation de la matrice ainsi que l'ordonnée à l'origine de la droite caractérisant le comportement des pores remplis en liquide en fonction de la pression extérieure. Compte-tenu des grandes incertitudes de mesure, il est remarquable que modèle et points expérimentaux s'accordent aussi bien. Ce résultat complète les études récentes poromécaniques à cette échelle en situation hydrophile [206, 207, 208].

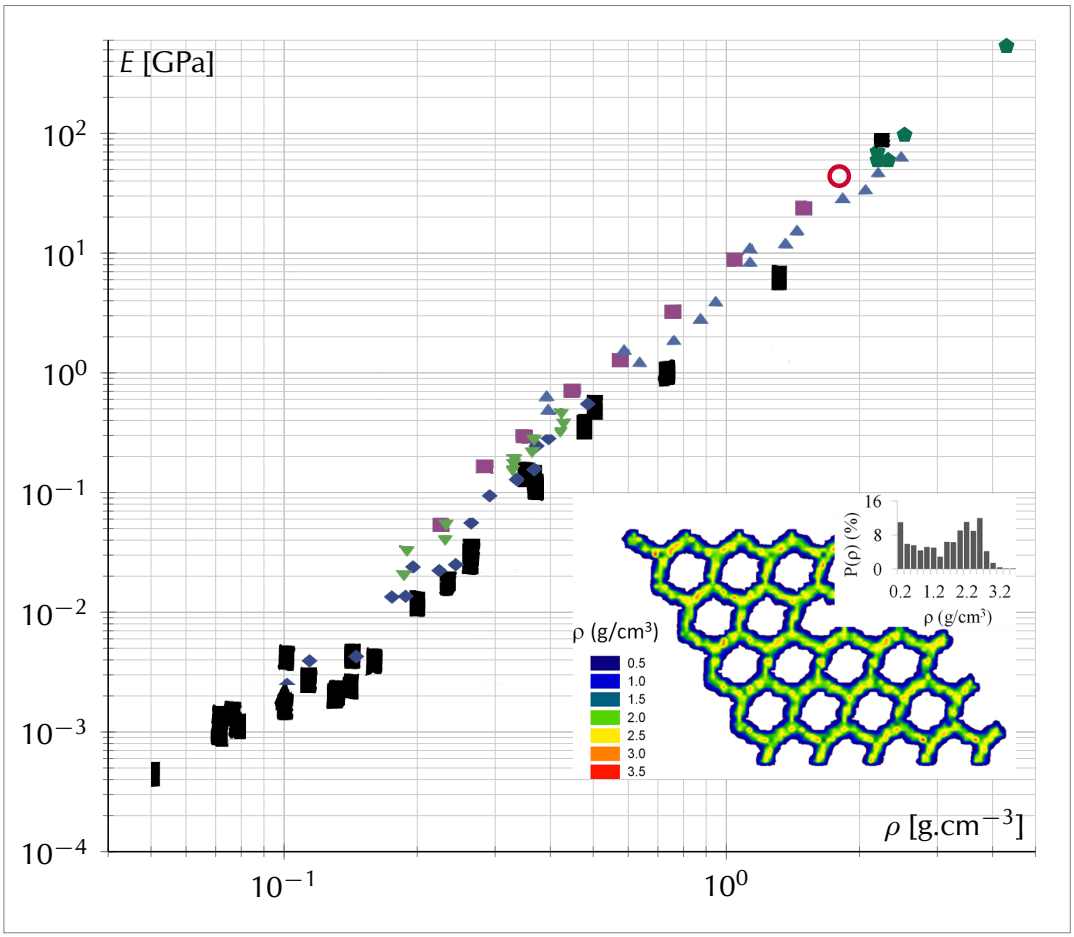


FIGURE 11.10 – Valeur du module d'Young E mesuré pour différent type de silice (aérogel, xérogel, verre de silice, cristobalite, quartz) en fonction de leur densité ρ. ■ [?], ◆ [?, ?], ▼ [?, ?], ■ [?, ?], ▲ [?, ?], ⬟ [?]. Le cercle rouge ○ correspond à notre mesure avec une densité moyenne ρ évaluée à partir du modèle de MCM-41 de Coasne et al [205] indiqué en insert.

Cet accord entre mesure et modèle tend à confirmer l'ordre de grandeur du module d'Young obtenu par Gor *et al* [204] dans le cas de MCM-41 non greffés. Pour aller au-delà du

cas spécifique des MCM-41 on peut se reporter à plusieurs études récentes visant à caractériser le comportement mécanique de matériaux poreux siliceux. Dans ce cadre, plusieurs séries de mesures indépendantes, effectuées sur plusieurs types de matériaux siliceux, ont permis de mettre en évidence un comportement proche d'une loi de puissance entre la densité de la silice et son module d'Young comme représenté sur la Figure 11.10. Afin de comparer à cette tendance le cas du MCM-41, nous avons utilisé le travail de Coasne et collaborateurs [205] qui simule la densité locale au sein des murs de silice d'un MCM-41 comme illustré dans l'insert de la Figure 11.10. À partir de la distribution de densité proposée par ces auteurs nous trouvons une densité moyenne de 1.8 g.cm^{-3}. Cette densité associée à la valeur du module d'Young employé dans notre modèle mécanique définit un point qui se positionne bien au sein du faisceau de points de la Figure 11.10. Ce dernier résultat, conforte la valeur du module d'Young retenue ainsi que les hypothèses de notre modèle mécanique

11.5 Conclusion

En conclusion nous avons poussé une méthode classique de diffraction aux limites de précision grâce à plusieurs dévelopements expérimentaux. Malgré les limitations inhérentes à ce type de mesures, nous avons ainsi étudié la mécanique des mésopores sous intrusion d'eau à hautes pressions. La vérification de l'élasticité à de telles échelles est particulièrement intéressante. Cette résultat repose sur un développement expérimental pour la réalisation de mesure sous pression en neutron avec une grande stabilité de la pression. On peut à présent considérer d'autres tailles de pores, d'autres géométries comme dans les ZIF-8 .

Chapitre 12

Comportement du système eau/ZIF-8 :

Afin de compléter les résultats de nos mesures macroscopiques particulièrement intrigantes en ce qui concerne le comportement statique et dynamique du couple eau/ZIF-8 nous avons réalisé des mesures microscopique sur ce système en condition de mouillage forcé. Le comportement à l'échelle macroscopique suscite des questions quant à la dynamique de l'eau au sein de la matrice hydrobphobe du ZIF-8 et suggère également que la déformation du ZIF-8 pourrait contribuer à la dissipation au cours du remplissage dynamique. Les mesures à l'échelle microscopique visent à apporter des éléments de réponses à ces questions en utilisant l'appareillage d'intrusion sous neutrons.

Une première expérience réalisée en collaboration avec Lionel Porcar a consisté à mesurer sur IN22 le diffractogramme de poudre du ZIF-8 en présence d'eau légère et d'eau lourde sous mouillage forcé afin d'évaluer la possibilité de réaliser une adaptation de contraste, d'intérêt pour étudier de manière similaire au cas du MCM41 la déformation du matériau aux cours d'un cycle d'intrusion/extrusion.

Une deuxième expérience réalisée avec Judith Peters a mis à profit la diffusion élastique de neutrons sur IN13 pour mesurer l'impact de l'intrusion de différents solvants sur l'ampleur de la dynamique du ZIF-8. Ces résultats suggèrent de faibles interactions entre l'eau et les portes intercages présentes dans le ZIF-8.

La troisième expérience, prospective, a été réalisée en interaction avec Judith Peters et Marie Plazanet pour étudier la dynamique des molécules d'eau à échelle moléculaire au sein du confinement non-mouillant du ZIF-8. Ces mesures réalisées sur les instruments IN5 et IN6 reposent sur de la diffusion quasi élastique (QENS).

12.1 Diffraction du ZIF-8

La question de la flexibilité du ZIF-8 est au centre de plusieurs travaux de recherche récent à la fois suivant une approche expérimentale et numériques [209, 210, 211, 191]. Dans ce cadre nous avons envisagé d'étude en diffraction de neutrons de l'impact de l'intrusion d'eau sous pression dans le ZIF-8. La structure du ZIF-8 présente l'avantage d'être cristalline avec un paramètre de maille de 1,7 nm et des cages de diamètre 1,2 nm. Ainsi la structure cristalline du ZIF-8 produits des pics intenses pour un vecteur de diffusion dans la plage 0,5–0,6 $Å^{-1}$. La taille des cages et de la maille unitaire de l'ordre du nanomètre permettent d'envisager

l'utilisation des techniques de diffraction de neutrons aux petits angles. Remarquons qu'une diffraction de neutron à haute résolution pourrait résoudre les pics et peut-être suivre leur décalage sous intrusion mais les changements d'intensité du fait de la présence d'eau nous semblent compromettants pour l'analyse.

Dans le cadre de la diffraction à petits angles avec des neutrons de plus grande longueur d'onde et une résolution réduite, nous attendons une fusion des pics en un seul pic de grande largeur. L'intensité de ce pic pourrait alors être considérée comme le résultat du contraste entre les parois du ZIF-8 et ses cavités sur une période de l'ordre du nanomètre. À cette échelle le mélange d'eau lourde et légère supposé homogène pourrait présenter la même section efficace que l'air (0) donc éliminer l'impact de l'intrusion sur l'intensité des pics de diffractions ce qui permettrait une meilleure étude de leurs légers décalages. Cette approche suppose au préalable de vérifier l'applicabilité de ces hypothèses de phase homogène permettant de raisonner sur le contraste entre deux phases simples : pores et parois.

Pour ces premières mesures de neutrons nous avons eu accès à l'instrument D22 de l'ILL grâce à Lionel Porcar. Les acquisitions se font sur une durée typique de 10 min. La mise en œuvre d'une expérience de diffraction à petits angles (*Small Angle Neutron Scattering*, SANS) est illustrée sur la figure 12.2 avec le schéma de l'instrument D22. Le principe est d'envoyer un faisceau de neutrons aux propriétés contrôlées sur un échantillon et de détecter les neutrons ayant interagi. Pour ce faire, les neutrons sont sélectionnés en vitesse pour définir la longueur d'onde puis traversent une « optique »composée d'un collimateur minimisant la divergence et d'un diaphragme définissant la taille et forme du faisceau. Après interaction avec l'échantillon les neutrons sont captés par un détecteur qui peut être positionné à diverses distances selon les angles de diffraction visés.

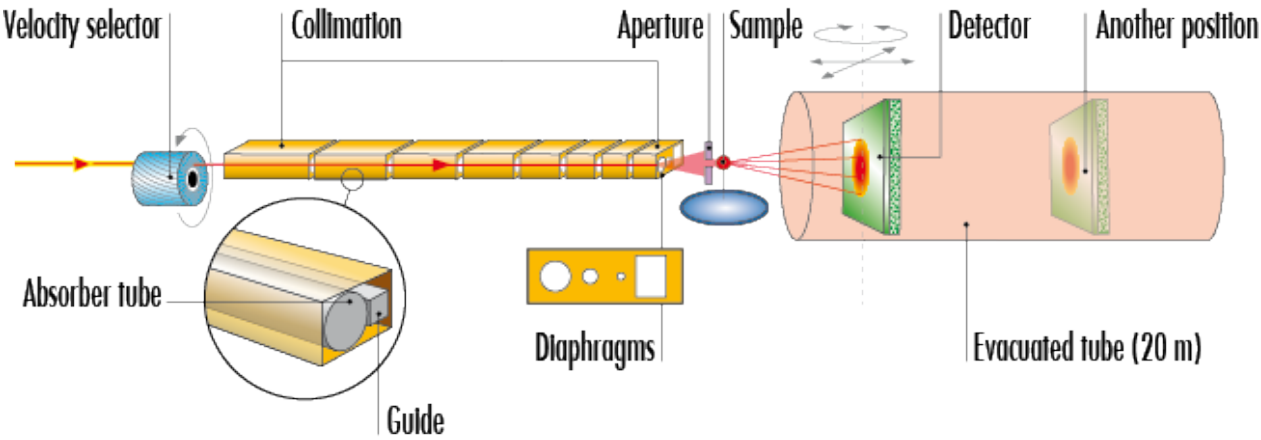


FIGURE 12.1 – Schéma de D22 illustrant la mise en oeuvre des expériences de diffraction de neutrons aux petits angles. *https ://www.ill.eu/users/instruments/instruments-list/d22/description/instrument-layout/*.

La cellule de pression utilisée définit un plan d'épaisseur 2 mm entre deux fenêtres en saphir épaisses de 12 mm qui supportent 300 MPa grâce à des joints en or écrasé [1] (Figure 12.2). À la longueur d'onde de l'expérience (4 Å) cette cellule transmet 94 % des neutrons incidents. La mise sous pression a été réalisée avec une pompe à cabestan (Louise) utilisant

1. Cette cellule nous a été prêtée par David Bowyer et nous l'avons mise en œuvre avec l'aide de Claude Payre.

du fluorinert comme fluide hydrostatique. La diffraction élastique de neutron repose sur

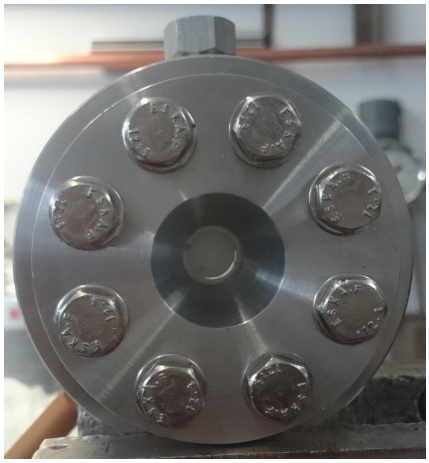


FIGURE 12.2 – La cellule à fenêtre de saphire dont le diamètre visible est de 10 mm à titre d'échelle. Au centre la suspension est légèrement jaune, en haut le connecteur pour la pompe.

la définition des objets diffusants et des contrastes entre ceux-ci. En neutrons le contraste provient des différences d'interactions du neutron avec les noyaux atomiques caractérisées par une longueur de diffusion notée b qui décrit le rayon effectif d'interaction du noyau considéré. Ainsi le pouvoir diffusant d'un objet est décrit par la densité de longueur de diffusion (*Scattering Length Density*, SLD) que l'on note $\overline{\rho}$.

L'approche la plus simple pour aborder la diffraction d'un microporeux est de reprendre le cadre couramment utilisé en SANS qui considère le contraste entre des phases supposées homogènes. Dans le cas d'un poreux il s'agit de supposer la phase solide comme homogène ($\overline{\rho}_{matrice}$) ainsi que la phase fluide interne aux pores ($\overline{\rho}_{pore}$). Ces deux hypothèses peuvent être considérées comme une expression de l'approximation des milieux continus, dans le contexte de la diffraction de neutrons. La validité de l'hypothèse de phase homogène est examinée en SANS en considérant l'échelle et l'ampleur des variations de section efficace interne à l'objet diffractant. Par exemple, cette hypothèse est souvent jugée valide pour les protéines dont la structure est principalement apériodique avec des variations internes à une échelle très inférieure (peptide) à la taille des structures intermédiaires ou de la protéine globale. En revanche l'hypothèse est jugée peu applicable aux tensioactifs des bicouches lipidiques dont la SLD varie entre la tête polaire et partie apolaire ce qui peut nécessiter une deutération partielle pour mieux vérifier l'hypothèse. Ces deux exemples illustrent la difficulté d'application de cette hypothèse pour les objets à l'échelle moléculaire du fait des groupes chimiques et de l'impact de leur longueur de diffusion spécifique.

L'applicabilité de cette hypothèse n'est pas évidente a priori dans le cas du ZIF-8 car on peut imaginer un écart de SLD significatif entre les assemblages de ligands imidazoles et le Zinc. Parmi les assemblages d'imidazoles, la densité volumique diffère entre les assemblages à 4 ligands et les portes formées de 6 ligands. Ainsi nous pouvons imaginer des variations de SLD interne au squelette du ZIF-8 à des échelles de l'angström au nanomètre.

L'homogénéité de la phase fluide occupant le volume poreux est elle aussi sujette à question, on peut évoquer la déplétion de l'interface imidazole-eau mais aussi la présence des portes et la structuration en gouttelettes piégées dans les cages. Ainsi à la lumière de cet examen nous constatons que l'applicabilité de l'hypothèse homogène pose question dans le

ZIF-8 et notre expérience vise à y répondre. Notre approche a été de tester la validité de cette hypothèse en modifiant le contraste par l'intrusion sous pression de H_2O et D_2O.

Dans le cadre de l'hypothèse de phase homogène, l'expression de l'intensité diffractée élastique est réécrite dans l'approximation continue :

$$I(q) = \langle|\Sigma_j b_j.e^{-i\vec{q}.\vec{r_j}}|^2\rangle_t = \langle|\int(\overline{\rho}_{matrice} - \overline{\rho}_{pore}).e^{-i\vec{q}.\vec{r_j}}dV|^2\rangle_t$$

On peut de plus supposer les grains comme indépendants. Additionner leurs signaux est donc équivalent à caractériser un grain moyen. Le contraste est mis en facteur avec l'intégrale constituant le facteur de structure ($F(q)$) :

$$I(q) = \langle|\int(\overline{\rho_{matrice}} - \overline{\rho_{pore}}).e^{-i\vec{q}.\vec{r_j}}dV|^2\rangle_t = N_{grain}.F(q).(\Delta\overline{\rho})^2$$

Par conséquent le spectre contient peu d'information physique, essentiellement l'intensité des pics qui est proportionnelle au carré du contraste entre phases solides et fluides sous réserve de validité des hypothèses. Nous avions prévu que les pics (facteur de structure $F(q)$)) ne se distinguent pas ce qui se vérifie expérimentalement sur nos signaux en Figure 12.3. Ainsi nous ne pouvons pas directement interpréter un éventuel décalage du pic composite comme un changement de distance car toute variation relative d'intensité des pics provenant d'un changement du facteur de structure impliquerait un tel décalage et un éventuel changement de forme du signal composite.

C'est cette applicabilité de ce modèle simple au cas du ZIF-8 que nous avons voulu examiner avec ces expériences. Nous pouvons exprimer la densité de longueur de diffusion des pores en fonction de la pression. Dans notre expérience seul H_2O pure et D_2O purs ont été utilisés, ce qui fournit trois situations avec haute et basse pression [2] :

- $P \leq P_{int} \Rightarrow \overline{\rho}^{v}_{pore} = \rho_v \simeq 0$
- $P \geq P^{H2O}_{int} \Rightarrow \overline{\rho}^{H2O}_{pore} = \rho_{H20}.d_{eau}$ avec $\rho_{H20} = -0{,}56.10^{-6}$ Å^{-2}
- $P \geq P^{D2O}_{int} \Rightarrow \overline{\rho}^{D2O}_{pore} = \rho_{D2O}.d_{eau}$ avec $\rho_{D20} = 6{,}3.10^{-6}$ Å^{-2}

Notre expérience permet via le changement de pression et d'eau de basculer entre ces trois valeurs de SLD pour les pores en conservant constante la densité de longueur de diffusion des parois du ZIF-8 $\overline{\rho}_Z$. Les résultats sur la Figure 12.3 montrent une certaine incertitude sur l'amplitude des pics du fait des lignes de base imparfaitement horizontales.

Sur la Figure 12.3 on peut remarquer que H_2O présente un signal incohérent important ce qui réduit le rapport signal/bruit malgré un temps d'acquisition de 15 min contrairement à D_2O qui présente un faible signal incohérent ce qui apporte un bon rapport signal sur bruit pour une acquisition de 10 min. Nous exprimons ainsi les quatre intensités obtenues :

2. En supposant égale la densité en nombre de molécule par cage des eaux lourdes et légères dans le pore d_{eau}

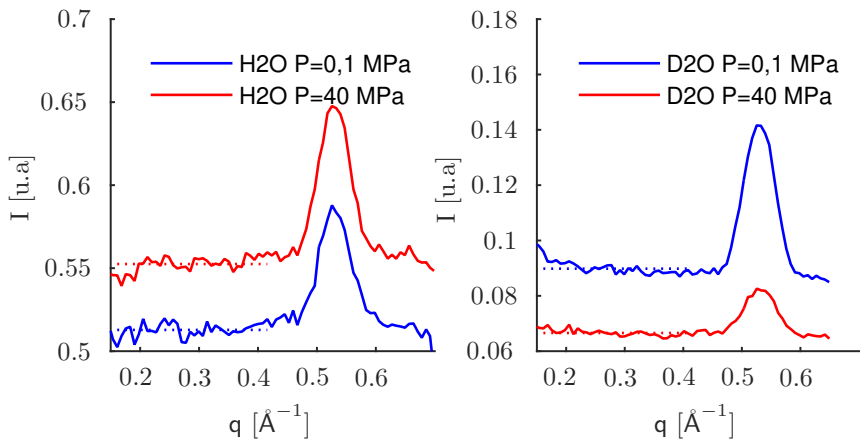


FIGURE 12.3 – Les Spectres obtenus : A gauche l'échantillon ZIF-8+H2O, on peut voir I_{Z-vH2O}(bleu) et I_{Z-H2O} (rouge), les pointillés indiquent le niveau de base utilisé pour la mesure de l'intensité des pics. A droite l'échantillon ZIF-8+D2O, on peut voir I_{Z-vH2O}(bleu) et I_{Z-H2O} (rouge), les pointillés indiquent le niveau de base utilisé pour la mesure de l'intensité des pics.

$$\begin{aligned} I_{Z-vH2O} &= N_{grain}^{H2O} F(q_{pic}) \left(\overline{\rho}_Z - 0\right)^2 \\ I_{Z-vD2O} &= N_{grain}^{D2O} F(q_{pic}) \left(\overline{\rho}_Z - 0\right)^2 \\ I_{Z-H2O} &= N_{grain}^{H2O} F(q_{pic}) \left(\overline{\rho}_Z - \overline{\rho}_{H_2O} d_{eau}\right)^2 \\ I_{Z-D2O} &= N_{grain}^{D2O} F(q_{pic}) \left(\overline{\rho}_Z - \overline{\rho}_{D_2O} d_{eau}\right)^2 \end{aligned} \tag{12.1}$$

soit :

$$\begin{aligned} \frac{I_{Z-H2O}}{I_{Z-vH2O}} &= \left(1 - \overline{\rho}_{H20} \frac{d_{eau}}{\overline{\rho}_Z}\right)^2 \\ \frac{I_{Z-D2O}}{I_{Z-vD2O}} &= \left(1 - \overline{\rho}_{D20} \frac{d_{eau}}{\overline{\rho}_Z}\right)^2 \end{aligned}$$

Le rapport $d_{eau}/\overline{\rho}_Z$ doit donc vérifier les deux conditions suivantes :

$$\begin{aligned} \frac{d_{eau}}{\overline{\rho}_Z} &= \frac{1 - \sqrt{\frac{I_{Z-H2O}}{I_{Z-vH2O}}}}{\overline{\rho}_{H_20}} \\ \frac{d_{eau}}{\overline{\rho}_Z} &= \frac{1 - \sqrt{\frac{I_{Z-D2O}}{I_{Z-vD2O}}}}{\overline{\rho}_{D_20}} \end{aligned} \tag{12.2}$$

Les valeurs numériques obtenues ne nous ont pas permis d'aboutir à une valeur unique de $\overline{\rho}_Z$, cela devrait invalider la démarche. Mais nous restons prudents compte-tenu des points

suivant

• Une surprise est l'abaissement du signal incohérent avec l'augmentation de pression sur l'échantillon D_2O. L'augmentation de pression provoquant l'intrusion ajoute de l'eau dans le faisceau voir du matériau par compression de la suspension ce qui nous semble incohérent avec la diminution significative observée. Une voie d'explication serait le crémage de la suspension de ZIF-8 sous l'effet de la densité supérieure de D_2O. Cette baisse pourrait aussi être expliquée par la remontée d'une bulle dans le faisceau. Selon ces suppositions, la représentativité des mesures sur cet échantillon D_2O serait remise en cause.

• Une première limite que nous avions anticipée est que la nature composite du pic implique également que son intensité n'a pas de sens physique simple et directe. Elle est sensible aux intensités relatives des pics qui la compose. Effectivement, les intensités relatives peuvent varier avec l'inhomogénéité du liquide dans le volume poreux. Ainsi nous pourrions juger plus légitime de considérer l'aire sous le pic mais au vu des largeurs très proches et des formes similaires nous n'avons pas jugé cela déterminant.

L'hypothèse homogène appliquée à la matrice du ZIF-8 et la phase du volume poreux est a minima non corroborée par l'échec à obtenir une valeur de densité de longueur de diffusion. Mais on ne peut affirmer avec ces mesures que cette approche est inapplicable en raison des limitations rencontrées. Pour conclure de façon définitive il faudrait reproduire la démarche complète d'annulation du contraste, cela consiste à utiliser une échelle de concentration d'eau lourde x_{D2O} ce qui conduit à une échelle $\overline{\rho}(x_{D2O})$ permettant de former une courbe dont la forme caractéristique est la valeur absolue du contraste :

$$\sqrt{I(x_{D2O})} = \sqrt{N_{grain}^{D2O} F(q_{pic})}\ |\overline{\rho}_Z - \overline{\rho}(x_{D2O}) d_{eau}|$$

Cette application complète est plus longue mais le nombre de points utilisé réduit nettement les incertitudes ce qui fait apparaître notre expérience comme préliminaire. La fraction d'eau lourde correspondant au minimum d'intensité est ainsi calculable et la mesure de l'intensité résiduelle donne alors une bonne estimation de l'applicabilité de la démarche. En effet cette intensité résiduelle est directement imputable aux hétérogénéités de chaque phase supposée homogène qui serait ainsi quantifiées. Une telle étude est donc indispensable pour conclure définitivement sur la pertinence des modèles continus de la matrice du ZIF-8 pour les expériences de diffraction de neutrons aux petits angles.

En conclusion, ces résultats sont l'occasion de constater les limites de ces mesures sur un microporeux. La technique de SANS est probablement la plus simple en matière de neutrons mais l'hypothèse d'homogénéité qui simplifie son analyse s'avère au mieux non corroborées par nos résultats voir invalidé d'autant qu'elle semble fragile à une telle échelle. De plus le caractère composite du pic complexifierait une analyse de la déformation ou du décalage de ce pic. Ainsi, cette expérience nous a conduit à renoncer à utiliser la diffraction élastique cohérente des neutrons pour étudier la déformation du ZIF-8 sous intrusion.

12.2 Vibration du ZIF-8

L'impossibilité selon notre analyse de mesurer simplement la déformation du ZIF-8 par diffraction nous oriente vers d'autres méthodes afin de sonder les déformations de la matrice

sous l'effet de l'intrusion. Une propriété caractéristique du ZIF-8 est la présence de portes formées par six ligands imidazoles, l'observation de cette structure laisse imaginer une importante flexibilité du fait du caractère excentrique des liaisons fixant les ligands. Des études expérimentales dans les fréquences terahertz ont mesuré de nombreux modes de vibrations de ce réseaux avec un mode particulier d'ouverture de ces portes [196, 212]. Si de telles vibrations ne sont pas surprenantes au vu de la structure moins réticulée que les zéolites elles sont jugées par les auteurs essentielles aux propriétés d'adsorption et de sélectivité de ces MOF dont la flexibilité contraste avec les zéolithes. Ce contexte scientifique riche et favorable nous a amené à considérer le rôle que ces vibrations d'ouverture pourraient avoir sur le transport de l'eau entre les cages. en effet rappelons que le modèle moléculaire issu de la crystalographie présente un diamètre de ces portes de seulement 3,4 Å [3] [213] ce qui est similaire au diamètre cinétique considéré pour la molécule d'eau 3 Å. Cette structure qui semble défavorable au transport est très étonnante au regard de nos mesures macroscopiques d'intrusion où le ZIF-8 s'illustre par une quasi indépendance de la pression sur trois décades de temps d'intrusion. Le contraste entre une faible dissipation au transport macroscopique et une structure tout juste accessible est surprenante. Un premier élément essentiel pour relativiser cette apparente contradiction est la très forte connectivité des cages dans le ZIF-8 qui sont reliées à leurs voisines par 6 portes ce qui forme un matériau connecté en trois dimensions ce qui est hautement favorable au transport comparativement aux pores monodimensionnels et indépendants du MCM-41. Ainsi la limitation par les défauts modélisés dans les MCM-41 serait moins pertinente dans un matériau où un défaut est contournable.

Reste que le transport à l'échelle d'un grain micrométrique implique de traverser un nombre de portes de l'ordre de 1000 sur une échelle de temps d'une fraction de seconde ce qui nous semble être le meilleur candidat comme facteur limitant la dynamique d'intrusion forcée. Le transport de l'eau en milieux confiné est un vaste sujet [214, 6] mais l'exemple des aquaporines illustre l'importance de mécanismes de saut entre des sites hydrophiles au sein d'un environnement relativement hydrophobe [215]. Ainsi nous envisageons l'hypothèse de sauts des molécules d'eau entre cages au travers des portes formées par les 6 ligands (portes représentant un environnement défavorable pour H2O). Cette hypothèse est éminemment difficile à valider expérimentalement (QENS) mais on peut tenter de définir son inverse comme étant un transport où les molécules d'eau sont adsorbées sur la porte formée des ligands imidazoles ce qui établit une certaine continuité des molécules d'eau entre cages. Cette hypothèse inverse se rapproche du concept de « single file »étudié dans les nanopores cylindriques [214]. Au fond ces deux mécanismes envisageables s'opposent sur la présence d'eau au sein des portes, ce qui constitue une approche pour trancher.

Les simulations numériques (GCMC et MD) existante sur le sujet ne tiennent pas compte de la flexibilité des ligands qui est pourtant établie expérimentalement et peut sembler déterminante. Ainsi des mesures expérimentales pouvant contribuer à trancher entre ces deux mécanismes seraient très utiles.

Le projet expérimental que nous avons réalisé utilise les neutrons pour mesurer l'amplitude de vibration des ligands formant les portes de façons à mesurer l'impact de la présence d'eau au sein des pores. Ce projet vise en premier lieu à prouver la faisabilité de mesurer le déplacement quadratique moyen des atomes du ZIF-8 en mouillage forcé sous pression. Nos mesures nous permettent finalement de corroborer la première hypothèse au détriment de la

3. Données crystalographiques issue de la base de donnée MOFomics : *http ://helios.princeton.edu/mofomics*

seconde.

L'instrument de l'ILL que nous avons utilisé est IN13 qui est un spectromètre à rétro-diffusion incohérent dont la co-responsable est Judith Peters dont l'arrivée au LiPhy a été le point de départ de cette collaboration. Son aide précieuse a rendu possible cette expérience sur un instrument bien spécifique. En effet, les détecteurs de ce spectromètre (0,2–4,9 $Å^{-1}$) sont placé en arrière de l'échantillon de sorte qu'une réflexion des neutrons après interaction est nécessaire. Cette réflexion est réalisée par l'utilisation de cristaux de CaF_2 qui provoquent une réflexion de Bragg et permettent de sélectionner l'énergie qui sera analysée (donc appelés *analyzer*). Cette sélection en énergie des neutrons analysés est fine de 8 µeV pour une énergie incidente elle-même ajustable autour de 16 meV (correspondant à $\lambda \simeq 2.2Å$). Ce contrôle de l'énergie incidente est obtenu par monochromateur lui aussi constitué de cristaux de CaF_2 qui sont contrôlés en température de manière à modifier la taille de maille cristalline qui conditionne la longueur d'onde réfléchie. Cette composition de l'instrument est présentées ci-dessous, cet instrument présente une haute résolution qui s'obtient par sélection et donc au détriment du flux qui a été cependant amélioré[216].

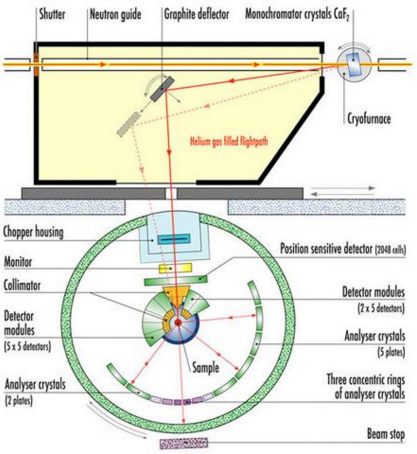


FIGURE 12.4 – Disposition du spectromètre à rétrodiffusion IN13, cette dénomination provient de la réflexion après interaction avec l'échantillon. image issue du site web de l'ILL.

Nos expériences ont été réalisées en régime élastique c'est-à-dire que l'énergie analysée était égale à l'énergie incidente, mais la largeur de distribution en énergie de 8 µeV se traduit en fréquence et donc par Fourier en par une fenêtre temporelle d'environs 100 ps. Cette fenêtre temporelle est associée à une échelle spatiale sondée qui est déterminée par la plage de vecteur de diffraction de 1,2–2,5 Å. Ce sont donc les mouvements dans cette fenêtre spatio-temporelle qui vont contribuer au signal incohérent des neutrons. Rappelons que le signal incohérent résulte des mouvements individuels et non périodiques des éléments diffusant en opposition au signal cohérent qui résulte d'interférences typiquement provoquées par les structurations périodiques.Les contributions cohérentes et incohérentes ne sont pas séparables dans les signaux, ici l'échelle spatiale est telle que les pics de Bragg (cohérents) du ZIF-8 sont exclus (petits angles) ainsi une le signal incohérent associé à la diffusion des molécules d'eau (2,5 nm sur 100 ps)[217]. Ainsi la seule contribution provient des mouvements individuels à échelle moléculaire ce qui correspond donc aux ligands imidazoles. Or la section efficace incohérente des protons (47,9 cm^{-1}) domine celle des atomes de Zinc(0,01 cm^{-1}) ou de Carbone(0,00 cm^{-1}) de sorte que le signal mesuré est attribué au mouvement des groupes

méthyles des ligands imidazoles [4].

Ce raisonnement est largement utilisé par les utilisateurs de l'instrument pour étudier les mouvements des protons au sein de protéines dont la dépendance en température permet de mesurer la flexibilité de ces dernières [49]. Ce cadre d'analyse utilise l'approximation de Guinier (hypothèse d'une distribution gaussienne des positions visitées) qui amène à la relation suivante[218, 217] :

$$I(Q) = I(o).exp^{-\frac{R_g^2}{3}.Q^2}$$

Le facteur trois provient de la dimension de l'espace, R_g est le rayon de giration qui est le déplacement quadratique moyen ($\sqrt{\langle x^2 \rangle}$)relatif à la position moyenne qui est dans notre cas la configuration plane des ligands. Ainsi une régression linéaire de pente p permet de calculer le déplacement quadratique moyen des protons :

$$\langle x^2 \rangle = \sqrt{-3.p}$$

Nous avons donc examiné la dépendance de $ln(I)$ en fonction de Q^2 pour différents échantillons. Les données sont préalablement corrigées de la transmission et le signal de la cellule vide est retranché. Voici les mesures obtenues une suspension de ZIF-8 et d'eau à une pression inférieure à l'intrusion (15 MPa) et supérieure (40 MPa) :

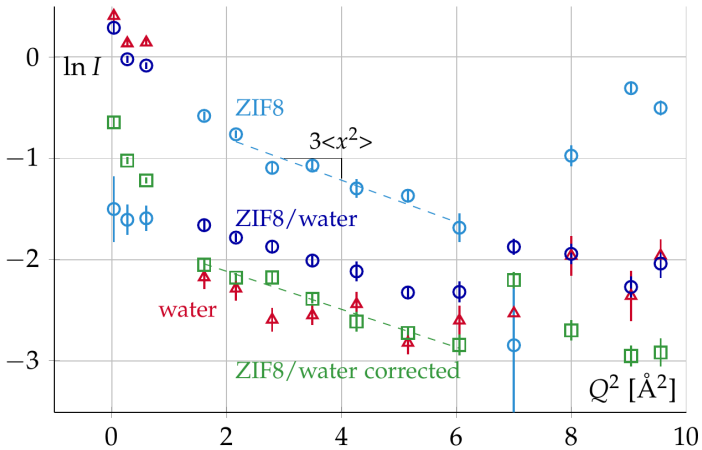


FIGURE 12.5 – Les mesures sont réalisée en présence de ZIF-8 seul (cyan), de H2O seules (rouge) ce qui permet de retrancher sa contribution des mesures sur la suspensionde ZIF-8 dans l'eau (bleu)(40 % volumique).

Les barres d'incertitudes sont automatiquement calculées par le logiciel de traitement des données brutes (LAMP). La zone pertinente pour évaluer la régression linéaire exclue les plus petites valeurs de vecteur de diffractions qui sont impactés par l'eau « liée »(peu mobile car adsorbée) visible avec l'eau pure. Ainsi nous constatons une tendance linéaire nette sur la plage 1,6–6,0 Å ce qui permet d'appliquer la régression présentée ci-dessus pour obtenir la valeur du déplacement quadratique moyen. Nous avons procédé ainsi pour des suspensions de ZIF-8 dans différents solvants aux pressions assurant un état vide et plein du volume poreux.

Les résultats obtenus avec différents solvants présentent une relative constance qui est attendue pour des mouvements d'origine thermique et quantique activés. Nous remarquons

4. Les valeurs sont calculé pour une densité égale de 1 par simplicité et ont donc valeur illustrative

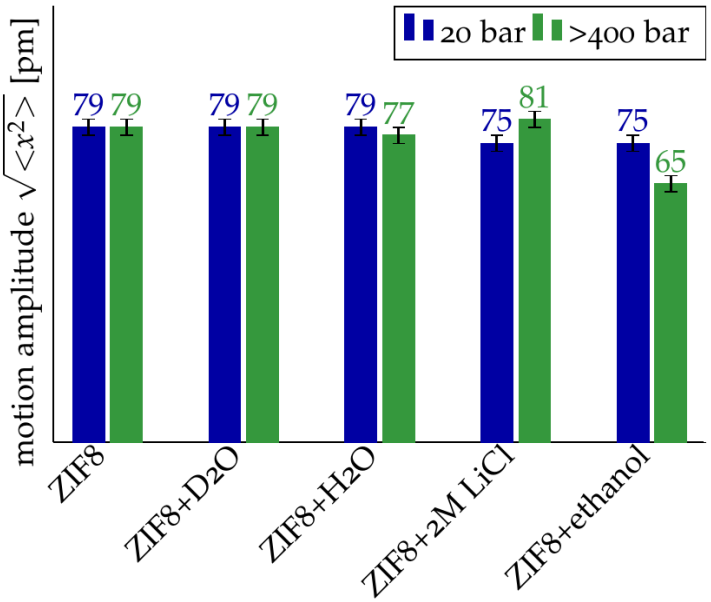


FIGURE 12.6 – Résultats des mesures du déplacement quadratique moyen des protons sur différents échantillons. La pression appliquée pour l'échntillon LiCl est de 45 MPa. Les barres d'incertitudes sont calculées par le régression des moindre carrée.

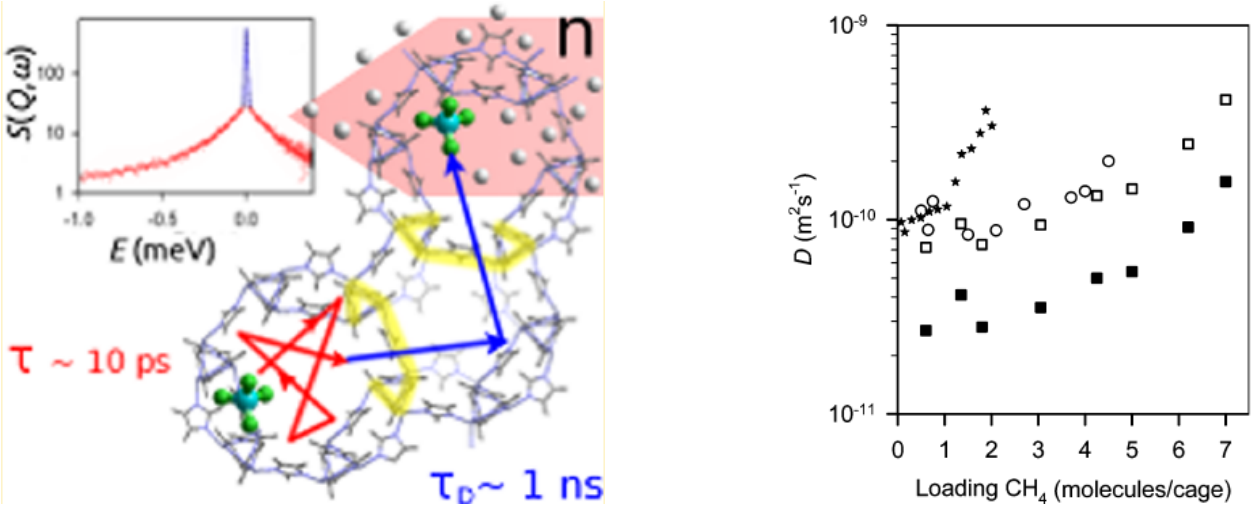
un impact très marqué de l'éthanol. Celui-ci provoque une réduction de 13 % de l'amplitude qui traduit selon nous une interaction importante de ce dernier avec les ligands dont les fluctuations sont impactées par l'association avec l'éthanol. En effet nous avons utilisé l'éthanol comme référence de solvant organique mais comparable à l'eau dont le comportement a été étudié dans le ZIF-8 et présente une affinité élevée (mesures d'adsorption) en particulier pour les portes (simulations)[106, 219]. Les valeurs significativement inférieures constatées sur les basses pressions des échantillons LiCl et éthanol pourraient provenir d'une moins bonne correction par soustraction du signal pour ces deux solvants. Enfin, nous constatons que l'intrusion d'eau lourde ou légère n'impacte pas significativement le mouvement des ligands ce qui montre un comportement opposé à l'éthanol.

Ainsi ces résultats sont cohérents avec la quasi absence des molécules d'eau dans les portes et à proximité immédiate des ligands qui les constitue. En outre, l'impact de l'éthanol nous démontre que la présence éventuelle de molécule d'eau au contact immédiat des ligands aurait dû se traduire par un impact sur leur mouvement. Ces deux faits associés nous permettent de supposer que l'eau est absente des portes ou en quantité négligeable en comparaison avec l'éthanol. Cette déduction expérimentale directe confirme donc les résultats des simulations avec une vision de nanogoutelettes et de sauts intercages. Les mesures nécessaires pour étudier cette dynamique de diffusion intracage, et les éventuels sauts intercages peuvent être obtenu en QENS.

12.3 Dynamique de l'eau confinée dans du ZIF-8

12.3.1 Principe

Les mesures de neutrons incohérent quasi-élastique permettent selon les échelles temporelles sondées (via la résolution en énergie) différentes dynamiques locales. Un exemple de résultat QENS dans le ZIF-8 sur la dynamique du gaz CH4 montre les potentialités [220] de détecter des mouvements courts internes aux cavités ainsi que des mouvements de diffusion inter cavité sur une échelle de temps longue :



(a) (b)

FIGURE 12.7 – (a) Cette figure extraite de [220] présente les deux mouvements analysés par les auteurs. Le premier est un mouvement de sauts internes aux cavités sur une échelle de temps de 10 ps. Le deuxième mouvement est une diffusion entre cages voisines sur une durée d el'ordre de la nanoseconde. La différence d'ordre de grandeur indique selon le sauteurs la gène induite par les petites ouvertures entre cavitées. (b) Cette figure extraite de [220] présente les coefficients de diffusion mesurés à 200 K en carré noir et extrapolé à 298K en carrés blancs. Ces résultats sont en accord avec les mesures obtenues en RMN à gradient de champ pulsé (rond blancs), alors que les étoiles noires proviennent de microscopie infrarouge.

Sur les temps longs de l'ordre de la nanoseconde ce sont généralement des diffusions translationnelles qui sont observées, leur forme exponentielle en espace réel se traduisant par une Lorentzienne dans le facteur de structure dynamique (S(q,ω)).

La dépendance du coefficient de diffusion avec la densité en CH4 illustre les possibilités de mesures précises. Ainsi une mesure du coefficient de diffusion de l'eau liquide dans le ZIF-8 en fonction de la température pourrait expliquer par un comportement microscopique les phénomènes de transports observés en expériences macroscopiques d 'intrusion. L'eau a été largement étudiée en confinement, mais jusqu'à présent en confinement hydrophile ou modérément hydrophobe de sorte que la vapeur d'eau se condense spontanément au sein des pores. L'objectif de cette expérience est d'étudier la dynamique de l'eau dans un confinement nanométrique hautement hydrophobe qui n'incorpore pas d'eau liquide en conditions ambiantes. L'application de haute pression est alors nécessaire au remplissage du pore. Le matériau utilisé dans cette expérience est un *Metal Organic Framework* appelé ZIF-8 qui

présente une haute hydrophobie, une stabilité en présence d'eau et une fraction de volume poreux de 50 %. Le ZIF-8 est constitué de cavités de 12 Åconnectées par des ouvertures de 3 Å. Le ZIF-8 se comporte comme un tamis moléculaire et exclus les ions du volume poreux. La dynamique de l'eau liquide au sein du ZIF-8 n'a pas encore été étudiée, principalement en raison des hautes pressions 24 MPa requises pour son mouillage forcé. Cette pression doit de plus être fournie avec une réduction de volume significatif de l'échantillon de l'ordre de 25% .

12.3.2 Instruments et équipement

Les expériences de diffraction de neutrons quasi-élastiques sont réalisées avec deux spectromètres à temps de vol complémentaires pour couvrir une large plage de Q. L'instrument IN5 est utilisé à $\lambda = 10$ Åaccédant à une plage de Q [0.1-1.0] Å^{-1} avec une résolution en énergie de 11 µeV correspondant à une fenêtre temporelle de 10 ps. L'instrument IN6 est utilisé à $\lambda = 10$ Åaccédant à une plage de Q [0.3-2.0] Å^{-1} avec une résolution en énergie de 80 µeV correspondant à une fenêtre temporelle de 100 ps.

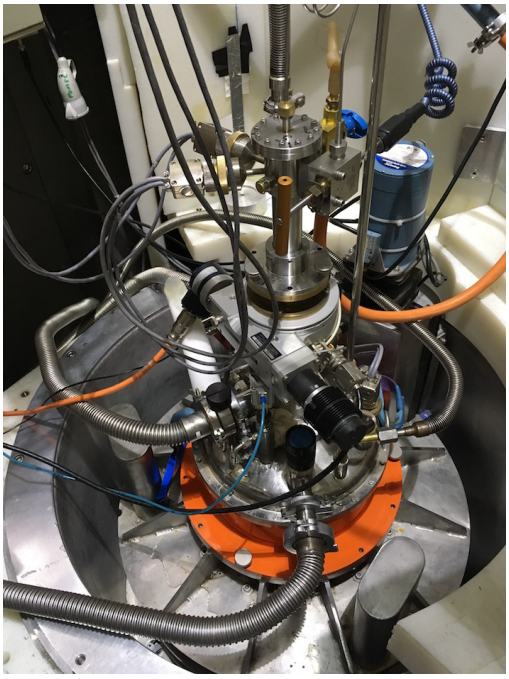
Les expériences sont réalisées avec les équipements de haute pression développés par le service SANE. La cellule en TiZr 13PL25TZ12 a été utilisée pour sa capacité à résister à la pression ainsi que la température. Cette cellule comporte un insert cylindrique en aluminium (AW-7049A-T6) de 46 mm de longueur 10 mm de diamètre comportant une fente centrale large de 1.1 mm. La pression est appliquée par une pompe à cabestan nommée Louise qui satisfait la précision requise en pression. Pour notre expérience nous devons contrôler la pression avec une déviation maximale de 3 MPa entre 20 MPa et 40 MPa. La température est ajustée entre 10°C et 80°C par un cryofour orange. La séparation mécanique entre notre échantillon formé d'une poudre en suspension aqueuse et le fluide de pressurisation (fluorinert) est uniquement capillaire et repose sur la faible miscibilité du fluorinert ce qui est une limitation au vu des séparateurs mécaniques existants.

12.3.3 Échantillons et mesures

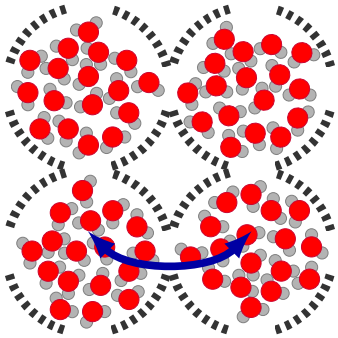
Les échantillons sont préparés à l'avance par la mise en suspension du ZIF-8 (BASF) avec un cycle d'intrusion/extrusion pour retirer toute bulle d'air. La suspension épaisse de ZIF-8 résultante est ensuite injectée par une seringue dont l'aiguille est de 1 mm de diamètre au sein de l'insert.

La fraction volumique de poudre est de 50% pour l'expérience sur IN5 et 30% sur IN6. Avec le ZIF-8 seul nous vérifions qu'il ne contribue pas au signal QENS sur la plage de température étudiée ce qui a été confirmé en comparant le signal avec un échantillon de ZIF-8 deutéré. Dans le but de comparer un état vide et plein du ZIF-8, les échantillons ont été étudiés à 10 MPa (vide) et à 40 MPa (plein) ce qui donne une marge vis-à-vis des pressions d'intrusion et d'extrusion. L'eau pure avec le ZIF-8 a été étudiée sur IN5 à 280, 300, 313, 323, 336, 346, et 356 K. Pour réaliser les corrections et la normalisation, les signaux du vanadium, des solvants purs et de la cellule contenant le ZIF-8 sec ont été enregistrés.

La figure 12.9 montre pour un vecteur d'onde diffracté $q = 1$ Å^{-1} et deux températures différentes, le facteur de structure mesuré avec IN5 sur une suspension de ZIF-8 dans l'eau pure. A une pression de 10 MPa l'eau liquide entoure les particules mais est exclue du volume poreux. La contribution quasi-élastique au facteur de structure , en bleu, est associée à l'eau



(a)

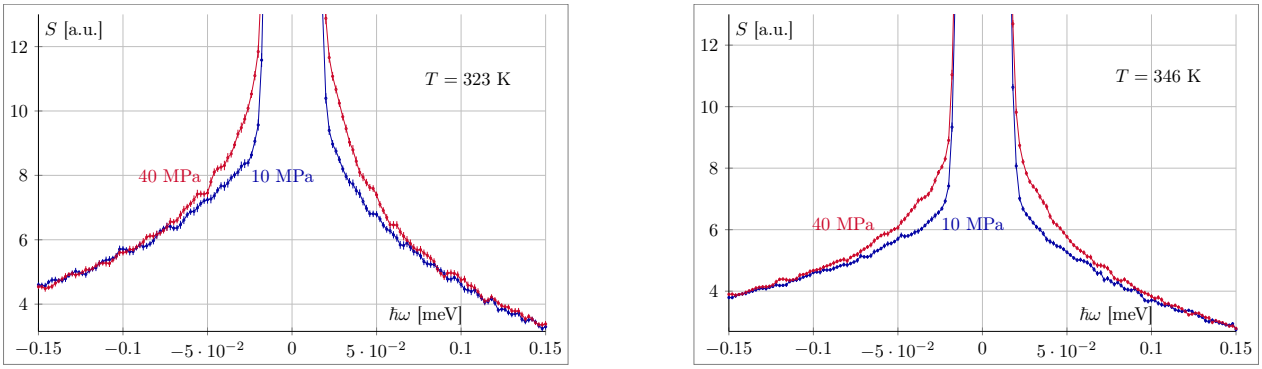


(b)

FIGURE 12.8 – (a) Vue de la cellule sur la ligne IN5. (b) Schéma de molécules d'eau confinées dans les cages du ZIF-8 dont le comportement dynamique inter-cage et intra-cage est à établir.

extérieure aux particules qui doit se comporter essentiellement comme l'eau pure libre si on néglige l'effet de la surface externe des particules. À une pression de 40 MPa, supérieure à la pression d'intrusion, une partie de l'eau extérieure est entrée dans l'intérieur des pores. Le facteur de structure, en rouge, démontre un écart significatif de son signal quasi-élastique avec le cas à basse pression. Cette différence pourrait être attribuée au comportement spécifique de l'eau confinée à l'intérieur des pores du ZIF-8.

Afin d'extraire les propriétés de l'eau, des régressions ont été appliquées aux contributions quasi-élastiques. Après plusieurs tentatives avec différents modèles, nous avons conclu que le modèle le plus physique et le plus applicable est composé d'un pic élastique, une composante de rotation-translation de l'eau externe, et une composante Lorentzienne pour l'eau au contact du ZIF-8 à l'intérieur des pores ainsi qu'adsorbée sur la surface externe. Ces tentatives d'analyses suggèrent que la diffusion multiple est loin d'être négligeable en particulier parce que les valeurs sur l'eau pure extérieure aux pores sont décalées en comparaison des attentes théoriques. En définitive il n'est pas apparu envisageable d'extraire des informations pertinentes en tenant de cette possible contribution de la diffusion multiple. Pour autant nous avons démontré le principe de faisabilité d'un telle mesure qui requiert pour réussir de mettre en œuvre un échantillon à la fois mince et dense en termes de volume poreux. C'est là le défis futur à relever !



(a) (b)

FIGURE 12.9 – Facteur de structure dynamique pour $q = 1$ Å^{-1} mesuré à 10 MPa en absence d'eau confinée et à 40 MPa en présence d'eau confinée dans le ZIF-8.

12.4 Conclusion

Ces premières expériences sur microporeux en mouillage forcé, valident premièrement la faisabilité de mesures et amènent plusieurs contributions. L'expérience de diffraction démontre les limites de cette techniques sur ces échantillon. Cependant l'expérience sur l'instrument IN13 démontre l'intérêt des neutrons pour la dynamique microscopique des microporeux et corrobore la vision de nanogoutelettes d'eau aux interactions relativement réduites avec la matrice. Les opportunités du QENS sont confirmées et semblent très prometteuses pour éclairer la dynamique de l'eau intra et inter cages. Cette expérience a démontré la possibilité de mesures QENS sur le ZIF-8 avec de l'eau sous pression. Nous avons mesuré avec succès le signal QENS à basse et haute pression en absence et avec la présence d'eau confinée. Les mesures montrent une différence visible dans la contribution quasi-élastique entre les deux pressions. Les expériences réalisées nous permettent donc de distinguer les limitations et les potentialités qu'offrent les neutrons pour mieux comprendre la dynamique microscopique de microporeux sous mouillage forcé ainsi que l'eau qu'il confine. Le renouvellement de projets de collaboration expérimentaux dans ces directions apparaît donc très prometteur pour comprendre les mécanismes qui sous-tendent nos observations macroscopiques.

Conclusion et Perspectives

Synthèse des résultats

À l'issue de ce travail nous avons mis en place un protocole maîtrisé de greffage anhydre au LIPhy, qui a permis de prolonger les études sur les pores cylindriques MCM-41. Cela a permis de produire différentes tailles de pores et tester différents greffons.

Le développement d'un nouveau dispositif d'intrusion haute pression sur un concept original de membrane souple en élastomère a démontré sa capacité à dépasser les limitations des dispositifs précédents. Ainsi les durées des intrusions ont pu être réduites en deçà de 10 ms et les températures accessibles élargies vers les températures inférieures à l'ambiante. Grâce à une automatisation de l'expérience et du traitement cela nous a permis d'obtenir des mesures d'une finesse et précision inédite sur une plage élargie de paramètres. La pression maximale atteignable a été augmentée de 60 MPa à 100 MPa. Les mesures obtenues ont pu être confrontées aux modèles de nucléation contrôlée par la tension de ligne [2] pour l'extrusion et au modèle d'ancrage de ligne de contact à l'intrusion [39] dans le MCM-41. Un nouveau modèle d'ancrage applicable à l'intrusion et à l'extrusion a été proposé. Les nouvelles pressions accessibles ont permis des mesures d'intrusion dans les MCM-41 de solutions concentrées de NaCl jusqu'à saturation qui établissent un nouvel effet de saturation et de diminution significative du volume d'intrusion aux plus fortes concentrations (≥ 3 mol/L). De nouveaux résultats avec de l'eau deutérée et un pH alcalin ont éclairé l'impact des silanols résiduels et des liaisons hydrogènes sur les pressions d'intrusions.

Des résultats quantitatifs inédits sur le ZIF-8 sont eux surprenants et contrastent avec les prédictions capillaires ou macroscopiques. Aux températures supérieures à 35 °C une durée d'intrusion couvrant trois décades n'a pas causé d'impact mesurable sur la pression d'intrusion dans ce matériau pourtant formé de cavités nanométriques connectées par des ouvertures commensurables avec la molécule d'eau. En revanche aux températures inférieures à l'ambiante la pression d'intrusion augmente de 40 % sur trois décades temporelles selon une dépendance en $t^{-1/2}$ avec un préfacteur qui chute avec la température. Une curiosité apparaît dans les même conditions à l'extrusion avec apparition d'un comportement non monotone de la pression aux temps courts. Des mesures d'intrusions avec de l'eau deutérée ont révélé un impact significatif sur les pressions d'intrusions statiques qui complètent des mesures sur des particules de ZIF-8 de différentes tailles pour montrer que les effets moléculaires et des défauts chimiques déterminent les pressions d'intrusions et invalident les modèles capillaires simples initialement considérés. On a, en outre, constaté que la pression statique d'intrusion varie de plus de 20% entre H_2O et D_2O, tandis que l'écart à la pression statique en régime dynamique, est le même pour les deux isotopes de l'eau.

Nous avons obtenu des mesures à l'échelle moléculaire par diffusion de neutron sur nos échantillons en situation de mouillage forcé sous haute pression. Nos résultats obtenus sur les MCM-41 et le ZIF-8 montrent la pertinence de cette nouvelle approche pour les SHL. Nous avons pu ainsi confirmer les interactions négligeables des molécules d'eau avec les portes du

ZIF-8 et mesurer les déformations des pores de MCM-41 au cours d'un cycle d'intrusion afin d'apporter un nouvel éclairage sur la mécanique de ces pores dans une situation d'intrusion forcée qui complètent des études existantes en adsorption dans des pores hydrophiles

Perspectives

Liquides

Une démarche de physico-chimie partant des propriétés des molécules pour déduire l'impact sur les mécanismes physiques mesurés a été fructueuse avec la deutération et pourrait être prolongée avec divers solutés. Par exemple, des surfactants adsorbés à la surface externe permettraient de tester si la surface externe des particules limite la dynamique. Le diiode présente une forte affinité pour le ZIF-8 où il s'adsorbe fortement et spécifiquement sur les portes entre cavités [103], ainsi un éventuel impact du diiode sur les dynamiques d'intrusion pourrait appuyer l'hypothèse du rôle des portes comme facteur limitant du transport. L'ion iodure présente aussi une affinité pour les ZIF-8 [24] mais aussi pour les interfaces eau-air [221] et eau-silanes [167] ce qui pourrait aussi le rendre intéressant dans les MCM-41 où l'impact de NaI serait certainement différent du NaCl étudié.

Matériaux

La pression maximale atteignable par notre nouveau dispositif permet d'envisager de nouveaux matériaux intrinsèquement non mouillants dont plusieurs ont été étudiés en statique par l'équipe de J. Patarin. Au sein des MOF le ZIF-71 présente une structure très proche du ZIF-8 mais une pression d'intrusion supérieure (71 MPa) et une large hystérèse [15] ce qui interroge sur l'origine de telles différences et suscite la curiosité pour des mesures dynamiques. Cet exemple illustre l'enjeu de parvenir à discerner ce qui est particulier de certains matériaux de ce qui est général aux microporeux. Dans cette perspective, les zéosils sont une famille de microporeux très prometteurs en ce qu'ils présentent des structures variées mais un comportement sans hystérèse comparable au ZIF-8 en statique et à température ambiante [11]. Les informations apportées par des études en dynamiques sur une large plage de température seraient donc très enrichissantes pour étudier l'impact des différentes géométries en cavités, canaux indépendants ou connectés à ces échelle moléculaires.

La maîtrise au LiPhy du protocole de greffage anhydre permet de produire des matériaux poreux non mouillants à partir de matrices mésoporeuses en silice. Ceci permet d'envisager un élargissement direct autour des MCM-41 qui consisterait à produire et greffer d'autres silices mésoporeuses déjà étudiées par L. Guillemot [35]. Un élargissement plus large consisterait à greffer des matrices hybrides silice-organique comme les PMOs qui sont des mésoporeux organo-siliceux [222] plus ordonnés que les MCM-41 car leur paroi est cristalline et leur moindre affinité pour l'eau pourrait améliorer le greffage. Nous pouvons envisager cette possibilité grâce à la rencontre de X. Cattoen (Néel,CNRS) [223] ce qui pourrait produire des SHL originaux dépassant les principales limitations des MCM-41 pour notre usage en

physique du confinement que sont la géométrie et la chimie de surface.

Dispositif expérimental

Notre dispositif a démontré la pertinence du concept de cellule compacte avec une fenêtre déformable en élastomère qui a permis d'augmenter la pression maximale et de réduire les durées sondées. Cependant nous avons analysé des imperfections de linéarité dont nous identifions l'origine dans le couvercle qui pourrait être simplifié et surdimensionné. La chaîne de mesure calorimétrique que nous n'avons pas pu finaliser pourrait apporter des mesures de la chaleur échangée aux cours des cycles et nous n'avons pas exploité non plus la possibilité de descendre à de très basses températures ce qui pourrait amplifier les effets dynamiques.

Cependant la perspective la plus large concerne les mesures microscopiques dont nos expérimentations avec les neutrons ont prouvé la possibilité de mesures pertinentes sous hautes pression et permis de développer une petite expérience en la matière. Les possibilités de prolongement en neutron (QENS) voir en RMN ou Infrarouge sous pression ouvres des perspectives larges qui requièrent des collaborations mais peuvent produire des résultats fondamentaux pour établir des modèles microscopiques.

Applications

Pour les applications de stockage d'énergie, le comportement dynamique marqué que nous avons identifié dans le cas du ZIF-8 démontre la pertinence de recherches fondamentale dans ce domaine. Par ailleurs, nous avons acquis de nouveaux éléments contradictoires sur le vieillissement des ZIF-8 qui invitent à de nouvelles expérimentations sur de longues durée avec différentes synthèses.

Annexes

Annexe A

Protocoles de Synthèse

Sauf mention spéciale la verrerie utilisée est lavée avec des solvants conventionnels (éthanol, acétone), égouttée ou séchée avec du papier de laboratoire et séché à l'étuve à 70 °C.

A.1 Synthèse du ZIF-8 :

Le 2-methylimidazole (Hmim), l'acétate de Zinc($Zn(CH_3CO_2)2 \cdot 6H_2O$) et le méthanol (MeOH) ont été fourni par Sigma-Aldrich et utilisés tels que reçus. La synthèse se déroule de la manière suivante :

1. Mise en solution de l'acétate de Zinc (300 mg ; 1,4 mmol) dans l'eau purifiée.
2. Mise en solution du 2-methylimidazole(0.897 g ; 11 mmol) dans 5 mL d'eau purifiée ;
3. La solution d'acétate de Zinc est rapidement versée dans la solution de 2-methylimidazole sous agitation.
4. La solution devient turbide (5-10min) et est agitée chaque heure pendant 5 heures.
5. Après 12 heures, la suspension laiteuses est centrifugée (9000 rpm pendant 5 min) afin de séparer les cristaux puis lavée au méthanol (3×10 mL).
6. Le produit est séché à 70°C pendant une nuit, puis le rendement est mesuré sur le Zinc (76%).

A.2 Synthèse acide du MCM41 :

Cette synthèse nécessite l'absence de poussière et donc une verrerie propre et la réalisation sous hotte. La manipulation d'acide nitrique impose les précautions d'usage pour les acides forts et donc l'équipement complet de protection individuel (Lunette+gants+blouse). L'autoclave est sous haute pression et présente un risque, la règle de sécurité principale est de ne le manipuler qu'à température ambiante et sans forcer.

1. Utiliser un bécher parfaitement propre tel que l'eau déionisée occupe le tiers, vérifier que l'agitation est efficace a 500 rpm avec un barreau propre et vérifier l'absence de poussière (couvrir par du papier aluminium).
2. Dissoudre progressivement le tensioactif dans le volume d'eau, attendre une solution parfaitement transparente, vérifier l'absence de poussière.

3. Réduire l'agitation pour l'ajout d'acide nitrique (HNO_3) goutte a goutte avec une pipette. L'équipement complet de protection est absolument obligatoire et veiller à éviter toute projection hors du bécher. Vérifier que l'échauffement reste modéré. Prélever des gouttes pour vérifier le ph : $pH < 1$.
4. Changer de gants et de pipette pour prélever le volume nécessaire de TEOS et l'ajouter lentement, on attendra que le mélange soit homogène avant l'ajout suivant. Cette étape devient délicate avec l'augmentation de viscosité, adapter l'agitation afin que l'ensemble du bécher soit mobilisé sans induire de projection. Laisser sous agitation 30 minutes après la fin de l'addition.
5. La solution est versée dans la bouteille en PTFE (nettoyée) qui est fermée sans excès et placé dans l'enceinte de l'autoclave. L'autoclave doit être vérifié au niveau du joint pour l'étanchéité et de son état mécanique par sécurité.
6. L'autoclave ainsi fermé est placé dans une étuve à 100 °C pour une durée de SI12h minimum.
7. Attention de bien laisser refroidir l'autoclave jusqu'à l'ambiante sans quoi il est sous pression et très dangereux de l'ouvrir (projection acide). Un filet d'eau froide est utile mais l'équipement de protection est impératif et l'ouverture ne doit pas être forcée, une heure peut être nécessaire.
8. La solution est filtrée sur un Büchner de porosité 4 et lavée à l'eau déionisée, vérifier le pH et laver à l'éthanol jusqu'à obtenir une bonne perméabilité indiquant que les l'excès de tensioactif est évacué.
9. Sécher en étuve à un maximum de 100 °C mais préférable sous vide à 40 °C. Vérifier que la masse soit stable et moudre la poudre qui doit être friable et fine. Sinon relaver à l'éthanol pour éliminer les excès de tensioactif.

A.3 Greffage en milieu alcoolique du MCM-41 de la synthèse acide

Nous utilisons un ballon bicol de 100 mL avec un agitateur magnétique ovale nettoyés par de la soude alcoolique suivie d'acide chlorhydrique. Le protocole correspond à des conditions relativement anhydres malgré l'utilisation d'éthanol, cela vise à préserver le réactif.

1. Verser environs 40 g d'éthanol absolu (Sigma, 99,8 %, sur tamis) par une ouverture brève de la bouteille dans un bécher. Vérifier l'absence de poussière avant introduction dans le balon.
2. Introduire environs 2 g de MCM-41 issu de la synthèse acide, bien lavé, séché, réduit en une poudre fine et précisément pesé. Cette quantité correspond à environ 1 g de silice en accord avec [149] et plus adapté à nos besoins que Vérifier que l'agitation permette une dispersion régulière sans projection. Le reflux est lancé avec un chauffage à puissance moyenne (3). Ainsi les vapeurs d'éthanol occupent le volume jusqu'au réfrigérant. Modérer le flux d'eau du réfrigérant par soucis d'économie et de risque des jonctions.
3. Le greffon est prélevé par une seringue en verre (1 mL) et introduit par le septum du deuxième col. La quantité utilisée correspond à la concentration choisie [150], nous avons principalement utilisé 0,4 mol/L ce qui correspond au taux de greffage maximal.

Préserver le réactif de l'humidité est prioritaire sur la précision, la seringue et son aiguille est étuvée au préalable. La bouteille de greffon doit être anhydre donc ouverte et refermée sous argon mais le choix limité de fournisseur ne permet pas d'avoir un septum systématiquement, refermée avec film de paraffine. Les greffons sont stockés en boite sèche sur tamis moléculaires.

4. Le milieu est mis à reflux pour 2 h (ou plus).
5. Laisser refroidir avant manipulation, le produit est filtré sur Büchner et lavé à l'éthanol non anhydre.
6. le produit est pesé et séché en étuve à 80 °C ou bien sous vide à l'ambiante.

Avant l'ensachage pour intrusion l'échantillon est réduit en fine poudre et activés sous vide à 100 °C pendant quelques heures grâce à un montage similaire.

Ce protocole a rapide ment évolué et nous retranscrivons ici sa forme aboutie après de nombreuses modifications. Par exemple, le chauffage était réalisé par un chauffe ballon standard remplacé ensuite par le bain d'huile utilisé aussi pour le greffage anhydre des MCM-41 alcalin.

A.4 Synthèse alcaline du MCM-41

Le processus vise à obtenir un milieu homogène ayant la composition molaire suivante :

$$1\ SiO_2\ /\ 50\ H_2O\ /\ 0.27\ NaOH\ /\ 0.1\ \text{Tensioactif}$$

La verrerie est constituée d'un bécher propre de 500 mL, avec un agitateur magnétique adapté et propre l'ensemble étant placé dans un bain à 50 °C.

Les précautions usuelles quant aux bases fortes impliquent une grande attention aux projections lors du mélange.

A.4.1 Synthèse de la matrice

1. Ajouter l'eau déionizée ($R > 18$ MΩ/m, 300g), vérifier l'agitation et l'absence de poussière.
2. Ajout et dilution de la soude (3.6 g NaOH, Sigma Aldrich. Vérifier le pH obtenu.
3. Ajout très progressif du tensioactif (exemple : 13.1g CTAB, Sigma Aldrich) en veillant à la dilution étape par étape afin d'éviter la formation d'agrégat ou de bulle, la mousse est évitable en modérant l'agitation. La solution doit être parfaitement transparente et non simplement translucide.
4. Ajouter la silice (20g, Aerosil200, Evonik)). Les premiers ajouts se font progressivement et induisent une augmentation de la viscosité ainsi qu'un trouble laiteux. Il faut alors surveiller que l'agitation reste suffisante et procéder par ajout très progressif ce qui peut prendre une heure afin de disperser chaque ajout. Enfin la spatule peut homogénéiser les surfaces du bécher qui sont moins agitées ainsi que les coins parfois stationnaires.
5. Laisser le sol sous agitation une heure afin de bien homogénéiser le milieu qui doit devenir visqueux mais "lisse".

6. Verser avec précaution (alcalin) dans la bouteille en PTFE préalablement nettoyée et fermer sans forcer. Placer dans l'autoclave en vérifiant l'absence de corps étranger et le joint, bien vérifier que les vis sont serrés de façon homogène. L'autoclave est alors disposé dans une étuve placée à 105 °C pour une durée minimale de 8 heures mais le plus long est le mieux, en pratique nous avons attendu 24 h [157, 144].
7. Éteindre l'étuve et laisser refroidir l'ensemble lentement avant de sortir l'autoclave qui est sous haute pression ce qui le rend très dangereux en cas de chute. Un refroidissement accéléré par un bain marie renouvelé oui un filet d'eau est efficace mais les plus grandes précautions s'imposent. Ne pas essayer d'ouvrir l'autoclave avant d'être assuré qu'il soit à l'équilibre thermique avec la pièce. Desserer sans forcer et avec précaution.
8. Le milieu réactionnel est versé sur un large filtre Büchner de porosité 4, lavé à l'eau déionisé. Vérifier que le pH devient neutre.
9. Sécher à 80 °C pendant une nuit, suivre la perte de masse et broyer la poudre obtenue avant une deuxième séchage afin d 'obtenir une poudre fine et homogène et sèche.

Les produits peuvent alors être conservés qu'avec les tensioactifs et sont réputés stables en condition ambiante. En revanche, après calcinations l'adsorption d 'eau est établie (ATG) et doit être évitée au risque de dégrader la matrice et hypothéquer le greffage anhydre. Par conséquence, les calcinations ont été systématiquement été suivies du dégazage et greffage immédiat.

A.4.2 Greffage anhydre

Cette synthèse dont le principe est simple s'avère très sensible à l'humidité des réactifs comme du milieu réactionnel ce qui induits de nombreuse précautions. Le développement de ce protocole au sein du LiPhy nous a amené à environs 70 répétitions pour tester différents détails et gestes. Le déterminant principal d'échec de ce greffage est identifié comme étant la contamination des réactifs ou du solvant par l'eau. Les réactifs étant tous en large excès la précision des quantités n'est pas stricte et nous avons repri les quantités de la littérature de 5 greffons $/nm^2$ [144] à adapter à la surface de matériau.

A.4.2.1 Préparation

Le ballon du milieu réactionnel est un bicol de 250 mL dont le caractère anhydre est essentiel de sorte qu'il est placé en étuve à 130 °C avant montage pour lequel une quantité minimale de graisse est utilisée. Le nettoyage de ce ballon a été réalisé avec de la soude alcoolique (éthanol saturé de NaOH) suivi d'un rinçage dans un bain d'acide chlorhydrique. Ces bains hautement corrosifs présentent un risque pour le manipulateur et les utilisateurs du laboratoire ce qui impose un étiquetage adéquat et l'utilisation de bacs de rétentions en plus des équipements individuels. Cependant le risque nous a semblé moindre qu'avec le nettoyage piranha. Ce lavage est aussi appliqué à l'agitateur magnétique en téflon et l'extension éventuelle séparant le ballon du réfrigérant à boule.

Un procédé repris du Laboratoire de chimie Moléculaire (UGA-CNRS) assure l'absence d'eau et de contaminant chimique dans les seringues prélevant les réactifs. Il consiste à dédier une seringue pour chaque réactif (toluène, silane, pyridine) et d'utiliser des seringues entièrement en verre avec aiguilles inox. Cela permet placer ces seringues ainsi que les aiguilles inox

en étuve à 130 °C environs une heure avant de les sortir, de les assembler (pince en bois), de les purger trois fois à l'argon avant d'en boucher l'extrémité pour les laisser refroidir. Ainsi elles ne sont ouvertes qu'avant utilisation. Ceci assure de ne pas contaminer le réactif ainsi que la bouteille qui le stocke.

L'ensemble du montage avec double rampe à vide et argon doit être vérifié et testé au préalable car le grippement des vannes ou une contamination peuvent survenir.

A.4.2.2 Calcination

La calcination requière une poudre très fine et homogène car elle ne pourra généralement pas être broyée avant greffage. L'échantillon pesé est réparti dans des creusets de façon a ne remplir que le tiers (quelques mm) de chacun sans tasser afin de bien répartir la chaleur et maximiser l'évacuation des fumées et l'apport d'oxygène qui sont déterminants.

1. Une masse de MCM-41 environ double de la masse de silice visée est écrasé en une fine poudre à l'aide d'une spatule métallique ou d'un mortier. Une rotation rapide permet de rassembler les plus gros grains au centre et de s'assurer qu'aucun ne subsiste. Nous avons montré que cette mouture rigoureusement fine évite la formation de cendres et améliore aussi la dispersion dans le milieu réactionnel.
2. La poudre est répartie dans un ou plusieurs creusets en céramique avec comme critère une épaisseur maximale de quelques millimètres afin d'assurer une calcination homogène. Les creusets sont placés dans un four propre et exempt de poussière présentant des réfractaires non friables. La manipulation des creusets est facilité et sécurisée par l'utilisation d'une plaque.
3. La rampe de température utilisée est de 2°C/min jusqu'à 550 °C suivi d'un maintient constant pour une durée minimum de 6 heures. Surveiller la coloration au cours de la montée en température qui doit rester brun clair sans présenter de noir. Nous avons mis en place une ventilation active d'extraction des fumées à l'extérieur. Ceci est impératif pour éviter les odeurs âcres dégagée par la combustion des tensioactifs azotés et réduit la stagnation des fumées au minimum.

A.4.2.3 Dégazage

Le dégazage préalable au greffage a été réalisé immédiatement après la calcination afin de minimiser le contact avec l'air ambiant donc préparé en amont de la sortie du four de l'échantillon. Pour cela nous couvrons les creusets céramiques d'une cloche avant de verser la silice calcinée dans le ballon. L'alternative serait un stockage exempt de toute humidité ou contamination type boite à gants.

1. Vérifier le bouchon silicone du ballon une allonge en verre permet de mieux le protéger des vapeurs de toluène.
2. Ouvrir l'argon et vérifier le bulleur.
3. Vérifier le vide après le préchauffage de la pompe (Palette 5.10^{-3} mbar, neuve auprès de Fullvac).
4. Monter le bain d'huile à 150 °C

5. Purger le ballon en alternant Vide et argon trois fois. Bien veiller au maintien de basse pression dans la rampe à vide et à la surpression d'argon (bulleur). Cela requiert des ouvertures successives et lentes des vannes.
6. Détacher le ballon avec précaution (huile chaude), placer un large entonnoir en plastique pour verser l'échantillon rapidement et sans perte par électricité statique. Vérifier la présence du barreau magnétique.
7. Rétablir le vide : Fermer toutes es vannes entre la rampe à vide et le ballon, vérifier que la pression reste en deçà de 50 mBar au cours de l'ouverture lente et progressive des vannes afin d'éviter l'envol de l'échantillon. Celui-ci peut en effet être emporté et contaminer tout le système.
8. Purger à l'argon le ballon trois fois avec les mêmes précautions pour le retour au vide (maintenu une minute). Établir le vide.
9. Vérifier le vide, vérifier la température du bain d'huile, couper l'argon et laisser dégazer pour 6 heures minimum.

A.4.2.4 Greffage

1. Remettre l'échantillon sous pression d'argon et couper la pompe ainsi que le chauffage par mesure de sécurité, abaisser le bain pour laisser refroidir le ballon.
2. La bouteille de Toluène anhydre (DCM) dispose d'un septum, placer un ballon d'argon par une aiguille jetable. Utiliser la seringue dédiée au toluène (préparation amont) et la purger trois fois par les vapeurs de la bouteille en expurgeant sous hotte. Prélever le volume (approximatif) et tenir fermement le piston et la seringue pour l'insérer au travers du septum dans le ballon.
3. Allumer et ajuster l'agitation magnétique.
4. Ajouter le greffon : La procédure de ballon sur le septum et de purge des seringues est la même. Ceci est une étape risquée pour le greffon introduit mais aussi pour la contamination de la bouteille de stockage qui doit être maintenue en surpression d'argon sans ajout externe.
5. Ajouter la pyridine : La procédure est identique avec des précautions supplémentaires du fait de la toxicité du produit et elle doit être introduite goutte à goutte.
6. Établir le bain d'huile à une température de 120 °C, à ajuster une ébullition régulière du toluène.
7. Établir progressivement la circulation d'eau dans le réfrigérant sans débit excessif, vérifier les connexions à ajuster pour un filet d'eau suffit.
8. Laisser le montage pour une durée minimale d'une heure (L.Guillemot) mais la longue durée favorise en principe le taux de greffage.
9. Laisser refroidir le système avant de filtrer le produit sur Porod 4.
10. Laver la poudre obtenue avec plusieurs fois son volume des solvants suivants : toluène, acétone, dichlorométhane, acétate d'éthyle et enfin éthanol. La centrifugation peut aussi être utilisées avec des bains de sonication pour les solvants mais elle provoque des pertes par suspension colloïdale.

11. Sécher sous vide à 40 °C est plus rapide et permet de former une poudre sans agglomérats. Finir par un séchage en étuve à environ 70° en vérifiant la stabilisation de la perte de masse.
12. Il importe enfin de réduire en poudre fine afin d'aider la préparation des échantillons.

Annexe B

Nouvelle cellule dynamique

B.1 Eléments de conception

Rappelons que le but est de concevoir une cellule permettant d'atteindre des pressions supérieures (100 MPa en vue d'étudier des pores de taille inférieure et des solutions salines dans les mésoporeux (MCM-41). Cette nouvelle conception est une opportunité d'apporter différentes améliorations concernant les vitesses élevées, la température et d'autre aspect pratiques comme l'automatisation.

Du fait des limites des soufflets et des défaillances de l'adhérisation, le premier objectif a été de comprendre la défaillance de l'adhérisation en vue d'évaluer la faisabilité d'une cellule de pressurisation à parti d'élastomères. Un examen de la défaillance 2.2b montre que l'élastomère ne rompt pas mais est arraché de l'acier ce qui peut correspondre à deux mécanismes, le premier mécanisme envisagé est que le fluide sous pression dégrade l'adhérisation et s'infiltre jusqu'à former une fuite. L'autre mécanisme schématisé ci-dessous B.1a considère la compression de l'élastomère et le petit espace entre le piston et la cellule comme l'origine de l'arrachage par les forces de pressions de l'adhérisation. Cet arrachage progressif est énergétiquement très favorable à haute pression du fait du gain de volume même minime avant la fuite. Ce second mécanisme à l'avantage d'expliquer que nous avons eu une fuite sur une pièce *neuve* (à 40 MPa). Nous avons donc travaillé à notre nouvelle conception sous cette hypothèse et proposé une deuxième géométrie schématisée ci-dessous B.1b. Cette géométrie assure que les forces de pression écrasent l'élastomère sur l'acier de sorte que le seul mécanisme de dégradation restant est l'infiltration sous l'effet de la pression exercée au point triple (en noire).

Ces deux schémas B.1 présentent la configuration des matériaux en soulignant la surface d'adhérisation de l'élastomère sur le support par des pointillés. L'élastomère étant déformable et légèrement compressible, on a supposé que la défaillance observée résulte de l'arrachage par la contrainte de pression indiquée en rouge. Cette faiblesse est éliminée de la nouvelle géométrie (b) qui a été testée sur une cellule prototype. Les expériences sous hautes pressions menée par la suite de ce travail n'ont jamais montré la moindre dégradation de l'adhérisation jusqu'à 130 MPa. Ainsi nous pouvons conclure que l'adhérisation résiste très bien à la haute pression dès lors qu'elle n'est pas sollicitée en arrachage par les contraintes de pression. Nos nombreuses expériences n'ont ensuite pas montré de vieillissement ou d'usure de l'adhérisation malgré les températures élevées. Cette preuve de concept nous a permis de concevoir une cellule de pressurisation très déformable grâce à des élastomères adhérisés sur une enceinte

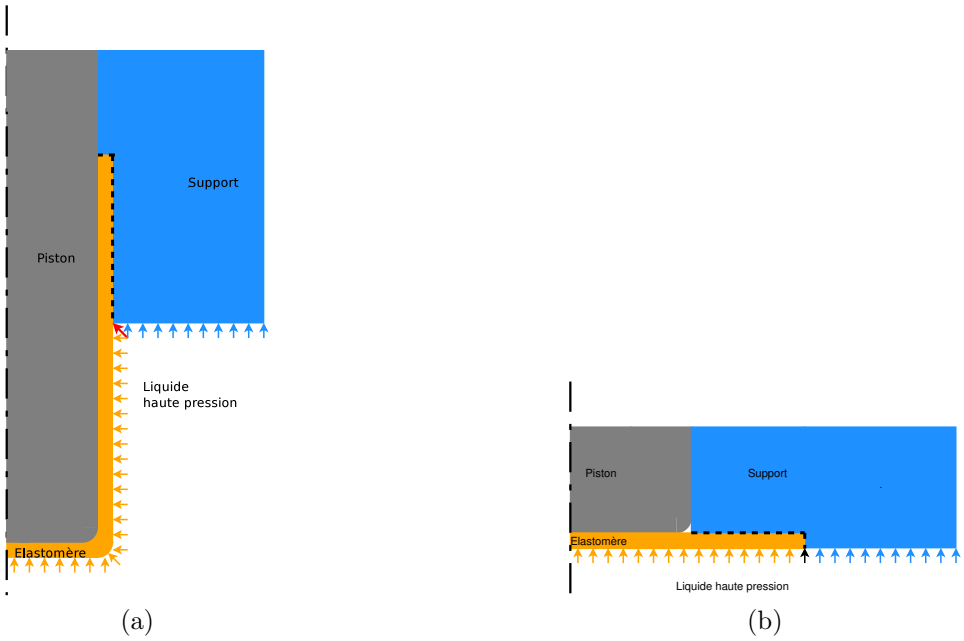


FIGURE B.1 – B.1a : Configuration des forces de pression dans la géométrie défaillante en rouge la force de pression arrache l'adhérisation.B.1b : Configuration des efforts dans la nouvelle géométrie résistante, en noire la pression peut favoriser la dégradation de l'adhérisation.

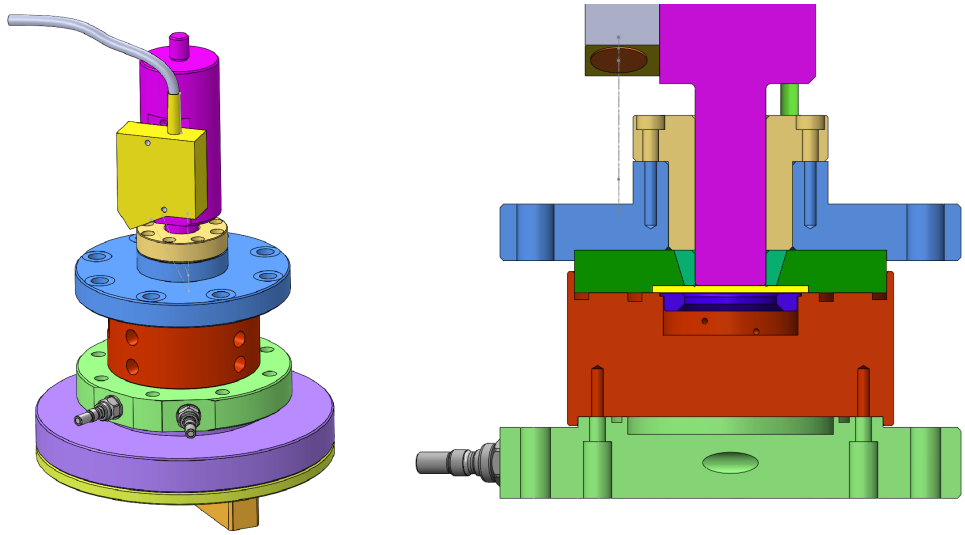
métallique rigide B.2. Accessoirement le prix d'une telle pièce en élastomère adhérisé est d'environ 100 euros ce qui est le dixième d'un soufflet métallique et permet de la remplacer aisément. La cellule prototype

Le but d'une telle cellule est d'atteindre une pression maximale pour une réduction de volume minimale via le déplacement du piston dont le mouvement pourrait être limité en vitesse et en force par les performances de la machine de traction utilisée. Nous avons donc développé une collaboration avec l'équipe GPM2(Christophe Martin) au SIMAP pour utiliser une machine de traction MTS-810 de haute performance afin de ne pas être limité par l'actionneur de la cellule grâce à une grande capacité en force (50 kN) et une grande puissance qui autorise des vitesses extrêmes. Ainsi nous ne sommes en principe pas limité par la machine actionnant la cellule et nous concentrons sur la cellule elle-même.

Notre conception de cellule se base sur le fait que les liquide sont responsables de l'essentiel de la compressibilité et le fait que la cellule augmente de volume par déformation élastique ce qui limitera la rigidité de la cellule.

Afin d'obtenir une cellule de pressurisation la plus rigide nous avons donc minimisé le volume de liquide entourant les sachets contenant les échantillons ; appelé « *volume mort* ». Pour cela nous avons conçu la cellule autour de l'échantillon, formé de deux sachets flexibles épais de quelques millimètres formant un carré souple de 3 cm de côté dont la préparation est décrite en page 217. Autour de cet échantillon nous avons conçu une cellule rigide en acier d'un diamètre minimum de 34 mm dont le couvercle en élastomère est indenté par un piston B.2 de façon analogue à une boite de camembert. Ce diamètre ajusté aux échantillons détermine les autres cotes pour une grande compacité maximale. Ainsi, le sur dimensionnement des parois complique l'accès des capteurs et impose le perçage de piquages pour les accès capteurs. Ces piquages ont été réalisés avec le diamètre minimal restant usinable (2 mm) au travers de telles

épaisseurs d'acier inoxydable. L'encombrement résultant complique alors la thermalisation de la cellule qui est obtenu par circulation d'eau (15 % de glycérol et un biocide) dans le support inférieur de la cellule. Ce fluide est contrôlé en température par un bain thermostaté (Huber CC-K6) afin de réguler entre 5 °C et 90 °C la sonde de température (Pt100,) située dans le corps métallique de la cellule à proximité du volume expérimental. Cette régulation est basée sur une cascade et non un simple PID pour optimiser la cinétique de thermalisation. Nous avons abouti après un premier prototype de test à la conception ci-dessous :



(a) (b)

FIGURE B.2 – B.2a Vue d'ensemble de la cellule : piston couleur fushia, guidage couleur sable, couvercle en bleu, coeur couleur citrouille avec taraudages pour capteurs, partie basse en vert avec embouts de circulation pour thermalisation. au premier plan est le capteur de déplacement solidaire du piston. B.2b Coupe de la cellule : le piston est guidé par un cone (turquoise) et contacte la membrane élastomère (jaune vif) adhérisée sur la galette (vert feuille)en appuis sur le coeur de la cellule via un joint occupant le gorge. On remarque en arrière plan deux piquages d'accès pour des capteurs. La pièce violette est un insert métallique optionnel permettant de réduire le volume mort de la cellule.

Cette géométrie minimise le volume de Glycérol (13,6 cm^3) qui peut être encore réduit de (2,2 cm^3) par l'ajout d'une pièce métallique (en violet (b)) ajustée à la forme des échantillons.

Les pièces en élastomères sont souvent considérées comme incompressibles car leur module de poisson est de 0,5. En pratique, l'élastomère utilisé pour la membrane et le joint qui est de type nitrile [1] présente effectivement un module de compressibilité de 4000 GPa[224] qui est très supérieur à l'acier 160 GPa lui-même très supérieur au glycérol(4,7 GPa)[225] et à l'eau (2,2 GPa)[226]. Ceci illustre la profonde différence entre la compressibilité et la rigidité ou la résistance des matériaux. Ainsi nous pouvons négliger la compressibilité des pièces en acier et en élastomère. Par conséquence, nous avons conçu ces pièces en élastomère avec la résistance comme priorité de sorte que le volume total d'élastomère est important (4,6 cm^3)

1. Copolymère d'acrylonitrile et de butadiene désigné par NBR(Nitrile Butadiene Rubber) ou bien Perbunan

pour la membrane et le joint. La dureté du joint (90 Shore) obéit à des contraintes de tenue en pression et de résistance au fluage mais la dureté de la membrane est un paramètre adaptable.

Ainsi en l'absence d'échantillon une pression de 100 MPa induit une réduction de volume du glycérol de 240 mm^3, et correspond à une indentation du piston ($S = 314mm^2$) de 0,77 mm. La réduction due à la compression de l'ensemble des élastomères est effectivement négligeable (1.10^{-4} cm^3) et l'introduction d'un échantillon comportant typiquement 2 mL d'eau et 400 mg de solide poreux supposé incompressible requiert un déplacement légèrement supérieur estimé à 0,92 mm.

B.2 Prévision du comportement mécanique de la cellule à haute pression

En vue d'évaluer la résistance et la déformation de la cellule sous pression, nous avons conduit avec Jérôme Giraud [2] des simulations mécaniques par éléments fini sur les pièces en acier inoxydable [3] avec un logiciel de Conception Assisté par Ordinateur (CAO, SolidWorks®). Nous avons premièrement vérifié que la déformation du corps de la cellule est effectivement négligeable sous 100 MPa et que les huit vis M10 restent sous la limite plastique avec un facteur de sécurité supérieur à 2. L'allongement des vis est précisément calculable car elles sont en traction pure et de module d'Young connu (220 GPa pour de l'acier 12.9), le couvercle se soulève donc de 92 µm ce qui augmente le volume de $1{,}1.10^2$ mm^3 au cours de la montée en pression et correspond à une indentation de 0,68 mm du piston.

L'étude de la déformation du couvercle s'avère plus complexe du fait du nombre de pièces en jeu. Nous avons simulé la pièce maîtresse B.3 seule sous l'hypothèse simplificatrice que les forces de pression exercées par le liquide et le joint (212 kN à 100 MPa sont réparties par l'anneau supportant la membrane de façon homogène entre les bords de cet anneau et du piston [4].

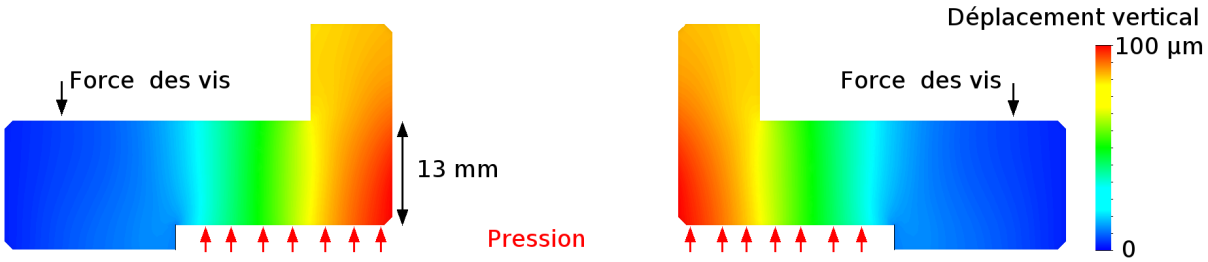


FIGURE B.3 – Déplacement vertical du couvercle soumis aux forces résultant d'une pression de 100 MPa et d'un serrage de 30 Nm.

Le couvercle subit aussi une force résultant du serrage des vis de fermeture de la cellule(200 kN)qui est répartie sur chacune des têtes de vis [5]. Nous avons observé le déplacement vertical résul-

2. Ingénieur d'étude au LiPhy
3. 304 L (AISI) ou Z3CN18-10 selon la norme Française
4. La seule force exercée directement par le liquide est 165 kN et le joint en compression radiale exerce une force de 47,1 kN sur le couvercle.
5. Pour un serrage de 30 Nm des 8 vis M10 et sous une hypothèse de friction $\mu = 0.10$ typique pour de tel serrage que nous avons lubrifié mais source d'incertitude.

tant de ces sollicitations en différents points du couvercle dont une arête a été maintenue par un encastrement. Le déplacement atteint un maximum de 98 µm au centre du couvercle.

Ce déplacement implique une déformation moyenne de la pièce[6] que nous estimons à (10^{-4}) ce qui est un ordre de grandeur inférieur à la déformation au seuil plastique (10^{-3}) de cet acier. Cependant les contraintes sont très hétérogènes de sorte que certaines zones présentent des contraintes inférieures mais comparables au seuil de plasticité (208 MPa). Les contraintes sont maximales autour des têtes de vis où nous pouvons donc attendre une plasticité et une usure due au contact. Le volume gagné par cette déformation est d'environ 93 mm^3, il est calculé par une approximation linéaire du profil de déformation suivit d'une intégration axisymétrique. Ce volume gagné par déformation élastique du couvercle correspond finalement à une indentation du piston de 0,38 mm qui est significative mais souffre d'une incertitude plus importante du fait de la simplification radicale du couvercle et des sollicitations qu'il subit. Rappelons que le couvercle comporte plusieurs pièces dont le support métallique de la membrane (épais de 12 mm) et que sa face extérieure a été encastrée pour réaliser cette simulation ce qui diffère de la réalité où il s'appuit sur le couvercle. On constate ici que notre conception relativement complexe du couvercle nous oblige à des simplifications pour prédire son comportement mécanique qui est complexe dans ses détails. Ces choix de modularité privilégient grâce à la modularité la résolution des défaillances de l'adhérisation, de la membrane ainsi qu'un bon guidage du piston minimisant les frictions.

Finalement la combinaison de la compressibilité, et des déformations élastiques de notre cellule permettent de prédire une indentation de 2,0 mm pour atteindre une pression de 100 MPa en présence d'échantillon. Cela aboutit à une prédiction de rigidité de 50 MPa/mm' ce qui est le triple de la cellule précédente. Outre cette performance de la cellule, ces calculs assurent une résistance jusqu'à 100 MPa. En revanche des incertitudes demeures concernant le comportement de la membrane et la mécanique du couvercle. Notre attention s'est donc concentrée sur la tenue de la membrane qui est essentielle.

B.3 Tenue de la membrane sous indentation

Partant de ce constat que de grandes indentations serraient nécessaires , nous avons orienté notre conception en vue d'indenter la membrane élastomère sur une amplitude de 2 mm)en évitant toute forme de pincement, d'usure ou de déchirement. La résistance de la membrane et de son adhérisation à de telles contraintes de pression et de friction constitue sans doute le grand risque de notre approche. L'élastomère composant cette membrane est du nitrile vulcanisé pour obtenir différentes duretés (70 Shore ou 90 Shore) en vue de voir un éventuel impact sur la résistance. Pour illustration, cette dureté est similaire à celle d'un pneu de vélo mais la membrane est plus souple puisqu'elle ne comporte aucune carcasse textile, cette élasticité permet d'accommoder de grandes déformations sans plasticité et facilite l'examen d'éventuels défauts. Le comportement de la membrane sous l'effet de l'indentation à été simulé à l'aide de COMSOL®, afin de prévoir l'impact d'indentations de l'ordre du millimètre et assister la conception de l'environnement de la membrane. Rappelons que les forces de pression et de friction résultantes dominent largement sur l'élasticité de la membrane de sorte que les simulations ont été exécutées à déformation imposée. La lubrification sous de telles pressions ne pouvant être garantie du fait de l'éjection des lubrifiants nous avons fait

6. Épaisseur de 13 mm avec une portée de 37 mm

l'hypothèse pessimiste d'absence de glissement de l'élastomère sur le piston.

Le risque pour l'élastomère consistent en une déformation excessive plastifiante se traduisant in fine par une usure et non une rupture en extension pure. Nous examinons donc les taux de déformations plutôt que les contraintes :

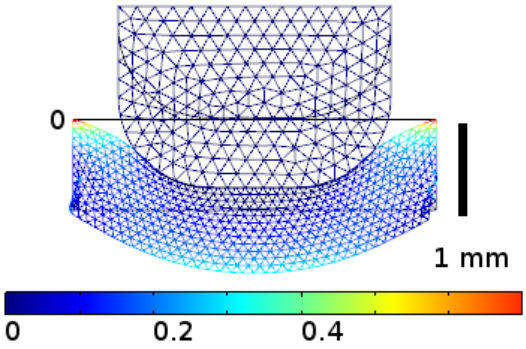


FIGURE B.4 – Ces simulations avec une forme de piston sur mesure ont permis de valider le rayon de courbure de l'arrête. Nous n'avons pas pu appliquer de pression face au piston sans que la simulation ne dysfonctionne mais nous estimons que cela n'impacte pas significativement la zone de l'arrête du piston.

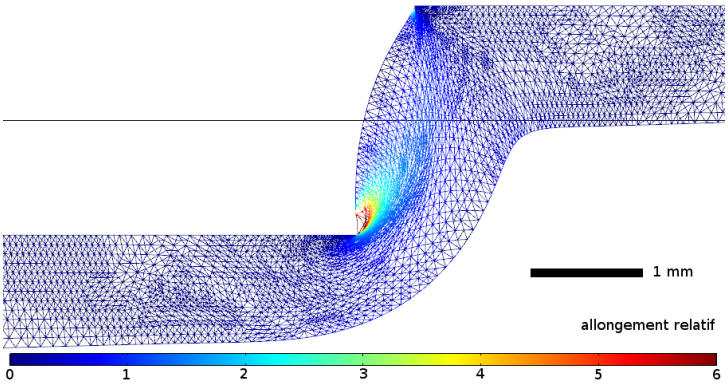


FIGURE B.5 – Simulation de la membrane avec application de 50 MPa et un déplacement imposé de 2 mm. La zone d'intérêt est le plis au début de la zone adhérisée qui impose une déplacement nul.

Les simulations avec différents rayons de courbure de l'arrête du piston (Figure B.4) ont permis de vérifier que les fortes courbures induisent de fortes contraintes (Figure B.5) mais qu'un rayon de courbure de l'ordre de l'indentation évite toute concentration de contraintes en ce point. Ainsi nous avons choisi une courbure de 2 mm égale à l'indentation attendue.

La deuxième simulation effectuée avec une pression de 50 MPa et un déplacement imposé permet de visualiser la concentration extrême de contraintes au premier point de l'adhérisation. En effet l'échelle de couleur est biaisée par l'arrête vive de la déformation imposée mais les déformations relatives atteignent 300 % dans la zone cyan ce qui n'est pas soutenable à l'usure pour l'élastomère. Nous avons remarqué que les déformations relatives maximales sont dues au pli qu'impose la marche plutôt que l'extension, ainsi l'augmentation de pression

ouvre ce pli et relaxe les déformations de façon très favorable et correspond au but visé par cette géométrie.

Ces simulations ont permis de vérifier que la réduction d'épaisseur de la membrane est bien déterminante pour réduire les déformations relatives induites par un plissement d'une manière analogue aux flexions de poutre [7]. Cela nous conduit à choisir une épaisseur minimale de membrane mais limitée par le risque de défaillance de l'élastomère par pincement et usure sous friction de sorte qu'une épaisseur de membrane de l'ordre du millimètre semble un minimum pour anticiper l'usure avant rupture. Ces deux contraintes ont conduit au choix d'une épaisseur de 2 mm pour l'épaisseur d'élastomère ce qui est finalement égal à l'indentation attendue et au rayon de courbure..

Cependant, malgré la faible épaisseur choisie, la haute pression ainsi que l'introduction d'un jeu dans le guidage afin d'adoucir la marche, une telle déformation est insoutenable pour un élastomère au vu de nous simulations. Notre solution a consisté à éloigner le premier point adhérisé du piston par l'introduction d'une entretoise qui supporte la membrane mais n'est pas adhérisée (visible sur la coupe B.2b). Ainsi la membrane épouse l'entretoise large de 5 mm avec la possibilité de glisser et donc d'accommoder le pli en amont de la zone adhérisée. Cela élimine la singularité donc réduit radicalement le maximum de déformation relative de l'élastomère. Ainsi ces simulations permettent de vérifier et quantifier certains mécanismes difficilement modélisables du fait des grandes amplitude de déformation. Leur simplicité est une limitation mais permet de modifier les paramètres rapidement et explorer plusieurs mécanismes de manière à guider notre conception. De notre démarche découle le choix d'un couvercle plus complexe composé de quatre pièces combinant trois matériaux mais limitant radicalement la sollicitation de l'élastomère sous les fortes indentations attendues.

En résumé, nous avons pu concevoir une cellule rigide centrée sur l'échantillon en limitant strictement les volumes morts pour obtenir une très grande rigidité quitte à complexifier les accès capteurs et la thermalisation. Cela minimise l'indentation nécessaire à 2 mm selon nos calculs et simulations. Cela a ensuite permis de concevoir membrane adaptée dans une géométrie qui limite au maximum le risque de défaillance sous une telle indentation. La performance de la cellule est triplée et déterminée par la compressibilité des liquides autant que les déformations élastiques.

B.4 Etanchéité

La conception de nouveau dispositif pour haute pression pose des questions de sécurité qui concerne le risque d'éclatement ou de projection sous l'effet de pics de pression. En outre l'actionnement par une machine hydraulique suscite des risques du fait de l'écrasement. Ce premier danger assez intuitif d'un éclatement sous pression est en réalité très réduit (surtout en comparaison des gaz sous pression) car une fuite annule instantanément la pression en libérant juste quelques gouttes. Cependant la rupture de la tenue d'un simple thermocouple s'avère dangereuse ce qui impose d'interposer une paroi entre le dispositif et l'expérimentateur. Le deuxième risque d'écrasement est bien réel pour la manipulation et impose des précautions. En ce qui concerne l'échantillon nous avons pris la précaution d'un épaulement sur le piston afin qu'un écrasement maximal butte sur ces parties solides sans endommager

7. Le taux de déformation relative est maximal sur les surfaces extérieures des poutres fléchies et proportionnel à la flexion.

l'échantillon ou le fond de la cellule. Cela s'est avéré utile a l'occasion d'une erreur sur le redémarrage du piston qui a détruit la membrane à la manière d'un emporte pièce. Cette destruction de la membrane n'a donné lieu qu'à une fuite sans danger et l'épaulement à bien encaissé le choc de sorte que l'échantillon est resté indemne. Cette réalisation du pire scénario s'est donc révélée rassurante a posteriori. Le danger de notre dispositif que nous avons identifié concerne le doigt de gant du thermocouple qui a été brutalement éjecté lors de sa défaillance à 50 MPa.

La tenue des joints sous pression ne peux être garantie a priori malgré un strict respect des conditions d'usinage et de montage. Une fois leur tenue établie elle peut être garantie pour une certaine durée qui dépend de leur vieillissement qui est très mal connu en général donc nous n'avons obtenu aucune indication concernant notre usage qui est jugé intensif voir extrême du fait des chocs et des changements de température. Dans ce contexte, le comportement effectif des joints concentrait une grande incertitude que nous avons limitée par des examens minutieux et réflexion au cas par cas.

Le joint statique de fermeture du couvercle [8] a été recommandé par le distributeur et utilisé sans fuite jusqu'à 120 MPa. Cette excellente tenue du joint peut être en partie attribuée à sa conception à double lèvre prévue pour les sauts de pression (marteau hydraulique) qui est bien adaptée à nos cycles rapides. Toutefois ce joint est fortement écrasé par les couples de serrage élevés et les hautes pressions induisent une extrusion qui aboutit à des déformations plastiques de l'ordre du millimètre visibles sur la figure ci-dessous. Cette déformation résiduelle signe la mobilité du joint sous l'effet de la pression malgré une entregorge inférieur à 150 µm après serrage. L'épaisseur de joint marquée par ce mouvement est d'environ un millimètre ce qui indique que l'extrusion implique une part du joint bien supérieure à l'épaisseur de l'entregorge.

FIGURE B.6 – Le joint de fermeture de la cellule subit une déformation plastique avec l'usage sous forme d'une collerette due à l'extrusion dans l'entregorge.

Afin de vérifier cette hypothèse, et limiter l'extrusion, une collerette métallique d'épaisseur 150 µm a été formée sur mesure pour faire fonction de bague anti-extrusion. Les bagues anti-extrusion sont la stratégie classique pour éviter les extrusions de joint sous haute pression, formée de matériaux durs elles permettent de combler l'entregorge qui doit être strictement nul pour les usages au-delà de 70 MPa d'après certaines documentations de fabricants.

8. Merkel Stircomatic, Polyester Uréthane de grande dureté 95 Shore, diamètre extérieur de 58mm.

Notre bague anti extrusion est en acier et comble effectivement l'(entregorge et marques légèrement le couvercle avec un serrage de 45 Nm. Cette bague anti-extrusion parfaitement adaptée a considérablement réduit l'ampleur de la déformation résiduelle mais pas annulée ce qui démontre que l'extrusion du joint reste possible de par l'élargissement de l'entregorge sous l'effet du soulèvement du couvercle. On remarque que l'ajout de cette une collerette n'a pas impacté significativement la relation pression volume. Le seul impact observé après l'ajout de collerette est une légère réduction des brèves relaxations induites par une consigne de type marche de pression. Ce test a donc confirmé que le joint subit des déformations de grande ampleur sous pression, favorisé non seulement par l'entregorge restant après fermeture mais aussi et surtout par la déformation du couvercle sous pression. Malgré ces larges déformations difficilement annulables aucune fuite n'a été constatée dans les conditions d'usage correctes.

Le joint d'origine du capteur PHP163 est indiqué pour 200 MPa et parfaitement adapté pour un usage dynamique du capteur. Son montage dans une cavité usinée selon les recommandations a permis une bonne tenue à la pression mais a fuité l'issue de quelques usages à 80 MPa. L'examen de ce joint formé d'une lèvre en élastomère tendre renforcé par une bague anti extrusion montre une déformation de sa lèvre élastomère et un coincement de sa bague [9] dans sa cage par plasticité qui indique une mauvaise résistance aux chocs de pression et non un défaut ponctuel. Finalement, un joint du même type doté d'une bague en acier de meilleur qualité à parfaitement tenu. Ce qui illustre qu'il n'y a en pratique aucune garantie de tenue à la pression et que l'empirisme semble être la règle.

Les joints fournis avec le capteur de pression XPM6 indiqués jusqu'à 100 MPa sont formé d'une bague en élastomère très tendre formant deux lèvres qui est tenue entre deux bagues en acier comme renfort mécanique. Ces joint de conception avancée ont fuité par extrusion de l'élastomère autour de la bague extérieure à des pressions entre 70 MPa et 90 MPa comme visible sur la photo B.7. Cela a été répété à plusieurs reprises avec des joints neufs, sans défauts et installés suivant toutes les recommandations de serrage et d'usinage. Le fabricant ne semble donc pas capables de garantir une tenue à la pression statique dans le cadre de leur recommandation.

FIGURE B.7 – Joint d'origine du capteur XPM6 après défaillance par extrusion de l'élastomère (bleu), on voit les deux bagues de renfort.

Il se trouve que les joint utilisés pour ce capteur sur le montage de Ludivine Guillemot étaient des joints en cuivre très fin qui ont parfaitement tenu au fil des années à des pressions inférieures à 60 MPa. Malgré un usage unique en principe, ces joints ont tenu aux même pressions sur notre nouvelle cellule mais cédé à 70 MPa après déformation ellipsoïdale. Notre expérience de différents joints métalliques plus malléables (or, cuivre, indium) éprouvés avec succès à très hautes pressions (jusqu'à 700 MPa) pour la diffraction de neutrons nous a amené

9. Joint de type « Bague BS », fabriqué par *Le Joint Français* et distribué par IEHP

à tester différents joints en cuivre neufs et recuit de façon à être malléable (moins cristallin). Ces joints tiennent la pression mais se déforment légèrement à l'usage pour des pressions inférieures à 60 MPa. Au delà, les déformations s'accentuent le joint éclate ou fuite après de grandes déformations montrant que les forces de pression sont excessives pour ce métal malléable. En outre, l'usage de ces joint cuivre requière un couple de serrage plus fort que le joint indiqué par le fabricant pour que le cuivre épouse les aspérités de surface et assurer l'étanchéité. Ce couple élevé associé à la longue durée de nos expérience sous faisceau de neutron a provoqué une rupture complète du capteur à la fin des expériences. Le cuivre trop malléable nous a orienté vers les joint élastomères renforcés par des bagues aciers. La compacité impose des contraintes strictes sur le choix du joint [10]. Ce joint présente une très bonne tenue mais se déforme en ellipse pour des pressions typiques de 70 MPa aboutissant à des fuites. La bague de ce joint éclate à 130 MPa sans extrusion de l'élastomère comme le joint d'origine B.8. La défaillance du joint est donc due à l'effort mécanique et l'élastomère NBR a une dureté adaptée(85 Shore). Nous avons donc usiné une seconde couronne en acier qui est ajustée à la bague acier du joint qui évite toute déformation. Ce système de joint a été soumis à un usage intensif sans défaillance jusqu'à 100 MPa et de 5 °C à 70 °C avec un test jusqu'à 140 MPa.

FIGURE B.8 – Joint élastomère doté d'une bague de renfort : neuf, déformé, rompu. La tenue en pression est obtenue grâce à un renfort en acier ajusté à la bague.

Le capteur de pression PHP167 a été choisi pour sa capacité de mesure atteignant 300 MPa mais aussi pour sa conception moins compacte et plus robuste, l'étanchéité du capteur est assurée par un joint élastomère entouré d'une bague acier elle-même maintenue dans une cavité à l'avant du capteur. Ce joint est écrasé contre une face plane coté cellule ce qui présente une tenue mécanique idéale. La tenue en pression de ce système n'a pas été mise en défaut jusqu'à des pressions maximale de 100 MPa mais une fuite par usure a été constatée. En effet de très légère fuites ont fait leur apparition après de nombreuses utilisations, la lèvre en élastomère était déformée et la bague acier était coincée dans la cavité. Le retrait de cette bague a nécessité une force importante obtenue avec un tour ce qui montre que la résistance de la bague d'origine est insuffisante et se déforme sous notre usage . On peut remarquer que la combinaison d'une bague et d'une cavité présentent un risque de coincement au risque de rendre le capteur inutilisable mais permet de maintenir l'intégrité du joint. L'absence de stock de ce joint auprès du fabricant nous a amené à utiliser un autre joint de conception identique mais avec une bague d'un alliage plus rigide et dont le diamètre externe est légèrement inférieur et ne contacte plus la cavité. Ce joint présente une parfaite tenue

10. Joints communément appelés "Bague BS", fabriqué par *Le Joint Français* et distribué par IEHP

avec la pression après un usage intensif à 100 MPa et un test à 150 MPa sans déformation visible du joint.

Nous constatons donc que la tenue des joints à hautes pressions ne requière pas seulement un usinage et un assemblage selon les recommandations des fabricants mais de combiner un matériau juste assez malléable avec un renfort mécanique sur-mesure parfaitement adapté. On constate que les produits et les recommandations des fabricants n'offrent aucune garantie dans nos conditions d'usage ce qui nous fait supporter un risque élevé. Ces risques de fuite pourraient être évités avec une conception utilisant un joint torique placé dans une gorge similaire à notre joint de couvercle. Les difficultés rencontrées démontrent la difficulté d'assurer l'étanchéité dans nos conditions de chocs à haute pression. Par ailleurs, l'usage intensif de nos joints a révélé des enjeux de vieillissement au niveau de la résistance des métaux (mais pas des élastomères). En conclusion, les joints des fabricants des capteurs se sont révélés défaillants mais les solutions apportées ont permis d'assurer l'étanchéité au cours d'un usage intensif à une pression maximale de 100 MPa et un test jusqu'à 150 MPa. Pour l'avenir, la possibilité de remplacer les joints du capteur PHP167 assurera la durabilité.

B.5 Traitement des données

Le traitement des cycles d'intrusion-extrusion consiste à retirer des courbes pression-indentation, la contribution élastique de la cellule, pour isoler les plateaux d'intrusion et d'extrusion. Les pressions d'intrusion et d'extrusion sont prises comme les valeurs de la pression à mi-plateau, tandis que les volumes correspondant sont obtenus à partir de la largeur des plateaux.

Le détail de la méthode est présenté e Annexe (1)

Nous avons développé un programme de traitement automatisé des données afin de garantir une parfaite égalité de traitement des différentes mesures et une possibilité de revenir sur la méthode sans perte de temps. Ce programme a été codé en Python comme l'acquisition puis basculé en script Matlab®.

L'application du traitement rencontre des difficultés dès lors que l'imperfection de la linéarité devient significative ou qu le signal est peu marqué ou étalé en pression. Ainsi dans le cas des mésoporeux dont la distribution de taille de pore est significative et dont le volume poreux est limité la réalisation de mesures fiables requière des précautions.

La première étape du traitement est un filtrage des mesures pour éliminer les bruits qui affectent les mesures. En effet sur un cycle exécuté à vitesse maximale l'échantillonnée à 50 kHz raccourci les durées d'intégration et amplifie le bruit des capteurs. Ainsi la pression est affectée d'un bruit dont l'ampleur peut atteindre 1 MPa ce qui est très important au vu des effets que nous cherchons à mesurer qui sont typiquement de l'ordre du pourcent de la pression d'intrusion donc d'une fraction de MPa. De même la mesure de position comporte un bruit dont l'ampleur est de 13 mm^3 ce qui correspond à environs 10 % d'un volume d'intrusion typiquement mesuré dans nos expériences. Ces bruits de grande ampleurs résultent de notre choix du suréchantillonnage qui produit 10^4 point de mesure permettant un moyennage logiciel plutôt que matériel. Cela nous permet une réduction par moyennage à un millier de points dont nous pouvons assurer qu'ils n'ont pas été biaisés par un temps d'intégration électronique.

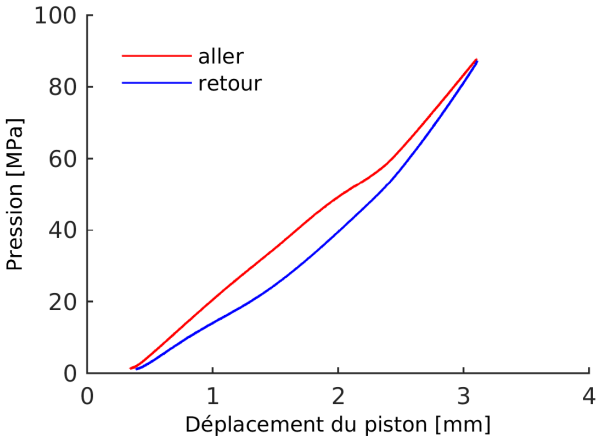


FIGURE B.9 – Un cycle brut typique obtenu à grande vitesse sur un échantillons MCM41 C16+C8 de référence avec H2O à 20 °C en quasistatique.

On constate sur ce cycle brut B.9 l'ampleur du bruit comparativement au signal d'intrusion qui est ici de faible ampleur. Le bruit n'est pas d'une ampleur comparable mais il n'est pas négligeable et doit être filtré rigoureusement pour les dérivations. Partant d'une simple moyenne glissante plus efficace qu'un filtrage fréquentiel nous avons constaté une bonne élimination du bruit mais au détriment d'une déformation des convexités des cycles qui n'est pas acceptable dans notre perspective. Nous avons donc implémenté un filtrage de Savitsky-Golay qui consiste à opérer une régression linéaire (ou d'ordre supérieure) locale et la substituer aux données d'origine. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec deux passent d'ordre 1 (linéaire) utilisant une fenêtre de filtrage fixée entre 1 et 2 MPa selon la convexité maximale du signal. Cette approche requière de nombreux calculs qui représentent l'essentiel du temps de calcul du traitement mais permet l'élimination du bruit au point que nous avons du mal à estimer l'ampleur résiduelle qui est très inférieure aux biais d'origines matériels dans la chaîne de mesure.

Le suréchantillonnage que nous avons recherché lors de l'établissement de la chaîne de mesure peut sembler excessif mais il visait précisément à pouvoir maîtriser exactement cette étape de lissage malgré les très faibles durées d'expériences. En effet nous avons pu effectuer le lissage de manière logicielle qui nous permet de garantir la non-déformation des cycles. Une électronique au temps d'intégration supérieur introduit en effet un lissage du type de la moyenne glissante dont nous avons vu l'impact et ces électroniques sont sujettes à des biais que nous avons pu constater en utilisant la chaîne de mesure de la machine hydraulique. Cette acquisition dont la fréquence est limitée à 6 kHz limitait l'échantillonnage aux plus grandes vitesses mais surtout nous avons observé des effets de déformation des cycles à grande vitesse capable de croiser les courbes de décharge et de charge.

Notre approche basée sur un large suréchantillonnage suivi d'un lissage logiciel se révèle donc essentielle afin d'effectuer un lissage avancé toute en garantissant la préservation de la forme des cycles.

Le principe du traitement est de décrire la contribution élastique dominant l'évolution du volume afin de la retirer pour ne conserver que la variation de volume effectivement due à l'intrusion/extrusion. Cela pourrait être fait avec une courbe sans échantillons ainsi nos démarches en ce sens se sont heurtée à la variabilité des cycles d'une expérience à une autre obtenu du fait des imperfections mécaniques. Cette impasse implique que la seule manière

de procéder est de retirer la contribution élastique et mécanique au volume mesuré. Ces contributions visibles sur les cycles blancs présentent plusieurs caractéristiques :

- ampleur largement dominante face à l'intrusion dans certains échantillons
- convexe à basse pression du fait des jeux mécaniques
- convexité variable et significative en décharge
- hystérèse significative entre charge et décharge (élastomère et frictions entre pièces)
- variation selon le degré de serrage de la cellule (élimine l'inflexion)

Nous avons donc construit une courbe de correction présentée ci-dessous B.10 formée de deux droites qui décrivent la pente inférieure et supérieure au signal étudié. La pente intermédiaire transite progressivement d'une pente à l'autre.

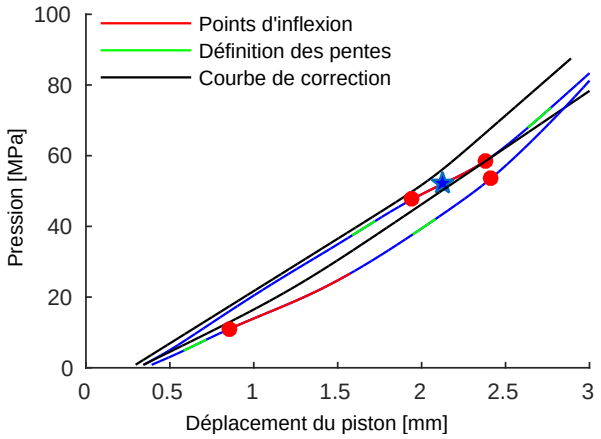


FIGURE B.10 – La courbe de correction (noir) est calculée à partir de régression sur les zones inférieures et supérieures (vert) au signal d'intrusion(rouge). Échantillons MCM41 C16+C8 de référence avec H2O à 20 °C en quasistatique.

La courbe de correction est construite à partir de la pente inférieure et supérieure à la zone d'intérêt en calculant une pente intermédiaire qui transite de la valeur de la pente inférieure vers la valeur de la pente supérieure. Cette valeur est calculée par une moyenne pondérée de la pente inférieure et supérieure. Le coefficient de pondération de la pente inférieure transite de 1 vers zéro selon une marche d'escalier adoucie qui est formée avec la fonction arctangente, le coefficient de pondération de la deuxième pente étant le complémentaire. Cette forme de la transition est un choix arbitraire qui a nécessairement un impact sur la forme du cycle qui dépend au premier ordre de l'écart entre les valeurs des pentes qui est supposé rester faible car provenant d'imperfections mécaniques déviant de la linéarité parfaite. Ainsi, une transition linéaire de ce coefficient a été testé sans constater de différence notable sur la forme de cycle obtenue de sorte que la fonction arctangente a été jugée préférable car plus douce. D'autres alternatives testées ont consisté à privilégier une valeur de pente au détriment de l'autre ou bien ajouter une composante quadratique, dans ces deux cas l'arbitraire subsistait et nous avons constaté des écarts significatifs avec les pentes locales que nous avons jugé peu physiques.

L'obtention automatique des pentes inférieures et supérieures au signal se fait par régression linéaire sur deux zones positionnée à distance fixe de l'intrusion qui est située grâce

au minimum et au maximum de la dérivée seconde qui marquent le début du plateau est s afin. Le calcule de la dérivée seconde est effectué par régression et non par différentielle pour éviter l'amplification du bruit. Par soucis d'économie ce calcul est réalisé avec le lissage des courbes.

Une fois cette correction réalisée nous lisons la pression d'intrusion au milieu du plateau et le volume d'intrusion par l'écart entre les deux droites quasi verticales encadrant ce plateau comme illustré ci-dessous B.11.

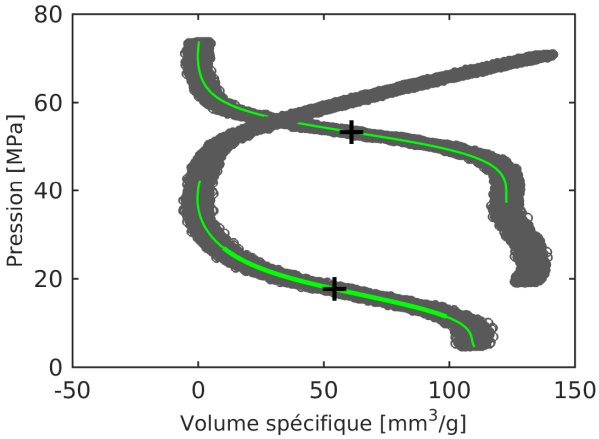


FIGURE B.11 – Les valeurs brutes après correction (gris), les données lissée et corrigée(vert), la croix indiquant la position du demi voluem intrudé pour la mesure de pression. Échantillons MCM41 C16+C8 de référence avec H2O à 20 °C en quasistatique.

Cette courbe permet de mieux comprendre l'ampleur du bruit et la nécessité d'un lissage rigoureux qui ne modifie pas la forme des cycles. On constate ici que la courbe issue du lissage ne présente pas d'écart. En pratique c'est la construction de la correction qui peut induire des incertitudes dans les mesures finales si le cycle brut est affecté de non-linéarité et d'un signal peu marqué.

Cette approche présente plusieurs forces qui sont d'abord la simplicité du principe, l'élimination du bruit sans déformation et son automatisation qui assure l'absence d'arbitraire dans les régressions et l'égalité du traitement. Ces deux dernières sont une nouveauté et surtout notre traitement se distingue des précédents par l'absence de correction de second ordre et d'ajustement manuel des régressions. Ce point s'est révélé essentiel pour affiner les modifications des paramètres et garantir le caractère agnostique du traitement. Toutefois on peut s'interroger sur la précisions des mesures et leurs biais. Au vu du filtrage et de la lecture des mesures nous estimons que l'essentiel de l'incertitude provient de la construction de la courbe de correction et des ajustements de paramètres ont pu impacter les mesures finales jusqu'à 0,5 MPa dans les cas typiques. Une mesure complémentaire de la pression d'intrusion avec le minimum de $\partial P/\partial V$ se révèle superposable dans les cas favorables ce qui renforce l'idée que la mesure de pression d'intrusion est alors indépendante de sa définition opérationnelle. Ces cas favorables présentent donc des mesures que nous considérons comme très précise et très fiables car non biaisées. Nous indiquerons donc notre estimation des incertitudes au cas par cas car elles dépendent surtout des expériences et non de la méthode de traitement.

L'essentiel des difficultés de traitement concerne les matériaux mésoporeux dont le signal est peu marqué et étalé du fait de la distribution de taille des pores ce qui amène une

grande difficulté de traitement en extrusion. En effet l'extrusion est intrinsèquement plus difficile en raison de la plus grande sensibilité de celle-ci à la taille du pore [34]. De plus les dissipations mécaniques induisent une convexité des courbes de décharge qui peuvent devenir comparable au signal recherché et les basses pressions d'extrusion approchent de la convexité d'ajustement mécanique ce qui rend souvent impossible d'appliquer la méthode ci-dessus. En pratique cela se traduit par une extrême sensibilité au paramètre déterminant les zones de régression linéaire et un volume extrudé qui est une fraction du volume d'intrusion. Dans ces cas là nous relevons la position de l'extrusion simplement avec le minimum de $\frac{\partial}{P}\partial V$. Nous avons vérifié sur des plateaux bien marqué (intrusion de mésoporeux) que cette mesure est identifiable à la mesure obtenue par correction mais dans le cas de plateau peu marqué et de convexité des cycles nous avons observé une sous-estimation significative qui peut devenir importante. Nos mesures en intrusion indiquent que le biais de sous estimation est constant si la convexité locale est constante. Cette prise de mesure est donc complémentaire et nous l'utilisons essentiellement pour suivre précisément l'impact de la vitesse grâce à son excellente reproductibilité. Ainsi les extrusions aux plus basses pressions sont mesurables jusqu'à la limite de détection à l'œil au prix d'un biais dont on peut juger de la constance au regard de la convexité.

En conclusion on peut considérer que le traitement fonctionne sur des échantillons favorables dans de bonnes conditions mécaniques. En revanche les faibles volumes poreux, étalés par des distributions de taille de pore et les imperfections mécaniques peuvent rendre des cycles quasiment inexploitables. Nous jugeons notre traitement hautement satisfaisant au vu de sa grande précision et reproductibilité dans les cas favorables. En outre il est mis en échec dans des cas hautement défavorables ou l'œil lui-même est incapable de donner une valeur précise du fait de raisons mécaniques ou des matériaux. À l'issu de ce travail, l'acquisition et le traitement nous semblent optimum ce constat oriente nos marges de progrès sur la mécanique de la cellule et le contrôle des matériaux.

Annexe C

Ensachage des échantillons

C.1 Sachets de protection des échantillons

Le besoin d'isoler les échantillons des contaminations externes sous une forme souple et sur-mesure a été satisfait par l'utilisation de sachet plastiques thermosoudables [34]. Nous avons remplacé le polyéthylène basse densité pour l'emballage standard précédemment utilisé par des sachets d'emballage sous vide composés de 20% de Polyamide (faible perméabilité) et 80% de polyethylène (thermosoudable) qui sont coextrudé afin d'offrir une barrière à la diffusion de gaz comme l'oxygène ou la vapeur d'eau. Les sachets utilisés sont formé de polymères épais de 90 µm et respectent les normes européennes du contact alimentaire [1] qui liste les composés autorisés [227]. Notre produit étant un film plastique souple les composants susceptibles de migrer sont des monomères, solvants de réaction et plastifiants. La volatilité des solvants et monomère réduit le risque de contamination car nous détectons aucune odeur même après chauffage et dégazons les sachets.

Les composés potentiellement contaminants sont les plastifiants utilisés pour la mise en forme et l'assouplissement des films plastiques comme les phtalates. La réglementation européenne du contact alimentaire fixe une limite de migration spécifique qui est la concentration totale des 20 phtalates autorisés [2] « sur la base du véritable rapport surface/volume dans les conditions d'utilisation réelles ou prévues » limitée à 60 mg kg^{-1} de denrée stockée. Nos échantillons de l'ordre du gramme pourraient donc contenir 60 µg de phtalates, d'autant que notre usage est un détournement. Le choix de placer le polyéthylène comme composé majoritaire et en face interne de l'échantillon réduit ce risque car ce polymère est réputé très inerte au contact alimentaire et utilise moins de plastifiant que les PVC (polyvinylchloride). Cependant le procédé par coextrusion est typiquement un procédé de plasturgie effectué à haute température où les phtalates présentent un grand intérêt pour abaisser la température de l'extrudeuse et augmenter la qualité et la vitesse de production. Nous n'avons pas trouvé de produit avec une mention « sans phtalate » et l'usage de plastifiant alternatif ne change pas notre situation qui est concernée par une contamination chimique indépendamment de ses conséquences toxicologiques. En vue d'estimer la réalité de la contamination, un échantillon d'éthanol pourrait être formé puis transmis à un laboratoire d'analyse pour chercher la présence des phtalates les plus courants [3] mais d'autres additifs sont envisageables. Pour

1. Réglement (CE) n° 1935/2004
2. Visible à l'Annexe 1, Tableau 2 le groupe de composant 32
3. DEHP, DBP, DIDP, DINP et BBP

nous assurer que la quantité d'additifs plastifiant n'était pas trop importante nous avons testé le comportement en température du sachet et comparé aux températures de fusions, en effet les plastifiant ont pour fonction d'abaisser la température de fusion et la rigidité des plastiques. La température de fusion du polyéthylène varie selon sa synthèse entre 80–110 °C qui est la plus courante pour ces types de produits (HDPE). La température de fusion du polyamide est de 215 °C donc nous avons inspecté la face interne du sachet et non pas son comportement global. Á une température de 100 °C le polyéthylène de référence est ramolli et le sachet indemne, à 115 °C en revanche le polyéthylène de référence est fondu alors que le sachet est déformé mais la face interne est simplement ramollie alors que la face externe en polyamide est indemne. Ainsi nous pouvons dire que la tenue en température de notre polyéthylène est bien celle d'un polyéthylène haute densité ce qui exclu la présence massive de plastifiants mais ne permet pas d'écarter une petite quantité. Mis à part la fusion du polyéthylène de référence nous n'avons pas remarqué d'odeur provenant du sachet.

Cette structure en deux couches coextrudées avec du polyamide en face externe vise à réduire la diffusion de gaz avec l'extérieur après formation des échantillons. L'enjeu est d'éviter la contamination, l'oxydation lente par le dioxygène dissout et la perte d'eau. Les valeurs de perméabilité obtenues auprès du fabricant et la surface de nos sachet nous permet d'estimer les échanges en conditions ambiantes selon les normes [4]. Pour l'eau l'estimation est de 5 mm^3/24h, très faible en comparaison du contenu de nos échantillon (1-1.5 mL) mais significatif pour le stockage à long terme. Concernant le dioxygène la perméabilité nous permet d'estimer la diffusion à 4,1 µmol/24h, or d'après les données de solubilité [228], 1 mL d'eau pure à 20 °C contient 0,3 µmol. Ainsi nous pouvons considérer que la concentration en oxygène dissout est égale à l'air ambiant, ce qui pourrait expliquer des oxydations en milieux aqueux sur le long terme. La donnée normée sur l'échange du CO_2 est le triple du dioxygène, ce qui nous amène à abandonner l'idée initiale d'étudier l'impact des gaz dissous sur l'extrusion. Ceci pourrait être envisageable avec des films formés de multiples couches (jusqu'à 10) comme les coextrusions actuelles permettent de réaliser, et l'utilisation de polymères dit « haute barrière » comme le EVOH [5] dont la perméabilité est trois à quatre ordres de grandeur inférieure au polyamide. [6]

L'utilisation de sachets imperméables aux gaz visait à éviter le dessèchement observé sur d'anciens sachets devenus contaminés en plus d'être secs au point de ne plus être utilisables en intrusion. Le stockage à long terme des échantillons environné d'eau a été abandonné à la suite du développement de biofilms autour des échantillons de sorte que nous avons simplement stocké les échantillons dans de petit sachets refermables et étiquetables. Ce stockage des échantillons sur une durée de 1 an a donné lieu à une grande perte de masse de 30–50 % par séchage. Sur une telle échelle de temps le vieillissement de la suspension et des matériaux est aussi problématique 8.6 de sorte que nous n'avons étudié au cours de ce travail que des échantillons préparés les jours précédents (dans la limite de quelques semaines). La solution que nous avons ensuite adoptée pour le stockage à long terme est d'utiliser la congélation afin de bloquer toute diffusion dans la glace. Les basses températures ont aussi pour effet de ralentir l'oxydation.

4. DIN 53122/53380
5. O_2 :3,9.10^{-4} mL mm/m^2/j/atm,CO_2 :6,6.10^{-3} mL mm/m^2/j/atm, N_2 :1,5.10^{-3} mL mm/m^2/j/atm
6. O_2 :1,4 mL mm/m^2/j/atm,CO_2 :1,85 mL mm/m^2/j/atm, N_2 :0,28 mL mm/m^2/j/atm selon le gaz considéré [229].

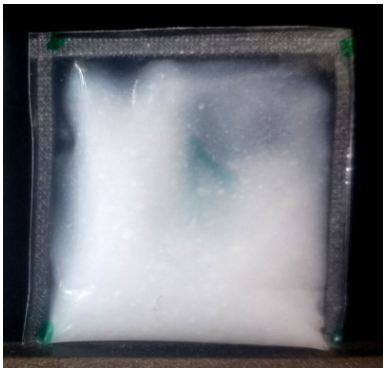


FIGURE C.1 – Echantillon typique protégé dans un sachet 3×3 cm.

Ainsi nous pensons que nos échantillons photographié ci-dessus C.1 étudiés à la suite de leur formations sont réellement stable en composition et exempt de contamination extérieure par les additifs du sachet, les micro-organismes extérieurs, poussières et autre contamination chimique. En revanche l'isolation des gaz est insuffisante pour nos études mais le potentiel des sachets multicouches actuels est prometteur.

C.2 Formation des échantillons :

La formation d'un échantillon à pression ambiante est très simple car elle consiste à former un sachet, y placer le matériau et le couvrir d'eau avant de thermosouder. La thermosoudure chasse l'eau par pincement et la difficulté reste de maintenir le liquide plus dense ($d \sim 1$) au-dessus d'une poudre très peu dense($d \sim 0.4$) et non mouillante. Une remontée de cette dernière empêche la soudure et peut rendre le sachet inutilisable. La difficulté consiste à mener à bien ces opérations sous vide, sans aucune possibilité de manipulation (*mani pulare*). C'est le propos de cette partie.

Nous avons pu utiliser au début de la thèse un dispositif datant de 2002 [34] au laboratoire Mateis [7]. Ce dispositif bien maîtrisé de longue date présentait deux limitations principales qui aboutissait à un risque de perte des matériaux pour environ un sachet sur cinq, pour environs un sachet sur quatre la formation de l'échantillon échoue mais la poudre restait partiellement récupérable. Les trois mécanismes principaux à l'origine de ces pertes reposent sur la très faible densité des poudres ($d \approx 0.4$ qui forment très facilement un aérosol qui se disperse dans l'ensemble du dispositif. L'échantillon est alors perdu et le dispositif doit être entièrement lavé.

Une approche qui a été explorée consiste à augmenter la densité par compactions de poudres en pastilles. Cette approche a été abandonnée car la pastille reste de densité inférieure à l'eau et remonte. La poudre a l'avantage de combler le fond ce qui stabilise l'ensemble grâce à la non-mouillabilité. Nous avons donc cherché à améliorer la stabilité de la poudre au fond du sachet.

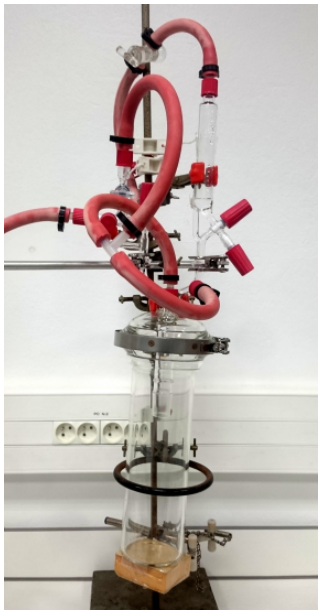
La limitation principale tient à la configuration des vannes qui ne permet pas une mise au vide garantissant l'équilibre des pressions internes et externes au sachet, ni l'utilisation d'atmosphère contrôlée. Nous avons donc repris la conception d'un nouveau dispositif. Ce dispositif sépare toujours l'intérieur et l'extérieur par l'emboutissage du sachet sur un tube

7. UMR 5510 : INSA, CNRS, UCBL Lyon1

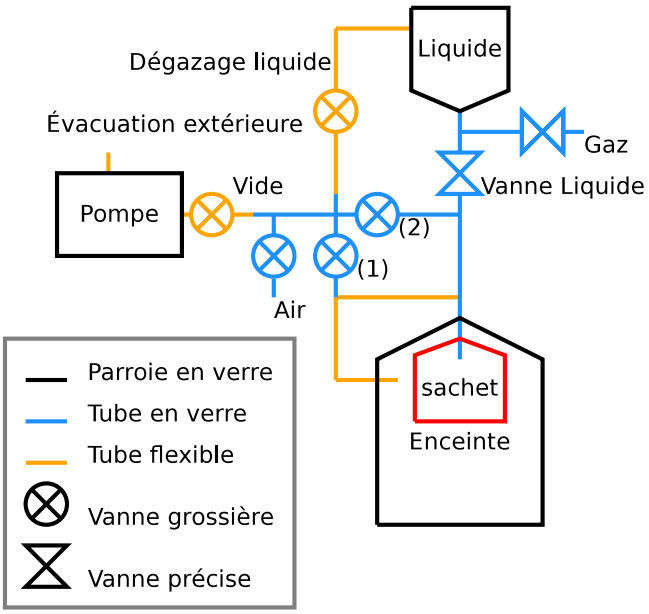
placé au sein d'une enceinte. En revanche les circulations de liquides et gaz ont été repensées pour aboutir aux améliorations suivantes :

- Circulation du gaz assurant l'équilibre aux parois du sachet.
- Vannes pointeau précises en PTFE [8] pour le liquide
- Vannes progressives pour les gaz.
- Vannes sur flexibles remplaçables.
- Circulation du liquide repensée sans point stagnant
- Modulaire et entièrement démontable pour lavage.
- Renfort et sécurisation des modules pour éviter implosion en cas de choc

Ce dispositif a été dessiné et réalisé avec Verre Équipement [9] et une annexe décrit son utilisation qui a été simplifiée C. Par ailleurs, cette nouvelle conception permet de former l'échantillon sous atmosphère contrôlée en vu d'étudier l'impact des gaz dissous mais nos sachets ne sont pas imperméables aux gaz sur plus de quelques heures C.1. Voici ci-dessous une photo du dispositif assemblé ainsi qu'un schéma fonctionnel pour plus de clarté :



(a)



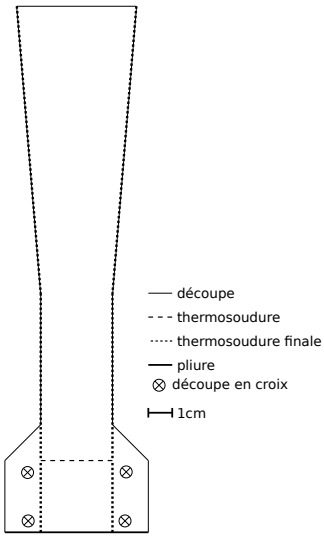
(b)

FIGURE C.2 – (a) Photo du dispositif d'ensachage, (b) schématisé pour illustrer la circulation indépendante des différents liquides et gaz. Le protocole est décrit en annexe C.

Le résultat de cette conception schématisée ci-dessus C.2 est une forte réduction des pertes d'échantillons. Le premier mécanisme de perte est éliminé grâce au bon équilibre des pressions internes et externe au sachet, ainsi l'écrasement du sachet éjectant l'aérosol n'a plus été observé. Le deuxième mécanisme d'éjection du matériau est la vaporisation incontrôlée du liquide au contact de la poudre. En effet, le niveau de vide atteint lors du dégazage ($P \approx 1mbar$) est inférieur à la pression de vapeur saturante de l'eau de sorte qu'une phase d'évaporation et d'invasion par de la vapeur d'eau à la pression saturante est essentielle. Cet

8. Polytetrafluoroethylène
9. www.verre-equipements.fr 0472421101, 3 rue des quatre chemins, 69660 Collonge au Mont d'or

équilibrage est permis par la nouvelle circulation des gaz et élimine pratiquement ce second risque. Le troisième mécanisme de déstabilisation de la poudre et de formation d'aérosol est du a la quantité de mouvement du liquide s'écoulant sur la paroi verticale avant d'impacter la poudre. La nouvelle circulation permet de produire un goutte à goutte précis mais la vitesse des gouttes est excessive. Brièvement la difficulté tient à la nécessité de ralentir des gouttes tout en maintenant l'espace nécessaire à la libre circulation des gaz et la thermosoudure. La solution finalement adoptée est visible sur la photo C.3b et consiste à introduire un tube en verre dont le diamètre externe est ajusté au diamètre du tube formant le sachet C.3a. Ainsi les gouttes sont piégées entre les deux parois, et l'imbibition de cet espace produit des gouttes à vitesse nulle juste au-dessus de la poudre. Ce tube est amovible pour permettre la thermosoudure.



(a) patron du sachet plastique

(b) Sachet préparé avant remplissage

FIGURE C.3 – Le sachet est conçu pour s'ajuster à un tube en verre et une cale en plexiglas, le protocole est décrit en annexeC.

À l'issu de ces développements d'apparence triviale nous n'avons pratiquement plus perdu un seul échantillon au cours de la préparation, ceci s'est révélé déterminant face aux petites quantités produites par chaque batch de synthèse et cesser de devoir mélanger différents lots de synthèse.

C.3 Protocoles d'ensachage des échantillons

Le dispositif a été largement simplifié dans sa manipulation ce qui évite le risque de perte de l'échantillon qui est très pulvérulent :

1. Le matériau est introduit dans le fond du sachet et pesé.

2. Le tube plastique souple est pénétré d'un tube en verre immobilisé par la friction. Il est déterminant pour la suite que ce tube soit positionné de façon à être situé juste un centimètre au-dessus de la poudre sans former de pli du sachet.
3. Le sachet est embouti grâce à son ouverture conique sur le tube en verre du dispositif. Une graisse à vide assure l'étanchéité de cette connexion qui suspend le sachet par friction. Les deux tubes en verre sont ainsi espacé de quelques centimètres et la forme conique assure que tout liquide tombant du large tube supérieur se trouve coincé entre le tube en verre inférieur et la paroi plastique.
4. La mise au vide se fait de la pompe vers le sachet de façon progressive après avoir vérifié que toutes les vannes sont fermées à l'exception de la connexion entre le vase et le sachet. En effet cette dernière assure l'équilibre des pressions aux parois du sachet qui sont en outre soutenues par le tube en verre intérieur. Ces nouveaux éléments éliminent le risque récurent de perdre l'échantillon par aspiration mais il faut surveiller la forme du sachet.
5. Ce dégazage du matériau poreux à une pression de l'ordre de 1 mbar dure 6 heures.
6. Remplissage de la burette (réservoir supérieur) par la solution désirée.
7. Fermeture des vannes du vase et du sachet (connexion maintenue) préalablement à l'ouverture des vannes de dégazage du liquide.
8. Dégazage du liquide d'une durée typique de 10 min. On observe une évaporation forcée de l'eau car la pression est inférieure à la pression de vapeur saturante à température ambiante, cela refroidit les parois et indique la fin du dégazage qui .
9. La vanne de la pompe est coupée et les autres vannes sont ouvertes afin d'équilibrer les pressions entre le réservoir supérieur, le sachet et le vase inférieur. On recommande d'agiter le sachet inférieur afin de tasser et compacter le matériau qu sera ainsi plus stable pour l'étape suivante.
10. L'introduction du liquide dans le sachet est l'étape la plus délicate, la vanne pointeau est ouverte de façon à laisser quelques gouttes se libérer de façon espacée afin de vérifier qu'elles tombent bien entre la paroi plastique et le tube interne en verre. On observe alors une lente imbibition de cet interstice qui libère les gouttes à vitesses nulle à l'extrémité inférieure du tube. Leur chute libre est ainsi réduite au minimum et permet de ne pas déstabiliser la poudre qui est de densité nettement inférieure et d'une grande pulvérulence.
11. Étape Délicate : Le remplissage du sachet se poursuit goutte à goutte jusqu'à un excès de quelques millilitres. La vanne d'introduction du liquide est fermée.
12. Le retour à pression ambiante se fait après vérification que toutes les vannes sont fermées sauf la connexion vase-sachet et la pompe débranchée. L'ouverture successive et progressive de la vanne extérieure évite de déstabiliser l'échantillon alors que l'eau pénètre le volume entre les grains poreux.
13. Étape Délicate : Le dispositif est ouvert, le sachet retiré et le tube en verre délicatement extrait car la situation est toujours très instable mécaniquement. Cependant cela doit être rapidement exécuté sans quoi des grumeaux de poudre remontent à la surface menaçant la possibilité de thermosouder. La présence de poudre sur la paroi intérieure du sachet est normalement négligeable mais un excès peut empêcher la soudure. Cela

peut être évité en essuyant cette surface interne avec une spatule ronde mais demande des précautions.

14. Étape Délicate : Le sachet est alors introduit dans une thermosoudeuse donc l'écrasement à température maximale chasse l'eau et soude les deux parois plastique formant une fermeture hermétique. Celle-ci doit être immédiatement examinée et testée par une agitation et un écrasement prudent du sachet car sa tenue n'est pas garantie. Nous conseillons de retourner le sachet et de renouveler la soudure à température modérée. Un excès de répétition ou de température peut percer le sachet.
15. Le sachet est découpé et les chutes plastiques pesée ce qui permet de calculer la composition massique exacte du sachet en matériaux/liquide/plastique. L'agitation du sachet permet une bonne dispersion de la poudre et le révéler une bulle dont la taille peut être millimétrique. Cela correspond en ordre de grandeur au gaz résiduel présent dans la poudre à la pression de dégazage (1 mbar). Une éventuelle bulle de taille supérieure peut être éliminée par un trou d'aiguille suivi d'une soudure de clôture. Cette dernière manipulation est un dernier recours qui demande une grande dextérité et questionne la qualité de l'ensachage réalisé mais permet de tester un échantillon précieux.

Le fait de revenir à l'atmosphère avant de refermer hermétiquement le sachet peut susciter des doutes quant au dégazage effectif du liquide. Nous avons vérifié cela en dégazant à nouveau un sachet ainsi sorti à l'air pendant 5 min. Nous n'avons observé aucune bulle se former avant d'atteindre la pression de vapeur saturante. Ainsi nous pouvons affirmer que le liquide des sachets ne réabsorbe pas de gaz de façon significative pendant la période d'exposition (1 min). En absence d'agitation du liquide une éventuelle dissolution de gaz ne concernerait que les couches superficielles qui ne sont pas contenue dans le sachet fermé par soudure (diffusion lente).

Annexe D

Mesures complémentaires : intrusions partielles

L'intrusion dans le système poreux des MCM-41 peut se produire de deux manières. La première consiste à considérer un remplissage successif mais total des pores sous l'effet des différences de taille de pore. Dans ce cas la forme de la courbe d'intrusion décrit directement la distribution de taille des pores. Selon cette hypothèse un arrêt de l'intrusion à un remplissage partiel devrait produire une extrusion par nucléation qui retrouve donc la courbe d'un cycle d'intrusion totale.

La seconde hypothèse considère un remplissage partiel de l'ensemble des pores, cela serrait favorisé par un couplage mécanique ou via les interactions de Van Der Waals entre pores voisins. Dans ce cas la forme de la courbe décrit un coût énergétique dépendant de la fraction de remplissage des pores avec par exemple des densités de greffage différentes, une géométrie modifiée et finalement une compressibilité des interfaces. Selon cette hypothèse un cycle d'intrusion partielle devrait produire un début d'extrusion à pression quasiment constante puisque la nucléation n'est alors pas nécessaire et les ménisques recèdent. On attend cependant une baisse de pression due à l'hystérèse de l'angle de contact ce qui peut rapprocher les deux cas de figure.

Ces deux modes de remplissages sont plausibles malgré des indices en faveur du premier, nous avons voulu trancher cette question de façon définitive et sans ambiguïté en mesurant des cycles d'intrusion partielles. De telles expériences sont inédites à notre connaissance et cela peut s'expliquer par les limitations expérimentales qui ne rendent pas évidente a priori la distinction entre les deux cas de figure. En effet au-delà de l'hystérèse d'angle de contact il faut considérer la domination des déformations élastiques et les relaxations mécaniques qui peuvent induire une chute de pression. Nous avons donc choisi un échantillon présentant un volume poreux maximal et fermé la cellule de pression au couple maximal afin de maximiser le signal face aux effets élastiques.

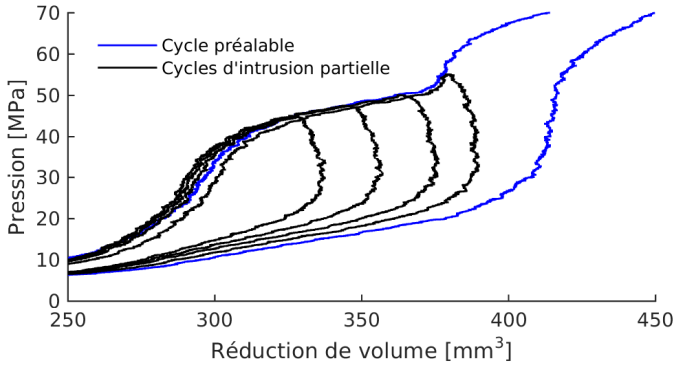


FIGURE D.1 – Cycles d'intrusion partielles sur un un MCM-41 (C16) greffé C8. Nous avons ici uniquement corrigé l'élasticité pour améliorer la lisibilité.

Les cycles d'intrusion partielle indiquent clairement que la pression suis la courbe d'extrusion au retour et non celle d'intrusion. Cela ne pourrait pas s'expliquer par l'hystérèse d'angle de contact sauf à supposer que ce phénomène est responsable des écarts observés en intrusion totale contrairement à la nucléation. Concernant la relaxation mécanique on observe effectivement un effet ; la forme arrondie du début de l'extrusion est un artefact mécanique qui se comprends en examinant les courbes brutes ci-dessous :

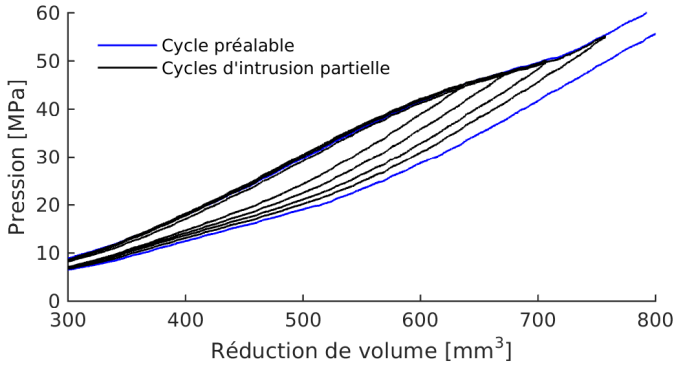


FIGURE D.2 – Cycles bruts sans aucune correction de l'intrusion partielle sur un MCM-41 (C16) greffé C8. La lisibilité à l'oeil est limitée mais on peut examiner l'impact de la cellule de pression sur l'élasticité.

On remarque en effet que la pente du début de l'extrusion partielle est plus raide que la pente associée à l'élasticité, cela explique l'observation précédente. Cette raideur est systématiquement observée au début des décompressions et provient de la relaxation mécanique. Ces relaxations sont la principale contribution à l'hystérèse sur un cycle sans échantillon mais leur origine n'est pas clairement établie, des frottements comme des jeux mécaniques peuvent être invoqués. Ces précision et l'examen des courbes brute permet de conclure que le retour d'intrusion partielle suis bien l'élasticité aux hystérèses mécaniques près. En conclusion ces expériences prouvent que le mode de remplissage des pores au cours de l'intrusion est bien successif et total et invalide l'hypothèse d'un remplissage partiel de l'ensemble des pores. Ce test lève donc l'ambiguïté entre deux hypothèses et nous permet d'interpréter les courbes d'intrusion comme des courbes de porométrie classique déterminées par la distribution de taille des pores.

Table des figures

1.1 (a)Schéma de principe du fonctionnement d'un Système Hétérogène Lyophobe (SHL). Le stockage d'énergie est associé à l'intrusion forcée de liquide dans les pores d'un matériau nanoporeux lyophobe, à la pression p_i. La restitution d'énergie est associée à l'expulsion spontanée du liquide hors des pores à une pression d'extrusion p_e inférieure ou égale à p_i. (b) Exemple de cycle réel d'intrusion/extrusion avec hysteresis d'après [2]. 8

1.2 (a) Exemple d'actionneur à verrou thermique et (b) de système amortisseur pour l'automobile, d'après [4]. 9

1.3 (a) Diagramme de Ragone présentant la puissance spécifique en fonction de l'énergie spécifique pour les moyens de stockage les plus courant, d'après [1]. Le rapport de ces deux grandeurs correspond au temps typique nécessaire pour stocker l'énergie. (b) Évolution de la forme des cycles d'hystérésis pour un SHL soumis à une succession d'intrusion/extrusion à une fréquence de 1 Hz. Le nombre de cycles effectués est indiqué sur la branche d'intrusion d'après [5]. 10

1.4 Mouillage d'une goutte caractérisé par l'angle de contact θ. Sont représentées les tensions de surface liquide/vapeur γ_{lv}, solide/liquide γ_{sl} et solide/vapeur γ_{sv} 11

1.5 (a) Schéma d'une particule poreuse comportant différents types de pores. (b) Frontière entre micropores et mésopores comparée aux ordres de grandeur de différentes échelles caractéristiques. 13

1.6 (a)Pression d'intrusion d'eau en fonction de l'inverse du rayon de pore d'après [9]. (b) Vue schématique de l'intrusion d'eau dans un nanopore cylindrique. . 15

1.7 (a) Dépendance de la pression d'extrusion p_{ext} en fonction de la durée d'extrusion t_{ext}. Le processus est supposé amorcé par la nucléation d'une bulle de vapeur. (b) Volume de nucléation mesuré à partir de la pente de p_{ext} en fonction de $\ln t_{ext}$ et comparé au volume prédit à partir du rayon de pore (rectangles de couleur) d'après [2]. 16

1.8 (a) Schéma de l'effet d'exclusion des ions hors des pores d'une matrice microporeuse sélective, d'après [14]. (b) Augmentation des pression d'intrusion et d'extrusion en fonction de la concentration en sel en présence. 18

1.9 Ecart entre les pressions d'intrusion/extrusion en présence de solutions salines et ces mêmes pressions en présence d'eau pure en fonction du produit c_sRT de la loi de Van 't Hoff [14, 15]. 19

1.10 Principaux sites dans le monde menant des recherches sur les systèmes nanoporeux lyophobes. La France est le pays qui présente le plus d'équipes travaillant sur ce sujet actuellement. 20

1.11 (a) Simulation par dynamique moléculaire de la vidange d'un nanopore hydrophobe amorcé par la nucléation d'une bulle de vapeur, d'après Tinti et al [20]. (b) Mesure des quantités de chaleur associées aux phénomènes d'intrusion et d'extrusion d'eau dans le microporeux ZIF-8, d'après Grosu et col. [22]. . . . 21

2.1 Schéma du dispositif d'intrusion dynamique haute pression fondé sur l'utilisation d'un soufflet métallique [38]. L'échantillon formé du milieu nanoporeux mélangé au liquide d'intérêt est contenu dans un sachet souple placé au sein du dispositif rempli de glycerol pour transmettre la pression. 26
2.2 (a) Soufflet métallique sollicité au delà de son seuil de pression maximale de 60 MPa. (b) Soufflet élastomère, le piston est plié pour révéler la rupture de l'adhérisation à sa base. 27
2.3 Diffraction de neutrons (SANS) sur des MCM-41 greffés avec différents ligands organiques d'après Schoeffel et. col. [50], la position des pics combinée avec le volume poreux mesuré par adsorption d'azote permet de mesurer l'épaisseur des murs et sa dépendance avec le greffage organique. 30

3.1 Relation entre la pression de condensation et la taille de pores suivant différentes approches. 36
3.2 Principe de la diffraction sur des plans réticulaires, tirée de [39], le déphasage entre les deux chemins induit des interférences constructives selon une condition géométrique sur l'angle θ. Un matériaux cristallin de symétrie complexe induit un ensemble de pics comparables aux bases de référence et simulations. 38
3.3 Représentation schématique de la fraction de liquide contenue dans un nanopore en fonction de l'écart du potentiel chimique par rapport à l'état de saturation dans le cas mouillant à gauche et non-mouillant à droite. 39
3.4 Exemple de test au méthanol donné par Evonik©ou sont indiquées quelques poudres de silicates rendues hydrophobes en formulation. 41

5.1 (a) Vue MEB d'agrégats de ZIF-8 produit par BASF, (b) Schéma d'organisation des cage et vue de la structure des portes inter-cages d'après Ferreira et col. [**?**]. 53
5.2 (a) Diffraction de Rayon X de poudre de ZIF-8. (b) Adsorption d'azote du ZIF-8 de BASF, le volume poreux est uniquement microporeux comme attendu. 54
5.3 Images MEB (Microscopie Electronique à Balayage) : (a) 0,7 µm (b) 1,0 µm (c) 2,0 µm. On reconnaît des dodécaèdres rhombiques attendus pour ces conditions de synthèse dans le méthanol. 54
5.4 Diffraction de Rayon X (DRX, voir paragraphe 6.4.1) des poudres synthétisées : (a) ZIF-8-700. (b) ZIF-8-1000. (c) ZIF-8-2000. 56
5.5 Images MEB (Microscopie Electronique à Balayage) : (a) 0,7 µm (b) 1,0 µm (c) 2,0 µm 57
5.6 Analyse thermogravimétrique du ZIF-8 produit par BASF. 58

6.1 (a) Vue en TEM de pores de MCM-41 d'après Beck et col. [66]. (b) Exemple de test de mouillage au méthanol. L'échantillon de MCM-41 flotte sans imbibition à 60%, à 65% il s'imbibe spontanément et se disperse dans le liquide à 70%. . 62

6.2 Courbe d'intrusion obtenue après greffage en milieux anhydre de triméthylchlorosilane sur l'échantillon obtenu par voie acide après extraction en milieux alcoolique acide. 62

6.3 Comparaison des DRX6.4.1 obtenues sur des échantillons synthétisés par voie alcaline et par voie acide après extraction des tensioactifs par reflux dans de l'éthanol acide dans les deux cas. Les pores de l'échantillon acide sont très peu ordonnés en comparaison de ceux de l'échantillon alcalin. 66

6.4 Comparaison des DRX obtenues sur un échantillon synthétisé par voie acide avant et après extraction puis après greffage. Par soucis de lisibilité un facteur amplificateur de 3 a été appliqué sur la DRX de l'échantillon avant extraction. 67

6.5 Diffraction de rayons X sur un échantillon formé avec le tensioactif C18 après calcination courte, longue ou extraction alcoolique acide 68

6.6 Adsorption de diazote après calcination et dégazage sur les échantillons synthétisés avec différents tensioactifs « CN » où N indique le nombre de carbone de la chaîne aliphatique. Les courbes sont décalées de 100 cm^3/g pour la lisibilité. 68

6.7 Taille des pores mesurée via différentes méthodes : Géométrique,Gürvitch, BJH, BJH corrigée Halsey-Ahn-Tolman (BJH-HAT), Broekhoff et de Boer (BdB), Horvath-Kawazoe-Saito-Foley(HKST) ainsi que la moyenne de la méthode géométrique et de BJH-HAT. 70

6.8 Volume d'adsorption V_{ads} de diazote après greffage de C8 et dégazage sur le MCM-41 synthétisé avec un tensioactif C16. 71

6.9 Diamètre de pores des MCM-41 de différentes longueurs de chaîne greffés avec C8. L'incertitude est estimée à $\pm 1\,\%$. La ligne pointillée est une régression linéaire qui est un guide pour les yeux. 72

6.10 Analyse thermogravimétrique de l'échantillon de référence MCM-41 C16 greffé C8. 74

6.11 Modèle moléculaire de la molécule de greffon C8 (n-octyl diméthylsilane) greffé sur SiO_2, la configuration résulte d'une énergie minimisée par MonteCarlo. Réalisé avec le logiciel open source Avogadro de dessin moléculaire. La distance mesurée entre l'atome de silicum et l'hydrogène de l'apex est de 11,4 Å, la largeur est estimée à ~ 3 Å. 75

6.12 Schéma de la surface intérieure des pores de MCM-41 (C16) greffé par C8 avec une grille de 1 nm de coté et des grandeurs à l'échelle. Les greffons C8 (n-octyl diméthylsilane) sont représentés par un barreau rouge correspondant à leur extension maximale (1,1 nm). Le positionnement des greffons correspond à la densité moyenne mesurée (0,61 nm^{-2}), l'orientation suit une distribution aléatoire uniforme qui ne considère pas de gène stérique. Les disques rouges transparents représentent la surface qui peut être couverte par les greffons dans les différentes configurations angulaires. La hauteur de la figure correspond au périmètre du pore 11 nm, la largeur permet d'apprécier les variations de densité. 76

7.1 Simulation de la membrane avec application de 50 MPa et un déplacement imposé de 2 mm. Voir annexe B 82

7.2 (a) Vue d'ensemble de la cellule : piston couleur fushia, guidage couleur sable, couvercle en bleu, coeur couleur citrouille avec taraudages pour capteurs, partie basse en vert avec embouts de circulation pour thermalisation. Au premier plan est le capteur de déplacement solidaire du piston. (b) Coupe de la cellule : le piston est guidé par un cone (turquoise) et contacte la membrane élastomère (jaune vif) adhérisée sur la galette (vert feuille) en appui sur le coeur de la cellule via un joint occupant la gorge. On remarque en arrière plan deux piquages d'accès pour des capteurs. La pièce violette est un insert métallique optionnel permettant de réduire le volume mort de la cellule. 83

7.3 Echantillon typique protégé dans un sachet 3×3 cm. 85

7.4 Mesures brutes obtenues sur un échantillon composé de silice colloïdale hydrophile. La cellule est assemblée sans insert métallique et est fermée avec un couple de serrage de 60 Nm selon la discussion *infra* 7.2). 86

7.5 L'application d'un couple de serrage de 60 Nm induit une précontrainte très forte et entraine le dépassement du seuil de plasticité (zones en rouge). 88

7.6 La dépendance pression-déplacement est reproductible et superposable jusqu'à 100 MPa. Une inflexion dont la position dépends du couple de serrage du couvercle de la cellule se traduit par une chute de moitié de la rigidité. Le retour brutal (courbe rouge) correspond à une défaillance du joint au cours de cette série d'expérience 89

7.7 La position des points d'inflexions est obtenue via le minimum de la dérivée seconde de la pression en fonction de l'indentation. Cette méthode automatique est fiable mais les imperfections des courbes combinées à l'étalement de l'inflexion induisent une incertitude. (a) L'indentation du point d'inflexion dépend linéairement du couple de serrage de la cellule. (b) La pression du point d'inflexion dépend linéairement du couple de serrage de la cellule (c) La traduction de la courbe **(b)**en termes de forces opposées selon l'axe vertical de la figure. On compare ainsi la projection selon la verticale des forces de pression internes à la force de compression du couvercle résultant du serrage. 90

7.8 A gauche : cycle brut typique obtenu à grande vitesse sur un échantillons MCM41 C16+C8 de référence avec H2O à 20 °C en quasistatique. A droite : cycle d'intrusion-extrusion obtenu après suppression de la déformation de la cellule. 92

7.9 Dynamique d'intrusion de l'eau dans un échantillon C16 greffé C8 qui présente un plateau intrusion très marqué ce qui donne des mesures de pression d'intrusion par le minimum de la dérivée égales aux mesures par correction. L'incrémentation resserrée en température et vitesse permet d'apprécier les incertitudes expérimentales. 93

7.10 Dynamique d'intrusion de l'eau dans un échantillon C16 greffé C8 de 416 mg qui présente un plateau d'ampleur limitée par la masse d'échantillon mais exploitable par la méthode de correction élastique ($\star$) ainsi que la méthode dérivée (+). La comparaison des deux méthodes de mesure de la pression d'intrusion ne présentent pas un bon accord aux températures inférieures à 40 °C. On remarque ici que ce écart est croissant avec la réduction de durée d'intrusion. Les données obtenues par correction élastiques ont été corrigée des erreurs manifeste de sorte que ce biais résulte de sa sensibilité aux imperfections de linéarités. 94

8.1 Dynamique d'intrusion (haut) et d'extrusion (bas) de l'eau dans un échantillon C16 greffé C8 de 416 mg exploitées grâce à la méthode de traitement par dérivation. 98

8.2 Pression d'intrusion et d'extrusion de l'eau dans un échantillon C16 greffé C8 de 416 mg mesuré par dérivation, pour un temps de référence t_0=1 s. Les valeurs sont obtenues à partir de régressions linéaires en fonction du logarithme du temps effectuées sur les mesures cinétiques (fig. 8.1). La précision de ±0,22 MPa, est très nettement améliorée par rapport à l'utilisation d'un seul point de mesure. 100

8.3 Pression d'intrusion et d'extrusion de la figure (8.2) adimensionnées par $2\gamma_{LV}(T)/R_{pore}$. 100

8.4 Volume d'activation déduit de la cinétique logarithmique des pressions d'extrusion selon l'équation (8.1). 101

8.5 Tension de la ligne triple eau/greffage/vapeur obtenue à partir de l'offset de la cinétique logarithmique des pressions d'extrusion, en utilisant le modèle de nucléation de Saugey et al [2]. 102

8.6 Volume d'activation décrivant la cinétique logarithmique d'intrusion de l'eau dans l'échantillon C16 greffé C8 de 416mg. 103

8.7 Pressions d'intrusion (à gauche) et d'extrusion (à droite) de solution alcaline (pH = 11, KOH) dans la matrice C16 greffée C8, en fonction du temps du processus. 108

8.8 A gauche : pression d'intrusion et d'extrusion de solution alcaline (pH = 11, KOH) dans la matrice C16 greffée C8 de 416 mg. Les valeurs sont obtenues à partir de régressions linéaires en fonction du logarithme du temps effectuées sur les mesures cinétiques. A droite : pressions renormalisées par $2\gamma_{LV}(T)/R_p$. 109

8.9 Volume d'activation déduit de la cinétique logarithmique des pressions d'extrusion (à gauche) et d'intrusion (à droite) selon l'équation (8.1). 109

8.10 Mesures de la dynamique d'intrusion-extrusion avec D2O sur le même échantillon que l'eau pure et l'eau alcaline(MCM-41 C16 greffé C8). La linéarité des cycle bruts et le volume poreux important de cet échantillon produisent des mesures plus précises. 110

8.11 A gauche : pression d'intrusion et d'extrusion de D2O dans la matrice C16 greffée C8 de 416 mg. Les valeurs sont obtenues à partir de régressions linéaires en fonction du logarithme du temps effectuées sur les mesures cinétiques. A droite : pressions renormalisées par $2\gamma_{LV}(T)/R_p$ 110

8.12 Volume d'activation déduit de la cinétique logarithmique des pressions d'extrusion (à gauche) et d'intrusion (à droite) selon l'équation (8.1). 111
8.13 Pression d'intrusion et d'extrusion de référence (temps de 1 seconde) de solution de NaCl dans la matrice C16 greffée C8, en fonction de la concentration de NaCl. La ligne interrompue correspond à une surpression osmotique $P = NRT$, où N est la concentration en moles/m^3 de la solution. 112
8.14 Pressions d'intrusion et d'extrusion dynamique d'une solution de NaCl de 6 mol/L sur l'échantillon C16 greffé C8. 112
8.15 Volumes d'activation pilotant la cinétique logarithmique de la pression d'intrusion (cercles pleins) et d'extrusion (triangles) de différentes solutions aqueuses dans l'échantillon C16 greffé C8. 113
8.16 Pression d'intrusion lors de cycles successifs à 20 °C. A chaque cycle la pression appliquée est élevée jusqu'à 70 MPa et maintenue à cette valeur pendant 5 minutes. 114
8.17 Vieillissement du greffage des MCM-41 sous mouillage forcé pendant 1 heure répété trois fois. L'échantillon est formé du même matériaux que celui utilisé pour la diffraction de neutrons, matrice MCM-41 (C16) greffée C8. 115

9.1 Pression en fonction du volume spécifique au cours d'un cycle d'intrusion/extrusion de H_2O dans le ZIF-8 fournit par BASF à 25 °C pour une durée d'intrusion de 5 s. 118
9.2 Comparaison des pressions d'intrusion (symbole pleins) et d'extrusion (symboles vides) d'eau dans particules de ZIF-8 en fonction de leur taille à température ambiante (symboles rouges) comparées aux valeurs de Khay et col. (symboles bleus, particules cubiques □, sphériques ○, dodécahèdre rhombique ◇) [183] et celles obtenues avec le ZIF-8 de BASF (symboles verts, taille de particule telle que fournie par Sigma Aldrich). A droite figure des images MEB de particules obtenues par différentes voies de synthèse par Khay et col. 120
9.3 Pressions d'intrusion p_i du couple ZIF-8/H_2O en fonction du temps d'intrusion t_i en échelle semi-log pour différentes températures (de bleu à rouge : 5, 10, 15, 25, 30, 50, 60, 70 °C). Les courbes pointillées représente un ordre de grandeur à 5 °C (en bleu) et à 70 °C (en rouge) de le décalage en pression qui serait dû à la viscosité selon la loi de Lucas-Washburn $p_\infty + \eta L^2/(r_p^2 t_i)$ avec $L \sim 1$ µm la longueur parcourue par le fluide, $r_c \sim 1.7$ Å le rayon des portes, η la viscosité et p_∞ la pression au temps le plus long. 122
9.4 Dépendance du logarithme de l'écart à la pression à temps long $\log(p - p_{\infty)}$ en fonction du logarithme de la durée d'intrusion $\log t_i$ pour les différentes température considérées. 123
9.5 Pressions d'intrusion p_i du couple ZIF-8/H_2O en fonction de l'inverse de la racine carré du temps d'intrusion $1/\sqrt{t_i}$ pour différentes températures (de bleu à rouge : 5, 10, 15, 25, 30, 50, 60, 70 °C). 124
9.6 (a) Pressions d'intrusion p_i du couple ZIF-8/D_2O en fonction de l'inverse de la racine carré du temps d'intrusion $1/\sqrt{t_i}$ pour différentes températures (de bleu à rouge : 10, 20, 30, 40, 50, 60 °C). (b). Dépendance du logarithme de l'écart à la pression à temps long $\log(p - p_{\infty)}$ en fonction du logarithme de la durée d'intrusion $\log t_i$ pour les différentes température considérées. 125

9.7 Pressions d'intrusion et d'extrusion de H_2O et D_2O dans le ZIF-8 de BASF obtenues par régression linéaire à partir des valeurs quasistatiques. L'incertitude calculée est d'environs 0,1 MPa donc négligeable en regards de biais qui ne peuvent être exclu à ce niveau de précision. 126
9.8 Volume spécifique d'H_2O intrudé dans un échantillon de ZIF-8 en fonction de la durée d'intrusion et de la température. Les valeurs aux durées brèves sont plus incertaines. 128
9.9 Volume spécifique de D_2O intrudé dans un échantillon de ZIF-8 en fonction de la durée d'intrusion et de la température. 128
9.10 Les volumes d'intrusion de H_2O et D_2O moyennés pour chaque température. Les barres d'incertitudes sont calculées avec la déviation maximale interne à chaque ensemble moyenné, ces incertitudes sont donc prudentes et bien établies à partir de nos mesures. 129
9.11 Surpression par rapport à la pression statique lors de l'intrusion d'H_2O en fonction de l'inverse de la racine carré de la durée d'intrusion. Les lignes continues sont les régressions linéaires. 130
9.12 Surpression par rapport à la pression statique lors de l'intrusion d'D_2O en fonction de l'inverse de la racine carré de la durée d'intrusion. Les lignes continues sont les régressions linéaires. 131
9.13 Le coefficient directeur $K(T)$ en fonction de la température T pour H_2O (cercle bleu) et D_2O (croix rouge). Les deux composition isotopiques sont superposées ce qui donne une estimation de l'incertitude. Pour les température supérieures à 50 °C, $K(T)$ est nulle à l'incertitude près. 132
9.14 Cycles bruts du couple ZIF-8/H_2O pour différentes durées d'extrusion illustrant la forme typique observée pour le signal d'extrusion alors que le signal d'intrusion n'est pas affecté (a) à 25 °C et (b) à 5 °C. 134
9.15 Pression d'extrusion d'H2O dans le ZIF-8 H2O sur trois décades temporelles. Les mesures sont issues de la méthode par correction aisément applicable. . . 135
9.16 Dynanmique d'extrusion de D2O dans le ZIF-8 de BASF. On remarque que les pression d'intrusion sont précises et régulières, aucun point n'a été exclu. En revanche les valeurs obtenues aux courtes durées et faibles températures sont biaisées par une déformation du signal d'extrusion, d'où leur exclusion de la régression. 136
9.17 Volumes d'activation V_c pour l'extrusion de H_2O(bleu) et D_2O(vert) du ZIF-8 de BASF. Les mesures de Millan Michelin-Jamois (rouge) sont ajoutées. . . . 136

10.1 Schéma de principe l'appareillage mis en oeuvre pour la réalisation d'intrusion sous pression. 143
10.2 (a) Modèle 3D de la cellule de pression conçue et produite par SANE avec sur l'avant le raccord pour la connection au capillaire haute pression. (b) Extrait du plan détaillé permet de visualiser les éléments internes de séparation des fluide set le système de fermeture à droite. 145
10.3 (a) Plan de l'insert définissant le volume d'échantillons. (b) Insert rempli de l'échantillon qui est une suspension pâteuse. 146
10.4 Les pompes haute pression de l'ILL relèvent d'un principe de pousse-seringue illustré ici avec (a) la pompe à cabestan manuelle et (b) la pompe motorisée. . 146

10.5 Photo du dispositif mis en place sur D16 : Au centre, l'enceinte carré isolante aux paroies aluminisées, en haut à droite est le bain thermostaté. Les neutrons proviennent de la gauche et le détecteur de trouve en bas à droite. En haut à gauche se trouve la pompe ainsi que le bain de régulation du capteur de pression enveloppé d'isolant noir, le tuyau jaune est le capillaire haute pression. 150

11.1 (a) Vue de la cellule d'intrusion montée (b) sur la ligne D16. 153

11.2 (a) Cette image brute du détecteur présente une symétrie axiale évidente dans le cas d'une diffraction de poudre mais aussi des pixels défectueux et la couleur code pour une intensité non corrigée. (b) L'image détecteur après correction. . 154

11.3 Spectres obtenus après traitement des données détecteur, les décalages recherché de l'ordre de 0,01 % ne sont pas visibles et requièrent donc le retrait méthodique et des signaux déformant le pic. On remarque l'intensité inchangée du pic qui est permise par l'utilisation d'eau ACMW (Air Contrast Match Water), ce maintient de l'intensité simplifie considérablement notre analyse. . 155

11.4 Les deux corrections apportées sont définies en coordonnées linéaires pour le retrait de la ligne de base définie comme le signal moyen pour $q > 0.4$. La correction par une loi puissance est ensuite définie en coordonnées logarithmiques (Ln) par une régression linéaire sur les points aux petits angles, le faible nombre de point implique d'ajuster manuellement pour décrire correctement la tendance aux nombres d'onde supérieurs. Cette étape se révèle déterminante. 156

11.5 Intensité I_c corrigé en fonction du vecteur q, après soustraction à l'intensité brut I de la ligne de base d'une loi de puissance puis normalisation. Sont représentés le signal de référence (bleu clair) et un signal mesuré à une pression de 20 MPa. Le graphe en insert montre le décalage relatif d'intensité entre ces deux spectres pondéré par le vecteur q, dont l'intégrale est utilisée pour déterminer le décalage du pic de Bragg. En pointillé, un guide pour les yeux obtenu à partir de l'écart entre le spectre de référence lissé, et ce même spectre translaté suivant q d'un décalage égal à celui mesuré. 158

11.6 Déformation mesurée de la matrice en fonction de la pression au cours d'un cycle d'intrusion/extrusion. Les symboles vides correspondent à une matrice exempte de liquide, les symboles pleins, une matrice remplie de liquide. Les traits sont des guides pour les yeux. Le trait tireté relie les points obtenus au cours de l'augmentation de pression avec remplissage des pores vers 45 MPa. Le trait plein correspond à la diminution de pression. Les symboles carré et rond correspondent à des mesures effectuées sur deux échantillons distincts. Les symboles clairs correspondent à une matrice partiellement dégradée. 159

11.7 Reduction relative de transmission mesurée au cours d'un cycle d'intrusion/extrusion. Les points bleu foncé sont obtenus lors de l'augmentation de pression depuis la pression ambiante, la matrice se remplie en liquide vers 45 MPa. Les triangles clairs correspondent à la phase d'abaissement de la pression, la matrice se vide de liquide vers 10 MPa. Les pointillés sont des guides pour les yeux. 160

11.8 Matrice de MCM-41 greffée par des chaines hydrophobes d'octyldiméthylchlorosilane. D'un point de vue mécanique, la matrice est considérée comme un ensemble de nanotubes individuels de rayon interne r_i, de rayon externe r_o égal à la moitié du paramètre de maille. La surface externe d'un tube est supposée être soumise à la pression p_l du liquide externe. Le tube est rempli en fluide (soit de la vapeur à basse pression ou du liquide à haute pression) à la pressionp_f. La contribution mécanique de l'interface interne solide/fluide est modéliser par un terme de saut de pression Δp_{sf}. 161

11.9 Vérification de l'élasticité en considérant la contrainte et déformation de la paroi des pores sous compression(valeurs négatives). Les points sont les valeurs mesurées, les symboles vides correspondent aux pores vides et les symboles pleins aux pores remplis de liquide. La ligne pointillé est l'évolution théorique prédite par la relation 11.41 pour l'état vide et la ligne continue est la prédiction théorique pour l'état plein donnée par 11.43. 165

11.10 Valeur du module d'Young E mesuré pour différent type de silice (aérogel, xérogel, verre de silice, cristobalite, quartz) en fonction de leur densité ρ. ■ [?], ♦ [?, ?], ▼ [?, ?], ■ [?, ?], ▲ [?, ?], ⬟ [?]. Le cercle rouge ○ correspond à notre mesure avec une densité moyenne ρ évaluée à partir du modèle de MCM-41 de Coasne et al [205] indiqué en insert. 166

12.1 Schéma de D22 illustrant la mise en oeuvre des expériences de diffraction de neutrons aux petits angles. *https ://www.ill.eu/users/instruments/instruments-list/d22/description/instrument-layout/*. 170

12.2 La cellule à fenêtre de saphire dont le diamètre visible est de 10 mm à titre d'échelle. Au centre la suspension est légèrement jaune, en haut le connecteur pour la pompe. 171

12.3 Les Spectres obtenus : A gauche l'échantillon ZIF-8+H2O, on peut voir I_{Z-vH2O}(bleu) et I_{Z-H2O} (rouge), les pointillés indiquent le niveau de base utilisé pour la mesure de l'intensité des pics. A droite l'échantillon ZIF-8+D2O, on peut voir I_{Z-vH2O}(bleu) et I_{Z-H2O} (rouge), les pointillés indiquent le niveau de base utilisé pour la mesure de l'intensité des pics. 173

12.4 Disposition du spectromètre à rétrodiffusion IN13, cette dénomination provient de la réflexion après interaction avec l'échantillon. image issue du site web de l'ILL. 176

12.5 Les mesures sont réalisée en présence de ZIF-8 seul (cyan), de H2O seules (rouge) ce qui permet de retrancher sa contribution des mesures sur la suspensionde ZIF-8 dans l'eau (bleu)(40 % volumique). 177

12.6 Résultats des mesures du déplacement quadratique moyen des protons sur différents échantillons. La pression appliquée pour l'échntillon LiCl est de 45 MPa. Les barres d'incertitudes sont calculées par le régression des moindre carrée. . 178

12.7 (a) Cette figure extraite de [220] présente les deux mouvements analysés par les auteurs. Le premier est un mouvement de sauts internes aux cavités sur une échelle de temps de 10 ps. Le deuxième mouvement est une diffusion entre cages voisines sur une durée d el'ordre de la nanoseconde. La différence d'ordre de grandeur indique selon le sauteurs la gène induite par les petites ouvertures entre cavitées. (b) Cette figure extraite de [220] présente les coefficients de diffusion mesurés à 200 K en carré noir et extrapolé à 298K en carrés blancs. Ces résultats sont en accord avec les mesures obtenues en RMN à gradient de champ pulsé (rond blancs), alors que les étoiles noires proviennent de microscopie infrarouge. 179
12.8 (a) Vue de la cellule sur la ligne IN5. (b) Schéma de molécules d'eau confinées dans les cages du ZIF-8 dont le comportement dynamique inter-cage et intra-cage est à établir. 181
12.9 Facteur de structure dynamique pour $q = 1$ Å^{-1} mesuré à 10 MPa en absence d'eau confinée et à 40 MPa en présence d'eau confinée dans le ZIF-8. 182

B.1 B.1a : Configuration des forces de pression dans la géométrie défaillante en rouge la force de pression arrache l'adhérisation.B.1b : Configuration des efforts dans la nouvelle géométrie résistante, en noire la pression peut favoriser la dégradation de l'adhérisation. 200
B.2 B.2a Vue d'ensemble de la cellule : piston couleur fushia, guidage couleur sable, couvercle en bleu, coeur couleur citrouille avec taraudages pour capteurs, partie basse en vert avec embouts de circulation pour thermalisation. au premier plan est le capteur de déplacement solidaire du piston. B.2b Coupe de la cellule : le piston est guidé par un cone (turquoise) et contacte la membrane élastomère (jaune vif) adhérisée sur la galette (vert feuille)en appuis sur le coeur de la cellule via un joint occupant le gorge. On remarque en arrière plan deux piquages d'accès pour des capteurs. La pièce violette est un insert métallique optionnel permettant de réduire le volume mort de la cellule. 201
B.3 Déplacement vertical du couvercle soumis aux forces résultant d'une pression de 100 MPa et d'un serrage de 30 Nm. 202
B.4 Ces simulations avec une forme de piston sur mesure ont permis de valider le rayon de courbure de l'arrête. Nous n'avons pas pu appliquer de pression face au piston sans que la simulation ne dysfonctionne mais nous estimons que cela n'impacte pas significativement la zone de l'arrête du piston. 204
B.5 Simulation de la membrane avec application de 50 MPa et un déplacement imposé de 2 mm. La zone d'intérêt est le plis au début de la zone adhérisée qui impose une déplacement nul. 204
B.6 Le joint de fermeture de la cellule subit une déformation plastique avec l'usage sous forme d'une collerette due à l'extrusion dans l'entregorge. 206
B.7 Joint d'origine du capteur XPM6 après défaillance par extrusion de l'élastomère (bleu), on voit les deux bagues de renfort. 207
B.8 Joint élastomère doté d'une bague de renfort : neuf, déformé, rompu. La tenue en pression est obtenue grâce à un renfort en acier ajusté à la bague. 208
B.9 Un cycle brut typique obtenu à grande vitesse sur un échantillons MCM41 C16+C8 de référence avec H2O à 20 °C en quasistatique. 210

B.10 La courbe de correction (noir) est calculée à partir de régression sur les zones inférieures et supérieures (vert) au signal d'intrusion(rouge). Échantillons MCM41 C16+C8 de référence avec H2O à 20 °C en quasistatique. 211
B.11 Les valeurs brutes après correction (gris), les données lissée et corrigée(vert), la croix indiquant la position du demi voluem intrudé pour la mesure de pression. Échantillons MCM41 C16+C8 de référence avec H2O à 20 °C en quasistatique. 212

C.1 Echantillon typique protégé dans un sachet 3×3 cm. 217
C.2 (a) Photo du dispositif d'ensachage, (b) schématisé pour illustrer la circulation indépendante des différents liquides et gaz. Le protocole est décrit en annexe C.218
C.3 Le sachet est conçu pour s'ajuster à un tube en verre et une cale en plexiglas, le protocole est décrit en annexeC. 219

D.1 Cycles d'intrusion partielles sur un un MCM-41 (C16) greffé C8. Nous avons ici uniquement corrigé l'élasticité pour améliorer la lisibilité. 224
D.2 Cycles bruts sans aucune correction de l'intrusion partielle sur un MCM-41 (C16) greffé C8. La lisibilité à l'oeil est limitée mais on peut examiner l'impact de la cellule de pression sur l'élasticité. 224

Bibliographie

[1] Cyril Picard. Accumulateur à nanoporeux lyophobes. *Tech. l'Ingénieur*, 2017.

[2] Ludivine Guillemot, Thierry Biben, Anne Galarneau, Gérard Vigier, and Élisabeth Charlaix. Activated drying in hydrophobic nanopores and the line tension of water. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 109(48) :19557–19562, nov 2012.

[3] Valentin Eroshenko. Heterogeneous structure for accumulatinf or dissipiating energy, method of using such a structure and associated divices.

[4] V. A. Eroshenko. Interfacial energy in the lyophobic systems and thermomolecular energetics : challenge to all physicochemists. In *Conf. Mater. Tehcnologies Model.*, pages 212–229, 2014.

[5] Claudiu Valentin Suciu. Ride-comfort of an automobile equipped with colloidal dampers at its frontal suspensions. In *ISMA*, pages 4233–4246, 2010.

[6] Lydéric Bocquet and Elisabeth Charlaix. Nanofluidics, from bulk to interfaces. *Chem. Soc. Rev.*, 39(3) :1073–1095, 2010.

[7] W. C. Griffin. Classification of Surface-Active Agents by HLB. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 0(1) :311, 1949.

[8] Charles Medom Hansen. *Hansen Solubility Parameters : A User's Handbook*. 1999.

[9] B Lefevre, A Saugey, J L Barrat, L Bocquet, E Charlaix, P F Gobin, and G Vigier. Intrusion and extrusion of water in hydrophobic mesopores. *J. Chem. Phys.*, 120(10), 2004.

[10] V A Eroshenko and Y G Grosu. Thermodynamic and Operational Properties of Heterogeneous Lyophobic Systems. *Int. J. Thermodyn.*, 16(1) :1–9, 2013.

[11] Lydie Tzanis, Mickaël Trzpit, Michel Soulard, and Joël Patarin. Energetic Performances of Channel and Cage-Type Zeosils. *Journal of Physical Chemistry C*, 116 :20389–20395, 2012.

[12] Benoit Coasne, Anne Galarneau, Francesco Di Renzo, and Roland J M Pellenq. Molecular simulation of adsorption and intrusion in nanopores. *Adsorption*, 14(2-3) :215–221, 2008.

[13] Thomas Karbowiak, Guy Weber, and Jean-pierre Bellat. Geometry on the Energy of Intrusion. 2014.

[14] Millan Michelin-Jamois, Cyril Picard, Gerard Vigier, and Elisabeth Charlaix. Giant osmotic pressure in the forced wetting of hydrophobic nanopores. *Phys. Rev. Lett.*, 115 :036101, 2015.

[15] Aurélie U. Ortiz, Alexy P. Freitas, Anne Boutin, Alain H. Fuchs, and François-Xavier Coudert. What makes zeolitic imidazolate frameworks hydrophobic or hydrophilic ?

The impact of geometry and functionalization on water adsorption. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 16(21) :9940–9949, 2014.

[16] Claudiu Valentin Suciu, Takuzo Iwatsubo, K. Yaguchi, and M. Ikenaga. Novel and global approach of the complex and interconnected phenomena related to the contact line movement past a solid surface from hydrophobized silica gel. *Journal of Colloid and Interface Science*, 283(1) :196–214, 2005.

[17] Claudiu Valentin Suciu and K. Yaguchi. Endurance tests on a colloidal damper destined to vehicle suspension. *Experimental Mechanics*, 49(3) :383–393, 2009.

[18] A Laouir, L Luo, D Tondeur, T Cachot, and P Le Goff. Thermal machines based on surface energy of wetting : Thermodynamic analysis. *AIChE J.*, 49(3) :764–781, mar 2003.

[19] Ahmed Laouir and Daniel Tondeur. Some New Results From Applying Thermodynamics to Wetting Phenomena. *Int. J. Thermodyn.*, 11(2) :61–69, 2008.

[20] Antonio Tinti, Alberto Giacomello, Yaroslav Grosu, and Carlo Massimo Casciola. Intrusion and extrusion of water in hydrophobic nanopores. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, pages 20266–10273, 2017.

[21] A. Han and Yu Qiao. Effects of surface treatment of MCM-41 on motions of confined liquids. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 40(18) :5743–5746, 2007.

[22] Yaroslav G Grosu, G. Renaudin, Valentin A. Eroshenko, Jean-Marie Nedelec, and Jean-Pierre E. Grolier. Synergetic effect of temperature and pressure on energetic and structural characteristics of ZIF-8 + water molecular spring. *Nanoscale*, (7) :8803–8810, 2015.

[23] Guillaume Fraux, François-Xavier Coudert, Anne Boutin, and Alain H. Fuchs. Forced intrusion of water and aqueous solutions in microporous materials : from fundamental thermodynamics to energy storage devices. *Chem. Soc. Rev.*, pages 7421–7437, 2017.

[24] Millan Michelin-jamois, Cyril Picard, and Elisabeth Charlaix. Giant Osmotic Pressure in the Forced Wetting of Hydrophobic Nanopores. *Phys. Rev. Lett.*, 115(036101) :1–4, 2015.

[25] Simon Gruener, Dirk Wallacher, Stefanie Greulich, Mark Busch, and Patrick Huber. Hydraulic transport across hydrophilic and hydrophobic nanopores : Flow experiments with water and n-hexane. *Phys. Rev. E*, 93, 2016.

[26] Léo Garcia, Chloé Barraud, Cyril Picard, Jérôme Giraud, Elisabeth Charlaix, and Benjamin Cross. A micro-nano-rheometer for the mechanics of soft matter at interfaces. *Rev. Sci. Instrum.*, 87(11) :113906, 2016.

[27] A. Jayaraman. Diamond anvil cell and high-pressure physical investigations. *Reviews of Modern Physics*, 55(1) :65–108, 1983.

[28] Thomas D. Bennett, Petra Simoncic, Stephen A. Moggach, Fabia Gozzo, Piero Macchi, David A. Keen, Jin-Chong Tan, and Anthony K. Cheetham. Reversible pressure-induced amorphization of a zeolitic imidazolate framework (ZIF-4). *Chemical Communications*, 47(28) :7983, 2011.

[29] Carlos a León y León. New perspectives in mercury porosimetry. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 76-77 :341–372, 1998.

[30] Alexander Y Fadev and Valentin Eroshenko. Study of Penetration of Water into Hydrophobized Porous Silicas. *J. Colloid Interface Sci.*, 187 :275–282, 1997.

[31] V. Levtushenko Oleksii, Valentin A. Eroshenko, Yaroslav G Grosu, Jean-Marie Nedelec, and Jean-Pierre E. Grolier. Silicat Water clarthrate in a wide temperature range. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15 :4451–4457, 2013.

[32] Jean-Pierre E. Grolier, Quint Jacques R, Randzio Stanislaw L, and Zaslona Jan. Brevet-FR-2679650-B1.pdf, 1991.

[33] Ya. Grosu, Valentin A. Eroshenko, J. M. Nedelec, and Jean-Pierre E. Grolier. A new working mode for molecular springs : water intrusion induced by cooling and associated isobaric heat capacity change of a ZIF-8 + water system. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17(3) :1572–1574, 2015.

[34] Benoit Lefevre. *Etude physico-chimique des mécanismes de dissipation d'énergie dans des systèmes solides poreux/liquides non mouillants.* PhD thesis, INSA Lyon, 2002.

[35] Ludivine Guillemot. *Systèmes Hétérogènes Lyophobes : Influence de la température et de la vitesse sur les cycles d'intrusion/extrusion forcée de liquides non mouillants dans des matériaux mésoporeux.* PhD thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2010.

[36] Baoxing Xu, Xi Chen, Weiyi Lu, Cang Zhao, and Yu Qiao. Non-dissipative energy capture of confined liquid in nanopores. 203107(May) :21–24, 2014.

[37] Valentin A. Eroshenko. No Title. *Colloid Journal*, 49 :875, 1987.

[38] Ludivine Guillemot, Anne Galarneau, Gérard Vigier, Thierry Abensur, and Élisabeth Charlaix. New device to measure dynamic intrusion/extrusion cycles of lyophobic heterogeneous systems. *Rev. Sci. Instrum.*, 83(10) :105105, oct 2012.

[39] Millan Michelin-Jamois. *Application des systèmes hétérogènes lyophobes (SHL) au confort des charges utiles.* Thesis, Université claudeBernard, Lyon1, 2014.

[40] B. G. Crowther. Rubber to Metal Bonding. *RAPRA reports*, 8(3), 1996.

[41] A. B. Laroverket. *Processing of elastomeric materials.* Course leo edition, 2007.

[42] R Mancinelli, S Imberti, a K Soper, K H Liu, Chung-Yuan Mou, F Bruni, and M a Ricci. Multiscale approach to the structural study of water confined in MCM41. *J. Phys. Chem. B*, 113(50) :16169–16177, 2009.

[43] Paul C Burris, Damien Laage, and Ward H Thompson. Simulations of the infrared, Raman, and 2D-IR photon echo spectra of water in nanoscale silica pores. *THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, 19(144) :Vibrational spectroscopy is frequently used to cha, 2016.

[44] Houria Chemmi, Dominique Petit, Pierre Levitz, Renaud Denoyel, Anne Galarneau, and Jean-pierre Korb. Noninvasive Experimental Evidence of the Linear Pore Size Dependence of Water Diffusion in Nanocon fi nement. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, (7) :393–398, 2016.

[45] Stefan Klotz. *Techniques in High Pressure Neutron Scattering.* 2012.

[46] Dazhi Liu, Yang Zhang, Chia-Cheng Chen, Chung-Yuan Mou, Peter H Poole, and Sow-Hsin Chen. Observation of the density minimum in deeply supercooled confined water. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 104(23) :9570–9574, 2007.

[47] Daniela Russo, Marie Plazanet, Martine Moulin, Frederik R Wurm, and Tobias Steinbach. Investigation into the Relaxation Dynamics of Polymer - Protein Conjugates Reveals Surprising Role of Polymer Solvation on Inherent Protein Flexibility. *Biomacromolecules*, (17) :141–147, 2016.

[48] Antonio Faraone, Kao-Hsiang Liu, Chung-Yuan Mou, Yang Zhang, and Sow-Hsin Chen. Single particle dynamics of water confined in a hydrophobically modified MCM-41-S nanoporous matrix. *J. Chem. Phys.*, 130(13) :134512, 2009.

[49] J Marion, M Trovaslet, N Martinez, P Masson, R Schweins, F Nachon, M Trapp, and J Peters. Pressure-induced molten globule state of human acetylcholinesterase : structural and dynamical changes monitored by neutron scattering. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17 :3157–3163, 2015.

[50] Markus Schoeffel, Nancy Brodie–Linder, Fabrice Audonnet, and Christiane Albasimionesco. Wall thickness determination of hydrophobically functionalized MCM-41 materials. *Journal of Materials Chemistry*, 22 :557–567, 2012.

[51] Anne Galarneau, Delphine Desplantier, Roger Dutartre, and Francesco Di Renzo. Micelle-templated silicates as a test bed for methods of mesopore size evaluation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 27(2-3) :297–308, 1999.

[52] Wayne W Lukens, Patrick Schmidt-winkel, Dongyuan Zhao, Jianglin Feng, and Galen D Stucky. Evaluating Pore Sizes in Mesoporous Materials : A Simplified Standard Adsorption Method and a Simplified Broekhoff - de Boer Method. *Langmuir*, (10) :5403–5409, 1999.

[53] Herbert Giesche. Mercury Porosimetry : A General (Practical) Overview. *Part. Part. Syst. Charact*, 23(March) :9–19, 2006.

[54] J. Van Brakel, S. Modry, and M. Svata. Mercury Porosimetry : State of the Art. *Powder Technology*, 29 :1–12, 1981.

[55] Pascal G Yot, Louis Vanduyfhuys, Elsa Alvarez, Julien Rodriguez, Jean-Paul Itié, Paul Fabry, Nathalie Guillou, Thomas Devic, Isabelle Beurroies, Philip L Llewellyn, Veronique Van Speybroeck, Christian Serre, and Guillaume Maurin. Mechanical energy storage performances of the Aluminum Fumarate Metal–Organic Framework A520. *Chem. Sci.*, pages 446–450, 2015.

[56] Irving Langmuir. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society*, 40(9) :1361—-1403, 1918.

[57] Stephen Brunauer, P. H. Emmet, and Edward Teller. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society*, 60(2) :309—-319, 1938.

[58] M Kruk, M Jaroniec, and A Sayari. Adsorption Study of Surface and Structural Properties of MCM-41 Materials of Different Pore Sizes. *J. Phys. Chem. B*, 101(4) :583–589, 1997.

[59] Elliot P. Barrett, Leslie G. Joyner, and Paul P. Halenda. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *J. Am. Chem. Soc.*, (2) :373, 1951.

[60] George D Halsey. The role of surface heterogeneity in adsorption. *Adv. Catal*, 4(259) :e269, 1952.

[61] William D Harkins and George Jura. Surfaces of solids. XIII. A vapor adsorption method for the determination of the area of a solid without the assumption of a molecular area, and the areas occupied by nitrogen and other molecules on the surface of a solid. *Journal of the American Chemical Society*, 66(8) :1366–1373, 1944.

[62] Woon Sun Ahn, Mu shik Jhon, Hyungsuk Pak, and Seihun Chang. Surface Tension of Curved Surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 38(3) :1–4, 1972.

[63] J C P Broekhoff and J H De Boer. Studies on pore systems in catalysts : IX. Calculation of pore distributions from the adsorption branch of nitrogen sorption isotherms in the case of open cylindrical pores A. Fundamental equations. *Journal of Catalysis*, 9(1) :8–14, 1967.

[64] J C P Broekhoff and J H d de Boer. Studies on pore systems in catalysts : XIII. Pore distributions from the desorption branch of a nitrogen sorption isotherm in the case of cylindrical pores B. Applications. *Journal of Catalysis*, 10(4) :377–390, 1968.

[65] P.I. Ravikovitch, S.C.O. Domhnaill, Alexander V. Neimark, F. Schuth, and K.K. Unger. Capillary Hysteresis in Nanopores : Theoretical and Experimental Studies of Nitrogen Adsorption on MCM-41. *Langmuir*, (11) :4765–4772, 1995.

[66] J S Beck, K D Schmitt, J B Higgins, and J L Schlenkert. New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. *J. Am. Chem. Soc.*, (14) :10834–10843, 1992.

[67] Kenneth Sing. The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 188 :3–9, 2001.

[68] Vitalij Pecharsky and Peter Zavalij. *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*. Springer Science & Business Media, 2008.

[69] Cong-yan Chen, Hong-xin Li, and Mark E Davis. Studies on mesoporous materials, I Synthesis and characterization of MCM-41. *Microporous Materials*, 2 :17–26, 1993.

[70] Isabelle Batonneau-Gener, Arsène Yonli, Adeline Trouvé, Samuel Mignard, Matteo Guidotti, and Maila Sgobba. Tailoring the hydrophobic character of mesoporous silica by silylation for VOC removal. *Separation Science and Technology*, 45(6) :768–775, 2010.

[71] Cemil Huseyin Berke, Akos Kiss, Peter Kleinschmit, and J. Weitkamp. Der Hydrophobizitats-Index : Eine neue Methode zur Charakterisierung der Oberflacheneigenschaften zeolithischer Adsorbent ien. *Chem.-Ing.-Tech*, 63(6) :623–625, 1991.

[72] Annemieke W. Heinen, Joop A. Peters, and Herman Van Bekkum. Competitive adsorption of water and toluene on modified activated carbon supports. *Appl. Catal. A Gen.*, 194 :193–202, 2000.

[73] J Stelzer, M Paulus, M Hunger, and J Weitkamp. Hydrophobic properties of all-silica zeolite beta. *Microporous and Mesoporous Materials*, 22(1-3) :1–8, 1998.

[74] Arsène H. Yonli, Isabelle Gener, and Samuel Mignard. Comparative study of the hydrophobicity of BEA, HZSM-5 and HY zeolites determined by competitive adsorption. *Microporous Mesoporous Materials*, 132(1-2) :37–42, 2010.

[75] Mariem Lazghab, Khashayar Saleh, Isabelle Pezron, Pierre Guigon, and Ljepsa Komunjer. Wettability assessment of finely divided solids. *Powder Technology*, 157 :79–91, 2005.

[76] F. E. Bartell and H. J. Osterhof. Determination of the Wettability of a solid by a Liquid. *Industrial and Engineering Chemistry*, 19(11) :1277–1280, 1927.

[77] David Diggins, Lambertus G. Fokkink, J., and John Ralston. The Wetting of Angular Quartz Particles : Capillary Pressure and Contact Angles. *Colloids and Surfaces*, (44) :299–313, 1990.

[78] Ae-young Jeong, South Korea, Sang-man Koo, South Korea, Dong-pyo Kim, and South Korea. Characterization of Hydrophobic SiO 2 Powders Prepared by Surface Modification on Wet Gel. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, (19) :483–487, 2000.

[79] Lee R. White. Capillary Rise in Powders. *Journal of Colloid and Interface Science*, 90(2) :1–3, 1982.

[80] Clive A. Prestidge and John Ralston. Contact Angles studies of Galena Particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 172 :302–310, 1995.

[81] David Dunstan and Lee R. White. A Capillary Pressure Method for Measurement of Contact Angles in Powders and Porous Media. *Journal of Colloid and Interface Science*, 111(1) :1–5, 1986.

[82] F. E. Bartell and CharlesW. Walton. Alteration of the surface properties of stibnites as revealed by adhesion tension studies. *The Journal of Physical Chemistry*, XXXVIII(4) :503–511, 1934.

[83] Mickaël Trzpit, Michel Soulard, and Joël Patarin. The Pure Silica Chabazite : A High Volume Molecular Spring at Low Pressure for Energy Storage. *Chem. Lett.*, 36(8) :980–981, 2007.

[84] Xiu S. Zhao, G Q Lu, a K Whittaker, G J Millar, and H Y Zhu. Comprehensive study of surface chemistry of MCM-41 using Si-29 CP/MAS NMR, FTIR, pyridine-TPD, and TGA. *Journal of Physical Chemistry B*, 101(33) :6525–6531, 1997.

[85] Yaroslav Grosu, O Ievtushenko, Valentin A. Eroshenko, Je Nedelec, and Jean-Pierre E. Grolier. Water intrusion / extrusion in hydrophobized mesoporous silica gel in a wide temperature range : Capillarity , bubble nucleation and line tension effects. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 441 :549–555, 2014.

[86] Ya. Grosu, G. Renaudin, Valentin A. Eroshenko, J.-M. Nedelec, and Jean-Pierre E. Grolier. Synergetic effect of temperature and pressure on energetic and structural characteristics of ZIF-8 + water molecular spring. *Nanoscale*, 7(19) :8803–8810, 2015.

[87] George S. Kell. Density, thermal expansivity, and compressibility of liquid water from 0° to 150 °C : Correlations and tables for atmospheric pressure and saturation reviewed and expressed on 1968 temperature scale. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 20(1) :97–105, 1975.

[88] M. Nakamura, S. Murakami, and K. Tamura. Isotope effects on thermodynamic properties : mixtures of x(D2O or H2O) + (1-x)CH3CN at 298.15 K. *Thermochimica Acta*, (253) :127–136, 1995.

[89] IAPWS. International Association for the Properties of Water and Steam.

[90] L. Besley and G.A. Bottomley. Vapour pressure of normal and heavy water from 273.15 to 298.15 K. *J. Chem. Thermodynamics*, 5 :397–410, 1973.

[91] David R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Press, CRC, 2005.

[92] Manfred Holz, Stefan Heil, and Antonio Sacco. Temperature-dependent Self-diffusion Coefficients of Water and Six Selected Molecular Liquids for Calibration in Accurate 1H NMR PFG Measurements. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2, 2000.

[93] D. Eisenberg and W. Kauzmann. *The structure and properties of water*. Oxford University Press, 1969.

[94] M. N. Rodnikova. A new approach to the mechanism of solvophobic interactions. *Journal of Molecular Liquids*, (136) :211–213, 2007.

[95] M. Chaplin. Properties of water.

[96] George S. Kell. Effects of isotopic composition, temperature, pressure, and dissolved gases on the density of liquid water. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 6(4) :1109, 1977.

[97] Ling Liu, Xi Chen, Weiyi Lu, Aijie Han, and Yu Qiao. Infiltration of Electrolytes in Molecular-Sized Nanopores. *Phys. Rev. Lett.*, 102(18) :184501, may 2009.

[98] Lydie Tzanis, Habiba Nouali, T. Jean Daou, Michel Soulard, and Joël Patarin. Influence of the aqueous medium on the energetic performances of Silicalite-1. *Mater. Lett.*, (115) :1–4, jan 2013.

[99] A. Ryzhikov, I. Khay, H. Nouali, T. J. Daou, and Joël Patarin. Drastic change of the intrusion–extrusion behavior of electrolyte solutions in pure silica *BEA-type zeolite. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16(33) :17893, 2014.

[100] I Khay, T J Daou, H Nouali, a. Ryzhikov, S Rigolet, and J Patarin. High pressure intrusion-extrusion of LiCl aqueous solutions in silicalite-1 zeolite : Influence on energetic performances. *J. Phys. Chem. C*, 118(8) :3935–3941, 2014.

[101] Guillaume Ortiz, Habiba Nouali, and Claire Marichal. Versatile Energetic Behavior of ZIF - 8 upon High Pressure Intrusion - Extrusion of Aqueous Electrolyte Solutions. *J. Phys. Chem. C*, 118 :7321–7328, 2014.

[102] Clément Falaise, Christophe Volkringer, Jacques Facqueur, Till Bousquet, Laurent Gasnot, and Thierry Loiseau. Capture of iodine in highly stable metal-organic frameworks : a systematic study. *Chem. Commun. (Camb).*, 49(87) :10320–10322, 2013.

[103] James T. Hughes, Dorina F. Sava, Tina M. Nenoff, and Alexandra Navrotsky. Thermochemical evidence for strong iodine chemisorption by ZIF-8. *Journal of the American Chemical Society*, 135(44) :16256–16259, 2013.

[104] X. Kong and Yu Qiao. Improvement of recoverability of a nanoporous energy absorption system by using chemical admixture. *Applied Physics Letters*, 86(15) :151919, 2005.

[105] Aijie Han and Yu Qiao. Infiltration of liquid water in an acid-leached zeolite. *J. Mater. Res.*, 22(12) :3538–3541, 2007.

[106] Kang Zhang, Liling Zhang, and Jianwen Jiang. Adsorption of C 1-C 4 Alcohols in Zeolitic Imidazolate Framework-8 : E ff ects of Force Fields, Atomic Charges, and Framework Flexibility. *J. Phys. Chem.*, 2013.

[107] F Liebau. Zeolites and clathrasils- two distinct classes of framework silicates. 3(December) :191–193, 1983.

[108] Philippe Caullet, Jean Louis Paillaud, Angélique Simon-Masseron, Michel Soulard, and Joël Patarin. The fluoride route : A strategy to crystalline porous materials. *Comptes Rendus Chim.*, (8) :245–266, 2005.

[109] E.M. Flanigen and R.L Patton. [2] , , US Patent No. , 1978. [3], 1978.

[110] Stephen T Wilson, Brent M Lok, Celeste A Messina, Thomas R Cannan, and Edith M Flanigen. Aluminophosphate molecular sieves : a new class of microporous crystalline inorganic solids. *Journal of the American Chemical Society*, 104(4) :1146–1147, feb 1982.

[111] Brent M Lok, Celeste A Messina, R Lyle Patton, Richard T Gajek, Thomas R Cannan, and Edith M Flanigen. Silicoaluminophosphate molecular sieves : another new class of microporous crystalline inorganic solids. *Journal of the American Chemical Society*, 106(20) :6092–6093, oct 1984.

[112] H J Chen, Q Cui, Q G Li, K Zheng, and H Q Yao. Adsorption-desorption characteristics of water on silico-alumino-phosphate-34 molecular sieve for cooling and air conditioning. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 5(5) :53129, sep 2013.

[113] Huaixin Yang, Richard I Walton, Silke Biedasek, Sasa Antonijevic, Stephen Wimperis, Anibal J Ramirez-Cuesta, Jichen Li, and Alexander I Kolesnikov. Experimental Observations of Water-Framework Interactions in a Hydrated Microporous Aluminum Phosphate. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(10) :4464–4469, mar 2005.

[114] Peter-Paul Knops-Gerrits, Helge Toufar, Xiao-Yuan Li, Piet. Grobet, Robert A Schoonheydt, Pierre A Jacobs, and William A Goddard. The Structure of Water in Crystalline Aluminophosphates : Isolated Water and Intermolecular Clusters Probed by Raman Spectroscopy, NMR and Structural Modeling. *The Journal of Physical Chemistry A*, 104(11) :2410–2422, mar 2000.

[115] Peter M Budd, Bader S Ghanem, Saad Makhseed, Neil B Mckeown, Kadhum J Msayib, and E Tattershall. Polymers of intrinsic microporosity (PIMs) : robust, solution-processable, organic nanoporous materials. *Chem. Commun.*, pages 230–231, 2004.

[116] Yanhong Xu, Shangbin Jin, Hong Xu, Atsushi Nagai, and Donglin Jiang. Conjugated microporous polymers : design, synthesis and application. *Chem. Soc. Rev.*, 42(20) :8012, 2013.

[117] An Li, Han-Xue Sun, Da-Zhi Tan, Wen-Jie Fan, Shu-Hao Wen, Xiao-Juan Qing, Gui-Xian Li, Shi-You Li, and Wei-Qiao Deng. Superhydrophobic conjugated microporous polymers for separation and adsorption. *Energy& Environmental Science*, 4(4) :2062–2065, 2011.

[118] Teng Ben, Hao Ren, Dapeng Cao, Jianhui Lan, Xiaofei Jing, Wenchuan Wang, Jun Xu, Feng Deng, Jason M Simmons, Shilun Qiu, and Guangshan Zhu. Targeted Synthesis of a Porous Aromatic Framework with High Stability and Exceptionally High Surface Area. *Angew. Chem. Int. Ed.*, (48) :9457–9460, 2009.

[119] Zhuojun Yan, Hao Ren, Heping Ma, Rongrong Yuan, Ye Yuan, Xiaoqin Zou, Fuxing Sun, and Guangshan Zhu. Construction and sorption properties of pyrene-based porous aromatic frameworks. *Microporous and Mesoporous Materials*, 173 :92–98, 2013.

[120] Teng Ben and Shilun Qiu. Porous aromatic frameworks : Synthesis, structure and functions. *CrystEngComm*, pages 17–26, 2013.

[121] Xiao Feng, Xuesong Ding, and Donglin Jiang. Covalent organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 41(18) :6010, 2012.

[122] Yingwei Li and Ralph T Yang. Hydrogen Storage in Metal-Organic and Covalent-Organic Frameworks by Spillover. *AIChE Journal*, 54(1) :269–279, 2008.

[123] Anthony K Cheetham, C N R Rao, and Russell K Feller. Structural diversity and chemical trends in hybrid inorganic–organic framework materials. *Chem. Commun.*, pages 4780–4795, 2006.

[124] Keke Wang, Hongliang Huang, Wenjuan Xue, Dahuan Liu, Xudong Zhao, Yuanlong Xiao, Zhengjie Li, Qingyuan Yang, Luyan Wang, and Chongli Zhong. An ultrastable Zr metal–organic framework with a thiophene-type ligand containing methyl groups. *CrystEngComm*, 17 :3586–3590, 2015.

[125] Paul M Schoenecker, Cantwell G Carson, Himanshu Jasuja, Christine J J Flemming, and Krista S Walton. Effect of Water Adsorption on Retention of Structure and Surface Area of Metal-Organic Frameworks. 2012.

[126] Jared B. DeCoste, Gregory W. Peterson, Bryan J. Schindler, Kato L. Killops, Matthew a. Browe, and John J. Mahle. The effect of water adsorption on the structure of the carboxylate containing metal–organic frameworks Cu-BTC, Mg-MOF-74, and UiO-66. *J. Mater. Chem. A*, 1(38) :11922, 2013.

[127] N. C. Burtch, H. Jasua, and K. S. Walton. Water Stability and Adsorption in Metal-Organic Frameworks. *Chemical Review*, pages 10575–10612, 2014.

[128] H. Furukawa, F. Gandara, Y.B. B Zhang, J.C. C Jiang, W.L. L Queen, M.R. R Hudson, and O.M. M Yaghi. Water Adsorption in Porous Metal-Organic Frameworks and Related Materials. *J. Am. Chem. Soc.*, 136(11) :4369–4381, 2014.

[129] Jae Yong Choi, Rudan Huang, Fernando J Uribe-romo, Hee K Chae, Kyo Sung Park, Zheng Ni, Adrien P Co, and Omar M Yaghi. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *PNAS*, 103(27) :10186–10191, 2006.

[130] N A H M Nordin, A F Ismail, A Mustafa, R Surya Murali, and T Matsuura. The impact of ZIF-8 particle size and heat treatment on CO2/CH4 separation using asymmetric mixed matrix membrane. *RSC Advances*, 4 :52530–52541, 2014.

[131] Chen Zhang, Jason A Gee, David S Sholl, and Ryan P Lively. Crystal-Size-Dependent Structural Transitions in Nanoporous Crystals : Adsorption-Induced Transitions in ZIF-8. (118) :20727–20733, 2014.

[132] Ismail Khay, Habiba Nouali, Claire Marichal, Gérald Chaplais, Habiba Nouali, Claire Marichal, and Joël Patarin. Water intrusion–extrusion experiments in ZIF-8 : impacts of the shape and particle size on the energetic performances. *RSC Adv.*, 5(40) :31514–31518, 2015.

[133] Moh Pak Yan. *Crystal growth of the metal-organic framework zif-8.* Manchester, Manchester, 2012.

[134] Myong H. Lim and Andreas Stein. Comparative Studies of Grafting and Direct Syntheses of Inorganic-Organic Hybrid Mesoporous Materials. *Chemistry of Materials*, 11(11) :3285–3295, 1999.

[135] Beck. Method for synthesizing mesoporous crystalline material, 1991.

[136] Tsuneo Yanagisawa, Toshio Shimizu, Kazuyuki Kuroda, and Chuzo Kato. The preparation of alkyltriinethylaininonium–kaneinite complexes and their conversion to microporous materials. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 63 :988—-992, 1990.

[137] Cong-yan Chen, Sandra L Burkett, Hong-xin Li, and Mark E Davis. Studies on mesoporous materials, II Synthesis Mechanism of MCM-41. *Microporous Materials*, 2 :27–34, 1993.

[138] Hong-Ping Lin, Soofin Cheng, and Chung-Yuan Mou. Effect of delayed neutralization on the synthesis of mesoporous MCM-41 molecular sieves. *Microporous Materials*, 10(1-3) :111–121, 1997.

[139] Benjamin Hatton, Kai Landskron, Wesley Whitnall, Douglas Perovic, and Geoffrey a Ozin. Past, present, and future of periodic mesoporous organosilicas-the PMOs. *Acc. Chem. Res.*, 38(4) :305–312, 2005.

[140] Azide-alkyne Cycloaddition Click-functionalization, Achraf Noureddine, Philippe Trens, Guillaume Toquer, Xavier Cattoën, Michel Wong, and Chi Man. Tailoring the Hydrophilic / Lipophilic Balance of Clickable Mesoporous Organosilicas by the Copper-Catalyzed Azide- Alkyne Cycloaddition Click Functionalization. *Langmuir*, 30 :12297–12305, 2014.

[141] Matthias Thommes, J ? ?rgen Morell, Katie A. Cychosz, and Michael Fr ? ?ba. Combining nitrogen, argon, and water adsorption for advanced characterization of ordered mesoporous carbons (CMKs) and periodic mesoporous organosilicas (PMOs). *Langmuir*, 29(48) :14893–14902, 2013.

[142] Thomas Deschner, Yucang Liang, and Reiner Anwander. Silylation efficiency of chorosilanes, alkoxysilanes, and monosilazanes on periodic mesoporous silica. *Journal of Physical Chemistry C*, 114(51) :22603–22609, 2010.

[143] Nick R. Glass, Ricky Tjeung, Peggy Chan, Leslie Y. Yeo, and James R. Friend. Organosilane deposition for microfluidic applications. *Biomicrofluidics*, 5(3) :1–7, 2011.

[144] Thierry Martin, Anne Galarneau, Francesco Di Renzo, Daniel Brunel, Sabine Heinisch, Jean-louis Louis Rocca, Francesco Di Renzo, Daniel Brunel, François Fajula, Sabine Heinisch, Gérard Crétier, Jean-louis Louis Rocca, Francesco Di Renzo, Daniel Brunel, Sabine Heinisch, and Jean-louis Louis Rocca. Great Improvement of Chromatographic Performance Using MCM-41 Spheres as Stationary Phase in HPLC. *Chemistry of Materials*, 16(11) :1725–1731, 2004.

[145] Caroline Fayolle. *Impact of silica dispersion on viscoelastic and mechanical properties of filled elastomers*. Theses, Université Claude Bernard - Lyon I, 2015.

[146] Shing Jong Huang, Chin Hui Huang, Wen Hua Chen, Xianping Sun, Xizhi Zeng, Huang Kuei Lee, John A. Ripmeester, Chuan Yuan Mou, and Shang Bin Liu. Probing the alkyl ligands on silylated mesoporous MCM-41 using hyperpolarized129Xe NMR spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry B*, 109(2) :681–684, 2005.

[147] Valentyn Antochshuk and Mietek Jaroniec. Simultaneous modification of mesopores and extraction of template molecules from MCM-41 with trialkylchlorosilanes. (October) :2373–2374, 1999.

[148] Cp Jaroniec and M Kruk. Tailoring surface and structural properties of MCM-41 silicas by bonding organosilanes. *Journal of Physical Chemistry B*, 102(98) :5503–5510, 1998.

[149] Hong-ping Lin, Lu-yi Yang, Chung-yuan Mou, Shang-bin Liu, and Huang-kuei Lee. A direct surface silyl modiÐcation of acid-synthesized mesoporous silica. *New Journal of Chemistry*, (24) :253–255, 2000.

[150] Yi-hsin Liu, Hong-Ping Lin, and Chung-Yuan Mou. Direct method for surface silyl functionalization of mesoporous silica. *Langmuir*, 20(8) :3231–3239, 2004.

[151] Hong-Ping Lin, Shang-Bing Liu, Chung-Yuan Mou, and Chih-Yuan Tang. Hierarchical organization of mesoporous MCM-41 ropes. *Chem. Commun.*, (7) :583–584, 1999.

[152] T. Martin, A. Galarneau, D. Brunel, V. Izard, V. Hulea, A.C. C. Blanc, S. Abramson, F. Di Renzo, and F. Fajula. Towards total hydrophobisation of MCM-41 type silica surface. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 135 :178 –, 2001.

[153] Hong-ping Lin, Chung-yuan Mou, Shang-bin Liu, Chin-yuan Tang, and Ching-yen Lin. Post-synthesis treatment of acid-made mesoporous silica materials by ammonia hydrothermal process. *Microporous and Mesoporous Materials*, 45 :129–137, 2001.

[154] Hong-ping Ping Lin, Chia-pei Pei Kao, and Chung-Yuan Mou. Counterion and alcohol effect in the formation of mesoporous silica. *Microporous and Mesoporous Materials*, 48(1-3) :135–141, 2001.

[155] Hong-Ping Lin, Soofin Cheng, and Chung-Yuan Mou. Mesoporous Molecular Sieves MCM-41 with a Hollow Tubular Morphology. *Chem. Mater.*, 10(2) :581–589, 1998.

[156] Hong-ping Lin and Chung-yuan Mou. Structural and Morphological Control of Cationic Mesoporous Silica. 35(11) :927–935, 2002.

[157] T. Martin, A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula, D. Plee, Pseudomorphic Synthesis, T. Martin, A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula, and D. Plee. Morphological control of MCM-41 by pseudomorphic synthesis. *Angewandte Chemie - International Edition*, 41(14) :2590–2592, 2002.

[158] Julien Iapichella. *Structuration hiérarchique des particules et des monolithes si- liciques pour la chromatographie.* PhD thesis, Université de Montpellier, 2006.

[159] Jérôme Babin, Julien Iapichella, Benoˆ Lefèvre, Christine Biolley, Jean-Pierre Bellat, François Fajula, and Anne Galarneau. MCM-41 silica monoliths with independent control of meso- and macroporosity. *New J. Chem.*, 31(11) :1907, 2007.

[160] Xiu S. Zhao and G. Q. Lu. Modification of MCM-41 by Surface Silylation with Trimethylchlorosilane and Adsorption Study. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(9) :1556–1561, 1998.

[161] N.R.E.N. Impens, P Van Der Voort, and E F Vansant. Silylation of micro-, meso- and non-porous oxides : a review. *Microporous and Mesoporous Materials*, 28 :217–232, 1999.

[162] S. Jähnert, F. Vaca Chávez, G. E. Schaumann, A. Schreiber, M. Schönhoff, G. H. Findenegg, F Vaca Cha, G. E. Schaumann, A. Schreiber, M Scho, S Ja, and G. H. Findenegg. Melting and freezing of water in cylindrical silica nanopores. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10(39) :6039–6051, oct 2008.

[163] Michael Grün, Klaus K Unger, Akihiko Matsumoto, Kazuo Tsutsumi, Michael Grun, Klaus K Unger, Akihiko Matsumoto, Kazuo Tsutsumi, and Michael Gru. Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials : control of porosity and morphology. *Microporous and Mesoporous Materials*, 27(2-3) :207–216, 1999.

[164] Viveka Alfredsson, Michael Keung, Alain Monnier, Galen D. Stucky, K.K. Unger, and Ferdi Schu. High-resolution Transmission Electron Microscopy of Mesoporous MCM-41 Type Materials. *Chem. Commun.*, pages 921–922, 1994.

[165] Michal Kruk, Mietek Jaroniec, Ji Man Kim, and Ryong Ryoo. Characterization of highly ordered MCM-41 silicas using X-ray diffraction and nitrogen adsorption. *Langmuir*, 15(16) :5279–5284, 1999.

[166] Xiu S. Zhao, G. Q. (Max) Lu, and Graeme J. Millar. Advances in Mesoporous Molecular Sieve MCM-41. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35(7) :2075–2090, 1996.

[167] Alexander Y. Fadeev and Thomas J. McCarthy. Trialkylsilane monolayers covalently attached to silicon surfaces : Wettability studies indicating that molecular topography contributes to contact angle hysteresis. *Langmuir*, 15(11) :3759–3766, 1999.

[168] Takeshi Kobayashi, Dilini Singappuli-Arachchige, Zhuoran Wang, Igor I. Slowing, and Marek Pruski. Spatial distribution of organic functional groups supported on mesoporous silica nanoparticles : a study by conventional and DNP-enhanced ²⁹ Si solid-state NMR. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19(3) :1781–1789, 2017.

[169] Kei Inumaru, Kakii Shintaro, Hiroto Yoshida, and Shoji Yamanaka. Does Water Liquid Phase Intrude into Hydrophobic Nanospaces of Alkyl-grafted Mesoporous Silica Immersed in Water ? Detection by 13C CP-MAS NMR. *Chemistry Letters*, 39(11) :1215–1217, 2010.

[170] Jerzy W Wiench, Yamini S Avadhut, Niladri Maity, Sumit Bhaduri, Goutam Kumar Lahiri, Marek Pruski, and Subramanian Ganapathy. Characterization of Covalent Linkages in Organically Functionalized MCM-41 Mesoporous Materials by Solid-State NMR and Theoretical Calculations. *J. Phys. Chem. B*, 111 :3877–3885, 2007.

[171] Benoît Lefevre. *Intrusion and extrusion of water in highly hydrophobic mesoporous materials : effect of the pore texture.* PhD thesis, INA, 2002.

[172] Ludivine Guillemot, Anne Galarneau, Gérard Vigier, Thierry Abensur, and Élisabeth Charlaix. New device to measure dynamic intrusion / extrusion cycles of lyophobic heterogeneous systems. *Rev. Sci. Instrum.*, 83 :1–8, 2012.

[173] Renfeng Li, Liangliang Li, Tony Yu, Luhong Wang, Jiaxuan Chen, Yanbin Wang, Zhonghou Cai, Jiuhua Chen, Mark L. Rivers, and Haozhe Liu. Study of liquid gallium as a function of pressure and temperature using synchrotron x-ray microtomography and x-ray diffraction. *Applied Physics Letters*, 105(4), 2014.

[174] A Saugey. *Etudes des systèmes matériaux nanoporeux - liquides non mouillants.* PhD thesis, Ecole Centrale de Lyon, 2004.

[175] Joost H. Weijs, Antonin Marchand, Bruno Andreotti, Detlef Lohse, and Jacco H. Snoeijer. Origin of line tension for a Lennard-Jones nanodroplet. *Phys. Fluids*, 23(2) :022001, February 2011.

[176] Detlef Lohse and Xuehua Zhang. Surface nanobubbles and nanodroplets. *Rev. Mod. Phys.*, 87(3) :981–1035, August 2015.

[177] Romain Bey. *Etude par modélisation moléculaire de la thermodynamique des interfaces et des lignes de contact en milieu confiné.* PhD thesis, Université Grenoble Alpes, 2018.

[178] Blake and Haynes. Kinetics of liquid/liquid displacement. *J. Colloid Interface Sci.*, 80(3) :1–3, 1969.

[179] E. Rolley and C. Guthmann. Dynamics and Hysteresis of the Contact Line between Liquid Hydrogen and Cesium Substrates. *Phys. Rev. Lett.*, 98(16) :166105, apr 2007.

[180] Romain Lhermerout. *Mouillage de surfaces désordonnées à l'échelle nanométrique.* PhD thesis, Ecole Normale Supérieure, 2016.

[181] Guillaume Ortiz, Habiba Nouali, Claire Marichal, Chaplais Gérarld, and Joël Patarin. Energetic Performances of " ZIF-71 Aqueous Solution " Systems : A Perfect Shock-Absorber with Water. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118 :21316–21322, 2014.

[182] Claudiu Valentin Suciu, Shingo Tani, and Kazuhiko Yaguchi. On the fatigue fracture at adsorption/desorption of water in/from liquid-repellent nanoporous silica. *Acta Mech.*, 214(1-2) :195–203, 2010.

[183] Ismail Khay, Habiba Nouali, Claire Marichal, Gérald Chaplais, Habiba Nouali, Claire Marichal, and Joël Patarin. Water intrusion–extrusion experiments in ZIF-8 : impacts of the shape and particle size on the energetic performances. *RSC Adv.*, 5(40) :31514–31518, 2015.

[184] Guillaume Ortiz, Habiba Nouali, Claire Marichal, Chaplais Gérarld, and Joël Patarin. Energetic performances of metal-organic framework ZIF-8 obtained using high pressure water intrusion – extrusion experiments. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15 :4888–4891, 2013.

[185] Lila Bouëssel du Bourg, Aurélie U. Ortiz, Anne Boutin, and François-Xavier Coudert. Thermal and mechanical stability of zeolitic imidazolate frameworks polymorphs. *APL Materials*, 2(124110) :2–9, 2014.

[186] Adam F Sapnik, Harry S Geddes, Emily M Reynolds, Hamish H Yeung, and Andrew L Goodwin. Compositional inhomogeneity and tuneable thermal expansion in mixed-metal ZIF-8 analogues. *Chem. Commun.*, (54) :9651–9654, 2018.

[187] R G Cox. The dynamics of the spreading of liquids on a solid. *J. Fluid Mech.*, pages 169–194, 1986.

[188] Takeshi Omori and Takeo Kajishima. Apparent and microscopic dynamic contact angles in confined flows. *Physics of Fluids*, 29(112107) :1–13, 2017.

[189] Xingxun Li, Xianfeng Fan, Alexandros Askounis, Kejian Wu, and Vasileios Koutsos. An experimental study on dynamic pore wettability. *Chemical Engineering Science*, 104 :988–997, 2013.

[190] Isabelle Beurroies, Mohammed Boulhout, Philip L Llewellyn, Bogdan Kuchta, Christian Serre, and Renaud Denoyel. Using Pressure to Provoke the Structural Transition of Metal–Organic Frameworks. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49 :7526–7529, 2010.

[191] Thomas D Bennett, Anthony K Cheetham, Alain H Fuchs, and François-xavier Coudert. Interplay between defects, disorder and flexibility in metal-organic frameworks. *Nature Publishing Group*, 9(1) :11–16, 2017.

[192] Lila Bouëssel du Bourg, Aurélie U. Ortiz, Anne Boutin, and François-Xavier Coudert. Thermal and mechanical stability of zeolitic imidazolate frameworks polymorphs. *APL Materials*, 2(124110) :2–9, 2014.

[193] Thomas D Bennett, Jin-chong Tan, Stephen A Moggach, Raimondas Galvelis, Caroline Mellot-draznieks, Barbara A Reisner, A Thirumurugan, and Anthony K Cheetham. Mechanical Properties of Dense Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIFs) : A High-Pressure X-ray Diffraction, Nanoindentation and Computational Study of the Zinc Framework Zn(Im) 2 , and its Lithium À Boron Analogue, LiB(Im) 4. *Chem. Eur. J.*, 16 :10684–10690, 2010.

[194] Wei Li, Sebastian Henke, and Anthony K. Cheetham. Research Update : Mechanical properties of metal-organic frameworks - Influence of structure and chemical bonding. *APL Materials*, 2(12) :0–9, 2014.

[195] Pu Zhao, Giulio I. Lampronti, Gareth O. Lloyd, Michael T. Wharmby, Anthony K. Cheetham, Simon A.T. T Redfern, Sébastien Facq, Anthony K. Cheetham, and Simon A.T. T Redfern. Phase transitions in zeolitic imidazolate framework 7 : The importance of framework flexibility and guest-induced instability. *Chemistry of Materials*, 26(5) :1767–1769, 2014.

[196] Matthew R Ryder, Bartolomeo Civalleri, Thomas D Bennett, Sebastian Henke, Gianfelice Cinque, Felix Fernandez-alonso, and Jin-chong Tan. Identifying the Role of Terahertz Vibrations in Metal-Organic Frameworks : From Gate-Opening Phenomenon to Shear-Driven Structural Destabilization. 215502(November) :1–6, 2014.

[197] François-Xavier Coudert. Molecular Mechanism of Swing Effect in Zeolitic Imidazolate Framework ZIF-8 : Continuous Deformation upon Adsorption. *ChemPhysChem*, 18 :2732–2738, 2017.

[198] Team. ILL Sample environment team, 2015.

[199] Roland Morak, Stephan Braxmeier, Lukas Ludescher, Florian Putz, Nicola Hu, Gudrung Reichenauer, and Oskar Paris. research papers Quantifying adsorption-induced deformation of nanoporous materials on different length scales. *Journal of Applied Crystallography*, (50) :1404–1410, 2017.

[200] Johannes Prass, Oskar Paris, Martin Schoen, and Gerrit Gu. Novel Insights into Nanopore Deformation Caused by Capillary Condensation ¨. *Physical Review Letters*, 086104(August) :20–23, 2008.

[201] Johannes Prass, Dirk Müter, Peter Fratzl, and Oskar Paris. Capillarity-driven deformation of ordered nanoporous silica. *Applied Physics Letters*, 95 :083121, 2009.

[202] Dirk Müter, Johannes Prass, Gerhard H Findenegg, Susanne Jähert, and Oskar Paris. Fluid adsorption in ordered mesoporous solids determined by in situ small-angle X-ray scattering ¨. *Physical Chemistry Chemical Physics*, pages 7211–7220, 2010.

[203] S. Timoshenko and J.N Goodier. *Theory of Elasticity*. McGraw-Hill, 1951.

[204] Gennady Y Gor, Patrick Huber, and Noam Bernstein. Adsorption-induced deformation of nanoporous materials—A review. *APPLIED PHYSICS REVIEWS*, (4) :011303, 2017.

[205] Benoit Coasne and Piero Ugliengo. Atomistic Model of Micelle-Templated Mesoporous Silicas : Structural , Morphological , and Adsorption Properties. *Langmuir*, 28 :11131–11141, 2012.

[206] Dirk Mu, Johannes Prass, Martin Schoen, Oskar Paris, Gerrit Gu, and Peter Fratzl. Pore-lattice deformations in ordered mesoporous matrices : experimental studies and theoretical analysis w ¨. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010.

[207] Gennady Y Gor, Luca Bertinetti, Noam Bernstein, Tommy Hofmann, Peter Fratzl, and Patrick Huber. Elastic response of mesoporous silicon to capillary pressures in the pores. 261901, 2015.

[208] Christian Balzer, Anna M Waag, Stefan Gehret, Gudrun Reichenauer, Florian Putz, Oskar Paris, Noam Bernstein, Gennady Y Gor, and Alexander V Neimark. Adsorption-Induced Deformation of Hierarchically Structured Mesoporous Silica Effect of Pore-Level Anisotropy. *Langmuir*, 33 :5592–5602, 2017.

[209] Stephen A Moggach, Thomas D Bennett, and Anthony K Cheetham. The Effect of Pressure on ZIF-8 : Increasing Pore Size with Pressure and the Formation of a High-Pressure Phase at 1.47 GPa**. *Angewandte Chemie - International Edition*, (121) :7221–7223, 2009.

[210] Sebastian Henke, Wei Li, and Anthony K. Cheetham. Guest-dependent mechanical anisotropy in pillared-layered soft porous crystals – a nanoindentation study. *Chemical Science*, 5(6) :2392, 2014.

[211] Jin Chong Tan, Thomas D Bennett, and Anthony K Cheetham. Chemical structure, network topology, and porosity effects on the mechanical properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks. 2010.

[212] Nicholas Y Tan, Michael T Ruggiero, Claudia Orellana-tavra, Tian Tian, Andrew D Bond, Timothy M Korter, David Fairen-jimenez, and J Axel Zeitler. Investigation of the terahertz vibrational modes of ZIF-8 and ZIF-90 with terahertz time-domain spectroscopy. *Chemical Communications*, 51(89) :16037–16040, 2015.

[213] Ke Zhang, Ryan P Lively, Chen Zhang, Ronald R Chance, William J Koros, David S Sholl, and Sankar Nair. Exploring the framework hydrophobicity and flexibility of zif-8 : From biofuel recovery to hydrocarbon separations. *J. Phys. Chem. Lett.*, 4(21) :3618–3622, 2013.

[214] Eleonora Secchi, Sophie Marbach, Antoine Niguès, Derek Stein, Alessandro Siria, and Lydéric Bocquet. Massive radius-dependent flow slippage in carbon nanotubes. *Nature Publishing Group*, 537(7619) :210–213, 2016.

[215] Kuniaki Takata, Toshiyuki Matsuzaki, and Yuki Tajika. Aquaporins : water channel proteins of the cell membrane. *Progress in histochemistry and cytochemistry*, 39(1) :1–83, 2004.

[216] Natali Francesca, J Peters, D Russo, S Barbieri, C Chiapponi, A Cupane, A Deriu, M T Di Bari, E Farhi, Y Gerelli, P Mariani, A Paciaroni, and F Sonvico. IN13 Backscattering Spectrometer at ILL : Looking for Motions in Biological Macromolecules and Organisms. 8632(January 2016) :13–18, 2008.

[217] Giuseppe Zaccai. Neutron scattering perspectives for protein dynamics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(2) :615–621, 2011.

[218] A. Rahman, K. S. Singwi, and A. Sjölander. Theory of slow neutron scattering by liquids. *Phys. Rev.*, 126 :986–996, 1962.

[219] Jason A Gee, Jaeyub Chung, Sankar Nair, and David S Sholl. Adsorption and Diffusion of Small Alcohols in Zeolitic Imidazolate Frameworks ZIF - 8 and ZIF-90. *Journal of physical chemistry c*, 2013.

[220] Herve Jobic, Daniil I. Kolokolov, Alexander Grigorievich Stepanov, Michael Marek Koza, and Jacques Ollivier. Diffusion of CH 4 in ZIF-8 Studied by Quasi-Elastic Neutron Scattering. *The Journal of Physical Chemistry C*, page 150623130828002, 2015.

[221] Pavel Jungwirth. Spiers Memorial Lecture. Ions at aqueous interfaces. *Faraday Discuss.*, 141 :9–98, 2009.

[222] Norihiro Mizoshita, Takao Tani, and Shinji Inagaki. Syntheses, properties and applications of periodic mesoporous organosilicas prepared from bridged organosilane precursors. *Chem. Soc. Rev.*, 40(2) :789–800, feb 2011.

[223] Xavier Cattoën, Achraf Noureddine, Jonas Croissant, Nirmalya Moitra, Kristýna Bürglová, Jana Hodačová, Olivia De Los Cobos, Martine Lejeune, Fabrice Rossignol, Delphine Toulemon, Sylvie Bégin-Colin, Benoît P. Pichon, Laurence Raehm, Jean Olivier Durand, and Michel Wong Chi Man. Click approaches in sol-gel chemistry. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 70(2) :245–253, 2014.

[224] L. E. Copeland. The Thermodynamics of a Strained Elastomer. II. Compressibility. *Journal of Applied Physics*, (445) :19, 1948.

[225] SDA. Glycerine : an overview. *Association, The soap and Detergent*, 1990.

[226] Rana A. Fine and Frank J. Millero. Compressibility of water as a function of temperature and pressure. *The Journal of Chemical Physics*, 59(10) :5529–5536, 1973.

[227] Commission Européenne. Règlement (UE) N° 10/2011 concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires. *Journal officiel de l'Union européenne*, (l 12/1) :2–89, 2011.

[228] Ifremer. Ifremer, 2013.

[229] RégionPACA Centre Animation Régional en Matériaux Avancés. Matériaux faiblement perméables, 2004.

Remerciements

Les moments d'humanité de ces années de thèse m'ont profondément enrichi et motivé le cheminement, bien plus que les joies de la pure création de nouvelles connaissances. L'existence même de ce document est un retour qui procède d'un remerciement donc il m'importe d'en laisser une trace indissociable et explicite.

Je remercie globalement toutes les personnes m'ayant aidé dans ce travail, sur le plan scientifique, technique ou personnel. En particulier les aides les plus gratuites qui n'ont eu aucun retour tangible. Je remercie ainsi les contribuables qui m'ont financé à l'insu de leur plein gré, je doute de les avoir aidé en retour à hauteur. Je remercie les rouages de notre appareil de Recherche du LIPhy au ministère en passant par l'École Doctorale de Physique, l'Université Grenoble Alpes, les laboratoires et les grands instruments de recherches ainsi que plateformes techniques car malgré les dysfonctionnements ils ont rendu possible ce travail et son achèvement.

Je remercie toutes les personnes avec qui j'ai travaillé dans des collaborations scientifiques et techniques qui ont directement contribué à ce travail et sont nommées dans le manuscrit. Un grand merci à Cyril Picard pour son encadrement bienveillant et émancipateur dans nos circonstances particulières et complexes de ce sujet et de l'équipe, sans sa confiance cela n'aurait pas marché. Merci à Élisabeth Charlaix pour avoir endossé cette responsabilité de la direction et pour ces moments de science franche et exigeante. Nos discussions à trois ont été rares mais nous avions tous certains penchants qui nous ont parfois coûté mais qui nous ont surtout réunis dans ce sujet et une façon de faire de la recherche. Merci pour ces années de vraie recherche avec une réelle prise sur les choix et de vraies réflexions collectives qui m'ont donné une expérience intense de la science que je cherchais. De cette expérience de recherche j'ai beaucoup appris à leurs côtés sur des méthodes, des exigences, des impératifs et nos responsabilités de fait.

La générosité des personnels de la recherche est essentielle à son avancée et j'ai énormément apprécié l'accueil reçu dans des laboratoires où nous étions inconnu (Mateis, Simap, CMTC, ILL, ICO...), la convivialité des relations de travail ont été précieuses dans un travail aussi interdisciplinaire et riche de collaborations (Millan Michelin-Jamois, Judith Peters, Stéphane Olivier, Marie Plazanet, Benoit Coasne, Inhar Imaz, Vivianna Christiglio, Lionnel Porcar), le soutient des ingénieurs et techniciens a été essentiel (Michael Betton, André Usseglio, Jérôme Giraud, Stephane Coindeau, Charles Josserons, Claude Payre) . Je remercie ici mon stagiaire Xu Xu pour son abnégation dans notre travail de synthèse, sa présence dynamique et responsable dont je n'aurai osé rêvé. Ayant sous estimé le facteur humain qui m'a coûté très cher sur la fin de thèse dans les difficultés de l'épuisement et de la perte de sens je remercie d'autant plus chaleureusement tous ceux qui m'ont conseillé, changé les idées et bousculé sans me blesser. Dans un savant désordre je remercie en particulier Léo Djeverdjian pour ses encouragements, Sancho Panza pour ouvrir les fenêtres des pédagogies, mon père pour sa sagesse, Morgane Barthod pour nos précieuses discussions, Thomas Combriat pour sa sérénité, Valentin Gérard pour notre complicité,les Militants de tous poils qui m'ont permis de relativiser et réaliser la situation, Romain Bey pour le partage de galère et la force morale, Antoine Sourd pour avoir soulevé le tapis, Julio Prayer pour m'avoir sorti de mon égoïsme, Léa Jacquot pour la passion, Richard Michel pour sa radicalité, des Gilets Jaunes pour l'espoir, mes étudiants pour leur rôle bien joué, Cyril Picard pour son humanité, ma famille encore.

Je remercie évidemment mes parents sans qui je n'existerai pas et ma famille sans qui je n'aurai jamais grandi aussi heureusement et sainement. Je n'aurai jamais pris les nombreux risques de ce travail sans un certain goût pour l'aventure et le risque que j'ai pu développer grâce à une éducation familiale loin de l'aseptisation contemporaine qui m'a permis des expériences en fratrie, dans le scoutisme, en montagne et dans le dépouillement de voyages "de clodos". Quitter si tôt et pour une telle indépendance le nid familial m'a énormément apporté alors que la force de ma famille n'a pas laissé les liens se relâcher.

Pas de thèse possible sans un excellent parcours scolaire que l'on oublie trop. J'ai réalisé le mien à partir de qualités innées pour lesquelles je n'ai aucun mérite, encore une fois je peux remercier la chance de ma naissance. Mon principal mérite n'est clairement pas dans l'abnégation du travail mais plutôt dans l'adaptation aux situations. Sans grand mérite je remercie donc d'autant plus ma mère Dominique Michel qui a eu le courage de me supporter et de prendre des décisions courageuses et bienveillantes pendant mon adolescence qui m'ont sauvé de quelques dérives. Avec elle, un petit groupe de personnes dont des enseignants qui m'ont orienté dans la quête de découvrir, créer et transmettre des connaissances plutôt que ma fibre sportive. Cette fibre de la connaissance que j'ai ensuite tissée grâce à de super enseignants dans toutes les matières et pas seulement les sciences que je remercie. Pompeusement je remercie aussi les géants reconnus et les petits artisans discrets de la connaissance sur lesquels nos avancées s'appuient. Nos prédécesseurs nous ont construit un immense palais de connaissances que j'apprécie tant. Apporter une pierre à cet édifice est un juste retour et ma façon de remercier, le transmettre et l'utiliser en sont d'autres.

Plus largement, je me sens redevable de tous ceux qui ont contribué souvent à leur corps défendant à ce qu'existe ce milieu social super favorisé dans un pays super développé à une époque pacifiée et pleine de possibilités. Cette situation historiquement et géographiquement exceptionnelle qui est la nôtre nous rend redevable. Remercier c'est aussi reconnaître que tout cela n'est ni acquis ni durable et nous engager à tout repenser et reconstruire pour sauvegarder ce qui doit l'être dans l'environnement actuel que nous détruisons. Je ne remercie pas ceux qui ont nous ont mis dans cette situation collective et environnementale. Ces enjeux nous dépassent largement mais nous engagent à utiliser les connaissances en pleine conscience et selon la responsabilité historique qui nous incombe.

Je dédie cette Thèse à Dominique Michel qui avait renoncé à la sienne pour construire ma famille, minuscule hommage à ses qualités et en reconnaissance de ce que je lui dois. Sa mémoire restera en moi.