

Physique expérimentale

Synthèse et caractérisation de structures
hybrides : Clathrate organique – Matrice
poreuse

Sofian Guellil sous la direction de Pr. Laurent PERRIER

UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

Licence de physique - chimie



Remerciements

Je vais bien entendu remercier mon maître de stage, Laurent PERRIER, pour sa confiance et son accompagnement tout au long du stage. En étroite collaboration avec madame Christelle MIQUEUE, et le professeur Frédéric PLANTIER m'ayant tout deux aidé et encouragé au quotidien.

Je remercie également l'équipe pédagogique et le personnel présent sur le site d'Anglet pour leurs soutiens tout au long de la formation.

Morgane LALANNE pour les nombreuses impressions de tableaux et de graphes.

Monsieur Bénat DELANGUE, pour son écoute et son intuition quand à la qualité des tissus à imprégner.

L'ensemble des professionnels que j'ai sollicité quant aux commandes de matériel, et particulièrement à Monsieur Laurent Marlin, pour la conception et l'usinage des cellules d'imprégnation.

Je remercie Ali SHAHTELBI pour son écoute, et pour le partage de son expérience de recherche.

Je remercie aussi l'ensemble de mes amis, ma famille et mes collègues pour leurs soutiens et leur aide au quotidien et leurs appuis logistiques.

Pour finir, je remercie l'ensemble du personnel du LFCR, titulaire, stagiaire et doctorants pour leur accueil et bienveillance.

Sommaire

I.	Introduction	7
A.	Présentation du sujet	7
B.	Présentation du LFCR	7
C.	Définitions	8
	Clathrate	8
	Matériaux poreux.....	9
	Pore(s)	9
D.	Présentation des matériaux et du matériel de caractérisation.....	9
1.	Les micropores.....	9
2.	Les mésopores et les macropores.....	10
E.	Présentation des tissus.....	11
	Le tissu de type 1	11
	Le tissu de type 2	12
	Le Tissu de type 3	13
3.	Les charbons actifs CHEMVIRON	14
4.	Les polymères.....	15
5.	Les xérogels.....	15
F.	L'hydroquinone	18
II.	Conception, système et imprégnation.....	19
A.	Préliminaires	19
B.	Imprégnation de monolithe	20
C.	Imprégnation poudres et grains	21
III.	Imprégnation.....	22
A.	Protocole	22
1.	Fabrication des cellules.....	22
2.	Purification des adsorbants	23
B.	Protocole d'imprégnation :	24
3.	Pesées.....	24
C.	Incertitudes	25
IV.	Résultats et commentaires.....	26
A.	Cinétique	26
B.	Cinétique sans purification	27
C.	Cinétique avec purification	28
D.	Interprétation des courbes.....	29
4.	Imprégnation par sublimation puis par imprégnation liquide	31

V.	Conclusion	32
VI.	Bibliographie	33
VII.	Annexes.....	34
A.	Annexe 1	35
B.	Annexe 2	36

I. Introduction

A. Présentation du sujet

Synthèse et caractérisation de structures hybrides : Clathrate organique – Matrice poreuse

Dans le cadre du stage de fin d'études, j'ai été affecté à l'équipe de recherche Géomécanique et Milieux poreux (G2MP) du Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs (LFCR) sous la direction de Laurent PERRIER, maître de stage et en collaboration avec Julie HEBERT et Raphael LABEYRIE stagiaires LFCR.

Nos sujets s'inscrivent dans le cadre de recherche sur la captation et le stockage de gaz dans un clathrate, sujet de recherche du post doctorant Ali SHAHTALEBI ;

Julie travaille sur la caractérisation de matériaux poreux, à l'aide de matériel performant présent sur le site d'Anglet, ainsi, elle analyse et interprète la porosité des matériaux que nous lui confions.

Raphael quant à lui, il réalise la partie modélisation de l'imprégnation de poreux par de l'hydroquinone et l'adsorption de gaz par ce clathrate.

Quant à moi, je m'intéresse à la partie technique et manipulation, de la synthèse à l'imprégnation de poreux, je réalise des protocoles et réalise des tests pour décrire les meilleures conditions expérimentales de formation du clathrate.

B. Présentation du LFCR

LABORATOIRE DES FLUIDES COMPLEXES ET LEURS RESERVOIRS

Le LFCR est une unité mixte de recherche issue du regroupement de différents laboratoires et soutenu par différentes entités. C'est l'union de laboratoires publics de recherche : le Centre National de Recherche Scientifique (CNRS) et l'Université de Pau et des Pays de l'Adour et d'un partenaire privé, l'entreprise Total. C'est ainsi que quatre équipes de recherches collaborent sous la direction de Guillaume GAILLIERO directeur du LFCR avec l'appui technique de la plateforme imagerie et de la plateforme hygiène et sécurité.

Les axes de recherches du laboratoire sont issus du génie pétrolier en collaboration avec Total :

- « Interfaces et systèmes dispersés » pilotée par Daniel BROSSERA
- « Propriétés thermophysiques » pilotée par Hervé CARRIER
- « Géomécanique et Milieux poreux » pilotée par David GREGOIRE
- « Caractérisation des Réservoirs géologiques » pilotée par Daniel BRIO

Avec deux axes transverses :

- « Imagerie » piloté par Peter MOONEN
- « Approches multi-échelles » piloté par Guillaume GAILLIERO

L'équipe G2MP, « Géomécanique et milieux poreux » dirigée par David GREGOIRE s'intéresse au comportement mécanique des milieux poreux, aux couplages fluides-solides et aux propriétés de transport dans ces milieux. Par la modélisation et la caractérisation expérimentale, le groupe G2MP développe des connaissances et des technologies sur :

- la compréhension du comportement des fluides en milieux microporeux
- la modélisation poromécanique des milieux micro et méso-poreux et le assage de la nanoéchelle au milieu continu
- la compréhension des relations et couplages entre perméabilité et endommagement

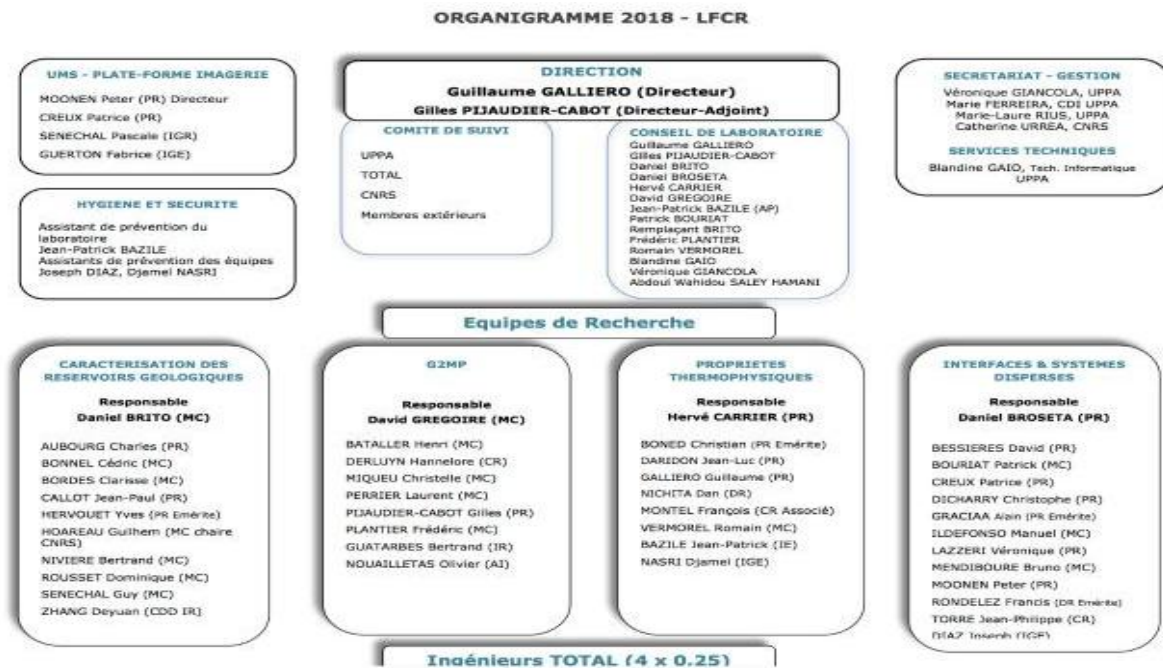


Figure 1 Organigramme LFCR

L'organigramme présenté ci-dessus, permet de visualiser le fonctionnement des équipes et du laboratoire.

C. Définitions

Clathrate - n.m : « Complexe de molécules formant une cage enfermant une molécule hôte (des clathrates sans molécule hôte ont toutefois été synthétisés). Le mot vient du grec klathron, signifiant clos. » (Futura science)

« Association cristalline de deux espèces chimiques dans laquelle les molécules de l'une des espèces se logent dans les lacunes du réseau cristallin formé par les molécules de l'autre. » (Larousse)

Les clathrates sont des matériaux hybrides formant des alvéoles supramoléculaires. Naturellement, des clathrates existent, ils sont connus pour leur capacité de stockage de fluide. L'enjeu d'une synthèse expérimentale est alors de réussir à créer un matériau stable, efficace et peu gourmand en énergie pour le stockage et la libération de fluide.

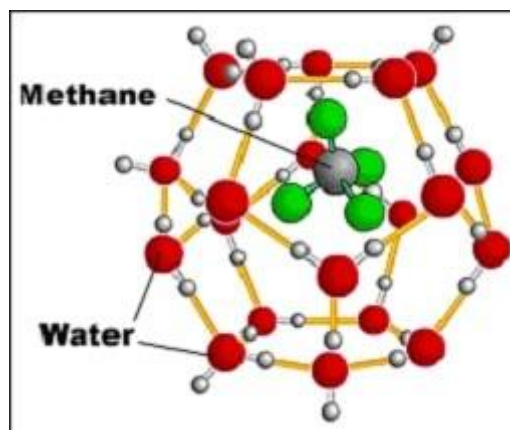


Figure 2 Clathrate - Hydrate de méthane

Ci-dessus, un schéma d'hydrate de méthane, ce clathrate est alors constitué d'eau glacée, dans laquelle est piégé du méthane. Ce clathrate très étudié n'est stable que dans des conditions de hautes pressions et basses températures. L'objectif de cette synthèse est alors de former un clathrate stable dans des conditions de température et de pressions normales.

Matériaux poreux : « En physique chimie un matériau poreux est une structure lacunaire des corps solides qui comportent de nombreux pores dont les dimensions sont grandes par rapport aux atomes, mais petites à l'échelle de nos observations ordinaires ». (Larousse)

Pore(s) : Eléments de la structure lacunaire d'un matériau poreux, les pores sont généralement de taille, de volume, de forme et de nature variée. Dans le guide de physisorption des gaz et de recommandation sur l'évaluation de surface poreuses, un classement permet de nommer trois catégories de pores :

- macropores > 50 nm de largeur
- 2 nm < mésopores < 50 de largeur
- micropores < 2nm de largeur

D. Présentation des matériaux et du matériel de caractérisation

Dans le cadre de la synthèse d'un clathrate, nous utilisons une matrice poreuse que nous imprènerons ensuite d'hydroquinone. Cette partie est dédiée à la description des matrices poreuses et à la présentation du matériel de caractérisation.

Dans le cadre de la caractérisation, différentes techniques sont utilisées au LFCR. Elles résident en l'exploitation de courbe mettant en relation la pression d'un fluide injecté avec la taille des pores de la matrice.

Quatre appareils permettent de couvrir la plage des micro-méso-macropores en utilisant des fluides et des températures différentes.

1. Les micropores

Inférieur à deux nanomètres, ils se caractérisent à l'aide des appareils ASAP 2020 et AUTOSORB-IQ-MP.



Figure 4 ASAP 2020

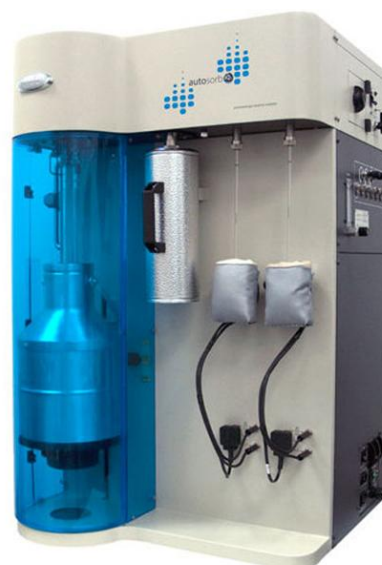


Figure 3 AUTOSORB IQ MP

Ces deux appareils fonctionnent avec des techniques similaires, il y a en premier lieu un dégazage, cette étape est une mise sous vide avec une montée en température. Permettant de purifier les échantillons. En effet, est l'idée de caractériser un poreux et zainci de connaître la distribution de pores. Ces derniers, soumis à l'air ambiant se gorgent d'air, d'eau et d'autres impuretés dont la présence fait écran à la diffusion du fluide utilisé par les appareils. Une fois purifié, les échantillons sont placés dans des DEWAR thermo-régulés par un mélange de glace pilée et d'eau (ASAP) et de l'azote liquide (AUTOSORB). L'utilisation respective du CO_2 et de l'argon permettent de s'intéresser aux pores des plus petites tailles jusqu'aux pores de tailles moyennes dits mésopores.

2. Les mésopores et les macropores



Figure 5 TRISTAR II

Pour observer les mésopores et macrospores, le LFCR est doté de deux appareils permettant de recouvrir l'ensemble des tailles de pores non couvert par les précédents appareils. En effet le TRISTAR-II recouvre le domaine de l'ASAP et de l'AUTOSORB. Ainsi il traite les pores de tailles intermédiaires.

Pour les pores de tailles plus grandes, l'AUTOPORES utilise une technique de caractérisation puissante mais destructive. En effet son mode action est de déterminer la taille des méso-macropores à l'aide de mercure comprimé. Ainsi, les échantillons ne sont pas réutilisables après cette technique.



Figure 6 AUTOPORE

E. Présentation des tissus

Dans le cadre d'un projet de recherche, Pr. Bénat DELANGUE utilisait des tissus de charbon actif. Après des années de stockage, Pr PLANTIER les a récupéré, puis me les a transmis pour des tests d'imprégnation.

Le tissu de type 1 : tissu très aéré, se distinguant des autres tissus par un effet feutrine.

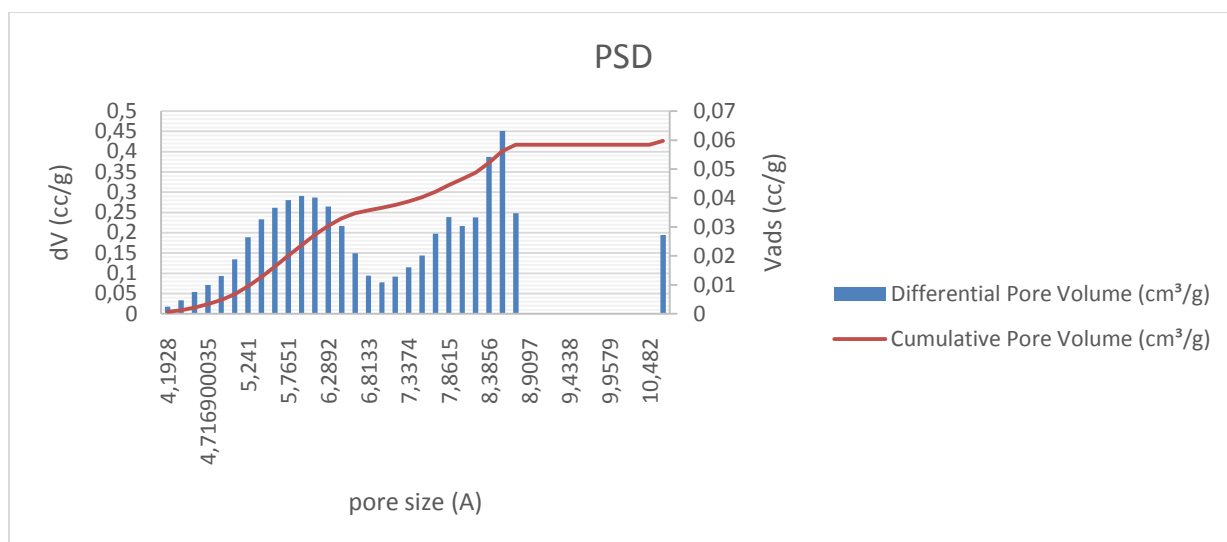


Figure 7 PSD TISSU 1 (ASAP2020)

Le graphe ci-dessus, est une présentation type PSD de la distribution des pores sur un échantillon de tissu 1, purifié pour l'analyse. Il nous permet de connaître le volume des pores en fonction de leur taille. On peut ainsi lire que la distribution des pores se fait sur la microporosité.

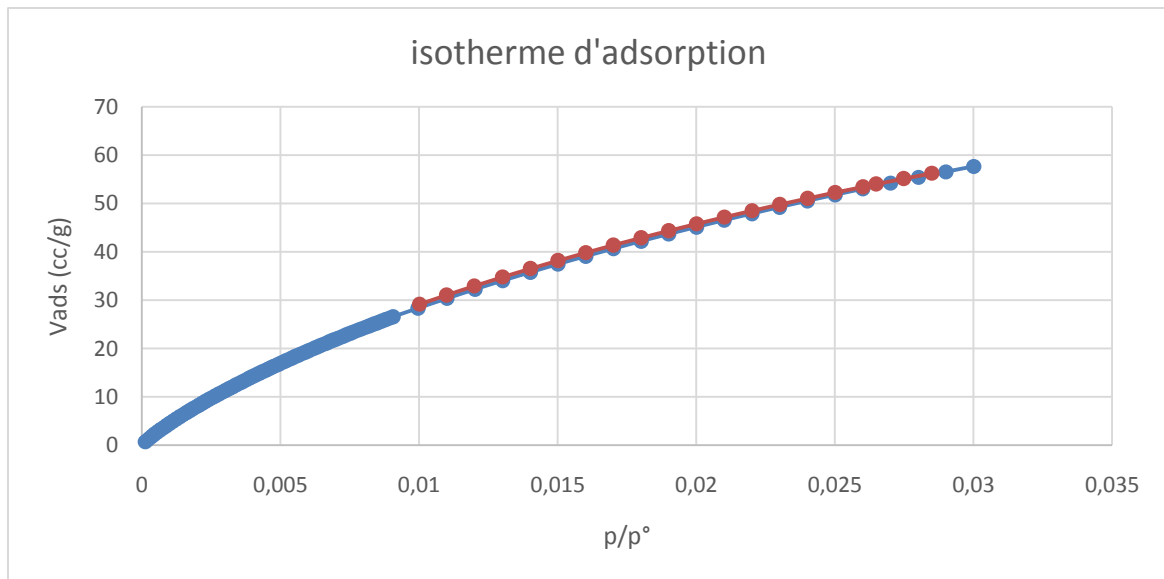


Figure 8 Isotherme Tissu 1

Cette isotherme permet de décrire la distribution de pore. Ici l'isotherme est de type 1, l'adsorbant est de type microporeux, avec une augmentation rapide au pression d'équilibre faible suivi d'une pente plus faible.

Tableau 1 Surface spécifique Tissu 1 (AUTOSORB)

S (m²/g)	930,1849837
----------------------------	-------------

Par le biais des modèles utilisés, à l'aide de L'AUTOSORB-IQ-MP, nous pouvons déterminer une surface spécifique, c'est-à-dire la surface disponible par gramme d'échantillon.

Le tissu 1 est aussi doté de mésopores, dont le volume est négligeable face aux micropores.

Le tissu de type 2 : tissu en charbon actif, tissé en maille droite et régulière.

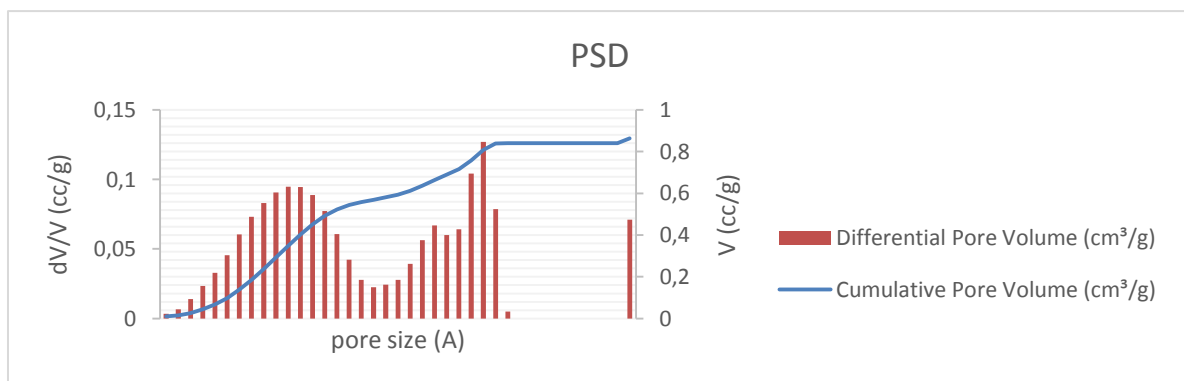


Figure 9 PSD Tissu 2

Graphiquement, on peut constater une distribution similaire au tissu 1, cependant, le volume disponible est légèrement supérieur.

Tableau 2 Surface spécifique Tissu 2 (AUTOSORB)

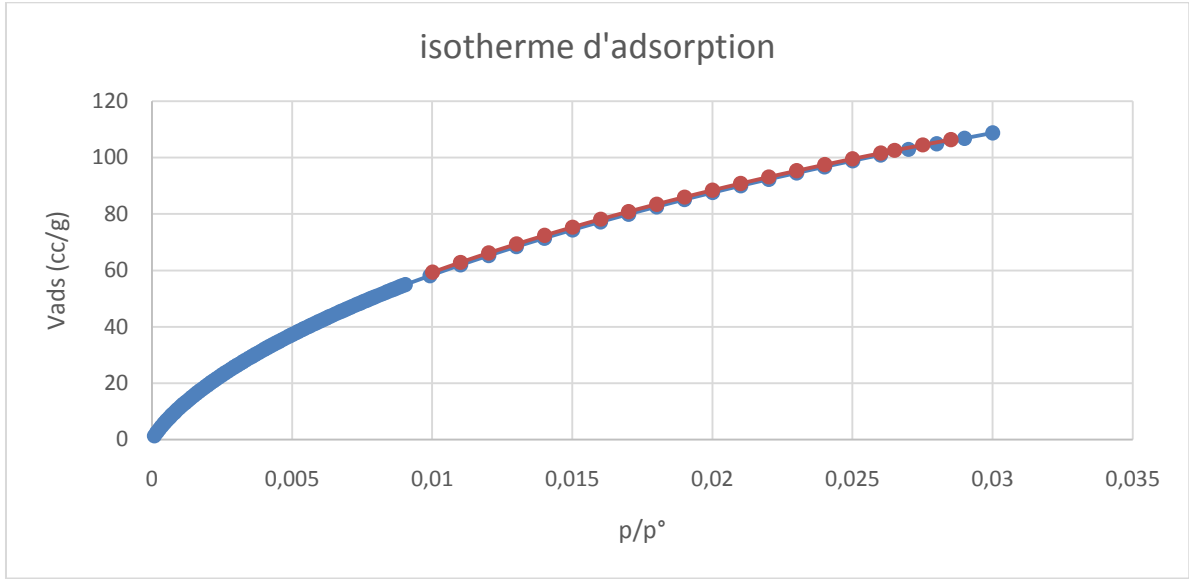


Figure 10 Isotherme Tissu 2

Comme sur l'isotherme du tissu 1, il y a une diminution de la pente avec l'augmentation des pressions d'équilibre. Ainsi on peut dire du tissu 2 qu'il est très microporeux avec cependant une plus grande diversité de mésopores et macropores.

S (m ₂ /g)	1129,247028
-----------------------	-------------

Le Tissu de type 3 : tissu en charbon actif, tissé en maille croisée et régulière.

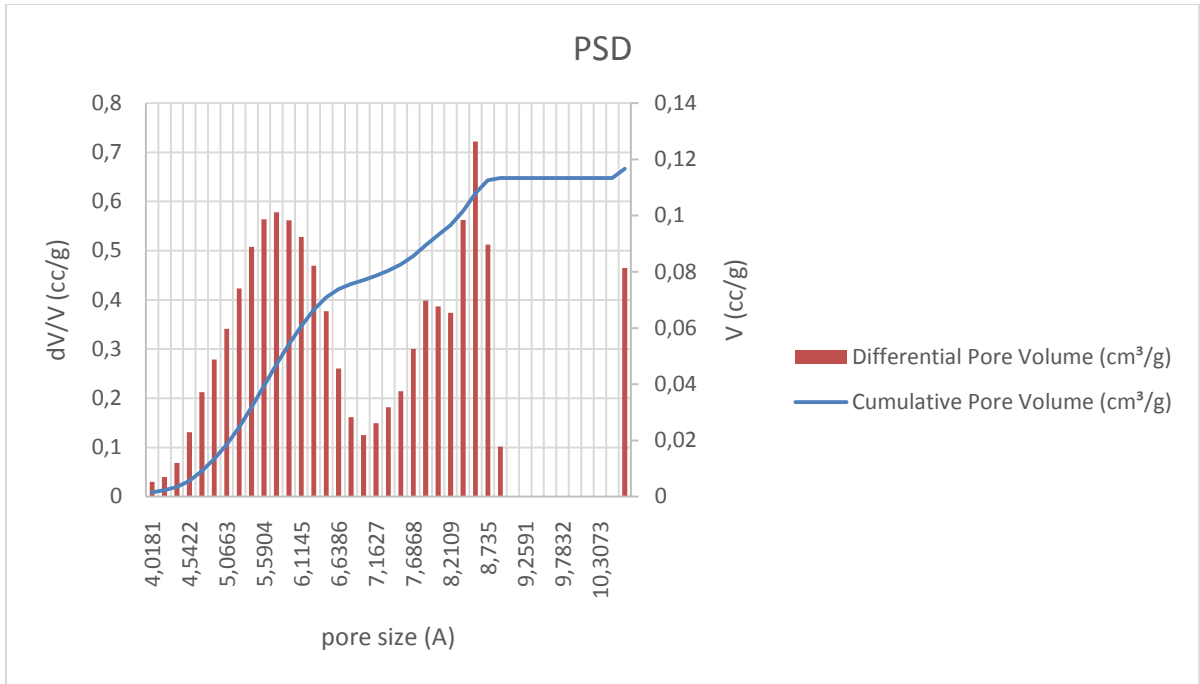


Figure 11 PSD Tissu 3 (ASAP 2020)

Comme les deux précédentes matrices poreuses, le tissu 3 est très microporeux. En effet, le graphe ci-dessus nous permet de mettre en relation le volume et la taille des pores. Des pores de tailles supérieures sont disponibles mais leurs volumes sont cependant bien inférieurs aux volumes microporeux.

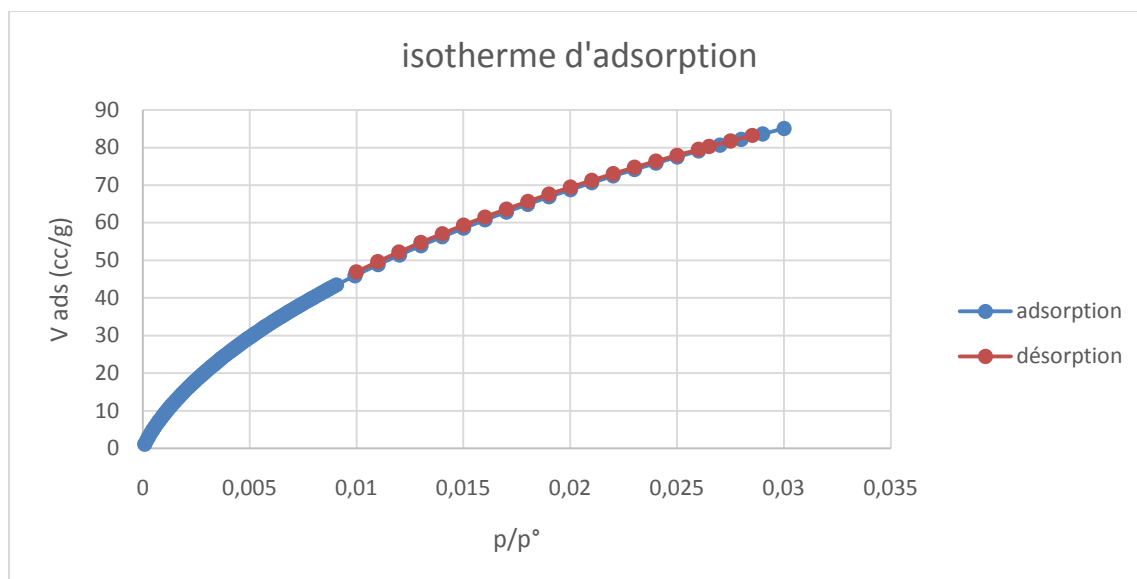


Figure 12 Isotherme tissu 3

Comme les tissus présentés avant, le tissu 3 est très microporeux avec une tendance mésoporeuse supérieure aux autres tissus.

La surface spécifique de ce tissu est incroyablement grande. En effet, pour un charbon actif les surfaces spécifiques sont proches de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$. Une seconde analyse est venue confirmer cette valeur encourageante.

$S (\text{m}^2/\text{g})$	2934,569173
---------------------------	-------------

Figure 13 Surface spécifique Tissu 3 (AUTOSORB)

1. Les charbons actifs CHEMVIRON

« Le Charbon Actif Extrudé - de formes cylindriques avec des diamètres allant de 0.8 mm à 5 mm. Le charbon actif extrudé est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussières. » <https://www.chemviron.eu/fr/produits/charbon-actif/>

J'ai travaillé pour l'imprégnation par sublimation d'hydroquinone sur deux types de charbons actifs, nommé CA-A et CA-B. Leurs caractéristiques sont proches.

Les charbons actifs A et B ont des surfaces spécifiques proches de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$. Ils se présentent sous forme cylindrique. On peut alors les utiliser sous leur forme de bloc friable ou bien les réduire en poudre plus ou moins granuleuse. Ils ont une distribution de pores assez aléatoire mais sont plutôt de type microporeux.

2. Les polymères

Ils sont présentés sous forme de petites billes, les polymères utilisés en imprégnation sont très hydrophile. En effet, lors de l'étape de purification ils se forment des gouttes d'eau en grande quantité en sortie de tube VacPRep. La surface spécifique est inférieure au domaine du charbon actif.

3. Les xérogels

Les xérogels sont des composés issus du procédé sol-gel. Lors de mon stage, j'ai été formé par Ali SHAHTALEBI à la synthèse d'un Xérogel de carbone dont je détaille les étapes :

Dans un premier temps, il s'agit de réaliser le gel :

Tableau 3 Tableau préparation Xérogel

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q
1	MWresorcinol	110,11		mresorcinol	0						C6H6O2	>	6C				
2	MWformal	30,031		mformal	0						x moles		6x moles				
3	MWNa2CO3	105,99		mna2co3	#####						CH2O	>	1C				
4	MWc	12,0107									x/r moles		x/r moles		n _{c total} =	(6+1/r+1/R)*x	moles
5											Na2CO3	>	1C				
6	Target mass of carbon	120	g								x/R moles		x/R moles				
7																	
8																	
9	D=	5,7		moles				masses									
10	r=	0,5		n _{Na2CO3}	n _{CH2O}	n _{C6H6O2}		m _{Na2CO3}	m _{C6H6O2}	m _{CH2O}	m _{CH2O solution}	m _{sol}					R
11	R=	500		0,0024971	2,49715	1,2485743		0,26467	137,481	74,9919	202,680723	127,689		x=	1,248574266	500	
12		750		0,0016649	2,49736	1,2486783		0,17646	137,492	74,9981	202,69761	127,699			1,248678297	750	
13		1000		0,0012487	2,49746	1,2487303		0,13235	137,498	75,0012	202,706055	127,705			1,248730318	1000	
14		1250		0,000999	2,49752	1,2487615		0,10588	137,501	75,0031	202,711122	127,708			1,248761533	1250	
15		1500		0,0008325	2,49756	1,2487823		0,08824	137,503	75,0044	202,7145	127,71			1,248782344	1500	
16		2000		0,0006244	2,49762	1,2488084		0,06618	137,506	75,0059	202,718723	127,713			1,248808359	2000	
17																	
18																	
19			n solvents	n MeOH_sol	n H2O_sol	n H2O_ssd	m H2O_ssd		R								
20	n reactants =	3,74822	21,3649	0,3990277	6,38444	14,581383	262,465		500	AS1							
21		3,7477	21,3619	0,3990609	6,38497	14,577853	262,401		750	AS5							
22		3,74744	21,3604	0,3990775	6,38524	14,576088	262,37		1000	AS2							
23		3,74728	21,3595	0,3990875	6,3854	14,575029	262,351		1250	XG10							
24		3,74718	21,3589	0,3990942	6,38551	14,574323	262,338		1500	AS3							
25		3,74705	21,3582	0,3991025	6,38564	14,57344	262,322		2000	AS4							

Cette feuille de calcul Excel nous permet de préparer le gel en fonction de la masse total en carbone souhaité et du pH. En entrant la masse désirée, il faut ensuite préparer les pesées de l'ensemble des composés de la synthèse.

- Jour 1** - Dans un bécher lavé à l'eau distillée, peser environ **43.7 g** d'eau distillée, agiter moyennement à l'aide d'un agitateur magnétique et d'un barreau aimanté.
- Dans une coupelle propre et sèche, peser **22.91 g** de poudre de résorcinol, ajouter à l'eau progressivement et vérifier la bonne dissolution de la poudre. Agiter plus vigoureusement bécher en main si nécessaire.
- Dans un autre bécher lavé à l'eau distillée, peser **33.8 g** de formaldéhyde. Ajouter au mix et laisser l'agitation.
- Dans une coupelle (propre et sèche) et à l'aide d'une balance de haute précision, peser **0.022 g** de sodium. Ajouter au mix. Laisser l'agitation le plus de temps possible (1h).
- Transférer la totalité du produit dans les fioles (récupérée dans le labo du RDC).
- Jours 2 –jours 3 (samedi,- dimanche)** Placer les flacons dans l'étuve à **85°C** pendant **72h**.

Le gel alors mis à l'étuve est translucide, sous forme liquide.

En sortie d'étuve, le xérogel est sous forme solide, de couleur rouge-brun à noir, il ne colle pas au contact.



Figure 14 Xérogel après 72h d'étuve

Une fois passé à l'étuve, le xérogel doit être purifié. Le Pr. Natalie JOB, ayant travaillé sur ce composé préconise une purification douce. L'idée de cette purification est de libérer l'espace disponible dans les pores sans endommager la structure poreuse.

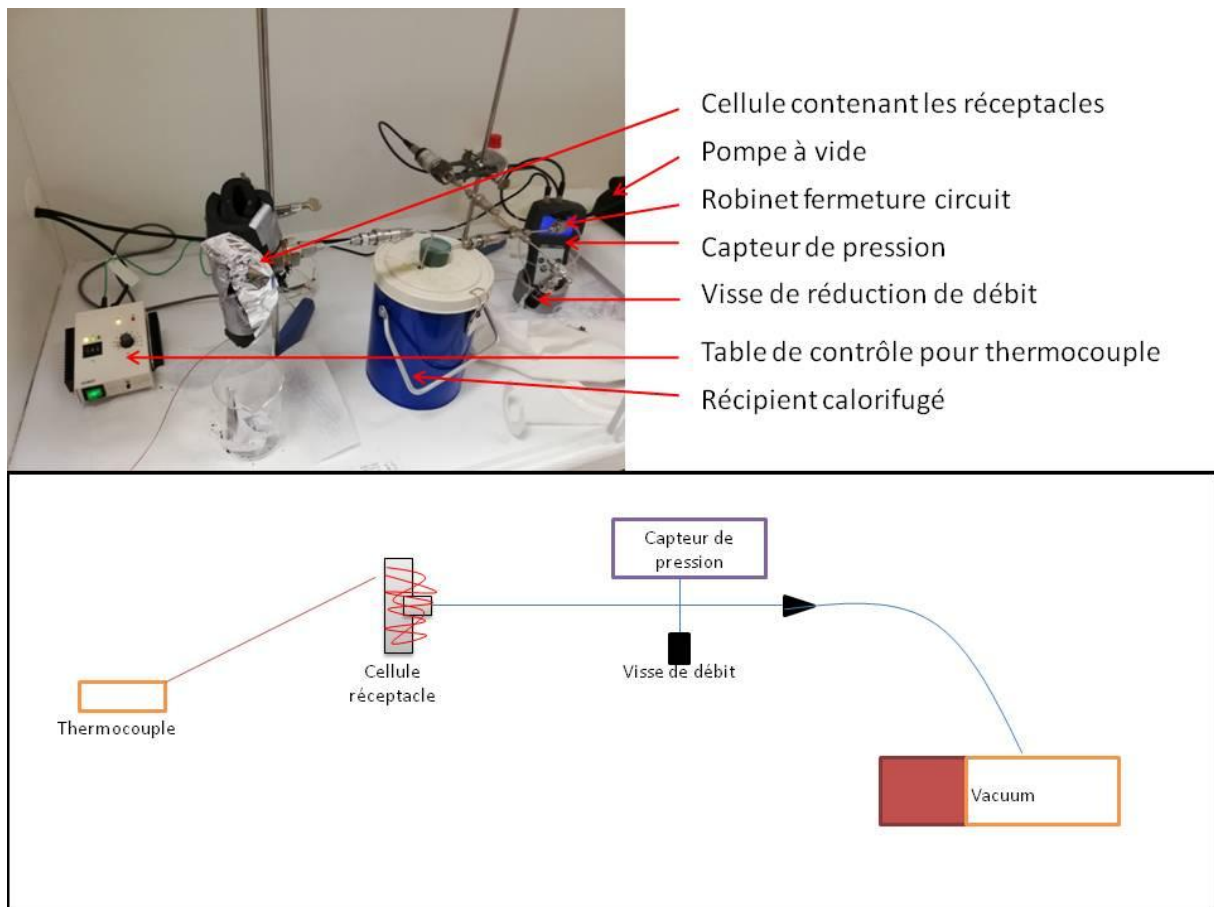


Figure 15 Photo et schémas descriptif du dispositif expérimental de purification

A l'aide du dispositif présenté, nous pouvons purifier un gel (environ 7 grammes) en trois jours. Ce dispositif permet de tirer à vide, de traiter les impuretés et de varier la température.

A l'aide des connexions rapides SWAGELOK, il faut prendre la cellule réceptacle et la bloquer à l'aide d'un étau. Couvrir le filetage mâle du bouchon à l'aide de téflon, incérer le flacon de gel et viser jusqu'à la rupture de la verrerie. Il faut ensuite remettre la cellule sur son support et refermer la connexion SWAGELOK. Ces précautions nous permettent d'avoir un système étanche. En vérifiant la mise hors tension, enrouler de façon concise le fil thermocouple à la cellule en essayant de couvrir au maximum toute la cellule et en évitant les jonctions de filetage. Ouvrir les vannes à leurs maximums et allumer la pompe à vide et le thermocouple à 60°C. Le capteur de pression affiche une pression atmosphérique dans un premier temps (1.013 bar) puis la pression décroît à 0.9 bar. Faire un vide progressif à l'aide de la visse de réduction de débit. Elle permet l'entrée d'un flux d'air en fin de circuit limitant ainsi la chute brutale de pression. En effet, l'objectif de la purification de notre matériau est de pouvoir conserver au maximum la structure de monolithe amorphe. Ainsi on réduit la pression de 0.1 bar toutes les heures, puis en dessous de 0.1 bar, la réduction se fait de 0.02 bar jusqu'à la butée de la visse. On réalise ainsi un vide progressif non destructeur. Le vide est maintenu 24 h. Après 24 h de purification à 60°C, le xérogel doit être purifié à 150°C durant 24 h. Ainsi, les différentes traces d'eau présente lors de la synthèse et du contact à l'air sont éliminées. Enfin, nous allons réaliser une décente de température et une remise en pression progressive à l'aide de la visse de débit.

On récupère ainsi un cylindre légèrement plus foncé, il doit ensuite être pyrolysé pour obtenir une couleur noire.

Les Xérogels utilisés pour l'imprégnation ont été synthétisé à liège. Il s'agit des séries de Xérogel XG9 et XG11 ayant des propriétés analogues.

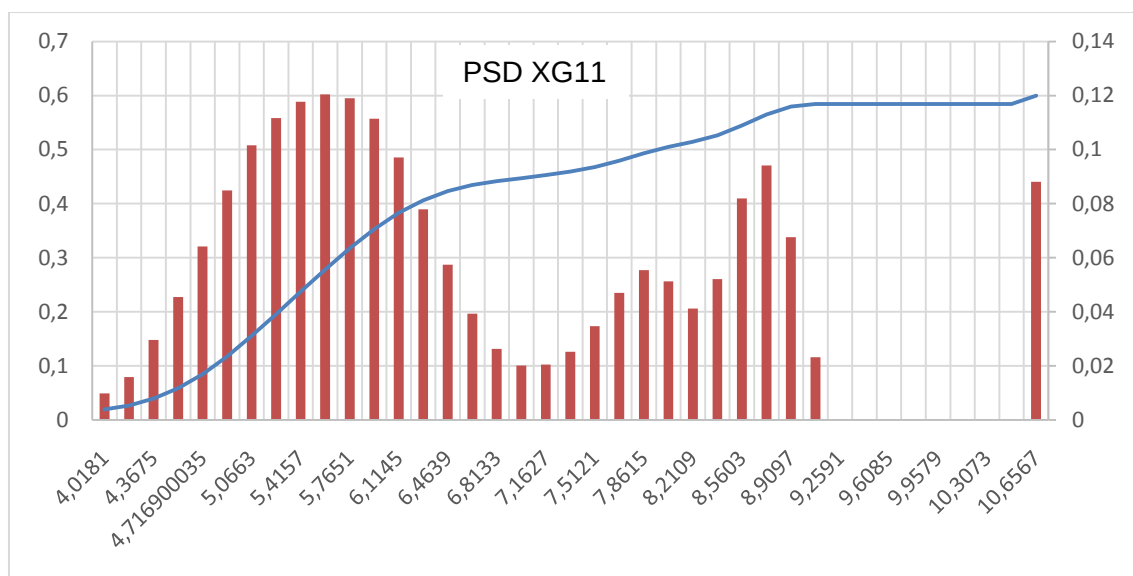


Figure 16 PSD Xérogel XG11

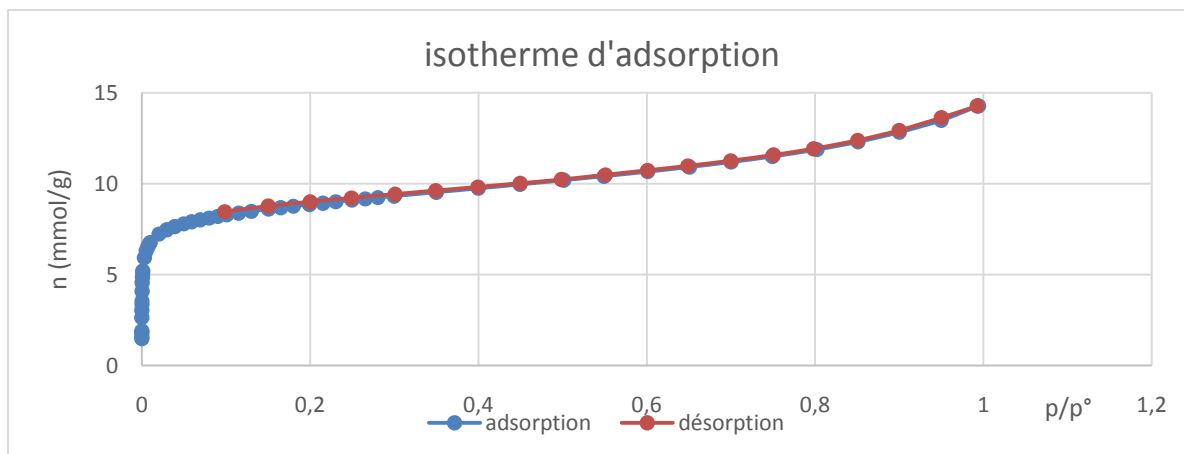


Figure 17 Isotherme XG11

Nous traitons la distribution des pores pour le Xérogel XG11, le XG9 ayant été en rupture rapidement.

La figure 15 nous permet de connaître la distribution des pores, on constate l'aspect microporeux du xérogel. De même, l'isotherme de type 1 permet de mettre en évidence une forte densité de micropores avec dans un premier temps une pente forte. S'en suit une pente faible qui forme par la suite un plateau.

Tableau 4 Surface spécifique XG11

S (m ² /g)	643,2204665
-----------------------	-------------

La surface spécifique est bien inférieure aux autres composés présentés jusqu'à maintenant.

F. L'hydroquinone



Figure 18 Formule topologique de l'hydroquinone

L'hydroquinone est un composé organique utilisé dans l'industrie chimique pour la révélation des photos argentiques ou en médecine comme agent blanchisseur de la peau dans certaine lotion. Il est sous forme d'une poudre blanche non odorante à température et pression normale. Dans des conditions de pression proche du vide, elle se sublime à 120°C. Lors d'un chauffage trop brusque, elle se transforme en sous produits et réalise des liaisons hydrogène avec l'eau et l'alcool souvent présent lors des manipulations.

En conditions de pression et température normales, elle se cristallise sous la forme Alpha. D'autres formes cristallines existent mais ne sont pas intéressantes pour réaliser de la captation de gaz.

II. Conception, système et imprégnation

A. Préliminaires

Dans le cadre du stage, le premier objectif fixé par mes référents (Pr.Christelle MIQUEU et Pr.Laurent PERRIER) est de concevoir un système permettant d'imprégner des matériaux poreux par de l'hydroquinone.

Dans les conditions normales de pression et de température, l'hydroquinone se présente sous la forme d'une poudre blanche. Il semble alors compliqué de réaliser l'imprégnation dans les conditions atmosphériques normales. Sous vide primaire à 120°C, l'hydroquinone se sublime en un gaz. Ainsi, pour commencer le stage, j'ai réalisé des devis et rendu visite aux entreprises environnantes pour la conception est l'usinage de pièces.

Pour commencer, il fallait que je trouve une enceinte solide, dans lequel réaliser un vide primaire, et suffisamment résistant pour supporter des températures supérieurs à 120°C de 120°C. Nous avons ainsi commandé un dessiccateur (cloche à bouton), entièrement en verre. L'objectif de ce dessiccateur est de créer un milieu clos, dans lequel aurait lieu l'imprégnation.

Il fallait ensuite imaginer un système à l'intérieur du dessiccateur pour imprégner les matériaux. Mes référents avaient ainsi fait un test au préalable en me livrant leur méthode. A l'aide de deux réceptacles en cuivre que l'on superpose (celui du dessous étant rempli d'hydroquinone et celui du dessus étant rempli d'un poreux à imprégner), ils réaliser l'imprégnation dans le système de purification présenté plus haut (voir figure 15).



Figure 19 Réceptacle poreux - hydroquinone

Le test réalisé avant le stage consiste à diffuser de l'hydroquinone (présente dans le réceptacle le plus grand) au poreux contenu dans le réceptacle fixé à l'aide d'adhésif en aluminium. Le réceptacle d'hydroquinone est obstrué à l'aide d'un filtre entièrement recouvert d'adhésif. De la même manière le fond du réceptacle à poreux est couvert d'un filtre permettant de retenir le poreux et de diffuser le gaz de sublimation d'hydroquinone sous-jacente. Ainsi, le filtre de ce réceptacle est fixé à l'aide d'adhésif cependant, la majeure partie de la membrane n'est pas recouverte. Ces deux cylindres sont alors assemblés en un grand cylindre. Ce dernier est introduit dans le système de purification. Il faut ensuite actionner la pompe à vide et le thermocouple à 120°C. Cette méthode est lente, un seul échantillon peut être imprégné et le système de purification ne peut pas être utilisé. L'utilisation de poudre fine ou de matériau difficile à manipulé ne permet pas de réaliser des pesées précises.

Ainsi, pour faciliter la manipulation des poreux, les pesées de prise de masse et pour avoir des tests en conditions identiques, nous avons designé des pièces spécifiques aux poudres et aux monolithes.

B. Imprégnation de monolithe

Dans un premier temps, il fallait réfléchir aux cellules d'imprégnation. J'ai réalisé des schémas descriptifs pour contacter des services spécialisés dans la conception 3D.

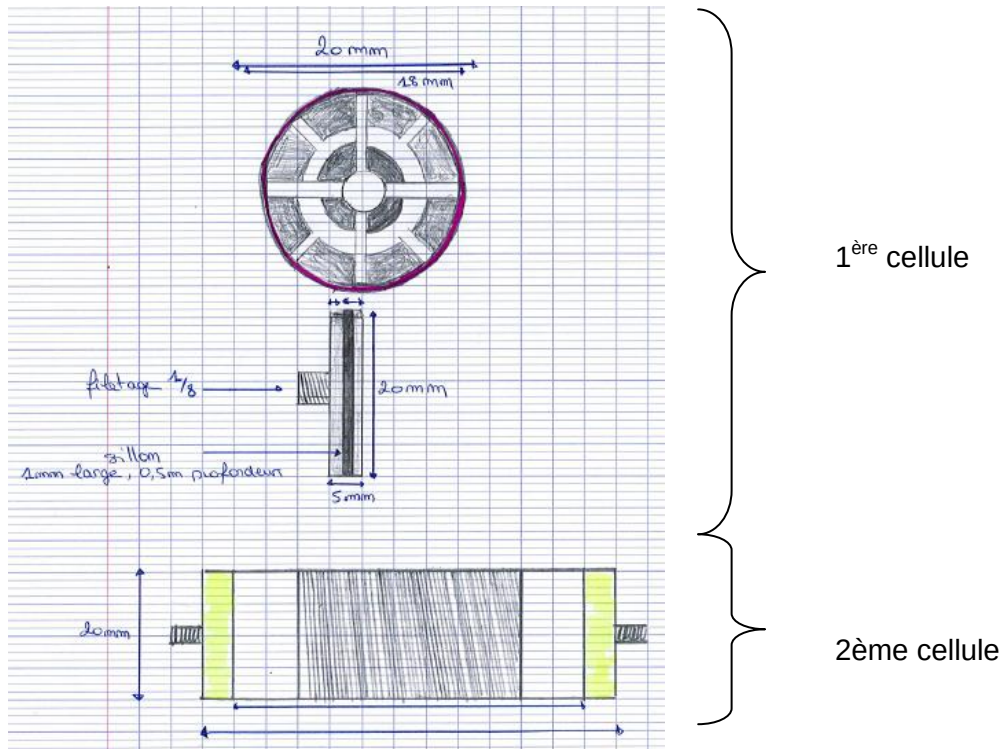


Figure 20 Schémas cellules imprégnation

Les schémas ci-dessus m'ont permis de contacter l'atelier physique de l'université de Pau et des pays de l'Adour (UPPA), en correspondance avec M. Laurent MARLIN dans l'optique de réaliser le dessin 3D et l'usinage des pièces.

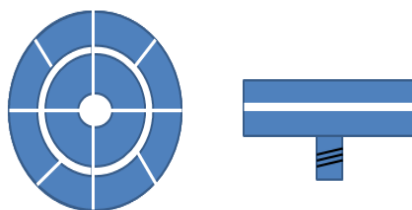


Figure 21 Schémas cellule poudre

La figure 21 est un schéma d'une pièce pour l'imprégnation de monolithe, il reprend les deux pièces de la figure 20. Il s'agit d'une bague en acier plein, percée en son centre. D'un coté de la bague, l'une des surfaces présentes des stries de diffusion de gaz et l'autre un petit cylindre dans l'axe du centre présentant un filetage gaz 1/8ième. Sur l'extérieur de la bague, un sillon permet de positionner un joint torique d'étanchéité.

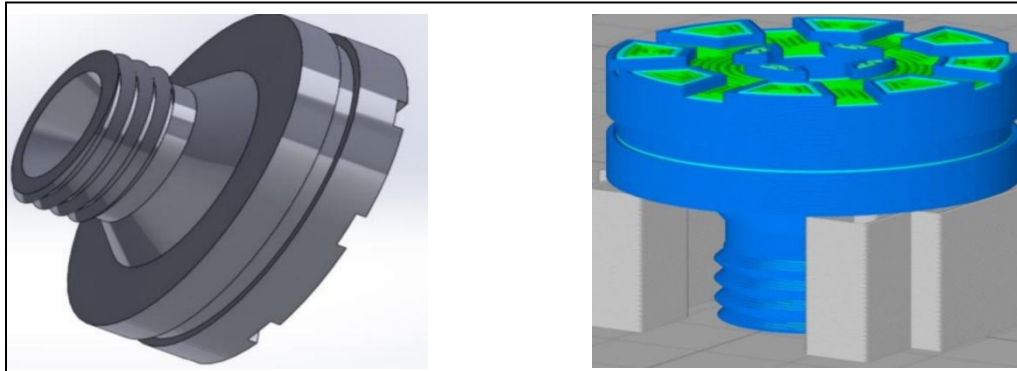


Figure 22 modélisations CAO

A l'aide de l'atelier de physique, nous avons alors convenu sur l'usinage des pièces ci-dessus, dont une paire est nécessaire pour l'imprégnation d'un monolithe.

L'idée est de placer le monolithe au centre d'un système, entouré par les deux pièces usinées et maintenu à l'aide d'une gaine thermo rétractable. Le filetage permet alors de fixer le dispositif à une cellule contenant de l'hydroquinone.

Pour réaliser l'imprégnation, il suffi de placer le système à l'intérieur du dessiccateur, réaliser un vide puis, un four du laboratoire de BTP permet alors de mettre l'ensemble à température.

L'utilisation de cette pièce permet :

- l'imprégnation de monolithe
- une pesée différentielle simple
- une uniformité des tests

C. Imprégnation poudres et grains

Un modèle similaire a été développé en parallèle pour les matériaux sous une autre forme que le monolithe (poudres, billes...). La jonction en gaine thermo-rétractable est alors remplacé par un tube solide en acier (schéma figure 23).

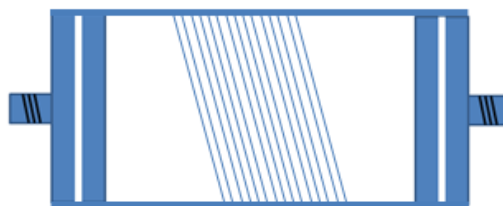


Figure 23 Schéma imprégnation poudre

III. Imprégnation

Dans cette partie nous traitons les méthodes utilisées ainsi que les résultats obtenus.

A. Protocole

1. Fabrication des cellules

Dans l'optique d'imprégner les poreux, il m'était impossible d'attendre la réception des cellules spécifiques aux poudres et aux monolithes. Ainsi j'ai débuté les expérimentations à l'aide de tube en cuivre, gaine thermo rétractable, de filtres et d'adhésif en aluminium.

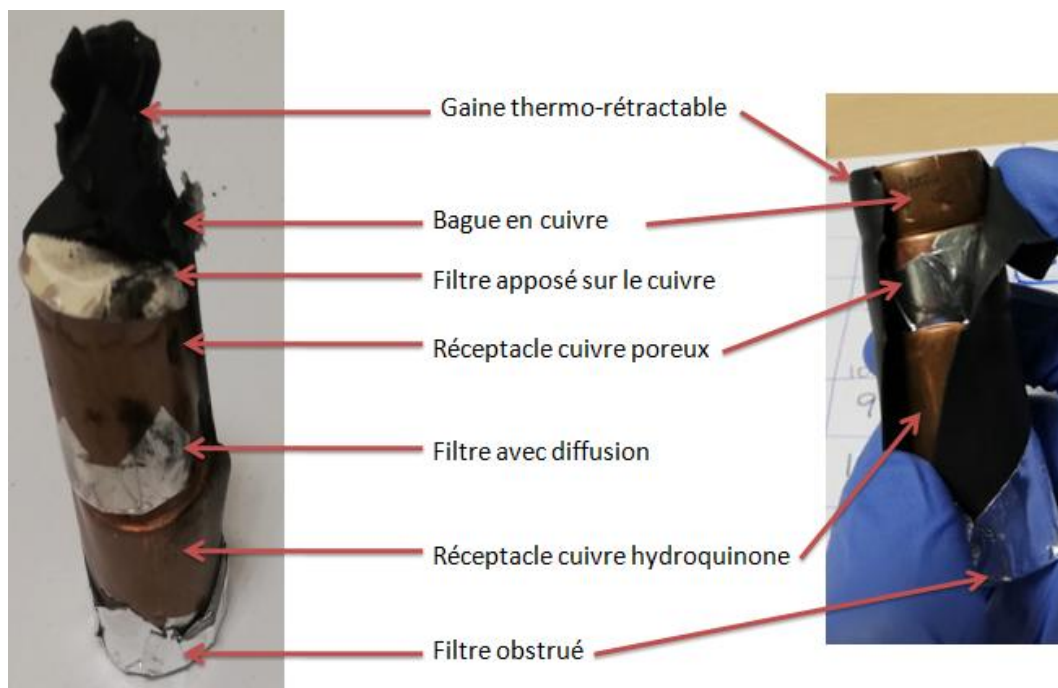


Figure 24 Photo d'une cellule cuivre

La figure 24 est une photo de cellule après imprégnation. Elle nous permet de voir le positionnement des différents éléments qui la compose.

A la base, un tube en cuivre d'environ 3.5 cm rempli d'hydroquinone, sur lequel repose un tube plus petit d'environ 1 cm de hauteur, lequel est lui aussi support d'une bague en cuivre d'environ 2 mm. Le réservoir d'hydroquinone est obstrué à sa base et ouvert au sommet. Un filtre de maille très fine obstrue la base du réservoir à poreux, lequel n'est hermétiquement pas fermé au réservoir d'hydroquinone. Une bague en cuivre couvre le réservoir de poreux sous laquelle un autre filtre permet de maintenir le poreux à l'intérieur de son réceptacle. L'ensemble est maintenu par une gaine thermo rétractable. Pour rendre l'ensemble hermétique de la base jusqu'à la bague, je glisse l'ensemble dans une gaine thermo rétractable maintenue à la base par de l'adhésif l'ensemble est ensuite chauffé à l'aide d'un sèche-cheveux pour serrer la gaine et former une cellule d'imprégnation.

2. Purification des adsorbants

Pour réaliser l'imprégnation, il faut nécessairement purifier les échantillons. En effet, en réalisant deux suivis cinétiques sur une même série d'échantillon, les résultats sur les matériaux purifiés sont cohérents, au contraire des résultats sur les matériaux non purifiés.

Le VacPrep est un appareil permettant la purification des matériaux par tirage au vide et chauffage simultané. Pour estimer le temps de purification des adsorbants, j'ai réalisé des pesées toutes les 5 heures afin de vérifier une stabilisation de masse. La purification des matériaux permet de retirer l'air, l'eau et toutes les impuretés captées dans le flacon de stockage ou dans l'air.



Figure 25 Photo du VACPREP Micrométrique

Les échantillons perdent entre 34 % et 68 % de leur masse. Afin de réaliser une meilleure imprégnation, les échantillons doivent être conservés le plus longtemps possible dans une atmosphère sous vide.

Une fois l'ensemble des échantillons préparés, il est temps de les placer dans le dessiccateur.



Figure 26 Echantillons prêts à l'utilisation

De gauche à droite, on retrouve les polymères en position E1, les xérogels en E2, les tissus 1, 2, 3 en position respective E3, E4 et E5 et les charbons actifs A et B en position E6 et E7.

B. Protocole d'imprégnation :

Dans le cadre d'une comparaison d'échantillons, nous avons suivi un protocole identique à tous les essais.

Pour débiter, une fois les échantillons purifiés et prêts à l'imprégnation, nous les disposons dans le dessiccateur, maintenu verticalement à l'aide d'adhésif. Le dessiccateur est ensuite graissé et mis sous vide pendant une heure au moins. Il faut vérifier si le débit d'air sortant de la pompe est faible. Le système n'étant pas parfaitement étanche au niveau des flexibles, de la fumée blanche se dégage de la pompe. Une fois vide, le dessiccateur est mis en chauffe dans un four programmable.



Figure 27 Pompe 0.3m³/min

Nous programmons le four pour réaliser dans un premier temps une montée en température lente : 1°C par minute jusqu'à 120°C. Une fois cette température atteinte, l'hydroquinone se sublime. En fonction des essais, nous faisons varier le temps d'imprégnation, c'est à dire qu'on maintient un temps désiré cette température pour diffuser l'hydroquinone et l'imprégner sur le poreux. Le rôle de la gaine thermo-rétractable est alors de forcer la diffusion de l'hydroquinone au travers du poreux. Par la suite, nous réalisons une descente en température très lente : 1/3°C par minute. En contrôlant ainsi les montées et descente en température on favorise la bonne recristallisation de l'hydroquinone.

3. Pesées



Figure 28 Pesées avant imprégnation

A l'aide d'une balance de bonne précision, réaliser la pesée de l'ensemble des réceptacles d'hydroquinone et de poreux vide. Remplir au trois quarts les réceptacles en hydroquinone et en adsorbants. Réaliser à nouveau les pesées de chaque réceptacle contenant le composé souhaité. Par différence, on connaît la masse de chaque composé.

C'est seulement après cette étape de pesée que nous pouvons assembler nos manchons dans la gaine et les passer au four.

Après l'imprégnation, il faut remettre la cloche à pression atmosphérique. Il est fortement conseillé de réaliser cette étape sous une hotte.

Sans trop tarder, il faut couper la gaine et peser à nouveau l'ensemble des réceptacles. Par différence des différentes pesées, on connaît la masse prise par le poreux.

Quant aux cellules usinées, elles n'ont pas besoin d'être démontées, il suffit de dévisser le réservoir d'hydroquinone de la cellule d'adsorbant.



Figure 29 Balance de précision

Les pesées sont réalisées à l'aide d'une balance de précision, cependant des dysfonctionnements majeurs ont eu lieu.

C. Incertitudes

La balance de précision du laboratoire nous permet un relevé de masse à 10^{-5} gramme. Pour palier aux difficultés liées à la calibration de la balance, nous avons décidé de travailler à 0.002 grammes pour les masses relevées.

$$\Delta m = 0.002 \text{ g}$$

Par pesée différentielle, nous avons donc 0.004 gramme d'incertitude.

$$\Delta m_2 = 2 * \Delta m$$

Pour le calcul de masse prise, nous comparons la masse d'hydroquinone adsorbée par le poreux dont la pesée est indirecte, il faut alors passer par le logarithme de la fonction pour connaître l'incertitude sur la masse prise tel que :

$$\ln M = \ln(m_3 - m_2) - \ln(m_2 - m_1)$$

$$\frac{dM}{m} = \frac{d(m_3 - m_2)}{m_3 - m_2} - \frac{d(m_2 - m_1)}{m_2 - m_1}$$

$$\frac{dM}{M} = \frac{dm_3 - dm_2}{m_3 - m_2} - \frac{dm_2 - dm_1}{m_2 - m_1}$$

$$\frac{dM}{M} = -dm_2 \left(\frac{1}{m_3 - m_2} + \frac{1}{m_2 - m_1} \right) + \frac{dm_3}{m_3 - m_2} - \frac{dm_1}{m_2 - m_1}$$

$$\frac{\Delta M}{M} = \Delta m_2 * \left| \frac{1}{m_3 - m_2} + \frac{1}{m_2 - m_1} \right| + \frac{\Delta m_3}{|m_3 - m_2|} + \frac{\Delta m_1}{|m_2 - m_1|}$$

Avec :

- m1 = réceptacle en cuivre,
- m2 = réceptacle en cuivre + poreux,
- m3 = réceptacle en cuivre + poreux + imprégnation.

La prise de masse du poreux se fait par différentielle tel que :

$$M = (m_3 - m_1) - (m_2 - m_1)$$

Un pourcentage est calculé par la suite pour uniformiser les résultats. Les incertitudes sont ensuite ramenées en pourcentage afin de réaliser le diagramme en barres.

IV. Résultats et commentaires

A. Cinétique

Dans le cadre de recherche sur l'adsorption, nous souhaitons mettre en œuvre un suivi cinétique de prises de masse par le poreux corrélées au temps d'imprégnation des adsorbants. Ainsi, nous réalisons une succession d'expérimentation avec des temps d'imprégnation différents. Des analyses suivent certaines imprégnations afin de connaître la distribution des pores comblés par l'hydroquinone. Il faut donc mettre en relation la prise de masse des poreux avec la distribution de pores touchés par la sublimation de l'hydroquinone.

B. Cinétique sans purification

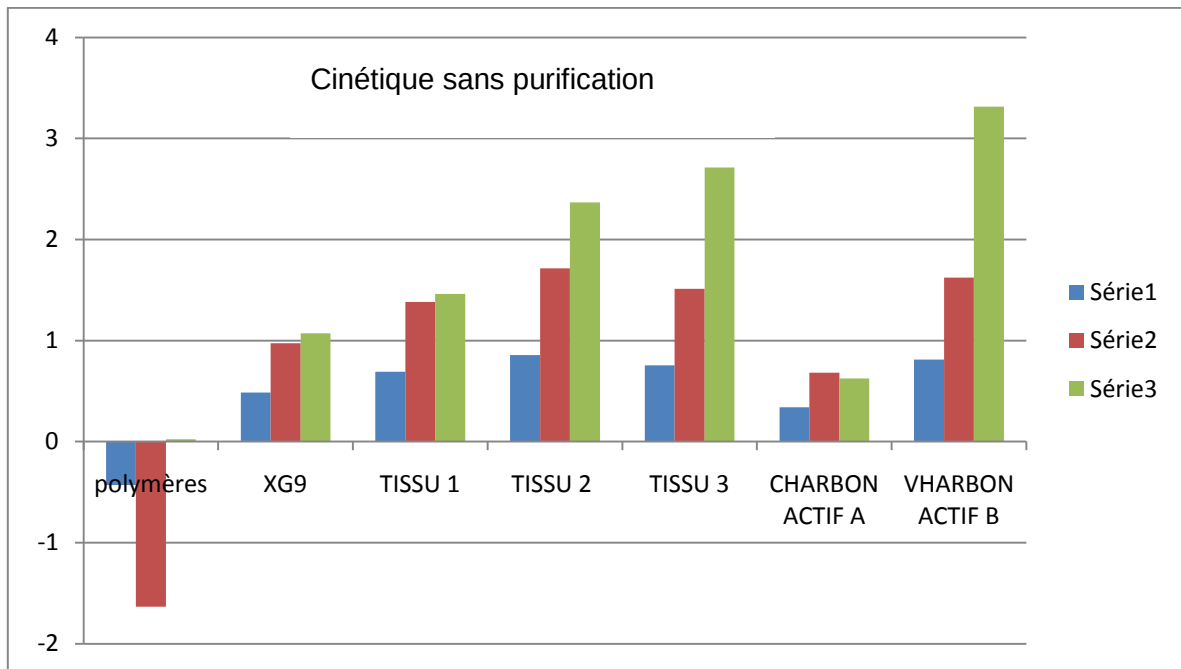


Figure 30 Diagramme en barres, cinétique sans purification

Le comportement des matériaux sans purification semble être chaotique. En effet, sur l'axe des abscisses est décrit chacun des matériaux pour des temps d'imprégnation :

- En bleu 30h00 (série 1)
- En rouge 48h00 (série 2)
- En vert 112h00 (série 3)

L'information importante à comprendre réside dans la perte de masse des billes de polymères. Cette information nous permet de reconnaître la nécessité de réaliser une purification de l'ensemble des adsorbants. Mis sous vide et chauffés, ils se purifient lors de l'imprégnation. On voit également que le polymère ayant une masse proche de sa masse de départ après 48h00 de chauffe à vide, nous prenons comme référence ce temps pour la purification au VACPREP.

Une information plus encourageante se dégage du graphe, il s'agit de l'augmentation de la prise de masse avec le temps d'imprégnation.

Nous ne sommes cependant pas satisfaits des valeurs dont les maximums sont compris à 0.2% de prise de masse après 112h00 d'imprégnation pour les polymères et un peu plus de 3% pour le charbon actif CHEMVIRON B.

Nous réalisons par la suite des essais avec les matériaux purifiés 50h00 au VACPREP à 120°C

C. Cinétique avec purification

Dans le cadre du suivi cinétique, nous réalisons divers essais en conditions identiques :

- le protocole de préparation
- le protocole de pesée
- le protocole de mise sous vide et de chauffe

Nous avons réalisé des imprégnations de 18h00, 36h00, 72h00, 95h00 et 112h00.

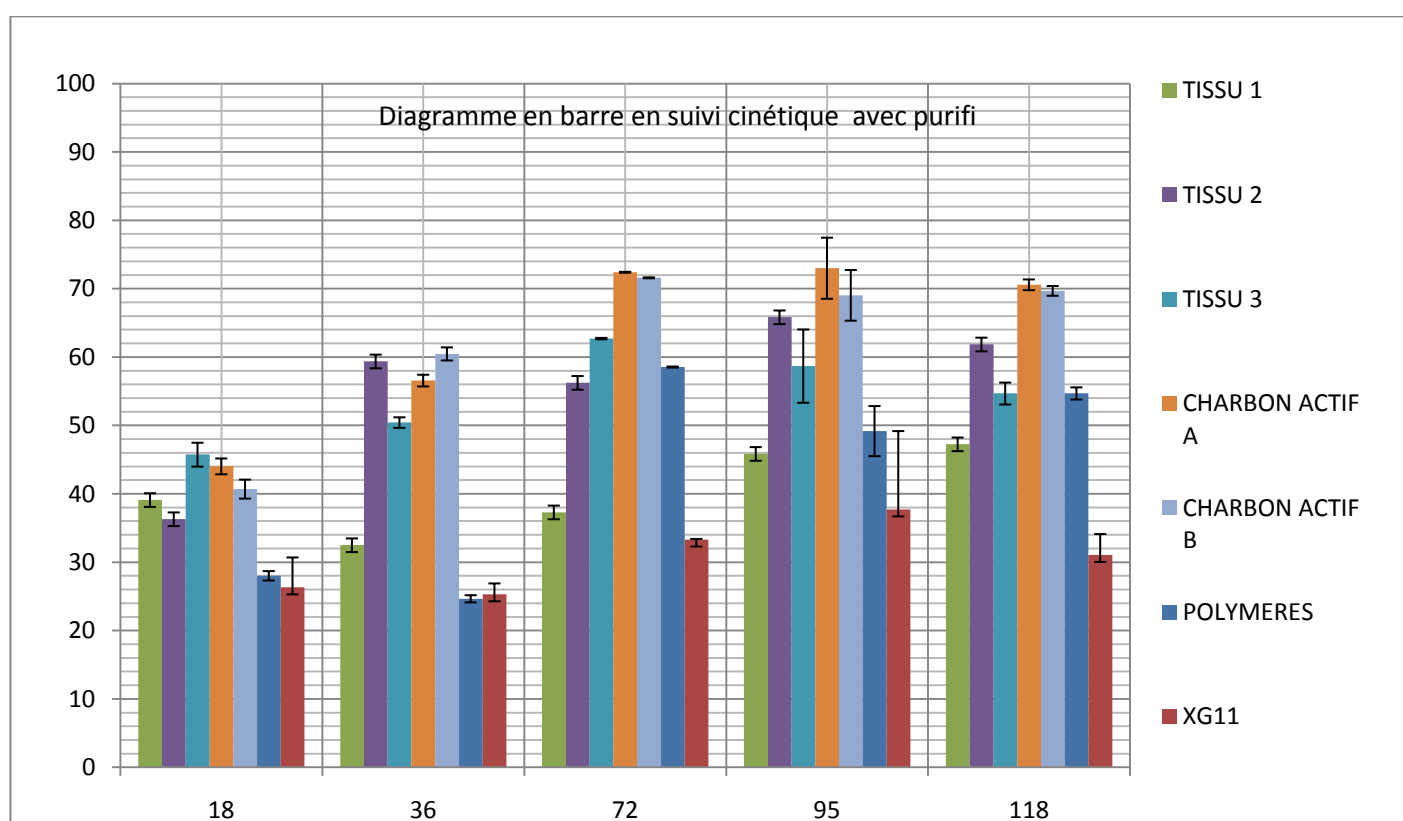


Figure 31 Diagramme en barres, cinétique avec purification

Le graphe présenté est un diagramme en barres liant en abscisses, les différents temps d'imprégnation et les différents adsorbants utilisés et en ordonnées le pourcentage de masse prise par les poreux.

Le tissu 1 semble saturé en hydroquinone des 18h00 d'imprégnation. Aux incertitudes proches, on peut lire des valeurs identiques pour tous les temps d'imprégnation. Le Xérogel XG11 semble avoir un comportement similaire.

Les tissus 2 et 3 semblent quant à eux être saturés à partir de 36h00 d'imprégnation.

Les autres adsorbants saturent à partir de 72h00.

Il semblerait que les matériaux les plus fins, de granulométrie faible saturent plus rapidement que les matériaux de grain supérieur. En effet, le xérogel utilisé est une poudre extrêmement fine, les tissus quant à eux sont des fibres contenant des charbons actifs fins. Le tissu 1 a une structure de type feutrine, le rendant plus aéré. Les matériaux des grains supérieurs comme les charbons actifs et les billes de polymères demandent un temps bien plus long à l'imprégnation.

Pour vérifier si la taille des grains a un rôle important dans la cinétique d'adsorption d'hydroquinone, j'ai réalisé un essai sur un monolithe de charbon actif comparé au même charbon actif réduit en grains. Dans des conditions identiques, sur un même essai nous avons imprégné le charbon actif CHEMVIRON-A pendant 36h00. En sortie de four, la différence est considérable, avec une prise de masse proche de 55 % de sa masse de départ, le charbon réduit en grain imprègne beaucoup plus que le monolithe. Le monolithe quand à lui adsorbe un peu plus de 6%.

D. Interprétation des courbes

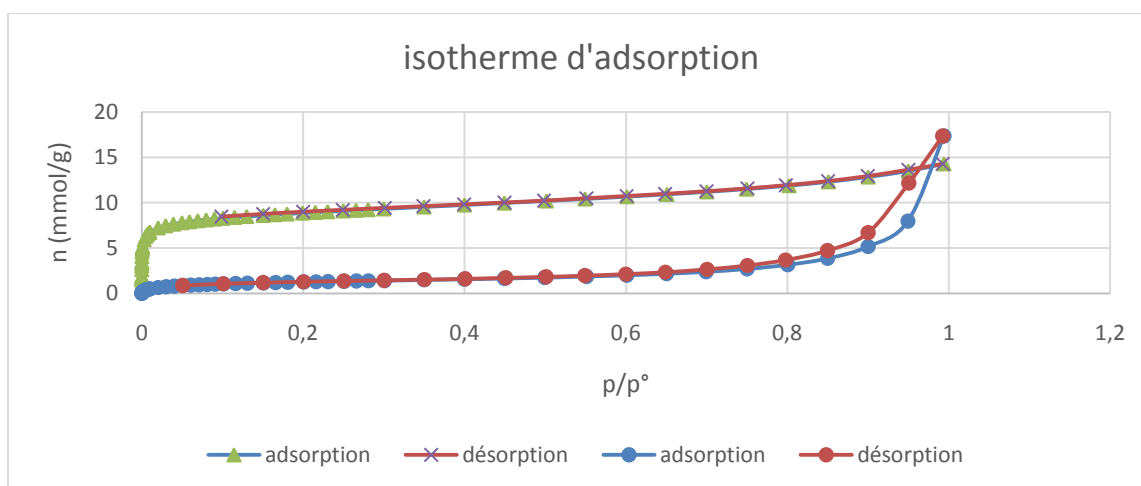


Figure 32 Isothermes XG11 avec et sans imprégnation

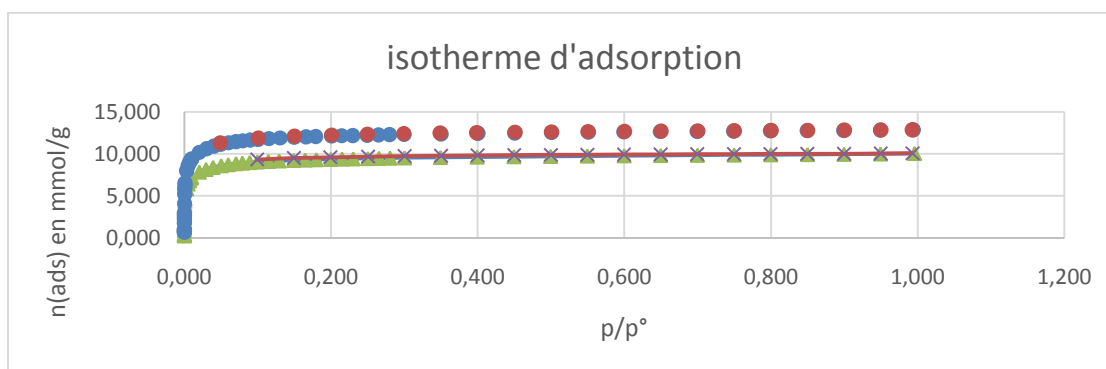


Figure 33 Isothermes du tissu 1 avec et sans imprégnation

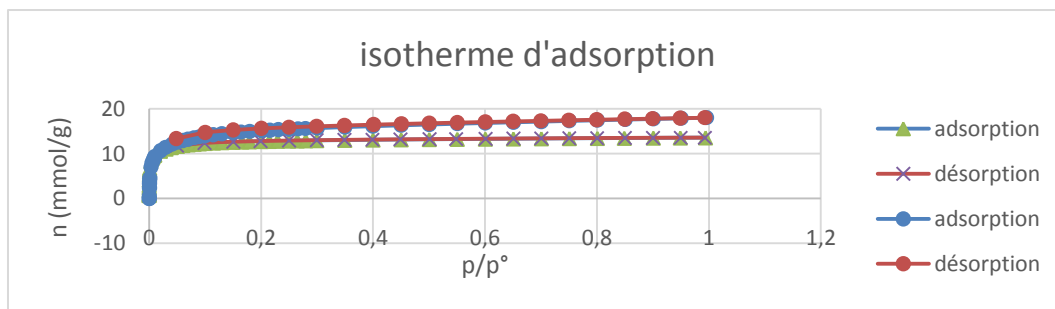


Figure 34 Isothermes du tissu 2 avec et sans imprégnation

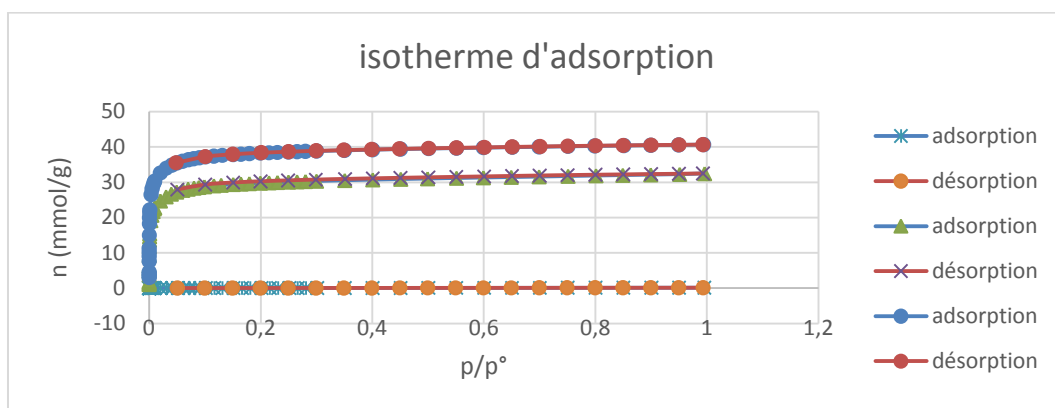


Figure 35 Isothermes du tissu 3 avec et sans imprégnation

L'ensemble des isothermes présentées ci-dessus semble décrire une réponse identique tous les adsorbants. En effet, nous avons superposé les isothermes avant et après imprégnation.

Pour l'ensemble, on remarque un écart entre les courbes. La courbe la plus haute, présentée en début de rapport avec les matériaux nous informe par l'isotherme de type 1, une tendance à la microporosité. La deuxième courbe (courbe du milieu pour le tissu 3, figure 35), nous donne des informations identiques avec une diminution de volume sur les micropores. Sur le graphe du tissu 3, on remarque une troisième isotherme, elle correspond à l'analyse réalisée à saturation en hydroquinone. Le volume disponible est quasiment nul.

Poreux	Prise de masse max	Surface spécifique sans HQ	Surface spé avec HQ	Surface spé saturation	Perte de surface C/D	Perte de surface C/D
TISSU 1	47,2561744	930,1849837	716,5465214		213,6384623	
TISSU 2	65,83548155	1129,247028	974,732041	2,726892834	154,514987	1126,520135
TISSU 3	62,72411799	2934,569173	2282,007475		652,561698	

Figure 36 Tableau du suivi de perte de surface

En réalisant des tests de corrélation, il semblerait qu'il n'y ai aucune relation entre la surface, le volume, la distribution ou encore la perte de masse et le pourcentage de masse prise par le poreux.

A l'aide du site internet du Statistical Tools For High-Troughput Data Analysis (STHDA), j'ai réalisé les tests de corrélation en suivant la méthode de Pearson, Spearman et Kendall.

Variables	Surface spécifique	Volume poreux	Perte surface	de Distribution des pores
Masse prise	0.532	0.489	0.165	0.358

Figure 37 Tableau du test de Pearson

Les résultats présentés dans le tableau ne permettent pas de conclure sur une potentielle relation de corrélation de la masse prise avec les données fournies par Julie HEBERT.

4. Imprégnation par sublimation puis par imprégnation liquide

Dans le cadre de ses travaux, Ali SHAHTALEBI à réalisé une imprégnation liquide de xérogel. Lors de l'imprégnation liquide, l'hydroquinone bouche les pores de grande taille.

Lors d'une réunion d'équipe, j'ai proposé de réaliser une imprégnation par sublimation d'hydroquinone suivie par une imprégnation liquide. Il est ainsi imaginable que la microporosité soit imprégnée par l'hydroquinone sublimée tandis que la méso et macroporosité pourrait être réalisé par imprégnation liquide. Cette double imprégnation pourrait favoriser la saturation de l'ensemble des pores et ainsi former un clathrate organique des plus performants.

V. Conclusion

Dans ce rapport, j'ai décrit l'ensemble des tâches réalisées au LFCR. La diversité de celle-ci m'on permit de développer de nouvelles compétences professionnelles.

Contrairement à un stage de recherche classique, il n'y avait que peu de bibliographie disponible. J'ai directement était affecté à la conception des pièces et à la réflexion autour de l'imprégnation. J'ai donc commencé par commander du matériel autour de l'imprégnation. S'en est suivi la conception de pièce 3D et leur usinage. J'ai décrit les méthodes et matériaux utilisé afin de permettre la poursuite des imprégnations.

En parallèle j'ai étroitement travaillé avec Ali SHAHTALEBI sur la synthèse du xérogel de carbone. J'ai rédigé un protocole expérimentale simple permettant à l'aide de la feuille de calcul (tableau 3, page 15) de réaliser différents xérogel dont les propriétés varies en fonction du pH (voir documents annexe).

La suite du stage c'est déroulé en laboratoire, la préparation des cellules d'imprégnation mais aussi le suivi cinétique et le traitement des résultats sont des tâches longues à réaliser. Un protocole détail les déférentes manipulations à réaliser pour la confection des cellules d'imprégnation.

En effet, la préparation des cellules est un travail long et minutieux nécessaire pour réaliser une imprégnation correcte. Dans le présent rapport ne sont pas exposés les résultats de la première imprégnation en 36h00. Ces derniers étaient incohérents. J'ai souhaité réaliser une seconde imprégnation pour confirmer ou infirmer les résultats obtenus. Les résultats obtenus en seconde imprégnation semblent plus cohérent.

Les résultats obtenus en cinétique semble encouragent pour la suite. Il faut maintenant faire varier d'autre paramètre pour obtenir des résultats plus diversifiés et vérifier la reproductibilité des résultats déjà obtenus.

Le stockage de gaz est pour le moment un sujet complexe d'intérêt général. En effet, le réchauffement climatique impose un changement radical de nos modes de fonctionnement. Le stockage de gaz à effet de serre mais aussi l'utilisation de nouvelles énergies comme le dihydrogène attende des réponses techniques sur la possibilité de stockage stable et économique.

VI. Bibliographie

- Les gels de carbone de la maîtrise de la texture à l'amélioration de l'efficacité de procédés

Natalie JOB – Université de Liège, Département de chimie

- A comparison of physical activation of xerogels with carbon dioxide with chemical activation using hydroxides

Carbon 48 (2010) 3157-3168 , Natalie JOB

- Porous carbon xerogels with texture tailored by pH control during Sol-gel process

Carbon 42 (2004) 619-628 , Natalie JOB

- Carbon aerogels, cryogels and xerogels: Influence of the drying method on the textural properties of porous carbon materials

Carbon 43 (2005) 2481-2494 , Natalie JOB

- Physisorption of gases, with special reference to the evaluation

M.Thommes et al

VII. Annexes

A. Annexe 1

Hydroquinone: $\ln(p^s/\text{Pa}) = 35.137 - 12233/(T/\text{K})$.

M-1530

J. Chem. Thermodynamics **1983**, 15, 585–594

The vapour pressures of solids: anthracene, hydroquinone, and resorcinol

R. BENDER, V. BIELING, and G. MAURER ^a

*Institut für Technische Thermodynamik und
Kältetechnik, Universität Karlsruhe (TH),
Federal Republic of Germany*

TABLE 3. The vapour pressure p^s of hydroquinone (1,4-hydroxybenzene)

T/K	expt	p^s/Pa	eqn (7)	$10^2 \delta p^s/p^s$
341.0	0.46		0.48	40
353.1	1.70		1.64	10
363.9	4.79		4.58	4
373.9	11.2		11.2	2
384.4	26.9		27.5	2
389.2	40.2		40.7	1.5
394.3	61.1		61.1	1.5
399.6	92.3		92.2	1.2

Table de sublimation de l'hydroquinone. Nous utilisons un vide primaire avec un chauffage à 120°C lors des imprégnations.

B. Annexe 2



Sur les photos, l'utilisation de la cellule poudre, en imprégnation, avec des billes de polymères.