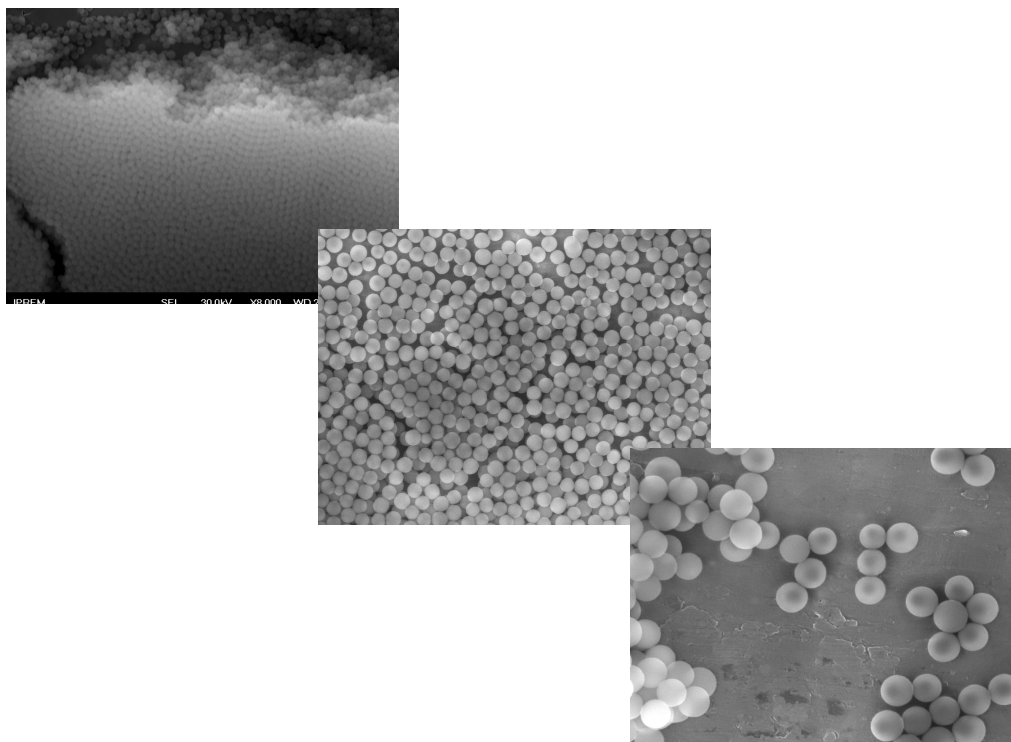


Synthèse et caractérisation de nanomatériaux hybrides mésoporeux

Rapport de stage

Licence 3 Physique-Chimie appliquée
2015-2016



Étudiant :
Benjamin ROCCHIA

Responsable :
Joachim ALLOUCHE

Remerciements

Je voudrais remercier mes professeurs Christelle MIQUEU et Frédéric PLANTIER pour m'avoir proposé ce stage en rapport direct avec le master que j'envisage de poursuivre l'an prochain ; mais aussi pour le déroulement de la partie caractérisation de ce stage qui s'est effectuée à l'UPPA d'Anglet.

Je remercie évidemment Joachim ALLOUCHE, qui m'a enseigné sa matière durant l'année et a décidé de prolonger le plaisir de m'avoir à ses côtés en devenant mon maître de stage au sein de l'Équipe de Chimie Physique (ECP) de l'Institut Pluridisciplinaire de Recherche sur l'Environnement et les Matériaux (IPREM) à Pau. Je salue aussi toute la confiance et la disponibilité qu'il a su m'accorder mais surtout le calme qui le caractérise, qui donnerait de l'assurance au stagiaire le plus stressé.

Je porte un dernier remerciement à toutes les personnes que j'ai embêtées tous les jours pour m'ouvrir les portes à badge de l'IPREM !

Sommaire

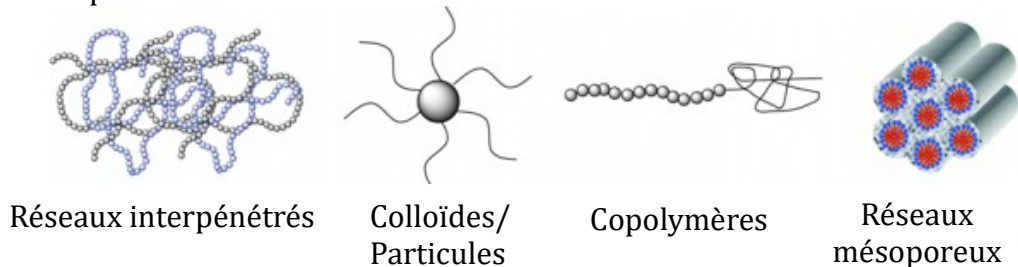
Introduction	1
1- Synthèse des nanomatériaux hybrides.....	3
a) Synthèse des particules cœurs de silice.....	3
– La chimie douce et procédés sol-gel.....	3
– Méthode STÖBER.....	3
– Protocole expérimentalement.....	4
b) Synthèse des coquilles mésoporeuses de silice.....	5
– Les tensioactifs Cn-TAB.....	5
– Formation des MTS.....	6
– Protocole expérimentalement.....	6
c) Séchage et obtention du matériau sous forme de poudre.....	7
– Des NC de silice aux particules cœur-coquille.....	7
– La TEM.....	10
d) Schéma récapitulatif et conclusion.....	13
2- Caractérisation physico-chimique.....	14
a) Théories et méthodes de caractérisation.....	14
– Porosité.....	14
– Physisorption.....	14
– Isothermes d'adsorption.....	15
– La condensation capillaire.....	16
– Théorie BET	17
– Manométrie d'adsorption.....	18
– Détermination des aires spécifiques BET.....	18
– La méthode α_s	18
– Détermination des volumes microporeux.....	19
– La méthode BJH.....	20
b) Résultats des analyses de caractérisation BET.....	20
– Isothermes d'adsorption.....	20
– Volume poreux et distribution en taille de pore.....	22
– Résumé et conclusion.....	23
Conclusion générale.....	24
Annexes.....	25
Sources.....	28

Liste des abréviations

- [1] PSD : distribution en taille de pore
- [2] Sol-gel : solution-gélification
- [3] NC : nanoparticules cœur
- [4] TEOS : Orthosilicate de tétraéthyle ou tétraéthoxysilane
- [5] MEB : Microscope électronique à balayage
- [6] Cn-TAB avec n=6, 8, 12, 16, 18 : Alkyltriméthylammonium bromide ou bromures de n-alkyltriméthylammonium
- [7] MTS : Mésoporeux aux tensioactifs structurants
- [8] CMC : Concentration micellaire critique
- [9] TEM : Microscopie électronique en transmission
- [10] BET : Brunauer, Emmett et Teller
- [11] BJH : Barrett, Joyner et Halenda

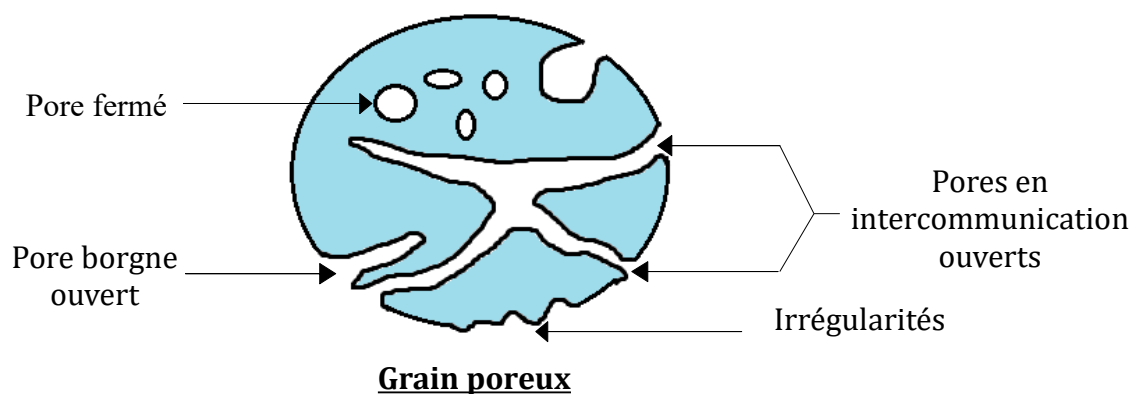
Introduction

Les matériaux hybrides sont une combinaison de matériau organique et inorganique, en voici quelques exemples et surtout celui qui nous intéressera au cours de ce stage : le matériau mésoporeux.



La propriété intéressante des matériaux poreux est que lorsqu'un gaz ou un liquide entre en contact avec eux, les atomes superficiels du matériau le retiennent en surface : c'est l'adsorption, contrairement à l'absorption qui indique que le liquide ou le gaz pénètre à l'intérieur du matériau. Le charbon ou encore certaines pierres volcaniques ont été utilisés depuis des siècles pour diverses applications comme l'adsorption du venin d'une plaie ou pour le « frittage » permettant à des grains de poudre d'un matériau d'abaisser la température de fusion de celui-ci grâce aux défauts structuraux et à l'énergie de surface qu'ils présentent. Lorsque le gaz ou les vapeurs sont libérées de la surface du solide on parle de désorption.

Les matériaux poreux possèdent des cavités ou canaux qu'on appelle des pores, dont les parois sont responsables d'une augmentation de l'aire spécifique.



Les substances extérieures n'ont aucun contact avec les pores fermés, en revanche les pores ouverts permettent l'adsorption de liquides ou de gaz. Aujourd'hui on invente des adsorbants nouveaux que l'on ajuste le mieux possible (en granulométrie, en taille de pores) à des applications comme l'abaissement de pression de stockage du gaz naturel (allègement des bouteilles), la rétention et le réemploi des vapeurs d'essence dégagées par les réservoirs de voitures ou encore le stockage puis le relargage progressif des principes actifs médicamenteux pour assurer une concentration constante dans l'organisme malgré des prises espacées.

Au cours de ce stage, nous allons apporter une originalité en tentant de synthétiser des particules cœur de silice entourées d'une première coquille d'une certaine taille de pores puis d'une deuxième avec une taille de pores différente. Ces recherches en terme de taille de pores vont alimenter la thèse de Thomas BERNET, doctorant à l'UPPA d'Anglet.

Pourquoi des matériaux à base de silice ? Car avec un charbon actif par exemple, les pores peuvent avoir des largeurs très différentes pour un échantillon donné, on dit qu'il est polydisperse. Cela engendre des approximations du point de vue de la modélisation. Donc si l'on observe des écarts entre les quantités adsorbées prédites et celles mesurées expérimentalement avec les isothermes d'adsorption, on ne peut pas savoir si cela vient du modèle décrivant le fluide ou des approximations sur la PSD^[1], décrivant en partie le solide.

On a besoin d'un matériau présentant des pores n'ayant qu'une seule taille, bien connue (monodisperse) qui permet alors de limiter les approximations sur la PSD et faire apparaître les qualités ou les défauts du modèle décrivant le fluide ; et c'est la silice qui est utilisée répondre à ces critères durant ce stage.

Quel sera le devenir de ces nanoparticules mésoporeuses ? L'étude théorique de l'influence de la géométrie et de la taille des pores est un des buts de la synthèse de ces matériaux. L'intérêt d'avoir deux tailles de pores distinctes et bien déterminées est de pouvoir en étudier les effets de connectivité, c'est-à-dire les propriétés thermodynamiques le long des parois des pores, notamment là où se trouve la discontinuité entre les deux tailles de pores. En résumé, il y a un premier profil de densité pour les plus petits pores, un second pour les plus grands, mais quel est le profil à la jonction des deux coquilles ? On cherche à étudier différentes géométries et réaliser une étude confrontant théorie, simulation et expérience pour chaque système.

1- Synthèse de nanomatériaux hybrides

Cette partie est dédiée à l'élaboration de matériaux cœur-coquille de silice dont la taille des pores se situe à la frontière du mésoporeux (50 à 2nm) et du microporeux (inférieur à 2nm). Pour cela, on utilise le procédé sol-gel^[2] : il faut tout d'abord créer une solution de particules cœur de silice monodisperses qui seront un site de nucléation lors de la formation de la coquille, via la méthode STÖBER. Cette solution servira à l'élaboration des solutions de matériaux cœur-coquille, chacun structuré d'une taille de pores différente, organisé par un tensioactif et à l'aide du protocole Yoon.

Les matériaux synthétisés sont filtrés et obtenus sous forme de poudre pour être ensuite caractérisés dans un second temps.

a) Synthèse des nanoparticules cœur de silice

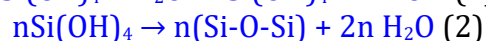
– La chimie douce et procédé sol-gel

La chimie douce, en opposition à la chimie conventionnelle des matériaux qui consiste à mélanger des poudres et les porter à haute température, met en jeu des réactions en milieu aqueux à pression et température ambiante. Elle permet d'obtenir des matériaux originaux par diverses procédés dont le plus connu est le procédé sol-gel, au cours duquel les molécules en solution s'accrochent les unes aux autres après variation d'un paramètre tel un ajout de base, formant des « briques » solides en suspension dans la solution : c'est l'état Sol. En continuant à modifier l'acidité, les nanoparticules peuvent se connecter les unes aux autres, emprisonnant du liquide : c'est l'état Gel. Ce Gel peut devenir un solide poreux, une céramique ou encore une poudre, selon la méthode de séchage utilisée.

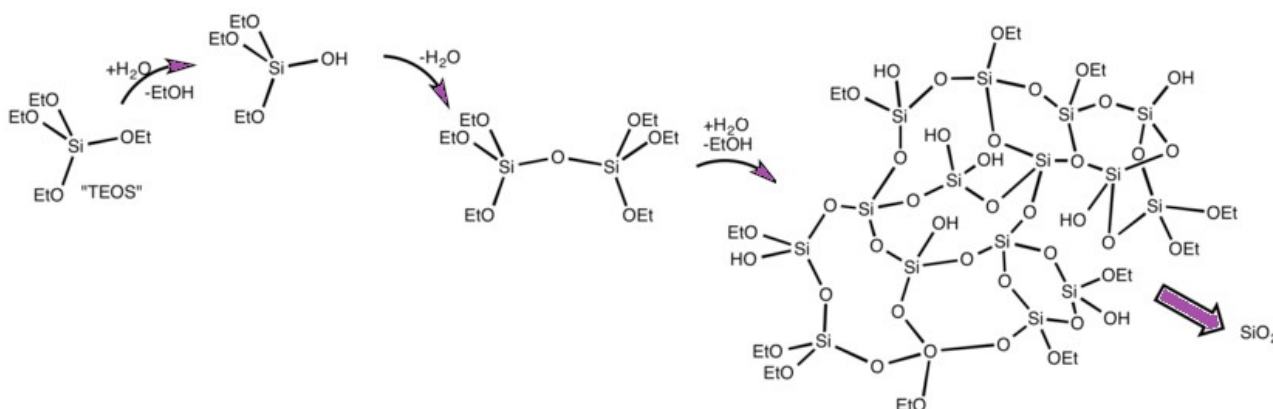
Ce procédé sol-gel permet de pouvoir contrôler la taille et la forme des nanomatériaux en cours de croissance dans le Sol ; ce qui a un fort intérêt car leur morphologie conditionne les propriétés optiques, électriques, magnétiques et mécaniques du matériaux.

– Méthode STÖBER

Les NC^[3] de silice sont synthétisées par la méthode STÖBER, qui est la mieux adaptée pour créer des particules monodisperses. Elle est basée sur une réaction d'hydrolyse suivie d'une polymérisation par condensation ayant pour produit de départ le TEOS^[4] (Si(OC₂H₅)₄). La réaction a lieu dans une solution aqueuse d'ammoniaque pour la réaction d'hydrolyse(1) comme pour la réaction de condensation(2) en tant que catalyseur ; et d'éthanol (EtOH).



La réaction d'hydrolyse peut être vue comme une attaque nucléophile bimoléculaire sur l'atome de silicium. L'étape successive consiste dans le déplacement du groupe alcool substitué par le groupe hydroxyle. La réaction d'hydrolyse continue jusqu'à la formation d'acide silicique. Celui-ci agit dans une réaction de condensation (Si-O-Si). Le résultat final conduisant à des nanoparticules sphériques de silice.

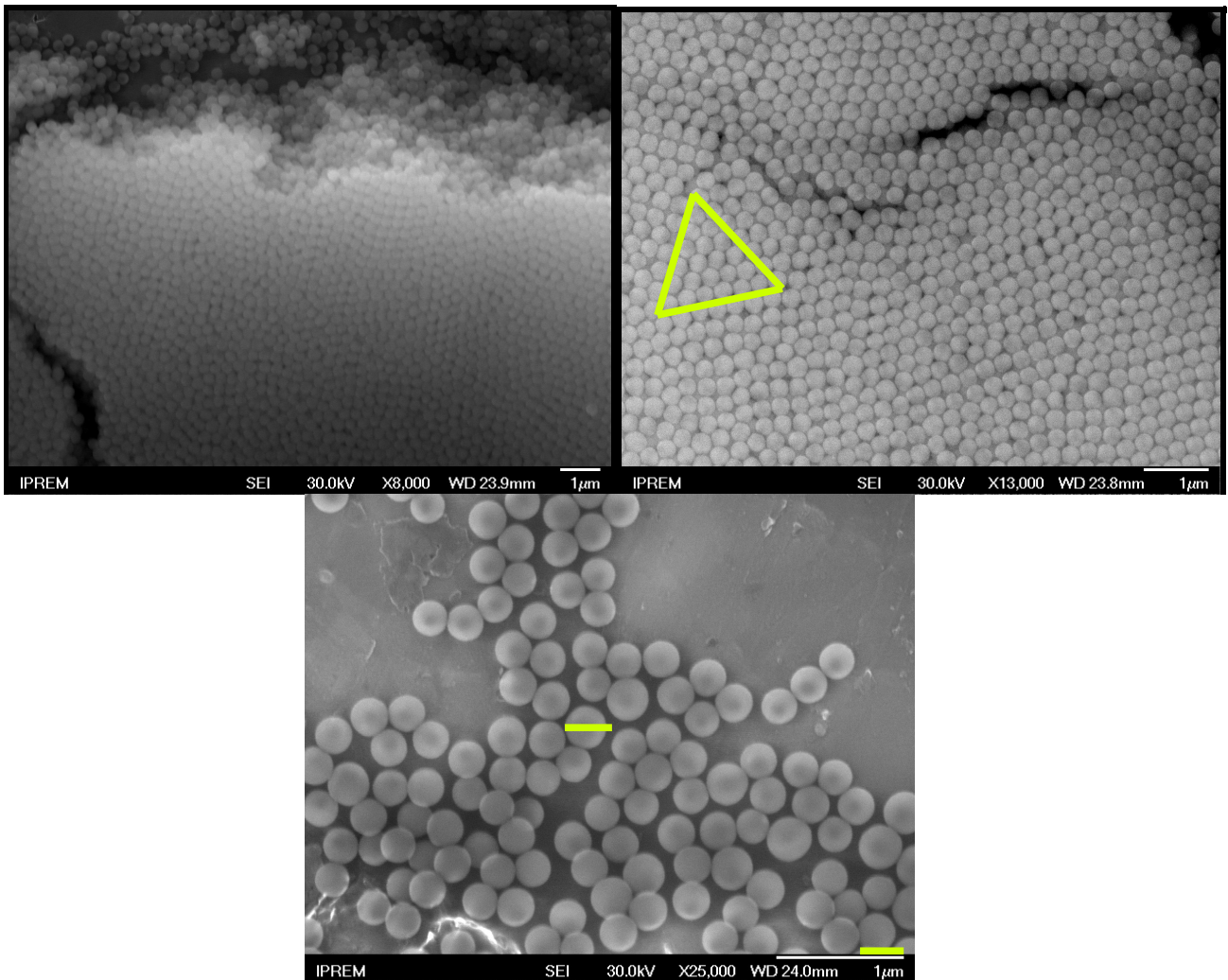


– Protocole expérimental

Pour créer les NC de silice, on place un récipient sous agitation que l'on peut refermer pour éviter les pertes de vapeurs. On verse alors 72mL d'eau dans 900mL d'éthanol, on ajoute ensuite 36mL d'ammoniac qui servira à rendre la solution basique et permettre, après ajout de 54mL de TEOS, l'hydrolyse en acide silicique, puis la condensation en Si-O-Si donnant une solution homogène de couleur blanchâtre après 5h d'agitation.



Afin de vérifier que les NC ont été correctement synthétisées et sont bien monodisperses, on va prélever un échantillon et le placer sur une feuille de papier aluminium dans une étuve à 120°C, une fois qu'on peut y distinguer un dépôt blanc, on place l'échantillon sur le porte échantillon pour l'analyser au MEB^[5] et observer après 15min les résultats d'analyse du microscope obtenues à l'écran :

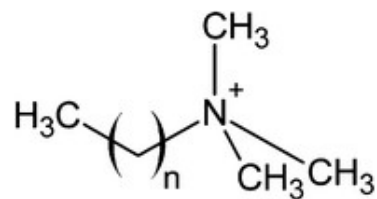
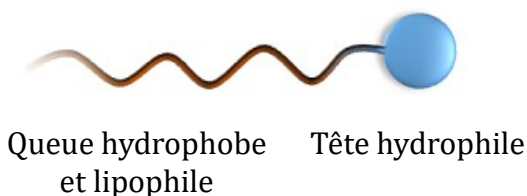


La première image nous donne déjà un aperçu des particules, on remarque leur forme sphérique. Leur disposition dans l'échantillon est un empilement hexagonal compact d'après la deuxième image, on le voit bien à l'intérieur du triangle jaune. Enfin, la dernière image nous renseigne sur le diamètre des nanoparticules, qui est égal pour la majorité à 300nm. Les particules sont alors monodisperses comme souhaité, on peut effectuer la synthèse de la coquille mésoporeuse.

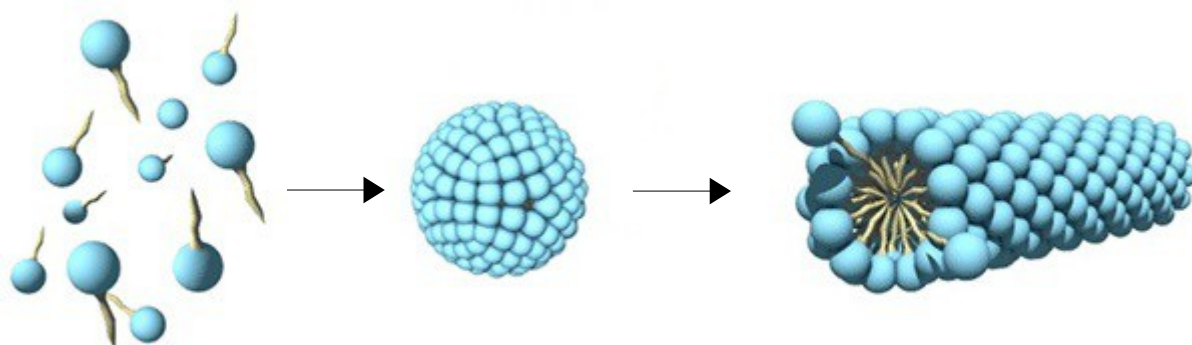
b) Synthèse des coquilles mésoporeuses de silice

– Les tensioactifs Cn-TAB^[6]

Ces surfactants appartiennent à la même famille, possédant la même tête polaire hydrophile mais ont des longueurs de chaînes différentes qui correspondent à la queue qui elle est hydrophobe et quantifiée par le nombre de molécules de carbone la constituant.



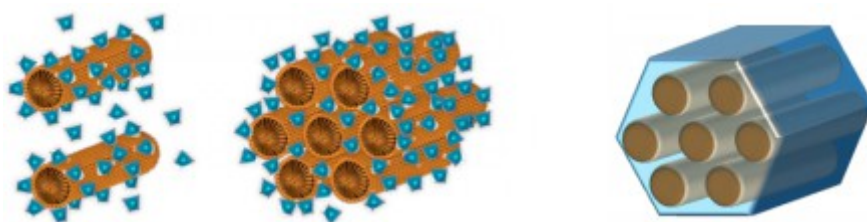
Ces tensioactifs, au contact du milieu aqueux et à une CMC^[8], se disposent automatiquement en agglomérats sphériques en créant un interface entre leur queue hydrophobe et le milieu aqueux. Lorsqu'on atteint une nouvelle CMC, les micelles s'organisent automatiquement en bâtonnets cylindriques.



– Formation des MTS^[7]

Ce sont des silicates formés par auto-assemblage coopératif d'une phase minérale autour d'une phase organique de micelles de tensioactifs. Ils sont formés par condensation de silice autour de composés organiques tensio-actifs.

Ce mécanisme se met en place lorsque la concentration en tensioactif est faible c'est à dire inférieure à la première CMC. Dans ce cas, aucune micelle cylindrique n'est présente dans le milieu. La condensation de la phase silicatée induit alors la formation et l'agrégation des micelles. Le processus d'assemblage des molécules de tensioactif est piloté par la densité de charge présente à l'interface entre la phase organique et la phase inorganique. Les ions silicatés chargés se compensent alors avec les têtes chargées des molécules de tensioactif. Avec la condensation de la silice, la densité de charge diminue, et fait augmenter la surface par tête polaire, conduisant à un réarrangement des charges pour respecter l'électroneutralité. Ces changements entraînent une augmentation de la courbure de la phase organique, produisant ainsi une mésostructure.



SiOR₄ en auto assemblage coopératif avec les micelles de tensioactif

– Protocole expérimental

Il est nécessaire de préparer les solutions de surfactants au préalable pour s'en servir ensuite dans la synthèse des coquilles mésoporeuses. On prélève alors une masse de poudre de tensioactif de telle sorte de faire des solutions avec le même nombre de moles de surfactant. Cette poudre est dissoute dans un mélange de 160mL d'éthanol et 80mL d'eau sous agitation rapide. Lorsque la poudre est totalement dissoute, la solution est prête à être utilisée.

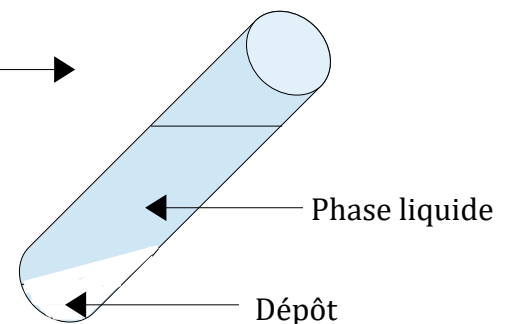
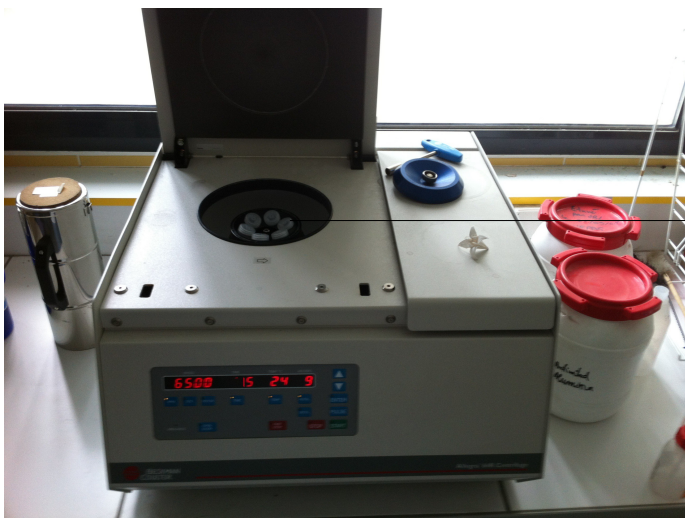
Pour synthétiser les coquilles : sous agitation et dans un récipient refermable pour éviter les évaporations, on verse 100mL de solution de NC de silice dans 200mL d'eau. On y ajoute 30mL de Cn-TAB et on ajoute enfin 2,145mL de TEOS après 5min d'agitation. Pour chaque surfactant, on recommence le protocole avec deux fois puis trois fois le volume initial de TEOS, afin d'observer par la suite l'influence du TEOS sur les nanoparticules cœur-coquille. Les solutions doivent rester sous agitation pendant 5h.



c) Séchage et obtention du matériau sous forme de poudre

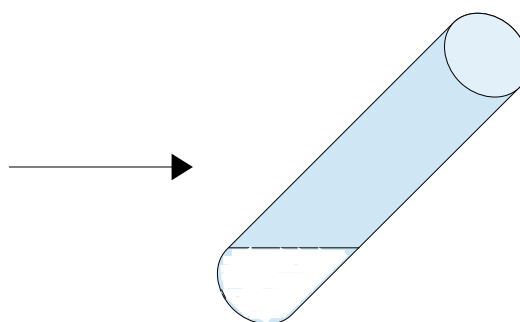
– Des NC de silice aux particules cœur-coquille

Pour obtenir la poudre souhaitée, on sèche les solutions de particules cœur-coquille par filtration sous piège d'azote. En mettant directement les solutions à filtrer, on a remarqué que la filtration était beaucoup trop lente. On divise donc au préalable chaque solution dans des tubes plastifiés que l'on va centrifuger.



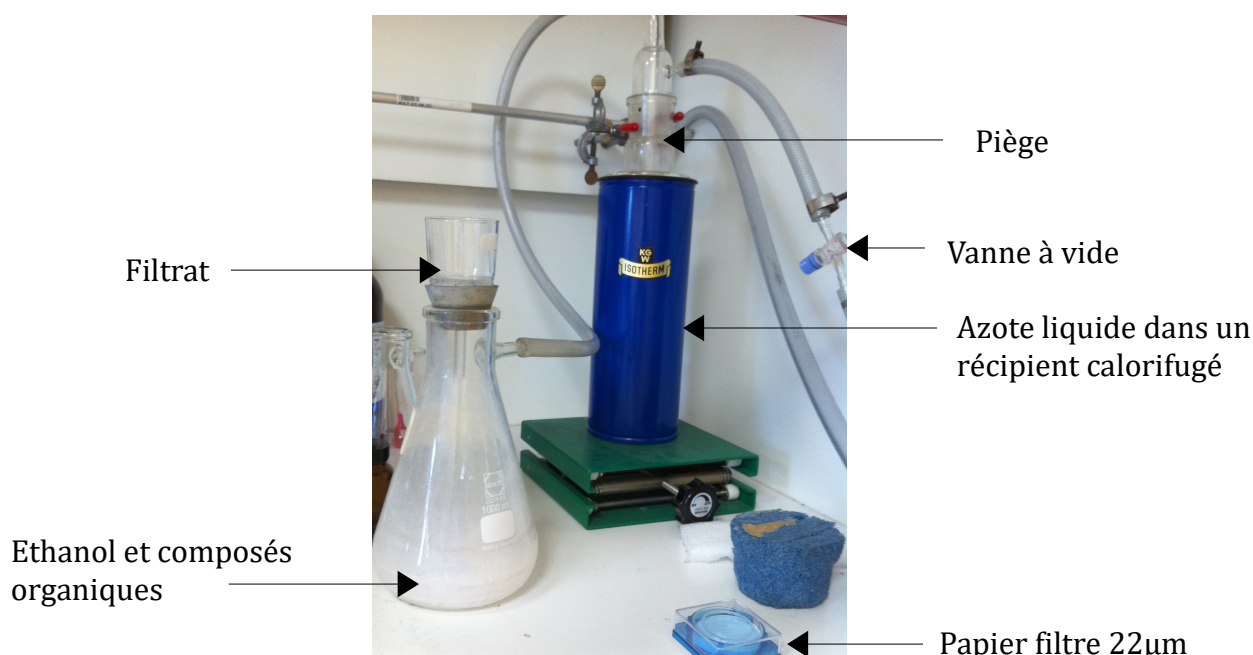
On a calibré la centrifugeuse en temps de rotation, en tours par minute et en température afin d'obtenir un dépôt blanc en fond de tube dans lequel sont les particules cœur-coquille, et au dessus une solution limpide qui montre qu'il n'y a plus de suspension de matériaux. On lit sur l'image ci-dessus que la centrifugeuse tourne à 6500tr/min pendant 15min à la température d'environ 10°C. Il est important de répartir de façon égale les volumes de solution dans les tubes pour assurer le bon fonctionnement de la machine.

Une fois les tubes plastifiés sortis de la centrifugeuse, on se débarrasse de la partie liquide, le dépôt restant accroché au fond. On ajoute quelques gouttes d'éthanol dans chaque tube pour pouvoir décoller le dépôt grâce à un appareil produisant des vibrations.

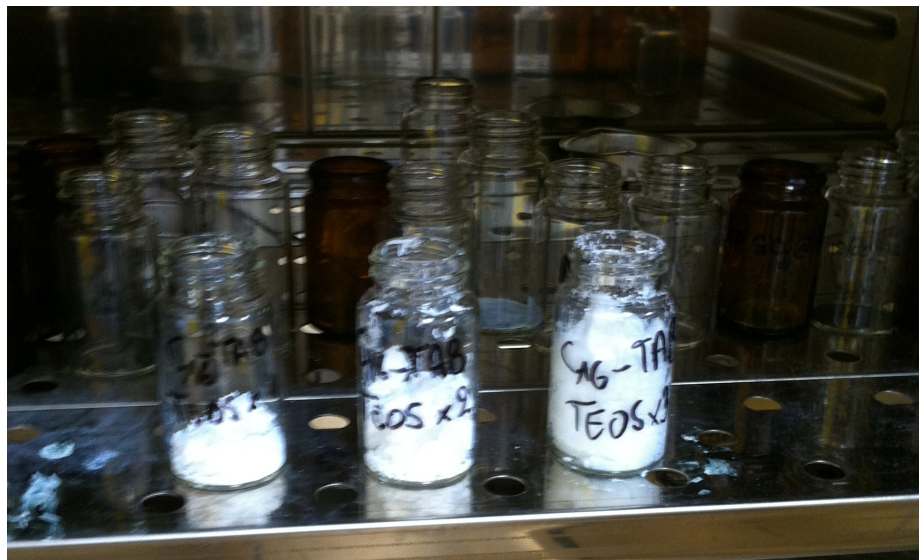


On obtient finalement un mélange homogène du dépôt et d'éthanol, qu'on passe facilement en filtration.

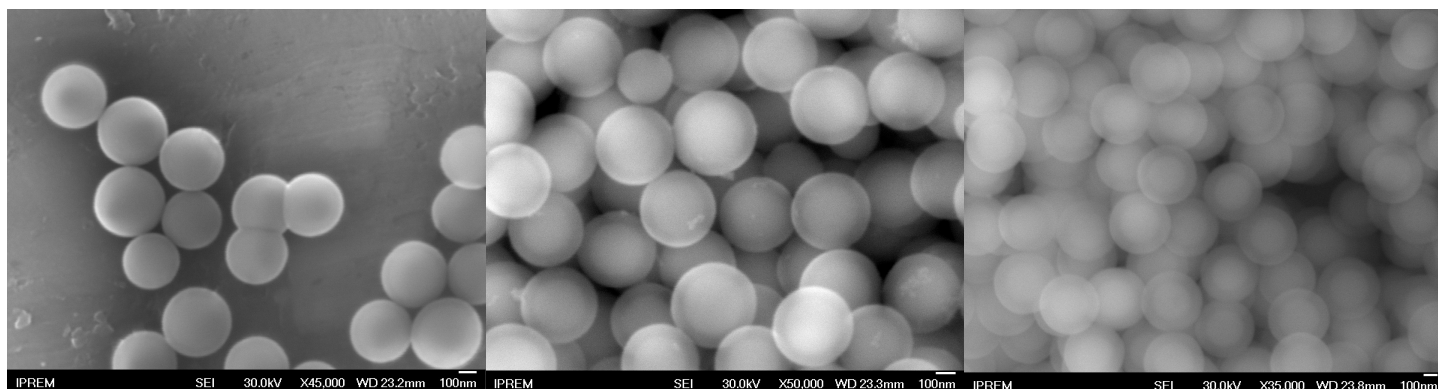
La filtration sous piège d'azote fonctionne avec une pompe à vide, l'éthanol qui traverse le fritté entre en ébullition dans le récipient et les vapeurs remontent dans un tube relié à un piège plongé dans l'azote liquide, qui provoque la condensation des vapeurs et les fait retomber dans ce piège.



Lorsque le filtrat a été lavé quelques fois en ajoutant de nouveau de l'éthanol qui emporte avec lui les composés organiques, on le récupère et on le place en étuve pendant 5h dans un pilulier. Voici l'exemple des C₁₆-TAB avec du TEOSx1, x2 et x3.



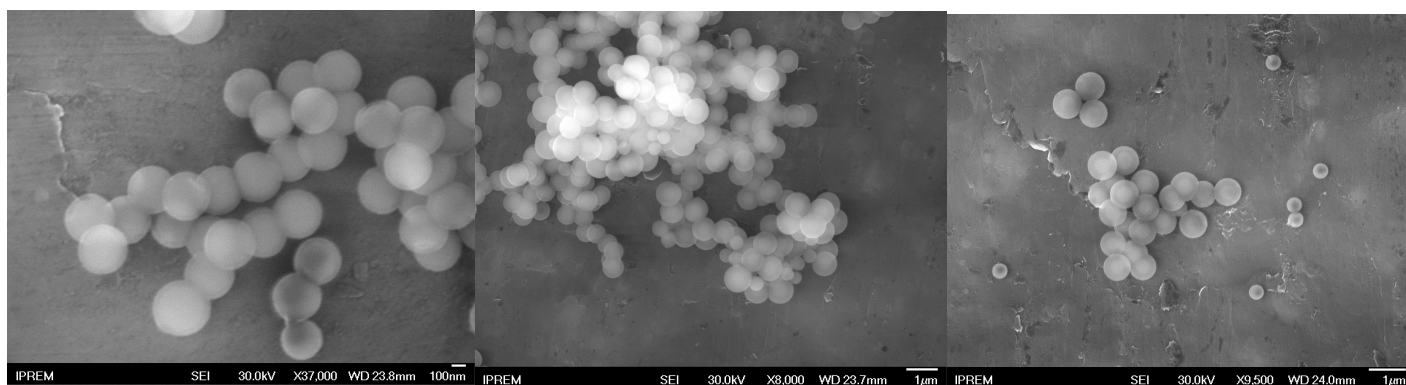
Après 5h, on élimine toute trace de tensioactif en plaçant les poudres dans un four à 600°C pendant toute une nuit. Le lendemain on teste au MEB les échantillons des solutions de nanoparticules cœur-coquille. Voici les images des C16-TAB et C12-TAB à différents volumes de TEOS.



C₁₆-TAB, TEOSx1

C₁₆-TAB, TEOSx2

C₁₆-TAB, TEOSx3



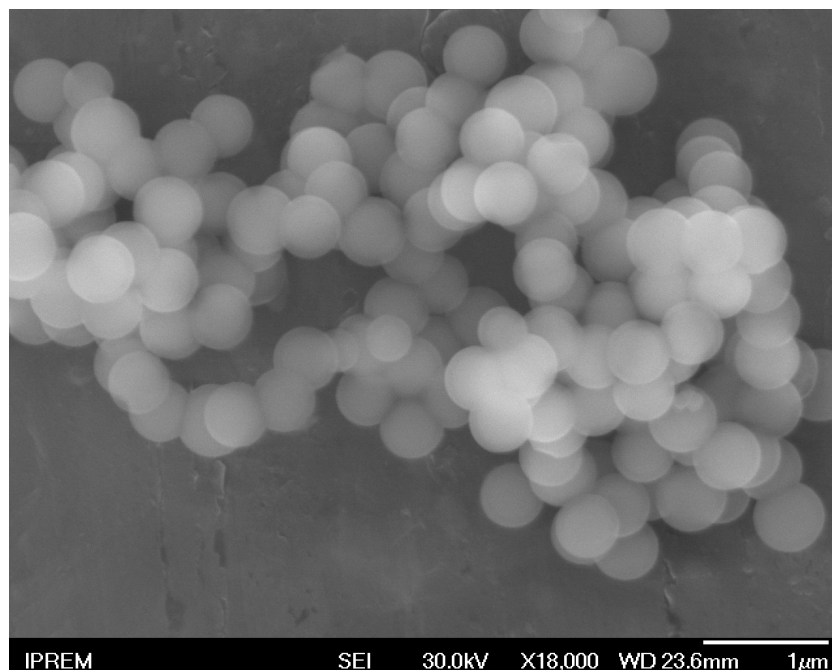
C₁₂-TAB, TEOSx1

C₁₂-TAB, TEOSx2

C₁₂-TAB, TEOSx3

On observe la formation d'une coquille pour chaque tensioactif et on remarque que l'augmentation de la quantité de TEOS engendre une augmentation de l'épaisseur de la coquille qui est d'environ 30nm pour le TEOSx1, 60nm pour le TEOSx2 et 90nm pour le TEOSx3. Nous verrons en caractérisation si elle a une influence sur la taille des pores.

Au vu du succès de la formation des coquilles, on utilise le même protocole pour créer une solution de C₁₂-TAB, TEOSx1 qu'on a lavée, filtrée puis remise en solution dans l'éthanol, l'eau et l'ammoniac pour ensuite y ajouter 30mL de C₁₆-TAB sous agitation. 5min plus tard on ajoute 2,145mL de TEOS dans l'idée de former une seconde coquille. On filtre une seconde fois puis on met le filtrat sous étuve et à calciner dans un four à 600°C. L'analyse du MEB donne cette image :



On observe toujours une seule coquille mais qui a augmentée d'épaisseur par rapport au C₁₂-TAB, TEOSx1 seul. On imagine et on espère qu'une seconde coquille s'est formée mais que le MEB ne permet pas de faire apparaître un contraste entre les deux.

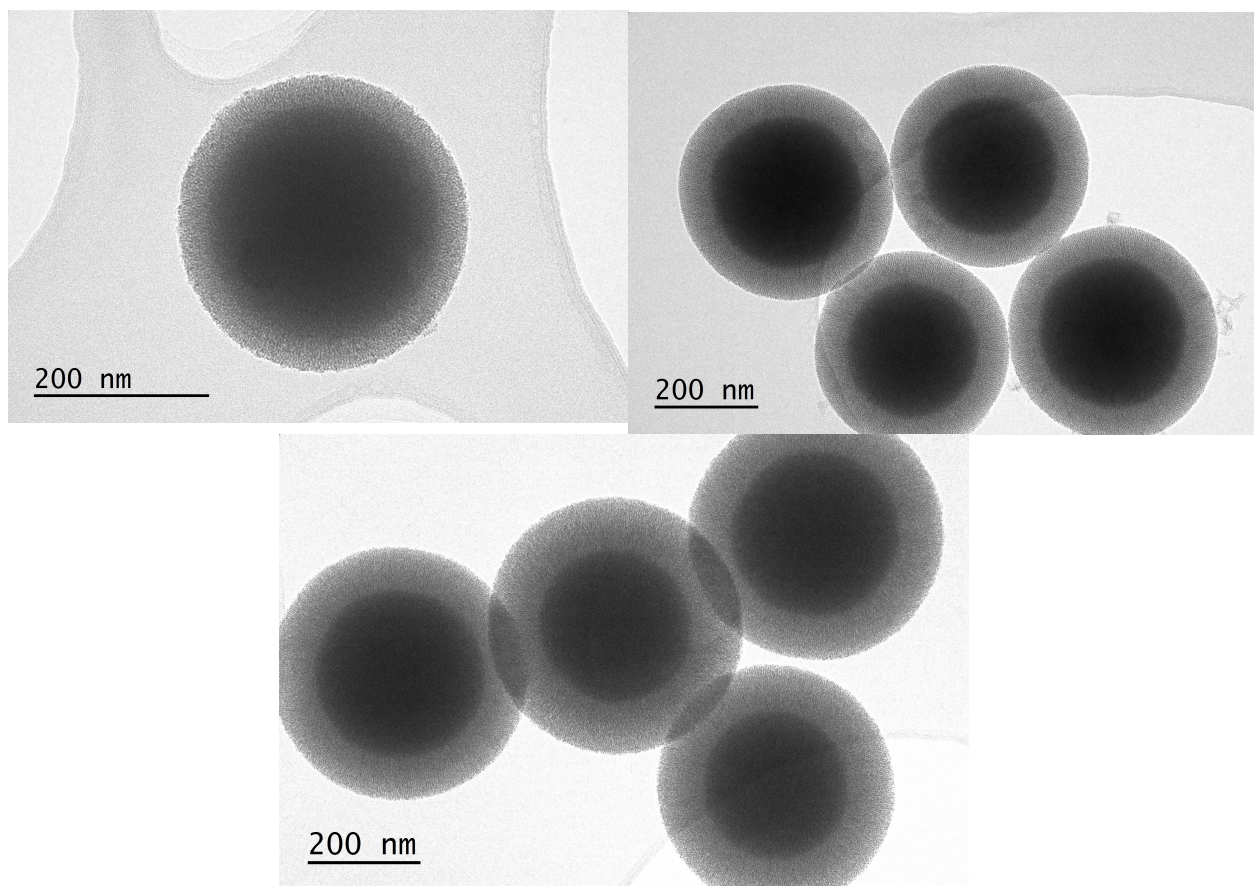
D'autres solutions de particules cœur-coquille ont été synthétisées avec du C₆-TAB, du C₈-TAB ou encore en doublant et triplant la quantité de tensioactif C₁₂-TAB. On a aussi essayé de synthétiser des particules à double coquille avec du C₈-TAB et du C₁₆-TAB. Nous n'avons pas eu le temps de les analyser au MEB. Le résultat sera donc observé avec la TEM^[9].

– La TEM

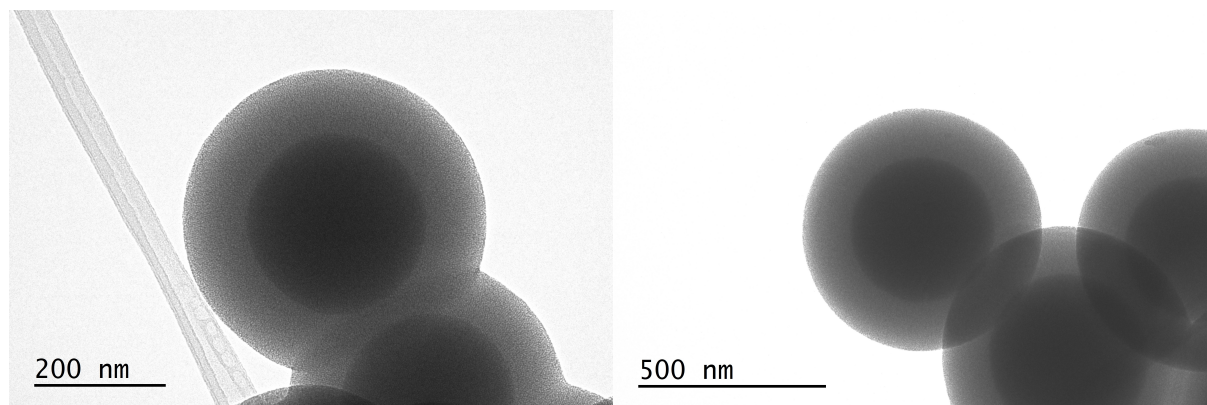
La TEM permet la caractérisation à l'échelle atomique des structures, compositions chimiques, propriétés optiques, électriques et magnétiques d'échantillons solides. Une multitude d'informations peuvent être obtenues comme la structure des défauts, les déformations cristallines, la chimie des interfaces ou la cartographie des orbitales. Les échantillons étudiés doivent être amincis afin d'être transparents aux électrons. L'analyse TEM est donc destructive. Pour analyser l'échantillon, il est positionné sur un porte objet adapté que l'on insère dans la colonne en passant par un sas de pompage préalable. Cette opération peut durer quelques minutes suivant le nombre de cycles de pompage.

Le faisceau d'électrons est par la suite positionné sur les zones transparentes de l'échantillon.

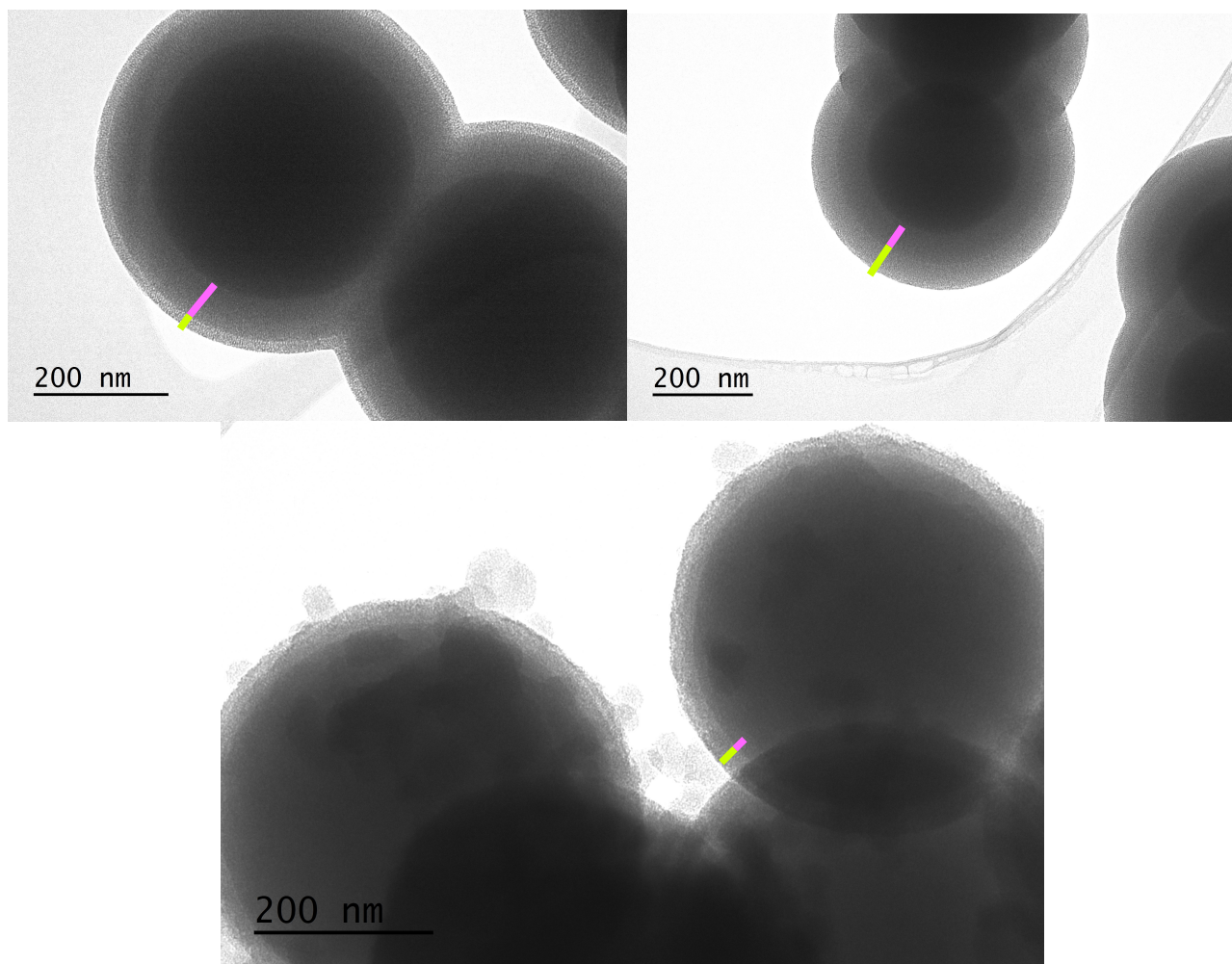
Ce qu'il est intéressant d'observer sur les image de la TEM est la formation ou non de mésopores sur les particules synthétisées. Voici quelques résultats :



Ces trois clichés sont les résultats des C_{16} -TAB, TEOSx1, x2 et x3 dans cet ordre. On remarque la présence de pores comme on le souhaitait, cependant l'augmentation de la quantité de TEOS n'a pas d'influence sur leur taille, en revanche on confirme bien qu'il influe sur l'épaisseur de la coquille. Les clichés des C_{12} -TAB, TEOSx1, x2 et x3 présentent les mêmes caractéristiques. Théoriquement, la taille des pores est censée être plus petite avec un tensioactif à chaîne carbonée plus courte mais on ne peut l'observer sur ces images.

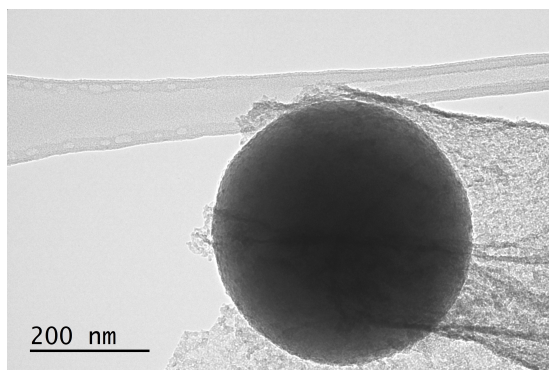


Ces deux clichés précédents représentent le C₁₂-TAB, TEOSx2 avec la quantité initiale de solution de surfactant puis à droite avec le double de la quantité de C₁₂-TAB. On observe que la coquille est plus dense lorsqu'on augmente la quantité de tensioactif.



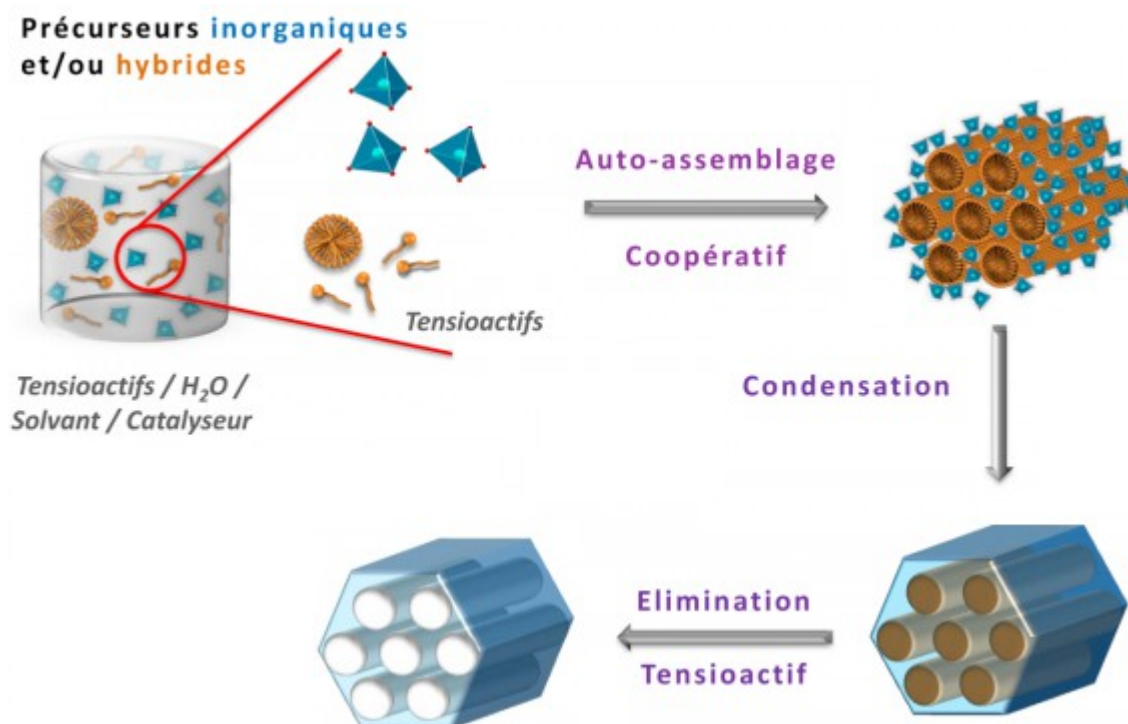
Les deux premiers clichés représentent les particules à double coquille C₁₂-TAB et C₁₈-TAB avec TEOSx1 pour celui de gauche et TEOSx2 pour celui de droite. On voit bien que la formation des deux coquilles mésoporeuses s'est correctement réalisée. On remarque encore par les marquages jaune et rose que l'augmentation de la quantité de TEOS à provoquée l'augmentation de l'épaisseur de la deuxième coquille.

Le troisième cliché est l'analyse de la synthèse des particules à double coquille C₈-TAB et C₁₆-TAB à TEOSx1. On a tout de même deux coquilles mais avec un résultat moins net avec ces tensioactifs.



La synthèse des particules mésoporeuses avec les tensioactifs C₈-TAB et C₆-TAB a été un échec, la coquille ne s'est pas formée comme on peut l'observer précédemment. Des ajustements du protocole de synthèse permettront de régler ce problème.

d) Schéma récapitulatif et conclusion



La synthèse de particules à cœur solide et coquille mésoporeuse ordonnée ayant des pores perpendiculaires à la surface est basée sur la technique de STÖBER, permettant la nucléation et la croissance de la coquille par hydrolyse et condensation du TEOS en présence de micelles de C_n-TAB en tant que support par auto-assemblage coopératif. L'élimination du tensioactif par séchage et calcination rend le matériau mésoporeux.

Dans cette partie nous avons évalué les effets de la concentration en tensioactif sur la morphologie et la texture du produit final. Cela nous a permis d'optimiser les techniques de synthèse pour obtenir des nanoparticules de silice à porosité contrôlée. Le progrès effectué est le succès de la formation des doubles coquilles mésoporeuses à tailles de pores différentes. Cela ouvre de nombreuses possibilités de synthèses de matériaux poreux. Il serait sûrement possible de synthétiser une troisième coquille, de synthétiser une première coquille à pores plus larges que ceux de la deuxième coquille.

2- Caractérisation physico-chimique

La surface spécifique et les distributions de tailles des pores sont des paramètres essentiels pour la caractérisation des solides. Des propriétés telles que la porosité, la solidité, la rigidité, la perméabilité et la corrosion peuvent être liées à la structure poreuse d'un matériau. Il est facile d'étudier ces propriétés grâce à des techniques d'adsorption des gaz physiques. A l'UPPA d'Anglet, la caractérisation de la texture des matériaux divisés se fait par adsorption de diazote à sa température normal de liquéfaction. La quantité de gaz adsorbé dépend de étendue de l'interface, de la pression du gaz et de la température.

a) Théories et méthodes de caractérisation

– Porosité

Assimilé à un cylindre, le rayon moyen d'un pore s'écrit :

$$r_p = 2V_p/A_p$$

Avec V_p le volume poreux accessible au fluide; A_p la surface latérale des pores considérés.
Un matériau poreux est caractérisé par sa porosité :

$$\varepsilon = V_{p,t} / V_{p,t} + V_s$$

Avec $V_{p,t}$ le volume poreux total (porosité ouverte, fermée et inter granulaire); V_s le volume occupé par la matière si elle était dense c'est à dire sans pores; $V_{p,t} + V_s$ le volume total occupé par le solide.

Le volume poreux total par masse d'adsorbant s'écrit :

$$V_{p,t}/m_s = [1/\rho_{app} - 1/\rho_{théo}]$$

Caractériser des matériaux poreux consiste enfin à évaluer la distribution de taille de pores, c'est à dire leur répartition en fonction de leur largeur. On parle de texture pour les caractéristiques des matériaux poreux (géométrie des particules et des pores), et de morphologie pour l'aspect extérieur du matériau (granulaire, vitreux...).

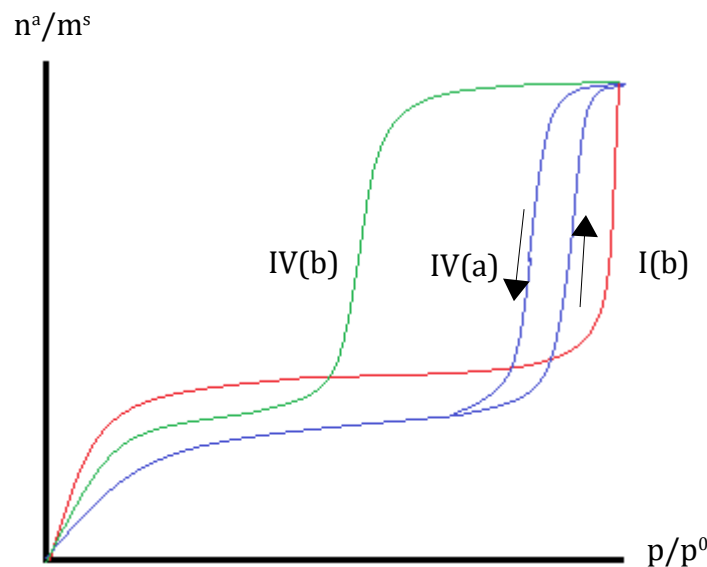
– Physisorption

l'adsorption physique ou physisorption met en jeu des liaisons faibles, du type forces de van der Waals entre les espèces chimiques adsorbées et l'adsorbant. Ces liaisons sont analogues à celles qui sont impliquées lors d'une liquéfaction. Elle se produit bien avant que le gaz n'atteigne une pression égale à sa pression de vapeur saturante, à des températures assez basses et voisines du point d'ébullition de la phase adsorbée. L'équilibre est obtenu lorsque les vitesses d'évaporation et de condensation sont égales. La physisorption sur les solides est utilisée pour la séparation et la purification des gaz et pour la séparation des solutés dans des liquides. Dans le cas des gaz, le procédé de séparation par adsorption est un processus cyclique au cours duquel ont lieu alternativement l'adsorption d'un gaz par un solide ou un liquide à une pression et une température données, puis sa désorption.

– Isothermes d'adsorption

Pour une température donnée, l'ensemble des états d'équilibre correspondant à des pressions comprises entre 0 et la pression de vapeur saturante de la substance adsorbable est appelé isotherme d'adsorption, caractéristique du couple adsorbant/adsorbable étudié. Cet isotherme est relevé sous forme graphique en reportant la quantité adsorbée par gramme d'adsorbant en fonction du rapport de la pression d'équilibre du gaz et de sa pression de vapeur saturante. Ce rapport est appelé pression relative d'équilibre.

L'allure des isotherme d'adsorption révèle les caractéristiques texturales du matériau étudié. Parmi les sept types d'allure connus à ce jour, trois d'entre eux on été observés durant ce stage :



L'isotherme de type I(b) a été obtenu par analyse de matériaux ayant une distribution en taille de pore étendue sur une large gamme incluant de gros micropores et d'étroits mésopores (inférieurs à 2,5nm).

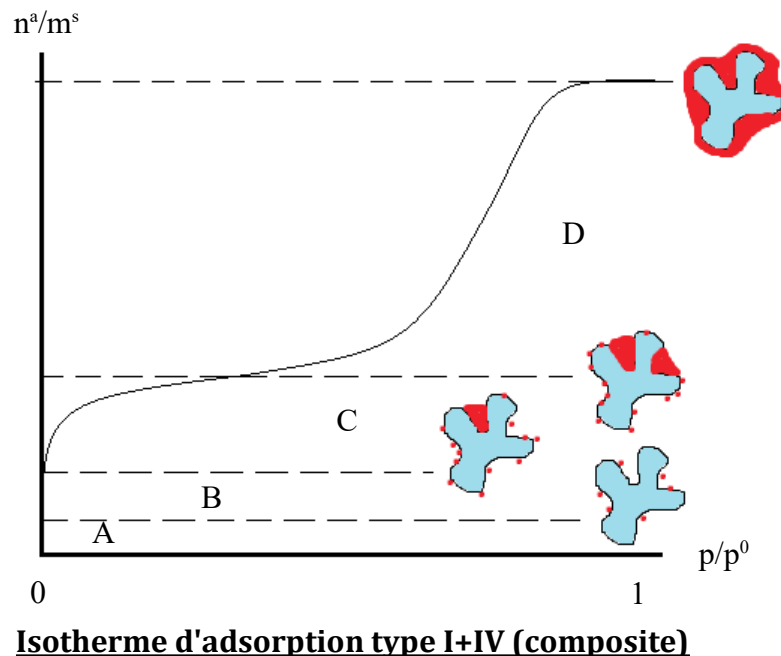
Les isothermes de type IV sont obtenus avec des adsorbants mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire. Ils sont caractérisés aux pressions relatives élevées par un palier de saturation dont la longueur varie.

Dans le cas de l'isotherme de type IV(a), la désorption du diazote condensé par capillarité dans les mésopores n'est pas réversible, on observe alors un hystérésis. Celui-ci apparaît quand la largeur de pore atteint une taille critique qui dépend du système d'adsorption et de la température (pour l'adsorption de diazote dans des pores cylindriques à 77K, l'hystérésis commence à apparaître pour une largeur de pore d'environ 4nm).

Avec des adsorbants ayant des mésopores de faible largeur, on obtient le type IV(b) c'est à dire une désorption réversible, il est obtenu avec des adsorbants ayant des mésopores coniques ou cylindriques fermés à l'extrémité.

Cette classification vise à distinguer des adsorbants typiques, on arrive à déterminer un isotherme spécifique à un adsorbant connu mais il est encore difficile d'interpréter les données expérimentales d'un adsorbant inconnu.

Plus l'attraction de l'adsorbable par l'adsorbant est forte, plus l'adsorption s'effectue à des pressions relatives d'équilibre faibles. C'est aux pressions relatives les plus basses que se remplissent les micropores les plus étroits lorsqu'ils existent. Lorsque la pression du gaz atteint la pression de vapeur saturante, c'est à dire $p/p^0=1$, le gaz se liquéfie et la quantité de substance gazeuse qui disparaît du milieu réactionnel tend vers l'infini.



Domaine A :

L'adsorbable est mis en contact de l'adsorbant préalablement dégazé, l'adsorption se produit aux pressions relatives les plus faibles et sur les sites les plus actifs de la surface constituée par des défauts cristallins ou impuretés.

Domaine B :

Remplissage des micropores les plus étroits aux pressions relatives basses lorsqu'ils existent.

Domaine C :

Domaine de l'adsorption monomoléculaire. A la fin de celui-ci, on considère que la surface du solide est entièrement recouverte d'une couche de molécules adsorbées.

Domaine D :

La couche précédemment formée s'épaissit aux pressions relatives élevées, l'adsorption est dite multimoléculaire. A partir d'une certaine pression relative, on remarque une augmentation plus rapide de l'adsorption, c'est la conséquence de la condensation capillaire dans les mésopores.

Lorsque la pression relative atteint son maximum ($=1$), le gaz se liquéfie, et la quantité de substance gazeuse qui disparaît du milieu réactionnel tend vers l'infini.

– La condensation capillaire

Dans un tube capillaire, tel un pore, contenant un liquide en présence de sa vapeur, les forces dues aux tensions interfaciales existant entre les différentes interfaces solide/liquide, solide/gaz et liquide/gaz ; ont une résultante non nulle : il s'en suit la formation d'un ménisque de part et d'autre duquel il existe une différence de pression. Lorsque le liquide

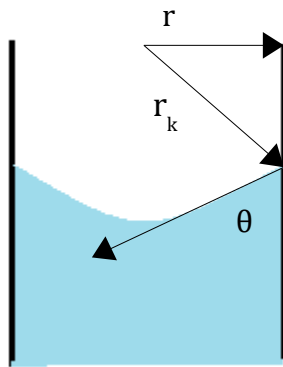
mouille les parois du capillaire, c'est à dire lorsque l'angle de contact θ formé entre le liquide et le solide est inférieur à 90° , un gaz se condense à une pression de vapeur p inférieure à sa pression de vapeur saturante p^0 : c'est le phénomène de condensation capillaire.

La loi de Kelvin donne la relation permettant de calculer la valeur de cette pression de vapeur p en fonction du rayon de courbure du ménisque liquide, noté r_k :

$$\ln(p/p^0) = -2\gamma V_l / r_k RT$$

Avec γ et V_l respectivement la tension superficielle et le volume molaire de l'adsorbable liquide, à la température d'adsorption T .

Dans le cas où le mouillage du tube capillaire par le liquide est parfait c'est à dire $\theta = 0$, le rayon du ménisque r_k est égal au rayon r du tube capillaire supposé cylindrique. Cette relation permet de calculer la distribution de taille des mésopores.



Equilibre gaz/liquide dans un tube capillaire

– Théorie BET^[10]

Le concept est une extension de la théorie de Langmuir, une théorie sur l'adsorption des molécules réparties sur une monocouche, en une théorie sur les molécules réparties sur plusieurs couches. Les hypothèses sont que les molécules de gaz adsorbent physiquement sur une couche infiniment solide, qu'il n'existe pas d'interaction entre chaque couche d'adsorption et enfin que peut être appliquée à chaque couche la théorie de Langmuir, qui considère que, à la surface d'un solide, tous les atomes peuvent réagir chimiquement et indépendamment avec les molécules adsorbées : l'adsorption est supposée localisée sur des sites qui sont supposés identiques énergétiquement. A partir de la théorie cinétique des gaz, Langmuir propose une équation indiquant que la fraction de sites recouverts θ varie avec la pression de la phase gazeuse p selon la relation :

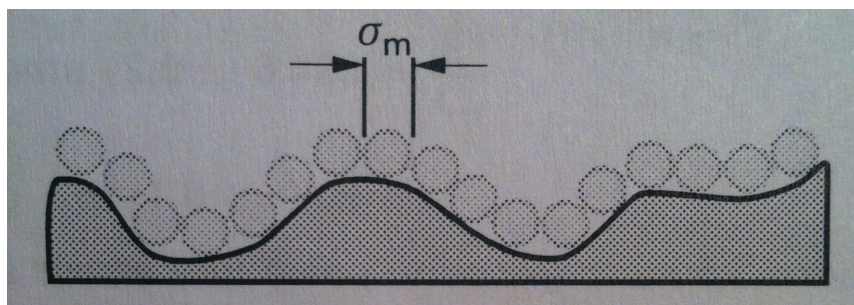
$$\theta = bp / (1 + bp)$$

Avec θ le rapport de nombre de molécules adsorbées N_a , à la température T , et au nombre de sites d'adsorption N_s ; et b la constante liée à l'énergie d'activation de l'adsorption E caractéristique du couple adsorbant/adsorbable étudié. D'après l'isotherme de Langmuir, l'adsorption s'arrête à partir d'une certaine valeur de la pression pour laquelle on considère que tous les atomes superficiels sont recouverts d'une couche appelée monomoléculaire et ne sont plus utilisables pour une adsorption physique du type I qui a la même allure mais ne correspond pas au même phénomène.

– La manométrie d'adsorption

C'est une méthode pour mesurer la quantité adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre de l'adsorbable gazeux, à température constante. On introduit un gaz adsorbable dans un volume étalonné servant de doseur et on mesure sa pression qu'on appelle p_I . Ce gaz est ensuite introduit dans une cellule d'adsorption et on mesure la pression p_F lorsqu'elle ne varie plus. Pour chaque dose de gaz adsorbable introduite, la quantité de gaz adsorbée peut être calculée à partir des valeurs de p_I et p_F si on connaît le volume et la température à laquelle se trouve le gaz. On appelle ce volume le « volume mort ». Cette succession de doses introduites permet de tracer l'isotherme d'adsorption point par point.

– Détermination des aires spécifiques BET



Lorsque la surface A du solide est entièrement recouverte d'une couche monomoléculaire adsorbée, la valeur de celle-ci se calcule en connaissant la quantité d'adsorbable n_m^a qu'il faut pour recouvrir la surface du solide d'une couche monomoléculaire et en connaissant l'aire σ_m occupée par une molécule adsorbée à la surface du solide recouvert d'une couche monomoléculaire. Ce qui nous donne :

$$a = A/m^s = n_m^a N \sigma_m / m^s$$

Avec m^s la masse de l'adsorbant.

L'estimation de la valeur de σ_m de l'aire occupée par une molécule adsorbée à la surface du solide recouvert d'une couche monomoléculaire peut se faire par cette relation donnée par Elmmett et Brunauer :

$$\sigma_m = f(M/\rho^l N a)^{2/3}$$

Avec f le facteur de l'arrangement des molécules dans la couche monomoléculaire ; M la masse molaire de l'adsorbable ; ρ^l la masse volumique de l'adsorbable liquide.

– La Méthode α_s

Sing propose de remplacer la capacité monomoléculaire par la valeur de la quantité adsorbée pour une pression relative d'équilibre présélectionnée notée $(p/p^0)_s$ qui est égale à 0,4. Le rapport $n^a/n_{0,4}^a$ est appelé α_s . La courbe de la variation de α_s en fonction de (p/p^0) pour un adsorbant non poreux, pris comme référence, dépend de la nature chimique du couple adsorbant/adsorbable.

Pour caractériser un adsorbant inconnu x, il faut disposer de cette courbe avec un adsorbant non poreux de la même nature chimique. On peut alors tracer une courbe transformée α_s en portant pour chaque pression relative d'équilibre, les valeurs (n^a_x/m^s) en fonction des valeurs α_s correspondantes. Si une partie linéaire existe dans la transformée, la pente permet de calculer la valeur de l'aire spécifique externe qu'on note a_x pour le solide inconnu. On écrit alors que le coefficient de proportionnalité existant entre la surface externe des solides non poreux et la pente est le même pour le solide inconnu et pour le solide de référence et en comparant les pentes pour une même valeur de la pression relative y on obtient :

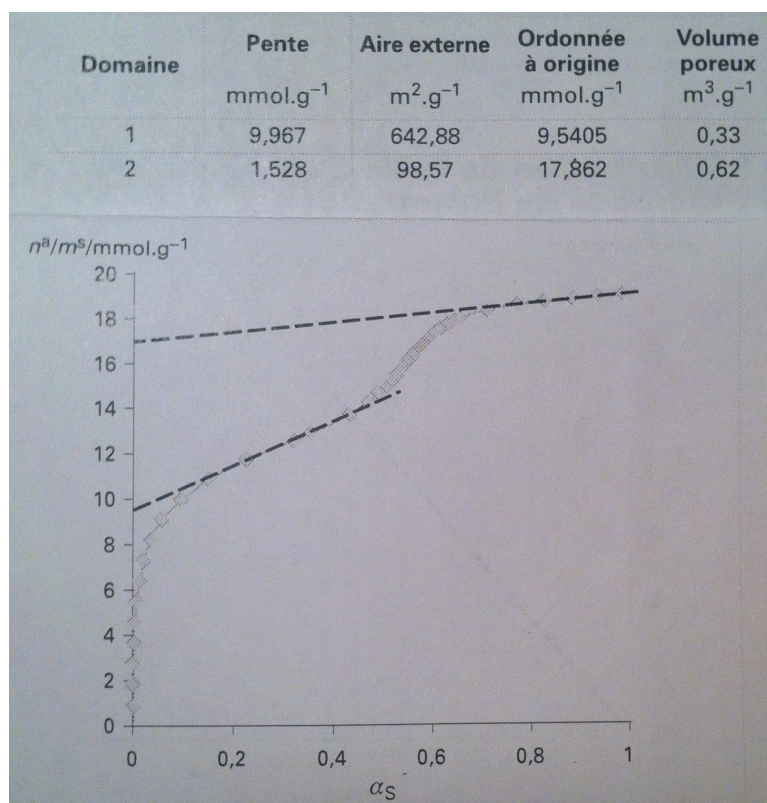
$$a_x/a_{ref} = (n^a_x/n^a_{ref})_y$$

On peut multiplier le numérateur et le dénominateur de la fraction du second membre par la valeur de la quantité adsorbée gramme de solide de référence à la pression relative 0,4 notée $(n^a_{ref})_{0,4}$ et obtenir la valeur de l'aire spécifique externe du solide inconnu par la relation :

$$a_x = [a_{ref}/(n^a_{ref})_{0,4}]s_s$$

– Détermination de volumes microporeux

On utilise aussi la méthode α_s pour calculer les volumes microporeux. Dans le cas du charbon microporeux, on peut extrapoler, jusqu'à $\alpha_s=0$, les deux droites obtenues sur la courbe ci-dessous et les valeurs sont reportées dans le tableau.



Si l'on suppose que le gaz remplissant les micropores est à l'état liquide, on peut traduire en volume microporeux les valeurs des quantités adsorbées obtenues par

extrapolation. La valeur obtenue par extrapolation de la seconde droite jusqu'à $\alpha_s = 0$ permet d'obtenir la valeur du volume spécifique microporeux total qui correspond au remplissage des deux catégories de micropores qui ne sont plus disponibles pour une adsorption multimoléculaire.

En définitive, les résultats permettent de mettre en évidence les processus qui se produisent lorsque du diazote est adsorbé par un adsorbant microporeux : aux plus faibles pressions relatives d'équilibre, le diazote sert d'abord au remplissage du volume microporeux puis est utilisé pour recouvrir l'adsorbant en surface. Donc l'aire spécifique BET équivalente prend en compte le diazote qui a été utilisé pour le remplissage en volume.

Cette analyse par la méthode α_s est donc intéressante pour caractériser des matériaux microporeux en vue de les utiliser.

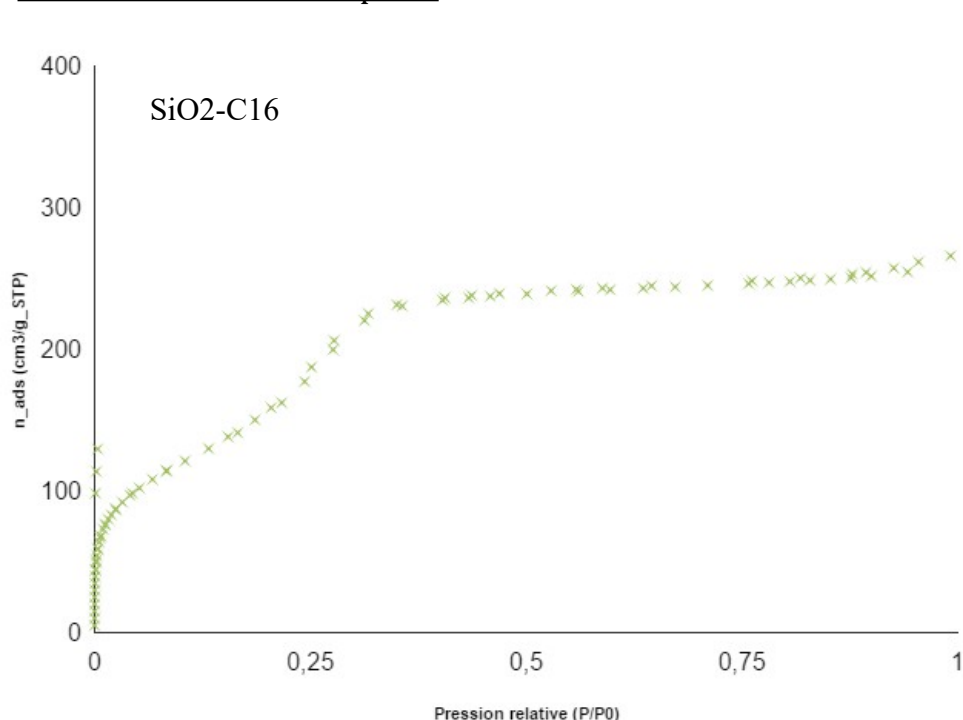
– La méthode BJH^[11]

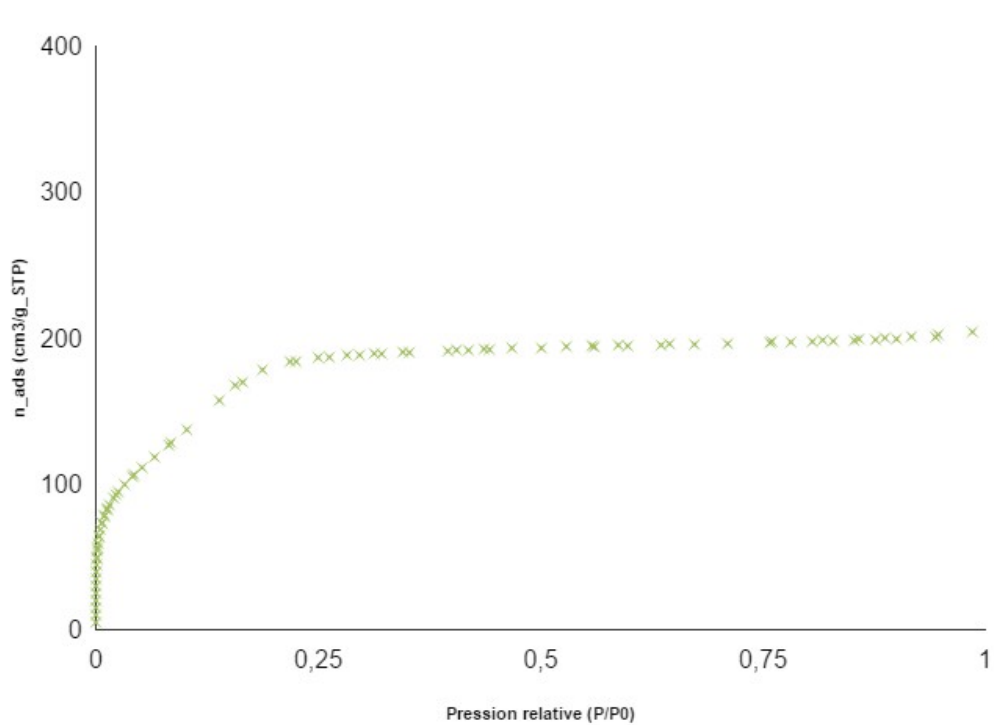
C'est la méthode la plus utilisée pour estimer la distribution en taille des mésopores. Elle implique qu'il se produit un phénomène de condensation capillaire dans les mésopores. Elle consiste à analyser pas à pas les isothermes d'adsorption-désorption de diazote à 77K, de type IV dont le palier de saturation est caractéristique d'un adsorbant mésoporeux, présentant une boucle d'hystérésis. Elle repose sur les hypothèses que la texture poreuse supposée indéformable est constituée de mésopores indépendants et de géométrie bien définie ; que l'adsorption multimoléculaire se produit sur les parois des mésopores de la même façon que sur une surface plane ; que la loi de Kelvin est supposée applicable dans les mésopores ; que la condensation capillaire se produit dans les mésopores dont les parois sont déjà recouvertes d'une couche multimoléculaire dont l'épaisseur t dépend de la pression d'équilibre ; que la surface de l'adsorbant est déjà recouverte de diazote et parfaitement mouillante ; et enfin que dans le cadre d'un pore cylindrique le rayon du pore r_p est relié au rayon de Kelvin r_k par la relation :

$$r_p = r_k + t$$

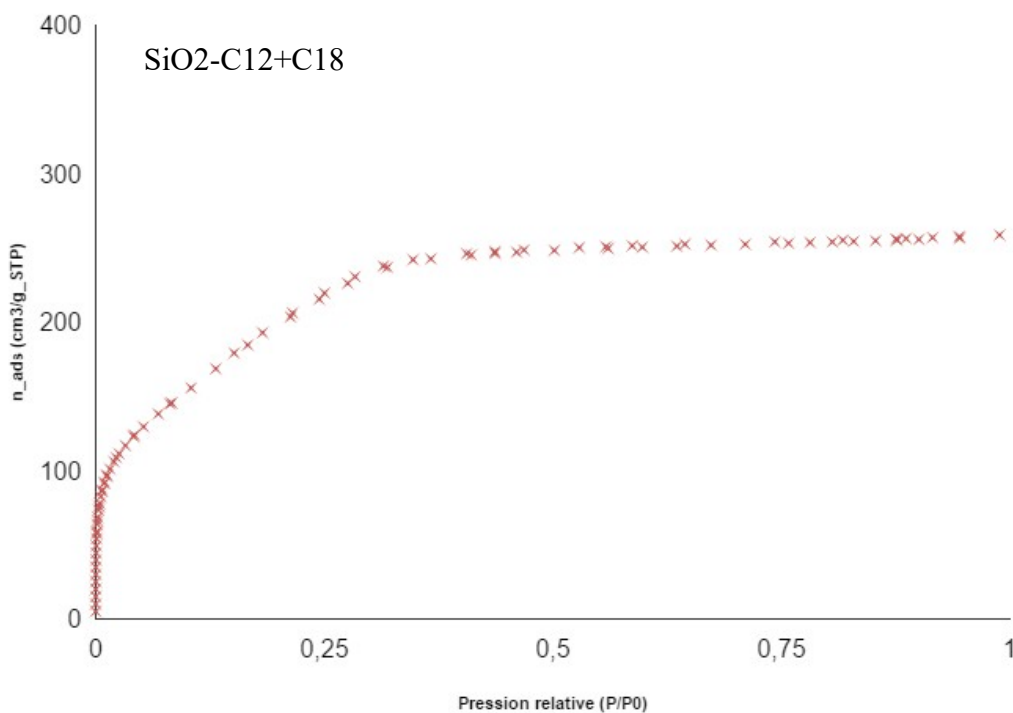
b) Résultats des analyses de caractérisation BET

– Les isothermes d'adsorption

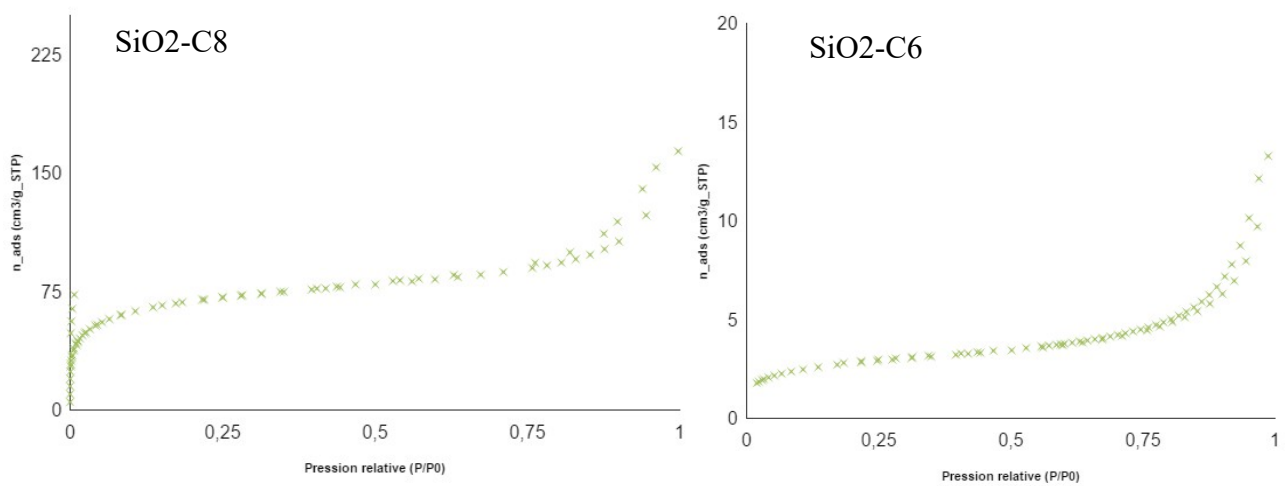




Les isothermes des particules créées avec les tensioactifs C₁₆-TAB et C₁₂-TAB sont de type I(b), malgré le placement de quelques points de la courbe du C₁₆-TAB qui pourrait nous diriger sur un type IV(b).

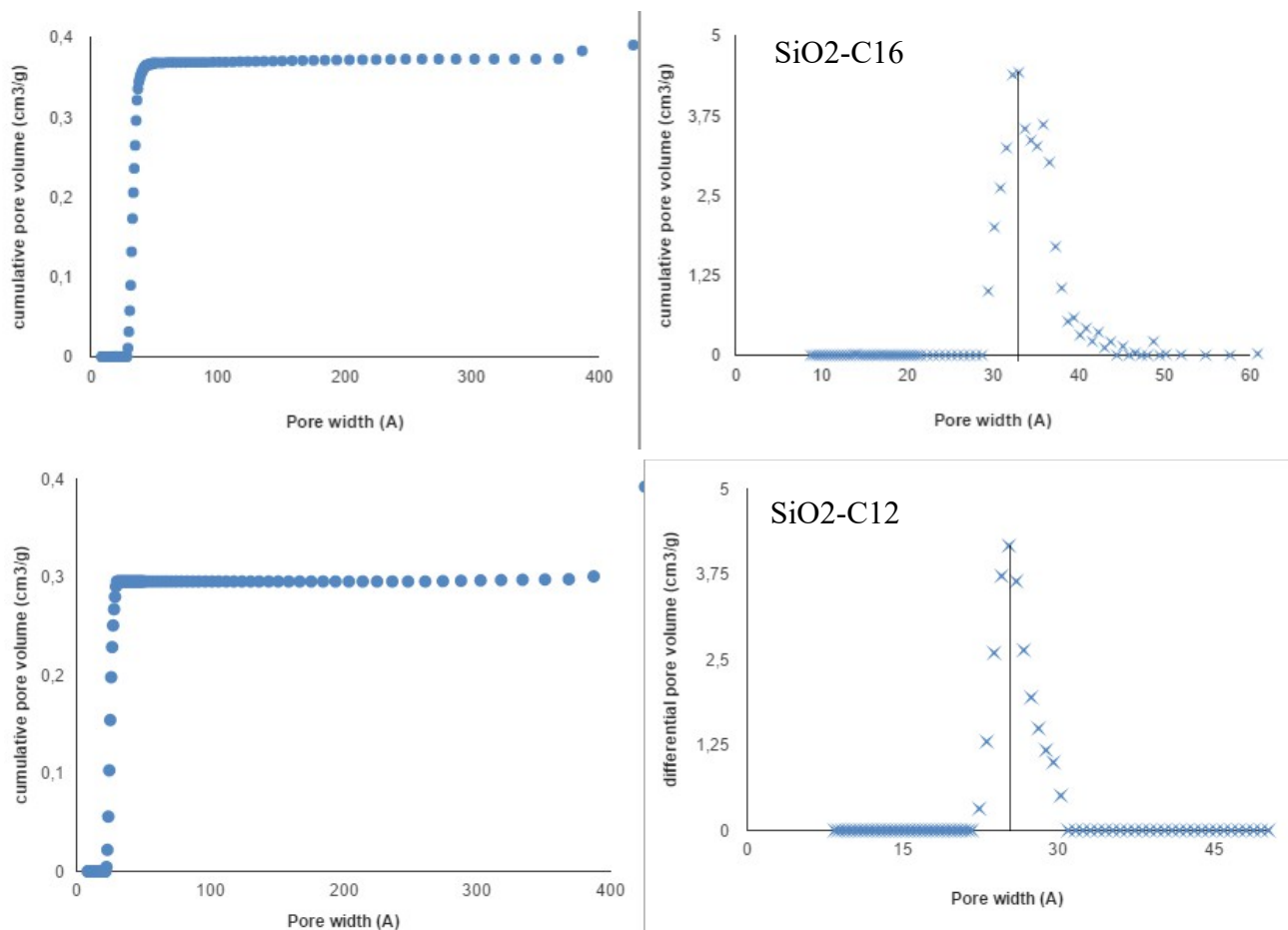


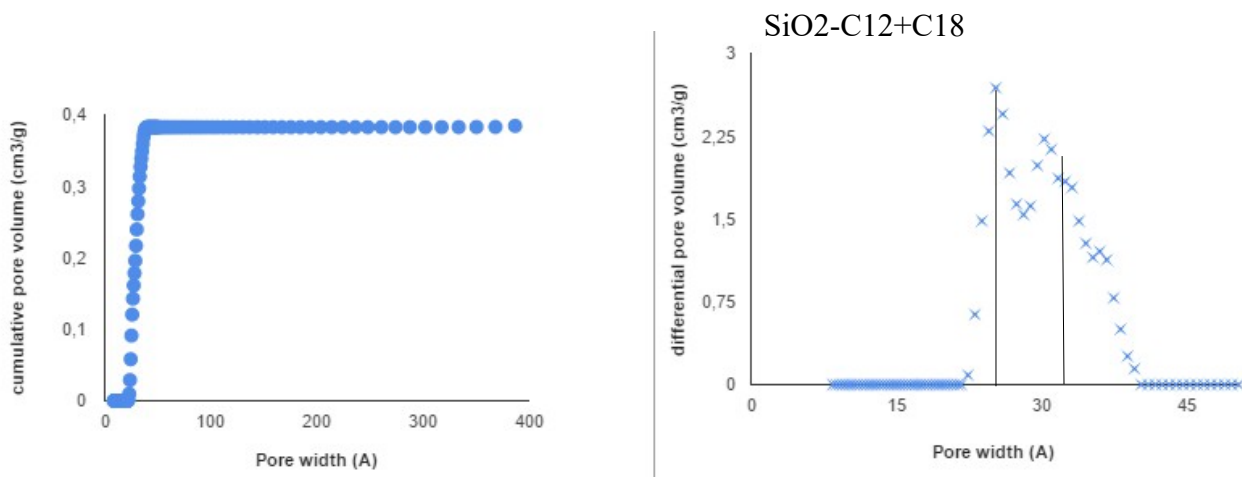
L'isotherme des particules à double coquille est aussi de type I(b). On remarque que la quantité adsorbée atteint des valeurs plus grandes lorsque le tensioactif utilisé a une chaîne carbonée plus longue si on le compare à l'isotherme SiO₂-C₁₂.



On observe sur les isothermes d'adsorption des particules de C₈-TAB et C₆-TAB la présence d'un hystérésis, ils appartiendraient donc au type IV, et donc aux particules mésoporeuses, or les tensioactifs devraient donner des micropores. De plus, les images de la TEM ont montré que la coquille poreuse ne s'était pas synthétisée sur ces particules. On ne peut donc rien tirer de ces isothermes, ni d'aucune analyse de caractérisation les concernant.

– volume poreux et distribution en taille de pores





Les courbes intéressantes à observer sont les distributions en taille de pore. On remarque que la taille des pores des particules synthétisées avec le C₁₆-TAB est d'environ 3,3nm ; 2,5nm avec le C₁₂-TAB et pour la double coquille on remarque deux pics qui correspondent l'un à un diamètre de pores d'environ 2,5nm de la coquille créée avec le C₁₂-TAB et l'autre à un diamètre de pores d'environ 3,3nm de la coquille créée avec le C₁₈-TAB.

– Résumé et conclusion

Nous avons montré comment on pouvait traiter les données de l'adsorption physique du diazote à sa température normale de liquéfaction pour décrire la texture des matériaux divisés en terme d'aire spécifique et de distribution de taille de pores. Nous nous sommes intéressé à deux modèles, BET et BJH, l'un permettant de calculer la surface spécifique par traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminé expérimentalement ; et l'autre reposant sur une analyse discrète de la branche de désorption et permet de déterminer la surface spécifique et la distribution du volume mésoporeux.

Cette caractérisation est facilité par des appareils de mesures informatiques qui donnent automatiquement les isothermes d'adsorption-désorption avec une grande résolution. Les logiciels disponibles permettent aussi d'appliquer les théories possibles pour les résultats obtenus expérimentalement. L'adsorption physique de gaz est un bon outil de caractérisation des nanomatériaux qui donne des résultats exact ou des ordres de grandeur utiles pour prévoir les propriétés des matériaux étudiés.

Conclusion générale

L'objectif qui m'a été donné au cours de ce stage était de synthétiser des particules de silice à cœur dur et à coquille mésoporeuse, et ce avec différentes tailles de pores. La synthèse des matériaux qui s'est déroulée à l'IPREM de Pau a été la majeure partie de mon stage, durant laquelle j'ai aussi pu observer au MEB le bon déroulement de mes expériences. Certaines ont échouées mais en ajustant le protocole, les synthèses des particules avec les tensioactifs C₆-TAB et C₈-TAB fonctionneront et nous pourrons obtenir vraiment des particules microporeuses et non pas à la frontière entre le microporeux et le mésoporeux comme avec les C₁₂-TAB et C₁₆-TAB. La caractérisation des particules que j'ai synthétisées s'est déroulée à l'UPPA d'Anglet, au cours de laquelle j'ai pu analyser les caractéristiques des pores de mes différents échantillons.

la chimie douce ouvre de larges perspectives industrielles, mais il reste encore beaucoup à découvrir sur les réactions et formation de matériaux hybrides.

La caractérisation et le classement des matériaux poreux en familles de différentes tailles de pores pourrait permettre concrètement la séparation de plusieurs gaz en choisissant la taille de pores spécifique à l'adsorption d'un gaz et agiraient comme un tamis.

Ce domaine ouvre de nombreuses possibilités de synthèses de matériaux poreux depuis qu'on a découvert qu'il est possible de panacher deux coquilles sur une même particule. Il serait sûrement possible d'en synthétiser une troisième, de synthétiser une coquille à pores plus larges que ceux d'une deuxième coquille.

Annexes

Annexe 1 : Tableau des réactifs pour la formation des NC :

Réactifs	M(g/mol)	m(g)	V(mL)	densité(g/mL)	Nmol(mol)	Pourcent	mNH3
TEOS	208,33	50,382	54	0.933	0.241837		
Eau	18	80	72	1	4		
Ethanol	46,1	710,1	900	0.789	15.403471	29	9.396
Ammoniaque	17	32,4	36	0.9	0.552705		

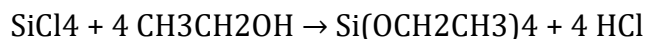
Annexe 2 : Tableau des réactifs pour la synthèse des coquilles :

Réactifs	M(g/mol)	m(g)	V(mL)	densité(g/mL)	Nmol(mol)	Pourcent
TEOS	208,33	2.001285	2.145	0.933	0.009606	
Eau	18		228.946	1	12.719209	
Ethanol	46,1		94.74576	0.789	2.055222	29
Ammoniaque	17	32,4	36	0.9	0.552705	
C16-TAB	364.45	1.202685			0.0033	
C12-TAB	308.34	1.017522			0.0033	

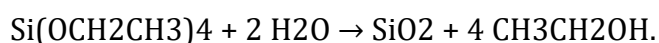
Annexe 3 : Le TEOS :

L'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) est un composé chimique de formule $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ ou plus simplement $\text{Si}(\text{OEt})_4$; l'abréviation TEOS (pour *tetraethylorthosilicate*) est généralement utilisée dans l'industrie du sol-gel, où il est intensivement étudié. La majorité des études en sol-gel pour des sols de silices ont utilisé ce produit comme précurseur.

Le TEOS est généralement produit par alcoolysé du tétrachlorure de silicium SiCl_4 dans de l'éthanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$:



Il est utilisé pour la réticulation de silicones et possède certaines applications comme précurseur du dioxyde de silicium SiO_2 dans l'industrie des semi-conducteurs dans le cadre d'une réaction sol-gel. La propriété remarquable du TEOS est en effet de former du SiO_2 par simple hydrolyse en libérant de l'éthanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$:



Annexe 4 : Le MEB :

La spectroscopie Auger permet d'obtenir: des images à très haute résolution de la surface d'un échantillon en plus d'obtenir la composition chimique élémentaire (semi-quantitative) d'une très petite surface (quelques microns carrés).



Dans un microscope Auger, un faisceau d'électrons irradie la surface sous étude et éjecte un électron d'une couche électronique inférieure. Afin que l'atome excité retrouve son équilibre, un électron d'une couche électronique supérieure se déplace à une couche électronique inférieure, transférant son surplus d'énergie à un électron Auger qui est alors émis par l'atome. La spectroscopie par électrons Auger a de multiples applications pour l'analyse de défauts et de particules, dans une vaste gamme d'industries telles que la microélectronique, le biomédical ou le domaine pharmaceutique.

Annexe 5 : la TEM :



La microscopie électronique en transmission est une technique de microscopie où un faisceau d'électrons est « transmis » à travers un échantillon très mince. Les effets d'interaction entre les électrons et l'échantillon donnent naissance à une image, dont la résolution peut atteindre 0,08 nanomètre. Les images obtenues ne sont généralement pas explicites, et doivent être interprétées à l'aide d'un support théorique. L'intérêt principal de ce microscope est de pouvoir combiner cette grande résolution avec les informations de l'espace de Fourier, c'est-à-dire la diffraction. Il est aussi possible d'étudier la composition chimique de l'échantillon en étudiant le rayonnement X provoqué par le faisceau électronique. Contrairement aux microscopes optiques, la résolution n'est pas limitée par la longueur d'onde des électrons, mais par les aberrations dues aux lentilles magnétiques.

Le principe du microscope électronique en transmission a été mis au point en 1931 par Max Knoll et Ernst Ruska. Ce dernier a d'ailleurs reçu le prix Nobel de physique en 1986 pour cette invention.

Elle consiste à placer un échantillon suffisamment mince sous un faisceau d'électrons, et à utiliser un système de lentilles magnétiques pour projeter l'image électronique de l'échantillon sur un écran phosphorescent qui la transforme en image optique. Pour les échantillons cristallins, un autre mode d'utilisation consiste à visualiser le cliché de diffraction de l'échantillon.

Les applications de la microscopie électronique couvrent un très vaste domaine, de l'observation d'échantillons biologiques, comme le noyau des cellules à l'analyse d'échantillons industriels dans la métallurgie ou l'industrie des semi-conducteurs.

Annexe 6 : l'analyse BET :

Cet appareillage permet de mesurer les phénomènes de physisorption et de chimisorption tout en déterminant les isothermes d'équilibre d'adsorption et de désorption d'un nouveau matériau. Il fournit de précieuses informations sur les propriétés poreuses des matériaux (distribution de taille, surface spécifique, volume total, type de réseaux et morphologie des pores).

Cet instrument est complètement automatisé et est compatible avec la grande majorité des gaz. Il est important de mentionner que les propriétés physico-chimiques de ces matériaux dépendent étroitement de leur type de porosité. Bref, cet outil de caractérisation de choix permet d'étudier les propriétés intrinsèques d'une multitude de classes de matériaux.



Sources

www.visiatome.fr

books.openedition.org

tel.archives-ouvertes.fr

www.sciencefrance.com

www.youtube.com

www.memoireonline.com

« Texture de matériaux pulvérulents ou poreux » par Françoise ROUQUEROL, Laurent LUCIANI, Philip LLEWELLYN, Renaud DENOYEL et Jean ROUQUEROL.

« Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface and pore size distribution » par M.THOMMES, K.KANEKO, A.V.NEIKMARK, J.P.OLIVIER, F.RODRIGUEZ-REINOSO, J.ROUQUEROL et K.S.W.SING

« Structured Hybrid Nanoparticles via Surface-Initiated ATRP of Methyl Methacrylate from Ordered Mesoporous Silica » de FAUDOUIN, H.BLAS, P.PASETTO, P.BEAUNIER, C.BOISSIERE, C.SANCHEZ, M.SAVE et B.CHARLEUX.

« Elaboration par voie sol-gel et caractérisation de nanomatériaux hybrides photocommutables » de Aurélie LE BEULZE.

Résumé du rapport

La lecture de ce rapport nous renseigne sur la synthèse de nanoparticules mésoporeuses de silice en utilisant la chimie douce et plus précisément le procédé sol-gel en utilisant la méthode de STÖBER. Les clichés du MEB nous donne un aperçu de la bonne formation ou non des matériaux et surtout de la coquille poreuse que l'on souhaite synthétiser autour des particules de silice dures à l'aide de tensioactifs Cn-TAB qui forment des agrégats auxquels se fixent la silice hydrolysée. Cet auto-assemblage coopératif forme le matériau qui est séché par filtration sous piège d'azote puis calciné afin d'éliminer le surfactant autour duquel SiO₂ s'est compacté. L'élimination provoque des trous que l'on appelle les pores ; et pour vérifier cette formation de pores, la TEM est un moyen très précis donnant des clichés de grande qualité. Le défi de ce stage étant de créer une double coquille avec deux tailles de pores différents en ajoutant un tensioactif puis un second différent ; ces techniques d'observations sont précieuses. Lorsque les particules sont validées visuellement, on peut commencer à les étudier en terme de répartition en taille de pore, de volume poreux etc... C'est la caractérisation. Cette étape est primordiale pour pouvoir mieux connaître et classer ces différents matériaux poreux dans des familles pour s'en servir d'adsorbant de gaz en choisissant spécifiquement une telle taille de pores pour un tel gaz par exemple.

Abstract

This report talks about the synthesis of silica mesoporous nanoparticles with the soft chemistry et more specifically the « sol-gel » process in using the STÖBER method. The MEB pictures shows the formation or the lack of materials, especially the porous shell we want to synthesize around the dense silica particles, helped by the surfactant Cn-TAB which creates aggregates where the hydrolysis silica set up. This cooperative self-assembly builds the material which is drying by filtration under nitrogen trap. Then the powder is calcined to evacuate all the surfactant and it creates holes which its called pores. Thanks the MET, we can observe the pores creation with accurates pictures. During the two last months, my challenge was to manage to synthesize a double shell with two differents pore sizes in adding a surfactant then a second one. After the observation of particles, we have to study its with several methods to calculate the porous volume, the width of pores etc... It's the characterization. With all these analysis we could classify differents family of mesoporous particles and use it to separate gas for example.

Mots clés

Synthèse – Caractérisation – Sol Gel – MEB – TEM – Chimie douce – TEOS

Tensioactif – Pores – Double coquille – BET – Adsorption