

N° d'ordre : 3286

# THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

École doctorale des sciences chimiques

par

Florent CARN

pour obtenir le grade de

Docteur

Spécialité : Physico-chimie de la matière condensée

---

Intégration entre chimie douce et fluides complexes pour la genèse d'architectures poreuses hiérarchisées : synthèses, caractérisations et application

---

Soutenue le 7 décembre 2006

Après avis de : M. Jean-Marie Tarascon M. Henri Van Damme Rapporteurs

Devant la commission d'examen formée de :

M. Philippe Barois	Directeur de recherche, C.N.R.S.	Président
M. Jean-Marie Tarascon	Professeur, Université de Picardie	Rapporteurs
M. Henri Van Damme	Professeur, E.S.P.C.I.	
M. Jacques Livage	Professeur, Collège de France	Examineurs
Mme. Annie Colin	Professeur, Université Bordeaux 1	
M. Rénal Backov	Maitre de conférence, Université Bordeaux 1	Dir. de thèse

---

## Remerciements

Je remercie tout d'abord M. Philippe Barois, directeur du Centre de Recherche Paul Pascal, pour m'avoir accueilli dans cette unité où j'ai bénéficié de très bonnes conditions de travail.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à messieurs les professeurs Jean-Marie Tarascon et Henri Van Damme d'avoir accepté *la charge* d'être les rapporteurs de ce manuscrit.

Je souhaite également témoigner toute ma reconnaissance au professeur Jacques Livage de m'avoir fait l'honneur de sa présence au sein du jury.

Je remercie très chaleureusement mon directeur de thèse, Rénal Backov, pour m'avoir proposé un sujet de thèse aussi riche et intéressant. Je te remercie très sincèrement pour avoir dirigé mon travail avec efficacité dans une atmosphère quotidienne faite d'enthousiasme et d'un optimisme inébranlable.

Je voudrai remercier Annie Colin pour son aide très précieuse pour l'étude et la compréhension du drainage au sein des mousses. Je te remercie également pour la relecture du chapitre 6 et pour tes conseils avisés au moment de la répétition.

Un grand merci également à Marie-France Achard pour les expériences de diffraction des rayons X aux petits angles et à Pierre Delhaes pour l'étude menée sur les mousses de nanotubes de carbone. Je tiens aussi à particulièrement les remercier pour m'avoir fait bénéficier de leur regard critique et de leur grande culture scientifique au moment de la rédaction.

Je n'oublierai pas non plus l'aide importante que m'ont apportée les différents stagiaires avec lesquels j'ai eu plaisir à interagir : Lahire Biette, Céline Leroy, Samuel Goudin et Barthélemy Desport.

Ce travail a été réalisé avec la contribution de nombreuses personnes extérieures au laboratoire et je tiens à tous les en remercier : Olivier Pitois, Christelle Fritz et Michèle Adler du Laboratoire de Physique de la Matière Divisée et des Interfaces à Marne-La-Vallée pour les expériences de drainage à l'échelle d'un bord de Plateau ; Mathieu Morcrette de la cellule de prototypage du Laboratoire de Réactivité et de Chimie du solide à Amiens pour les tests électrochimiques menés sur les mousses d'oxyde de vanadium ; Nathalie Steunou et Jocelyne Maquet du Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris pour les expériences de RMN  $^{51}\text{V}$  ; Elisabeth Sellier, Pascale Garreta et Michel Martineau du Centre de Ressources En Microscopie Électronique et Microanalyse à Talence pour les multiples demi-journées passées dans l'obscurité en leur si sympathique compagnie ; Odile Babot et Marc Birot du Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique à Talence pour respectivement les expériences de sorption d'azote et de porosimétrie au mercure ; Eric Lebreau et Dominique Bernard de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée à Pessac pour, respectivement, les expériences de diffraction des rayons X et pour une tentative de microtomographie RX à l'E.S.R.F. sur des HIPE de silice.

Plus près de moi, au C.R.P.P., un grand nombre de personnes se sont aussi retrouvées impliquées dans ce travail et je voudrais remercier en particulier : Eric

Laurichesse et Johanna Kahn pour m'avoir initié à l'usage d'un rhéomètre ainsi qu'à la mesure de tensions superficielles ; Alain Derré pour m'avoir formé à l'A.T.G. ; Michel Trinquecoste pour m'avoir prodigué de précieux conseils pour les traitements thermiques ainsi que pour avoir débuté une carrière de chimiste inorganicien à 6 mois de la retraite... ; Maryse Maugey qui au-delà de me faire travailler mon patois s'est toujours rendue très disponible pour m'aider, notamment, pour des mesures de conductivité ; Wilfried Neri pour m'avoir fait bénéficier de ses multiples compétences (chimiste, souffleur de verre, expert en lyophilisation) de très nombreuses fois, Mbolotiana Rajaoarivelo qui m'a initié à l'art des colonnes échangeuses d'ions et... au karaté ; Hassan Saadaoui pour tout à la fois des manip d'A.F.M. et des leçons d'humour au 3<sup>ème</sup> degré (au moins), Xavier Le Goff qui a pris le temps, pendant sa dernière année de thèse, pour réaliser des mesures de R.P.E. en ma compagnie. A de multiples reprises, j'ai pu apprécier la chance qui m'était offerte d'être dans un laboratoire associant à la fois une équipe d'électroniciens et de mécaniciens. Merci à Pascal Merzeau et Ahmed Bentaleb pour vos interventions, toujours dans la bonne humeur, sur la colonne et ce qui l'entoure. De la même manière, je salut l'équipe des mécanos : Philippe Barboteau, Jacky Verges, Manu Texier et Jean-Yves Juanico à qui j'ai souvent rendu visite.

J'adresse aussi tous mes remerciements à Véronique Schmitt pour m'avoir éclairé sur certains aspects de la fragmentation des émulsions ainsi que pour une répétition de soutenance mémorable. Je n'oublierai pas non plus les bons moments passés à la bibliothèque en compagnie de Nadine Laffargue que je remercie, par ailleurs, pour les nombreux articles introuvables qu'elle a pourtant su exhumer. Merci aussi à Pascal « Youki ! » Massé pour la synthèse de « billes » de silice dont il a le secret, pour m'avoir prêté une oreille attentive lors de mes répétitions et pour beaucoup de bons souvenirs en congrès ou ailleurs.

Pendant ces trois ans, j'ai eu la chance d'enseigner et à ce titre je souhaiterai notamment saluer Etienne Duguet, Sébastien Vasseur, Frédéric Rocco, Claude Coulon et Christel Faure avec lesquels j'ai eu plaisir à le faire.

Des remerciements un peu moins professionnels s'adressent à toutes les personnes non citées par ailleurs et grâce auxquelles ces trois dernières années m'ont paru biens courtes : *les « anciens »* : Steph. A., Steph. R., Steph. B., Alex. D., Lollita L. ; *mes colloqs de bureau successifs* : Séb D., David O., Cécile P., Patrick M., Christelle B., Ahmed M., Lucie V. ; *mes colloqs de trinquet* : Eric A., Serge R., Henri C., Eric C., Eric P., Clément H. ; *les as du basket et leur photographe officielle* : Fab. M., Florence T., J.C. L., Olivier R., Béatrice A. ; *les post-docs mémorables* : Karine B., Isabelle S., Georges I., Gael P., Sam G. ; *mes camarades de promo* : Ade P., Paulo F., Jérémie T., Pierre B., Olivier C. ; *l'homme qui valait 3 milliards* : Vincent L. et *tous les suivants auxquels je souhaite de bonnes choses* : Pauline G., Marie-Edith M., Pierre M., Amélie B., Noémie B., Emilie C., Antoine L., Jeff D., Séb C., ...

Mes plus profonds remerciements s'adressent naturellement à ma famille et particulièrement à mes parents pour l'amour et la confiance qu'ils m'ont toujours témoigné, ainsi qu'à Nelly, pour tant de choses et notamment pour sa grande patience lors de ces derniers mois passés entre les relectures, les répétitions et les trop longues journées au labo.

# Table des matières

Avant-Propos.....	1
Chapitre 1 : Contexte général et problématique .....	5
1 Texture des matériaux poreux tridimensionnels.....	6
1.1 Notion de pore et de réseau de pores.....	6
1.2 Description géométrique d'un milieu poreux.....	7
2 Propriétés générales des matériaux poreux .....	11
2.1 Propriétés de transport.....	12
2.2 Propriétés mécaniques.....	20
2.3 Applications et exigences structurales.....	23
3 Fabrication d'un réseau poreux tridimensionnel hiérarchisé.....	28
3.1 Matériaux microporeux inorganiques ( $\varnothing < 2\text{nm}$ ).....	30
3.2 Les mésoporeux ( $2\text{nm} < \varnothing < 50\text{nm}$ ).....	33
3.3 Les macroporeux ( $\varnothing > 50\text{nm}$ ).....	42
4 Objectifs de ce travail de thèse.....	61
Chapitre 2 : Concepts Généraux.....	69
1 Physico-chimie des interfaces .....	70
1.1 Tension de surface et loi de Laplace.....	70
1.2 Les molécules tensioactives .....	71
2 Polymérisation inorganique : le procédé « sol-gel » .....	76
2.1 Définitions et historique.....	76
2.2 Mécanismes d'hydrolyse-condensation des alkoxydes de silicium.....	77
2.3 Catalyse acide et basique .....	79
2.4 Influence des ligands .....	84
2.5 Influence de l'eau.....	85
3 Caractérisations des milieux poreux.....	86
3.1 Echelles micro- et mésoscopiques ( $\varnothing < 50\text{nm}$ ).....	86
3.2 Echelle macroscopique ( $\varnothing > 50\text{nm}$ ) .....	92
Chapitre 3 : Elaboration de « Poly-H.I.P.E. » à base de silice : Si-H.I.P.E.....	97
1 Emulsions et Poly-HIPE inorganiques.....	98
1.1 Définitions.....	98
1.2 Processus de vieillissement.....	98
1.3 Stratégies de formulation d'une émulsion métastable et monodisperse .....	100
2 Expériences .....	104

2.1	<i>Description du système étudié</i> .....	104
2.2	<i>Procédé expérimental</i> .....	105
2.3	<i>Obtention du matériau solide</i> .....	106
3	Résultats et discussion.....	106
3.1	<i>Observations générales</i> .....	106
3.2	<i>Influence de la fraction volumique en huile (<math>\epsilon</math>)</i> .....	108
3.3	<i>Influence du pH et du taux de cisaillement</i> .....	115
3.4	<i>Discussion autour du mécanisme de polycondensation</i> .....	119
4	Conclusion du chapitre 3.....	120
Chapitre 4 : Mousses et procédés sol-gel .....		125
1	Concepts généraux sur les mousses <sup>[1, 2, 3]</sup> .....	126
1.1	<i>Description structurale</i> .....	126
1.2	<i>Fraction liquide</i> .....	130
2	Méthode générale de synthèse.....	133
2.1	<i>Etape n°1 : préparation du sol</i> .....	134
2.2	<i>Etape n°2 : formulation d'une mousse calibrée</i> .....	134
2.3	<i>Obtention d'un matériau solide</i> .....	139
3	Elaboration de mousses de silice (SiO <sub>2</sub> ) à porosité hiérarchisée.....	141
3.1	<i>Rappels bibliographiques sur les mousses de silice (chapitre 1, paragraphe 3.3.2.c)</i> .....	141
3.2	<i>Expériences</i> .....	142
3.3	<i>Résultats et discussion</i> .....	144
3.4	<i>Conclusion du paragraphe 3</i> .....	149
4	Elaboration de mousses de titane (TiO <sub>2</sub> ) mésoporeuses.....	150
4.1	<i>Rappels bibliographiques sur les mousses de titane mésoporeuses</i> .....	150
4.2	<i>Expériences</i> .....	151
4.3	<i>Résultats et discussion</i> .....	157
4.4	<i>Conclusion du paragraphe 4</i> .....	171
5	Conclusion du chapitre 4.....	172
Chapitre 5 : Assemblages de nanoparticules isotropes de silice au sein d'une mousse .....		177
1	Concepts généraux sur les dispersions de silice colloïdale .....	178
1.1	<i>Description générale</i> .....	178
1.2	<i>Description de la dispersion étudiée</i> .....	180
1.3	<i>Gélification d'une dispersion colloïdale en conditions « péricinétiques »</i> .....	181
1.4	<i>Comportement d'une dispersion colloïdale en écoulement : conditions « orthocinétiques »</i> .....	182
2	Rappels bibliographiques sur les mousses de SiO <sub>2</sub> nanostructurées .....	183
3	Expériences .....	184
3.1	<i>Description du système</i> .....	184
3.2	<i>Protocole expérimental</i> .....	184
3.3	<i>Caractérisations physico-chimiques</i> .....	187
4	Résultats et discussion.....	188
4.1	<i>Observations générales</i> .....	188
4.2	<i>Description de l'architecture macroporeuse</i> .....	189

4.3	<i>Caractérisations des parois aux échelles méso- et microscopiques</i> .....	192
5	Discussion autour du mécanisme de gélification .....	198
6	Conclusion du chapitre 5.....	199
Chapitre 6 : Etude des mécanismes de morphogenèse inorganique.....		203
1	Concepts généraux sur le drainage.....	204
1.1	<i>L'étude du drainage</i> .....	204
1.2	<i>Equation générale du drainage</i> .....	205
2	Expériences .....	219
2.1	<i>Système étudié</i> .....	219
2.2	<i>Etude expérimentale du drainage</i> .....	219
3	Résultats et discussion.....	220
3.1	<i>Caractérisation du système étudié</i> .....	221
3.2	<i>Etude du système de référence : eau/tensioactif</i> .....	225
3.3	<i>Ecoulement d'une dispersion eau/tensioactif/nanoparticules</i> .....	232
3.4	<i>Etude de l'écoulement à l'échelle d'un bord de Plateau</i> .....	245
4	Conclusion du chapitre 6.....	252
Chapitre 7 : Synthèse de mousses d'oxyde de vanadium et étude préliminaire de leur usage comme électrodes positives pour batterie au lithium.....		257
1	Concepts généraux sur les batteries au lithium .....	258
1.1	<i>Principe général de fonctionnement d'une batterie</i> .....	258
1.2	<i>Critères caractéristiques d'une batterie</i> .....	258
1.3	<i>Principe et intérêt d'une batterie au lithium</i> <sup>[1,10, 11]</sup> .....	260
1.4	<i>Structure et mise en forme du matériau cathodique</i> .....	261
2	Concepts généraux sur les gels de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> et leur mise en forme.....	263
2.1	<i>Elaboration de gels de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></i> <sup>[31]</sup> .....	263
2.2	<i>Structure et propriétés des gels de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></i> <sup>[31]</sup> .....	264
2.3	<i>Mise en forme aux grandes échelles des gels de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et application aux matériaux d'électrode</i> ....	265
3	Elaboration de mousses de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> de structure contrôlée .....	267
3.1	<i>Expériences</i> .....	267
3.2	<i>Caractérisations physico-chimiques</i> .....	268
3.3	<i>Résultats et discussion</i> .....	268
4	Caractérisation des propriétés électrochimiques d'une mousse de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	276
4.1	<i>Expériences</i> .....	276
4.2	<i>Résultats et discussion</i> .....	277
5	Conclusion du chapitre 7.....	283
Conclusion générale .....		289
Perspectives.....		291



---

# Avant-Propos

Les matériaux naturels qui nous entourent, comme le bois, ou qui nous soutiennent, comme notre squelette, sont très souvent de nature poreuse.<sup>[1]</sup> L'élaboration de ces matériaux, sous cette forme particulière, est caractérisée par : une économie de matière, une économie d'énergie lors de la synthèse et un éventail très large de propriétés et de fonctions suivant l'architecture du réseau poreux. En effet, au-delà de la nature chimique de la matrice, la mise en forme de la matière influence fortement les propriétés macroscopiques du matériau.<sup>[1, 2]</sup>

Les contraintes associées à l'élaboration de ces biomatériaux rejoignent certaines problématiques industrielles et/ou académiques d'aujourd'hui. De nos jours, l'élaboration massive de structures poreuses relève de procédés de fabrication historiques, voire ancestraux, basés sur l'usage de grandes quantités d'énergie (température, pression) et la production d'importantes quantités de déchets secondaires. Ainsi, ces méthodes sont fortement remises en cause, tant pour des raisons écologiques que pour des raisons de coût et d'efficacité, car le plus souvent, le contrôle de la structure poreuse est faible et se résume à une seule échelle de taille.<sup>[3, 4]</sup>

Au cours des vingt dernières années, des méthodes dites de « chimie douce »,<sup>[5, 6]</sup> permettant de réaliser des structures inorganiques en conditions proches de l'ambiante et en solvant aqueux ont émergées. Ce développement marque une avancée significative sur les questions d'économie d'énergie et permet d'envisager de nouvelles possibilités de mise en forme. En effet, organiser la matière de façon choisie en structure poreuse et sur plusieurs échelles reste un défi. La difficulté est d'une part de comprendre la relation complexe unissant ces structures que l'on qualifie de « hiérarchisées » à leur propriétés macroscopiques si prometteuses dans de nombreux domaines : catalyse hétérogène,<sup>[7]</sup> chromatographie,<sup>[8]</sup> batteries,<sup>[9, 10]</sup> implants osseux,<sup>[11]</sup> matériaux structuraux fonctionnels<sup>[1, 2]</sup>... pour en extraire des critères d'optimisation structurale. D'autre part, il est nécessaire de développer de nouvelles stratégies de synthèse intégrant cette notion de mise en forme de la matière non plus seulement à l'échelle microscopique mais aussi et de façon simultanée aux échelles méso- et macroscopiques. Les nombreux concepts (morphosynthèse,<sup>[12]</sup> chimie des formes,<sup>[13]</sup> synthèse à toutes les échelles,<sup>[14, 15]</sup> chimie intégrative<sup>[16]</sup>) et articles de revue<sup>[17-22]</sup> apparus ces dernières années illustrent cette démarche et cet engouement.

Dans ce contexte très général, nous proposons d'étudier les possibilités d'élaboration de matériaux inorganiques à porosité hiérarchisée en confinant des réactions « sol-gel » au sein d'empreintes métastables telles que des mousses ou des émulsions.



## Organisation du manuscrit

Ce mémoire s'organise en sept chapitres. Les deux premiers sont de nature générale et les cinq suivants essentiellement consacrés à la présentation des résultats.

Le premier chapitre décrit précisément le contexte et les objectifs de ce travail. Dans un premier temps, nous rappelons les relations existant entre structure et propriétés d'un milieu poreux. Ensuite, nous évoquons succinctement les besoins de certaines applications en matière de monolithes inorganiques à porosité hiérarchisée. Ensuite, nous développons une revue bibliographique des méthodes permettant d'élaborer des matériaux de ce type. Enfin, nous présentons les questions qui ont initiées et guidées notre travail.

Le second chapitre est consacré aux concepts généraux, relatifs à la physico-chimie des interfaces et aux procédés sol-gel. Les techniques de caractérisation utilisées de façon récurrente pour sonder les textures poreuses de nos matériaux sont ensuite décrites.

Le but du troisième chapitre est d'introduire la méthode que nous avons mise au point pour obtenir des monolithes inorganiques à porosité hiérarchisée et dont l'architecture macroporeuse peut être contrôlée. Pour ce faire, une émulsion directe concentrée sera utilisée comme empreinte pour la croissance d'un réseau polymérique de silice. Le caractère innovant de ce travail est de montrer, qu'au delà du taux de cisaillement, la maîtrise de la viscosité globale de l'émulsion et du pH peut être un moyen simple et efficace de contrôler de façon homogène l'architecture macroporeuse. Enfin, nous allons nous intéresser à la mésostructuration des parois ainsi qu'à la caractérisation de certaines propriétés macroscopiques telles que la tenue mécanique ou la perméabilité pour lesquelles peu de références existent.

*L'objectif des chapitres suivants est d'explorer le potentiel d'une mousse comme milieu réactionnel pour la réalisation d'objets présentant des macropores de diamètre supérieur à 50 $\mu$ m. Pour ce faire, nous nous sommes aussi bien intéressés à la manière la plus efficace de construire le squelette inorganique qu'à l'interaction existant entre ce réseau inorganique et l'écoulement hydrodynamique régnant au sein des mousses.*

Tout d'abord, dans le chapitre 4, nous introduisons la méthode générale de synthèse mise au point au cours de cette thèse pour réaliser des objets poreux bien définis, puis nous l'appliquons aux cas de deux réactions de polymérisation complémentaires. La première concerne un alkoxyde de silicium très largement employé et dont le comportement est bien décrit. Dans la seconde partie, la matrice solide sera générée par la polymérisation d'un alkoxyde de titane. Cette réaction,

plus difficile à maîtriser, va nous permettre de sonder l'influence de la réactivité du précurseur et de la cristallisation sur les propriétés macroscopiques de la mousse. D'un point de vue plus appliqué, une matrice cristalline à base de  $\text{TiO}_2$  sous sa forme anatase ouvre le champ d'un grand nombre d'applications.

Le chapitre 5 est consacré à l'élaboration de mousses solides à partir d'un sol de particules de silice monodisperses initialement dispersées dans la phase continue de la mousse. Cette approche, très différente d'une polymérisation, va nous permettre de simplifier le protocole expérimental introduit au chapitre 4 et d'accéder à de nouvelles structures, telles que des topologies fermées, et de nouveaux comportements notamment vis-à-vis du traitement thermique. En outre, ce système mieux défini présente un caractère modèle plus prononcé que ceux obtenus par polymérisation.

Ce caractère modèle est exploité au chapitre 6 dans le cadre de l'étude de l'écoulement d'une dispersion de nanoparticules de silice au sein d'une mousse, tout d'abord à l'échelle macroscopique puis à l'échelle locale. Cette étude a pour but de comprendre comment draine une dispersion colloïdale et comment se développe un réseau inorganique en présence du drainage.

Enfin, le chapitre 7 décrit le travail effectué sur des mousses de pentoxyde de vanadium pouvant présenter un intérêt industriel dans le domaine des batteries au lithium. La première partie de ce chapitre décrit comment les rubans de  $\text{V}_2\text{O}_5$  peuvent être mis en forme de mousse de manière contrôlée puis, dans la seconde partie, nous caractérisons le comportement électrochimique de ce matériau comme électrode positive d'une batterie au lithium.

## Références

- [1] L.J. Gibson, M.F. Ashby, *Cellular Solids: Structure and Properties*, 2<sup>nd</sup> ed., Cambridge University Press, **1997**
- [2] M.F. Ashby, Y.J.M. Bréchet, *Acta Mater.* **2003**, *51*, 5801
- [3] P.T. Anastas, J.C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, **1998**
- [4] J. Livage, *De l'art du feu à la chimie douce*, Cours au Collège de France, **2001**
- [5] J. Livage, *Chem. Scr.* **1988**, *28*, 9
- [6] J. Rouxel, *Chem. Scr.* **1988**, *28*, 33
- [7] A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, *TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Fundamentals and applications*, Bkc Inc., Tokyo, **1999**
- [8] F. Svec, J.M.J. Fréchet, *Science* **1996**, *273*, 205
- [9] J.-M. Tarascon, M. Armand, *Nature* **2001**, *414*, 359
- [10] J.W. Long, B. Dunn, D.R. Rolison, H.S. White, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4463
- [11] P. Sepulveda, J.R. Jones, L.L. Hench, *J. Biomed. Mater. Res.* **2001**, 340
- [12] G.A. Ozin, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 17
- [13] S. Mann, *Angew. Chem. Int.* **2000**, *39*, 3392
- [14] I. Soten, G.A. Ozin, *Curr. Opin. Colloid & Interface Sci.* **1999**, *4*, 325
- [15] G.A. Ozin, *Chem. Commun.*, **2000**, 419
- [16] R. Backov, *Soft Matter* **2006**, *2*, 452
- [17] S. Mann, S.L. Burkett, S.A. Davis, C.E. Fowler, Neil H. Mendelson, S.D. Sims, D. Walsh, N.T. Whilton, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2300
- [18] S. Weiner, L. Addadi, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 689
- [19] G.A. Ozin, *Can. J. Chem.* **1999**, *77*, 2001
- [20] T.J. Barton, L.M. Bull, W.G. Klemperer, D.A. Loy, B. McEnaney, M. Misono, P.A. Monson, G. Pez, G.W. Scherer, J.C. Vartuli, O.M. Yaghi, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2633
- [21] H. Zhang, A. I. Cooper, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2157
- [22] Z.-Y. Yuan, B.-L. Su, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 663

# Chapitre 1 :

## Contexte général et problématique

### Plan du chapitre

---

1	Texture des matériaux poreux tridimensionnels <sup>[4]</sup> .....	6
1.1	Notion de pore et de réseau de pores .....	6
1.2	Description géométrique d'un milieu poreux.....	7
2	Propriétés générales des matériaux poreux.....	11
2.1	Propriétés de transport <sup>[12]</sup> .....	12
2.2	Propriétés mécaniques <sup>[4]</sup> .....	20
2.3	Applications et exigences structurales.....	23
3	Fabrication d'un réseau poreux tridimensionnel hiérarchisé .....	28
3.1	Matériaux microporeux inorganiques ( $\varnothing < 2nm$ .....	30
3.2	Les mésoporeux ( $2nm < \varnothing < 50nm$ ).....	33
3.3	Les macroporeux ( $\varnothing > 50nm$ ).....	42
4	Objectifs de ce travail de thèse.....	61
	Références.....	63

---

*Les propriétés d'un objet poreux dépendent à la fois de la nature du matériau et de la manière dont la porosité est distribuée dans l'espace. Dans ce premier paragraphe, nous allons nous concentrer sur le second point.*

*La structure géométrique et l'organisation des pores, qu'ils soient associés à une mousse de savon, à un matériau solide comme le bois ou bien encore le sol sur lequel nous évoluons, fascinent depuis longtemps les scientifiques. Dès 1664, Robert Hooke <sup>[1]</sup> s'attache à décrire la forme des pores contenus dans une branche de bois, plus tard Lord Kelvin <sup>[2]</sup> étudiera leur agencement avant que Darwin <sup>[3]</sup> ne s'intéresse à leur origine et leur fonction. Le sujet est d'importance car très tôt des corrélations entre la nature poreuse de telles entités et leurs propriétés originales seront établies.*

*L'objet de ce premier paragraphe est de définir les caractéristiques pertinentes d'un pore et d'un réseau de pores afin d'évaluer les propriétés qui en découlent. Ensuite, l'état de l'art des techniques de fabrication de matériaux poreux tridimensionnels inorganiques sera abordé.*

# 1 Texture des matériaux poreux tridimensionnels <sup>[4]</sup>

## 1.1 Notion de pore et de réseau de pores

Un milieu poreux est un milieu biphasique composé d'une phase continue, qui peut être solide ou liquide, et d'une phase dispersée gazeuse. Les cavités contenant le gaz sont le plus souvent nommées pores, cependant, les termes de cellules ou d'alvéoles apparaissent parfois dans la littérature.<sup>[4]</sup> L'ensemble des pores forme le réseau poreux. Ainsi, formellement, le volume ( $V$ ) occupé par l'ensemble du milieu poreux est composé d'une partie solide ou liquide de volume  $V_S$  ou  $V_L$  et d'un réseau poreux contenant la phase gazeuse de volume total  $V_P$ , tel que :  $V = V_S + V_P$  ou  $V = V_L + V_P$ . Ces notions de base énoncées, on comprend intuitivement que les propriétés associées à ces milieux seront fortement dépendantes du rapport entre volume poreux et volume solide. Ainsi une première grande caractéristique des milieux poreux concerne la fraction volumique en pore ou porosité ( $\phi$ ) définie telle que :  $\phi = V_P / (V_P + V_S)$ . Si  $\phi$  est très petite, nous rencontrons des propriétés voisines de celles d'un milieu solide monophasique (bonne tenue mécanique, faible perméabilité, bonne conductivité thermique), si  $\phi$  tend vers 1 nous rencontrons des comportements très différents sur lesquels nous nous étendrons ultérieurement.

De la même manière, la densité relative du matériau ( $\rho$ ), définie comme :  $\rho = 1 - \phi = \rho^* / \rho_S$  (avec  $\rho^*$ , la densité globale du matériau poreux, et  $\rho_S$ , la densité propre à la phase solide) est souvent rencontrée pour caractériser ce type de milieu car elle est directement reliée à des grandeurs accessibles expérimentalement et permet d'appréhender macroscopiquement l'importance de l'espace poreux au sein du matériau. Sur ce critère, on distingue généralement deux types de matériaux poreux : les matériaux contenant des pores isolés dont la densité relative est supérieure à 0,3 et les matériaux cellulaires dont la densité relative est inférieure à 0,3. Dans la suite du manuscrit nous allons nous focaliser sur cette dernière famille car elle induit la majorité des applications. En outre, on peut différencier visuellement les matériaux poreux suivant leur aspect macroscopique externe : divisé (poudre) ou monolithe (élément d'un seul bloc et de « grande » dimension (> 1 cm)).

*Néanmoins, nous n'avons encore qu'une idée très vague de la structure interne du matériau car nous ne savons pas comment la phase gazeuse est distribuée dans la matrice solide. Dès lors, on se pose naturellement la question : comment décrire de façon complète et pertinente un réseau de pores ?*

## 1.2 Description géométrique d'un milieu poreux

L'objet de ce paragraphe est de définir les grandeurs caractéristiques à prendre en compte pour accéder à une description complète d'un réseau poreux. Différentes approches sont proposées dans la littérature,<sup>[5, 6]</sup> celle mise en œuvre le plus généralement consiste à considérer trois types de caractéristiques : les caractéristiques dimensionnelles relatives à la taille des pores, les caractéristiques morphologiques en relation avec la forme des pores et la rugosité de surface, enfin, la topologie ou comment sont distribués et connectés les pores au sein du réseau. Ces trois critères vont à présent être définis.

### 1.2.1 Aspect dimensionnel

L'intérêt porté aux milieux poreux tient souvent au fait que l'on peut y insérer des entités spécifiques et que l'on peut exploiter la grande surface engendrée par la présence des pores pour bénéficier des propriétés physico-chimiques de l'interface avec un meilleur rendement volumique. Dans ce cadre, les applications visées sont très nombreuses : l'encapsulation, la catalyse hétérogène, la chromatographie, le stockage d'hydrogène, les réactions d'insertions,... Ainsi, les deux principales caractéristiques dimensionnelles qui viennent à l'esprit pour décrire un milieu poreux sont la surface interne par unité de volume du matériau (surface spécifique) et le diamètre des pores.

- La surface spécifique ( $S_{spé}$ ) est une grandeur macroscopique représentant l'aire d'interface entre les domaines solides et poreux par unité de volume, telle que :  $S_{spé} = S / V$  (avec  $S$ , la surface totale du matériau et  $V$ , le volume total du matériau). Cette dimension présente l'avantage d'être directement mesurable notamment par des mesures d'adsorption / désorption de molécules en phase gazeuse telles que l'azote ou l'argon.

- La taille des pores est une grandeur locale beaucoup plus difficile à définir et à mesurer en raison de la grande variété de formes de pores que l'on peut rencontrer au sein d'un même matériau. De manière à rendre le problème soluble, une modélisation simple consiste à supposer que les pores sont assimilables à une collection de cylindres ondulés dont on peut expérimentalement définir un rayon moyen ( $r_m$ ) à partir de mesures macroscopiques, tel que :  $r_m = 2 \times V_p / A_p$  avec  $V_p$  : le volume poreux accessible depuis l'extérieur (pour  $N$  cylindres droits :  $V_p = \pi \cdot r_m^2 \cdot h \cdot N$ , avec  $h$ , la hauteur) et  $A_p$  : la surface latérale des pores considérés ( $A_p = 2 \cdot \pi \cdot r_m \cdot h \cdot N$ ). Suivant les recommandations de l'International Union of Pure and Applied Chemistry (I.U.P.A.C.),<sup>[7]</sup> nous distinguerons dans ce manuscrit :

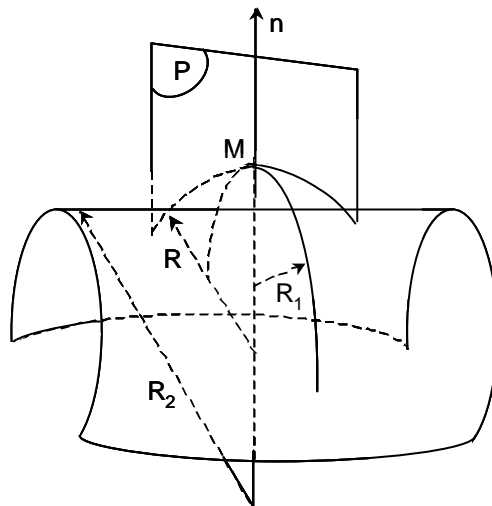
- les macropores dont le « diamètre » est supérieur à 50 nm
- les mésopores dont le « diamètre » est compris entre 2 nm et 50 nm
- les micropores dont le « diamètre » est inférieur à 2 nm

Comme nous le verrons, les frontières de ces domaines (2nm et 50nm) correspondent à des transitions dans les processus d'écoulement des fluides. Ainsi, les comportements observés au sein des « macroporeux » ou des « mésoporeux » ne seront plus valables pour les « microporeux » où les molécules adsorbées auront des effets prépondérants. Les matériaux au sein desquels sont intégrés au moins deux de ces niveaux de porosité sont dit hiérarchisés. Un grand nombre de matériaux naturels présentent ce type de hiérarchie en combinant les trois niveaux de porosité.

- Enfin, une troisième caractéristique dimensionnelle concerne la courbure moyenne d'interface en 1 point  $M$ , notée :  $K(M)$ . La courbure moyenne d'une surface régulière est une grandeur locale qui se détermine à partir de ses deux rayons de courbure principaux :  $R_1$  et  $R_2$ . Ils correspondent au maximum ( $1/R_1$ ) et minimum ( $1/R_2$ ) atteints par "la courbure de la courbe" engendrée lors de l'intersection de la surface avec un plan ( $P$ ), lorsque ce plan tourne autour d'un axe normal ( $n$ ) à la surface au point considéré (dans notre cas :  $M$ , figure I.2). Ainsi, la courbure moyenne en un point  $M$  de la surface est définie à partir des deux rayons de courbure principaux, selon :

$$K(M) = \frac{1}{2} \times (1/R_1(M) + 1/R_2(M))$$

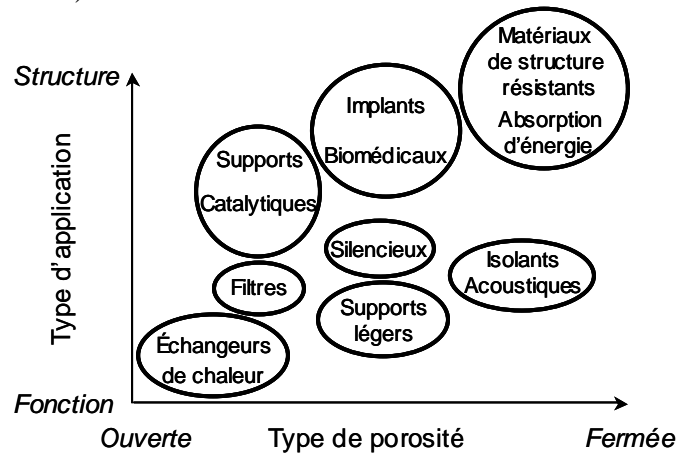
La courbure d'interface est assez peu utilisée dans l'étude des milieux poreux, en revanche, elle joue un rôle considérable pour les mésophases de molécules tensioactives que nous utiliserons plus loin. Pour ces systèmes, la courbure d'interface est l'expression directe d'une minimisation d'énergie de surface.



**Figure I.2 :** Les deux rayons de courbure principaux d'une surface. Le plan  $P$  tourne autour de la normale  $n$  au point  $M$  et découpe sur la surface une courbe de rayon de courbure  $R$ .

## 1.2.2 Aspect topologique

Au sens mathématique, la topologie concerne “l’étude des propriétés géométriques invariantes d’un milieu sous l’effet d’une torsion, d’un étirement ou d’un rétrécissement continu”.<sup>[8]</sup> Dans le cadre de l’étude des milieux poreux, on s’intéresse plus particulièrement et de façon un peu abusive à la connectivité des pores. Ce point est essentiel puisqu’il détermine en partie l’usage du matériau poreux (figure I.3).



**Figure I.3 :** Fonction spécifique d'un matériau poreux corrélée à sa topologie.<sup>[9]</sup>

Ce critère topologique englobe deux aspects. En premier lieu, il permet de distinguer deux types de porosité :

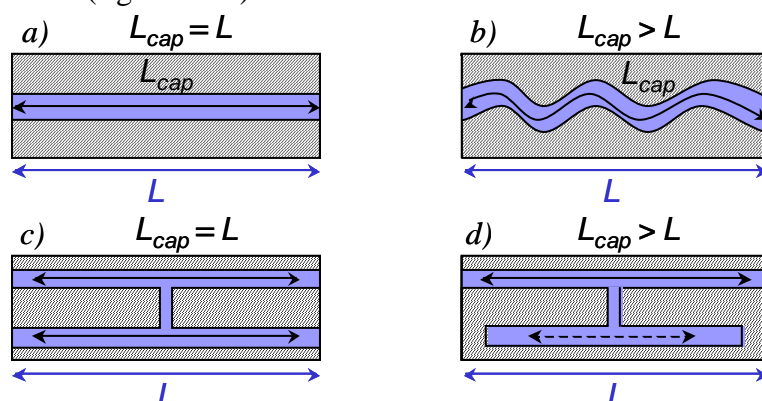
- la porosité ouverte ou connectée, à laquelle il est possible d'accéder depuis l'extérieur du matériau et qui participera au transport de matière.
- la porosité fermée, qui ne participe pas au transfert de matière mais qui permettra de combiner résistance, légèreté et étanchéité. Ces caractéristiques sont particulièrement adaptées à une utilisation comme matériau de structure plus ou moins fonctionnel (suivant qu'il combine ou non des propriétés additionnelles comme l'isolation acoustique et/ou thermique).

En second lieu, dans le cas d'une porosité ouverte, le caractère sinueux des chemins de passage à travers l'espace des pores (c'est-à-dire l'écart à la ligne droite) et/ou la présence de zones faiblement connectées au reste du réseau (voies sans issue) sont autant de paramètres influençant fortement le transfert de matière. Pour rendre compte de ces effets, la notion de tortuosité ( $T$ ) doit être introduite. Dans le cas d'un réseau de capillaires ondulés et en moyenne parallèles à une direction privilégiée au sein de l'échantillon, la tortuosité s'exprime comme le carré du rapport entre la longueur totale des capillaires ( $L_{cap}$ ) et la longueur de l'échantillon ( $L$ ), tel que :

$$T = \left( \frac{L_{cap}}{L} \right)^2$$



Ainsi, si les capillaires sont rectilignes (figure I.4.a) et connectés (figures I.4.a et I.4.c) alors  $T = 1$ , en revanche si les capillaires sont ondulés (figure I.4.b) et/ou si ils présentent des voies sans issues vis à vis de l'écoulement (figure I.4.d) alors  $T > 1$ .

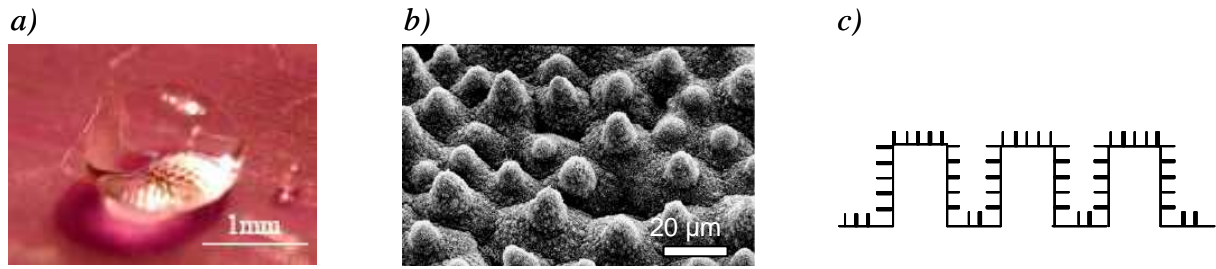


**Figure I.4 :** Interprétation de la topologie en terme d'écart à la rectitude (figures I.4.a et I.4.b) et en terme de zones faiblement connectées (figures I.4.c et I.4.d). Adaptée de [5].

### 1.2.3 Aspect morphologique

Cet aspect se rapporte à la forme des pores et à la rugosité de surface de ces derniers. La forme des pores peut avoir un impact sur le caractère isotrope ou anisotrope des propriétés du matériau (transport, tenue mécanique). Cependant, à la différence des deux critères précédents, cette information morphologique n'est pas systématiquement mise en œuvre pour décrire un réseau poreux. Comme nous l'avons déjà mentionné, les réseaux poreux sont souvent complexes et donc modélisés sous la forme d'un ensemble de capillaires. Cette schématisation idéalisée est suffisamment valide pour rendre compte des effets liés aux aspects dimensionnels et surtout topologiques. En revanche, l'aspect morphologique est occulté. Sa prise en compte est beaucoup plus récente et nécessite une reconstruction tridimensionnelle du matériau visé grâce à la microtomographie RX. Cette approche ne sera pas développée dans ce manuscrit. Toutefois, si l'on considère certains matériaux formés d'une assemblée périodique de pores bien définis (une mousse monodisperse), alors, on peut réduire le volume élémentaire représentatif du réseau poreux à un pore unique dont la forme déterminera l'architecture macroscopique de l'ensemble du réseau, notamment son caractère isotrope vis-à-vis, par exemple, de la tenue mécanique.

La présence d'aspérités sur une surface peut induire une modification considérable des propriétés de surface vis à vis du mouillage <sup>[10]</sup> (figures I.5.a et I.5.b) ou de l'écoulement (cf-paragraph 2). Dans ce cadre, la prise en compte de la rugosité d'un matériau poreux destiné à l'échange de matière peut se révéler importante. Les caractéristiques à prendre en compte sont essentiellement dimensionnelles (figure I.5.c) : taille moyenne des aspérités, la répartition (fractale, périodique, hiérarchisée).



**Figure 1.5 :** (a) Goutte d'eau posée sur une feuille de *Setcreasea*<sup>[10]</sup>, (b) Surface d'une feuille de lotus présentant deux échelles de rugosité<sup>[11]</sup>, (c) Modèle géométrique d'une double rugosité pour rendre compte d'un comportement super-hydrophobe<sup>[10]</sup>.

### 1.2.4 Caractère homogène et isotrope

Le dernier point concerne la distribution des caractéristiques géométriques au sein du matériau. Pour en rendre compte il faut évoquer les notions d'homogénéité et d'isotropie. Un matériau poreux est hétérogène par définition puisqu'il est le résultat d'une dispersion gazeuse dans une phase solide, mais par abus de langage, on considère comme macroscopiquement homogène un matériau poreux dont les caractéristiques géométriques sont uniformes en tout point de celui-ci. Un matériau homogène sera dit isotrope, si en tout point de l'échelle macroscopique les propriétés générales du matériau sont invariantes en fonction de la direction de sollicitation. En conséquence, la majorité des applications exigent de tendre au maximum vers des objets considérés comme homogènes et isotropes, même si, pour certaines applications un certain degré d'anisotropie peut être profitable (par exemple, des matériaux structuraux principalement sollicités dans une direction comme les branches d'arbre (porosité bidimensionnelle)).

*Une fois les différentes caractéristiques structurales identifiées, nous allons naturellement tenter de les relier aux propriétés générales des milieux poreux.*

## 2 Propriétés générales des matériaux poreux

L'objet de ce paragraphe est d'établir les relations existantes entre les paramètres géométriques présentés précédemment (cf-paragraphe 1.2) et les deux principales propriétés caractéristiques des matériaux poreux : les propriétés de transport et la tenue mécanique. Dans le cadre de cette étude, nous allons considérer le cas de situations modèles simples mais réalistes par rapport aux matériaux synthétisés au cours de cette thèse et aux applications visées.

## 2.1 Propriétés de transport <sup>[12]</sup>

Dans cette partie, les concepts généraux sur l'écoulement seront rappelés, puis le cas particulier d'un écoulement en milieu poreux sera abordé.

### 2.1.1 Régimes d'écoulement d'un fluide non confiné

Si l'on considère un fluide formé par un mélange de plusieurs constituants miscibles et mis en mouvement à un instant  $t$ , alors, deux mécanismes participeront simultanément au déplacement de la quantité de mouvement : la convection et la diffusion.

- La partie convective est caractérisée par la vitesse moyenne ( $\vec{V}$ ) dans le volume considéré et traduit la tendance des molécules à se déplacer dans une direction privilégiée, en l'occurrence celle de l'écoulement macroscopique. Elle trouve son origine dans les champs de pression et/ou les forces extérieures appliquées au fluide pour le mettre en mouvement. Elle est régie par les lois de la mécanique des fluides et notamment par l'équation de Navier-Stokes <sup>[13]</sup> :

$$\rho \cdot \left( \frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + (\vec{V} \cdot \text{grad}) \vec{V} \right) = -\text{grad}P + \eta \Delta \vec{V} + \rho \vec{g}$$

$P$  désigne le champ de pression,  $\rho$ , la densité du fluide et  $\eta$  sa viscosité dynamique (locale),  $\vec{g}$  désigne le champ de pesanteur ou tout autre force extérieure agissant à distance sur les molécules.

Si l'on considère que chaque élément de fluide transporte avec lui sa quantité de mouvement  $\rho \vec{V}$  à sa vitesse propre qui est aussi la vitesse locale de l'écoulement  $\vec{V}$  alors le flux de la quantité de mouvement par unité de temps et de surface d'un tube est égal dans ce cas au produit de  $\vec{V}$  par la quantité transportée  $\rho \vec{V}$  soit  $\rho V^2$ .

- Il peut arriver que les vitesses  $\vec{V}_i$  de chaque constituant ne soient égales à  $\vec{V}$  qu'en moyenne seulement et que certains constituants soient animés d'un mouvement d'ensemble  $\vec{V}_i - \vec{V}$  par rapport au reste du mélange. Il en résulte des flux de matière à l'échelle macroscopique bien distinct de l'écoulement global et qui constituent le transport par diffusion. Cette partie « diffusif » témoigne d'un état hors d'équilibre du système à l'échelle macroscopique, et peut trouver son origine dans des différences de composition du mélange entre divers points de l'espace. Il faut bien distinguer ce transport par diffusion correspondant à un mécanisme de retour à l'équilibre (défini par la loi de Fick) et l'autodiffusion prenant place dans des systèmes à l'équilibre thermodynamique sous l'effet de l'agitation thermique. Dans le cas général, le flux diffusif de

quantité de mouvement est égal au produit de la viscosité  $\eta$  par des combinaisons de dérivées premières de la vitesse et est de l'ordre de  $\eta V/L$  avec  $L$  la distance de parcours suivant l'écoulement à la vitesse  $\vec{V}$ . Afin de caractériser l'importance relative de chaque mécanisme vis à vis du transport de la quantité de mouvement, on fait appel au nombre de Reynolds, noté  $Re$ , et défini par un rapport sans dimension tel que :

$$Re = \frac{\text{flux convectif de la quantité de mouvement}}{\text{flux diffusif de la quantité de mouvement}} = \frac{\rho V^2}{\frac{\eta V}{L}} = \frac{V L}{\nu}$$

avec  $\nu = \eta/\rho$  qui représente la diffusivité de la quantité de mouvement.

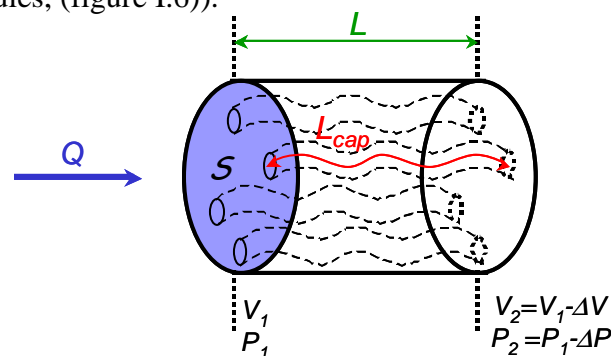
Ainsi, les écoulements caractérisés par un petit nombre de Reynolds seront dominés par les forces visqueuses et le transport diffusif. Le profil d'écoulement résultera d'un équilibre entre les forces de frottement visqueux et les gradients de pression ou toutes autres forces en volume imposés extérieurement. Ces écoulements sont stables et bien définis. Ils sont qualifiés de laminaires.

A l'inverse, les écoulements caractérisés par un grand nombre de Reynolds seront dominés par la convection et se comporteront de façon instable et très complexe comme dans le cas des écoulements turbulents. Comme en témoigne l'expression précédente, on les rencontre pour des écoulements à grande vitesse de fluides peu visqueux.

*Ces notions de base sur les régimes d'écoulement d'un fluide rappelés, nous allons pouvoir considérer le transport d'un fluide au sein d'un milieu poreux avec l'objectif d'établir un lien entre géométrie de l'espace poral et les propriétés de transport.*

### 2.1.2 Transport en milieu poreux : couplage entre géométrie et transport

Considérons un milieu à porosité ouverte modélisé sous la forme d'une collection de capillaires (plus ou moins ondulés, (figure I.6)).



**Figure I.6 :** Modélisation de la géométrie d'un milieu à porosité ouverte sous la forme d'une collection de capillaires ondulés. Adaptée de [12]

Le transport au sein de cette structure diffère sensiblement de l'écoulement en milieu non confiné. En effet, si l'on considère un réseau poreux entièrement saturé par le fluide, alors, contrairement au cas précédent, un mode de transport intermédiaire, qualifié de dispersion, doit être introduit.

### a. L'écoulement

L'écoulement correspond toujours à la mise en convection du fluide dans les pores sous l'effet d'un gradient de pression et est toujours régi localement (à l'échelle d'un pore) par l'équation de Navier Stokes avec l'hypothèse préalable d'un non glissement aux parois (écoulement de type Poiseuille). Cependant, à l'échelle macroscopique du réseau poreux, les aspects topologiques et dimensionnels peuvent fortement influencer l'écoulement. Dans ce cadre, nous avons déjà défini la notion purement topologique, de tortuosité, mais une vision réaliste doit aussi prendre en compte l'aspect dimensionnel. Pour ce faire, nous allons à présent définir la notion de perméabilité.

Pour des raisons pratiques, il peut être très utile de connaître une relation entre le gradient moyen de pression exercé pour générer l'écoulement et le débit macroscopique de fluide. Pour ce faire, si l'on considère l'écoulement à faible vitesse\* d'un fluide incompressible newtonien de viscosité  $\eta$  poussé à travers un échantillon cylindrique de section  $S$  et de longueur  $L$  et pour une pression d'entrée  $P_1 > P_2$  ( $P_2$  est la pression de sortie et la différence :  $P_1 - P_2 = \Delta P$  est appelée la perte de charge) alors, le débit de liquide à travers le matériau obéit à la loi de Darcy, tel que :

$$Q = \frac{B_0}{\eta} \cdot \frac{S \cdot (P_1 - P_2)}{L}$$

avec  $B_0$ , la perméabilité du milieu poreux. C'est un paramètre homogène à une surface traduisant la facilité avec laquelle le fluide peut s'écouler à travers le réseau poreux. Cette grandeur est caractéristique du matériau indépendamment du fluide qui le traverse. Contrairement à la tortuosité, elle est très sensible à la taille des pores et à la présence de resserrements le long des chemins de traversée du réseau. Pour mettre en évidence cette particularité, il suffit d'identifier la relation entre la perte de charge  $\Delta P$  et le débit  $Q$  obtenue par la loi de Darcy<sup>[14]</sup> avec celle obtenue par la relation de Poiseuille dans les mêmes conditions d'écoulement au sein d'un réseau de  $N$  capillaires de diamètre  $d$  en moyenne parallèles à une même direction et de débits moyens respectifs,  $\delta Q$ , tels que le débit global,  $Q$ , s'écrit :

$$Q = N \cdot \delta Q = N \cdot \frac{\pi d^4}{128\eta} \cdot \frac{\Delta P}{L_{cap}} = \frac{B_0}{\eta} \cdot \frac{S \cdot \Delta P}{L}$$

---

\* pour un écoulement plus rapide (même stationnaire), la loi de Darcy devient non-linéaire car les termes d'inertie ne sont plus négligeables, dès lors le débit évolue comme la racine carrée des sollicitations extérieures

par identification, il suit :

$$B_0 = \frac{\phi d^2}{32} \cdot \frac{1}{T}$$

avec la porosité,  $\phi$ , telle que :

$$\phi = N \cdot \frac{\pi d^2}{4} \cdot \frac{L_{cap}}{S \cdot L}$$

Cette nouvelle expression de la perméabilité montre clairement que pour un volume poreux fixé, la perméabilité varie comme le carré du diamètre des canaux. On remarque aussi que les pertes de pression ( $\Delta P$ ) augmentent très rapidement lorsque la taille des pores décroît pour un même débit. Pour ces raisons, ce mode d'écoulement se rencontre principalement dans les macropores ( $\varnothing > 50nm$ ). Aux échelles inférieures, les effets d'adsorption à l'interface ne sont plus négligeables.

### **b. La diffusion**

Comme dans le cas d'un fluide non-confiné le phénomène de diffusion se rapporte aux mouvements hors convection des molécules. Cependant, dans le cas des fluides en milieu confiné il est d'usage de ne parler de diffusion que lorsque la convection est nulle ou négligeable. Ce cas de figure peut intervenir dans différentes configurations géométriques telles qu'un liquide en transit au sein de très petits pores (typiquement des micropores) ou un liquide de passage dans une "zone stagnante" à l'écart de l'écoulement principal. Si l'on considère le cas d'un mélange liquide dilué, confiné au sein d'un micropore en l'absence d'écoulement convectif, une couche non négligeable de fluide sera perturbée par l'adsorption d'une partie du soluté (l'épaisseur perturbée par l'adsorption est de l'ordre du nanomètre) et on verra apparaître des mouvements diffusifs au sein du pore ainsi qu'à l'interface. Ce flux de matière peut être déterminé à l'échelle microscopique par la loi de Fick :

$$\text{- au sein du pore : } j = \frac{\partial C}{\partial t} = D_0 \cdot \Delta C$$

$$\text{- à l'interface du pore : } j = \frac{\partial A}{\partial t} = D_0 \vec{n} \cdot \vec{\nabla} C$$

avec  $C$ , la concentration locale de l'espèce considérée,  $\vec{n}$ , la normale à l'interface dirigée vers l'intérieur du pore,  $D_0$ , le coefficient de diffusion, et  $A$ , la quantité d'espèces adsorbées par unité de surface. Ce mode de transport est d'autant plus majoritaire que la taille des pores est petite et/ou à l'écart de l'écoulement principal (zones "stagnantes"). Il est donc parfaitement adapté à la microporosité ( $\varnothing < 2nm$ ).

### **c. La dispersion**

Nous venons de voir que dans le cas d'un liquide confiné on ne parle de diffusion que lorsque la convection est absente ou négligeable. Pour décrire le mouvement d'un soluté qui

diffuse dans un liquide porteur en écoulement, on parle de dispersion. A vitesse d'écoulement nulle, ce mouvement est simplement de la diffusion plus ou moins perturbée par l'adsorption aux parois comme décrit précédemment. En présence d'écoulement convectif, les mouvements du soluté deviennent sensibles aux inhomogénéités du champ de vitesse au sein des pores.

A l'échelle macroscopique, ce phénomène peut être modélisé par une loi de Fick. Si l'on simplifie le problème en supposant un écoulement unidirectionnel (selon la direction  $x$ ) en milieu isotrope avec une vitesse d'étalement des espèces plus rapide dans le sens de l'écoulement (avec un coefficient de diffusion longitudinal noté :  $D_{longit.}$ ) que dans le sens transverse (avec un coefficient de diffusion transverse noté :  $D_{trans.}$ ), alors on obtient :

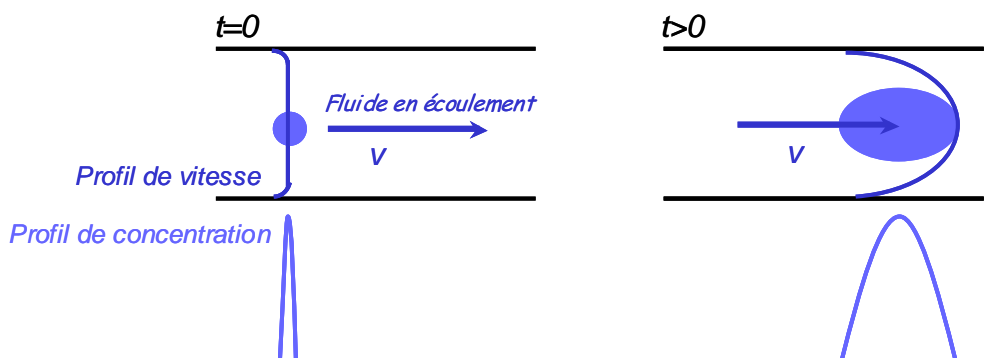
$$\phi \cdot R \cdot \frac{\partial C}{\partial t} + v \cdot \frac{\partial C}{\partial x} = D_{longit.} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_{trans.} \cdot \left( \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right)$$

Cette expression fait intervenir la porosité du milieu ( $\phi$ ), la vitesse de Darcy de l'écoulement ( $v$ ), la concentration moyenne de l'espèce étudié à l'intérieur des pores ( $C$ ) et un facteur de retard ( $R$ ) exprimant les effets de l'adsorption. Ce dernier s'exprime en fonction de la surface spécifique ( $S$ ) et d'un coefficient d'adsorption ( $K_s$ ) homogène à une longueur, selon :

$$R = 1 + \frac{S \cdot K_s}{\phi}$$

en considérant au préalable que l'adsorption se fait linéairement et de façon instantanée, tel que :  $A(C) = K_s \cdot C$  avec  $A(C)$  qui représente la quantité d'espèces adsorbées par unité de surface.

En pratique, ce modèle permet de passer d'un instant  $t_0$  où l'espèce chimique est concentrée en un point de l'espace (soit un pic de Dirac) à une distribution gaussienne de l'espèce dans une zone de l'espace plus large au bout d'un temps  $t > 0$  (figure I.7).



**Figure I.7 :** Représentation schématique de la dispersion d'un traceur.

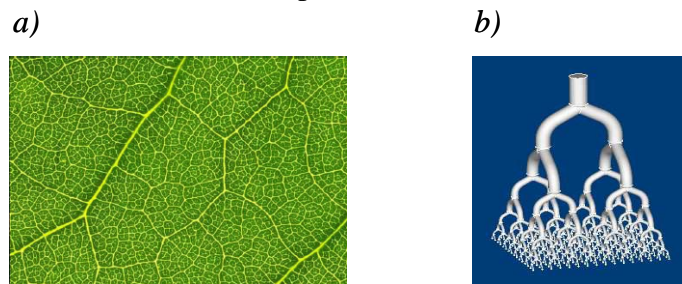
Dans ces conditions, le « pic avance » dans le matériau en se déformant à une vitesse moyenne  $v/(\phi \cdot R)$ . On voit donc que la vitesse de l'espèce considérée est plus lente que la vitesse globale de

l'écoulement ( $v$ ) à cause de l'adsorption exprimée par l'intermédiaire du facteur de retard ( $R$ ). De plus, on retrouve bien la notion intuitive, que plus un matériau est poreux ( $\phi \rightarrow 1$ ), plus les cinétiques d'échange seront rapides. Pour ce qui est de la déformation du pic, les extensions longitudinales et transverses subissent elles-aussi l'influence de l'adsorption et évoluent respectivement comme :  $\sqrt{D_{long.} \cdot t / \phi \cdot R}$  et  $\sqrt{D_{trans.} \cdot t / \phi \cdot R}$ . Les coefficients de dispersions longitudinaux dépendent quant à eux à la fois de la vitesse d'écoulement du fluide porteur, du coefficient de diffusion du traceur et du diamètre moyen des pores.

Ce mode de transport intermédiaire est utilisé pour décrire l'écoulement dans les porosités de taille mésoscopique.

### 2.1.3 Transport au sein d'un milieu poreux hiérarchisé

Nous venons de montrer qualitativement que la structure géométrique du réseau poreux (essentiellement aux sens topologiques et dimensionnels) induit l'existence de différents modes de transport. Par ailleurs, nous comprenons mieux pourquoi la plupart des matériaux poreux ayant une fonction d'échange (qu'ils soient naturels (figure I.8.a) ou synthétiques (figure I.8.b)) tirent bénéfice d'une porosité dite hiérarchisée où coexistent ces différents mécanismes de transport. En effet, générer un écoulement dans un matériau simplement méso- et/ou microporeux nécessiterait de très forts gradients de pression préjudiciables à la structure du matériau (contrainte mécanique sur le squelette), à la vitesse d'échange (relativement au même matériau comportant des macropores), au coût et à la sécurité de l'expérience.



**Figure I.8 :** (a) Nervure principale et nervures secondaires d'une feuille végétale, (b) modélisation d'une structure multi-échelle optimale pour un échangeur de matière. <sup>[15]</sup>

Afin de rendre compte d'une telle organisation, les modèles théoriques actuels intègrent cet aspect en superposant les 3 niveaux de porosité : micro-, méso- et macropores (au sens défini par l'I.U.P.A.C.) qui échangent de la matière entre eux et qui possèdent chacun leur loi de transport interne. A titre d'exemple, Coats et Smith <sup>[16]</sup> ont proposé un modèle où les macropores et mésopores sont des porosités "circulantes" où se développent respectivement des écoulements



avec dispersion et sans dispersion alors que les micropores sont des zones stagnantes modélisées sous forme de sphères connectées à la mésoporosité et au sein desquelles règne la diffusion. Ces différents niveaux de porosité échangent de la matière suivant des cinétiques de premier ordre.

### 2.1.4 Écoulement aux parois

Si l'on reprend la loi de Darcy exprimée précédemment, on remarque que l'écoulement du fluide à une vitesse constante s'accompagne d'une diminution de pression ( $\Delta P$ ) dont l'origine n'a pas encore été définie. A la suite d'une étude préliminaire d'Henry Darcy (équation de Prony), Julius Weisbach propose en 1845,<sup>[17]</sup> au moyen d'une analyse dimensionnelle, de relier cette perte de charge linéaire (il considère que la perte de charge est proportionnelle à la longueur du cylindre considéré) à la vitesse constante d'écoulement ( $V$ ), au diamètre du tube ( $D$ ), à la masse volumique du fluide ( $\rho$ ) et à un coefficient de frottement ou de friction ( $f$ ), suivant la relation dite de Darcy-Weisbach :

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{f \cdot \rho \cdot V^2}{2 \cdot D}$$

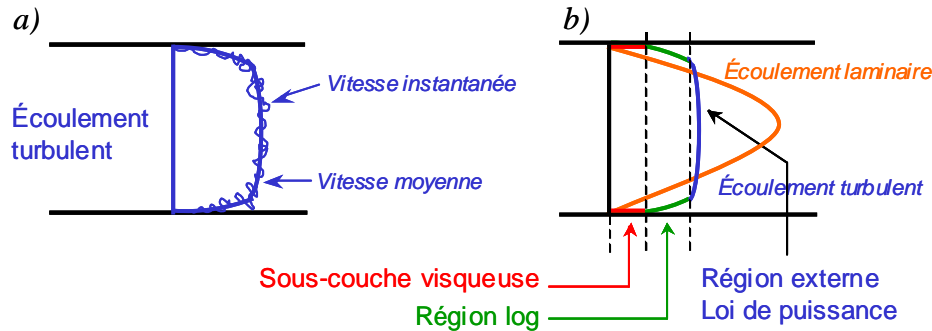
L'étape suivante a été d'explicitier ce coefficient de frottement pour les différentes conditions d'écoulement. Si l'on considère un écoulement laminaire ( $Re$  petit) avec un profil de vitesse parabolique (vitesse nulle aux parois du fait de l'adhérence et du frottement visqueux et vitesse maximale au centre du cylindre) suivant la relation de Poiseuille, alors, ce même chercheur a démontré que le coefficient de frottement était indépendant de l'état de surface et ne dépendait que du nombre de Reynolds, suivant la relation :

$$f = \frac{64}{Re}$$

En conséquence, on retrouve bien la relation intuitive qui met en évidence que plus un liquide est visqueux ( $Re$  diminue) plus les frottements augmentent et plus la perte de charge est importante.

En régime turbulent, l'expression précédente n'est plus valable car un grand nombre d'hypothèses ne sont plus vérifiées, notamment, le profil de vitesse n'est plus aussi parfaitement défini (ce n'est plus une parabole). Dans ces conditions, seules des formules empiriques ont pu être proposées. Le profil de vitesse d'un écoulement turbulent entre deux plaques rigides et immobiles (figure I.9.a) peut qualitativement être décrit en deux parties : une partie centrale où l'écoulement est turbulent (dissipation d'énergie dans les tourbillons) avec de faibles gradients de vitesse moyenne (front quasiment "plat") et deux zones limites situées à proximité des parois où l'écoulement est laminaire avec cette fois un fort gradient de vitesse se décomposant en deux parties (linéaire puis

logarithmique en allant vers le centre). Ces zones périphériques sont qualifiées de sous-couche visqueuse ou laminaire (figure I.9.b).



**Figure I.9 :** Représentation schématique des profils de vitesse en régime d'écoulement turbulent (a) et comparaison avec l'écoulement laminaire équivalent (b).<sup>[18]</sup>

Suivant le rapport entre l'épaisseur de ces sous-couches ( $\delta$ ) et la dimension caractéristique de la rugosité ( $\varepsilon$ ), deux cas de figure peuvent se présenter :

- Si  $\delta/\varepsilon > 1/30$ , c'est un régime dit turbulent lisse. Dans ce cas, la rugosité ne joue aucun rôle et tout se passe comme si la paroi était lisse. Ainsi, Von Karman<sup>[18]</sup> a proposé une expression du coefficient de frottement ne faisant intervenir que le nombre de Reynolds, tel que :

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = -2 \cdot \log\left(\frac{2,51}{\text{Re}\sqrt{f}}\right)$$

- Si  $\delta/\varepsilon \leq 1/30$ , c'est un régime dit : turbulent rugueux. Dans ce cas, la rugosité dépasse largement la sous-couche et génère des sillages au sein de l'écoulement turbulent. Dès lors, cette dernière n'est plus négligeable et Nikuradse a proposé de l'introduire dans l'expression empirique du coefficient de frottement<sup>[19]</sup>:

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = -2 \cdot \log\left(\frac{\varepsilon}{3,71 \cdot D}\right)$$

Vers 1940, Colebrook et White<sup>[20]</sup> observant que la zone de transition entre ces deux régimes est une courbe monotone décroissante et asymptotique aux deux parties, proposent de regrouper les deux formules en une seule :

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = -2 \cdot \log\left(\frac{2,51}{\text{Re}\sqrt{f}} + \frac{\varepsilon}{3,71 \cdot D}\right)$$

En conclusion, nous venons de voir comment la dimension caractéristique des aspérités de surface ( $\varepsilon$ ) intervient sur le coefficient de frottement ( $f$ ) et par extension sur la perte de charge ( $\Delta P$ ) dans le cas d'une structure il est vrai très idéalisée. Ainsi avec le nombre de Reynolds, cette grandeur ( $\varepsilon$ )

détermine en partie le régime d'écoulement et cela est d'autant plus vérifié si les canaux sont de petites dimensions.

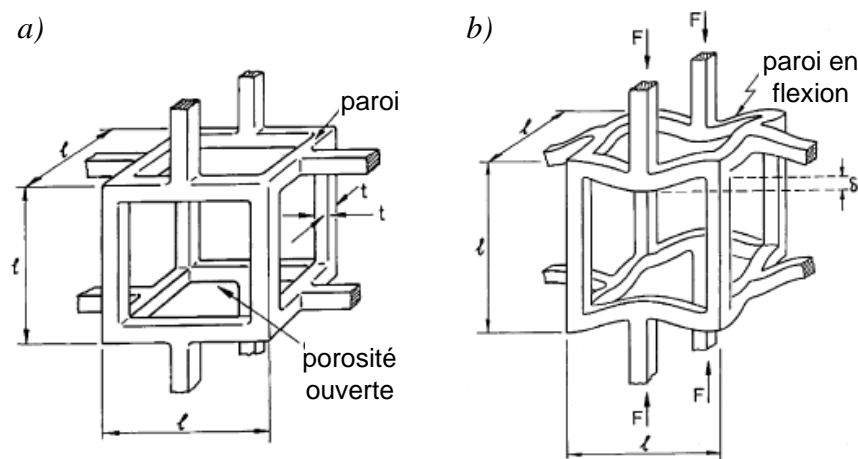
Enfin, d'une manière similaire aux pertes de charge linéaires engendrées par l'état de surface, des pertes de charge locales peuvent être générées, comme par exemple, lors de l'embranchement entre plusieurs cylindres de sections différentes ou lors d'une courbure marquée d'un cylindre, etc... De ce point de vue, les structures naturelles combinant une structure hiérarchisée et un passage continu des macro- aux microcanaux semblent être un modèle de transport particulièrement optimal.

## 2.2 Propriétés mécaniques <sup>[4]</sup>

Un milieu poreux est généralement caractérisé par une faible tenue mécanique comparée au même matériau massif. C'est pourquoi, il est important de comprendre l'influence des différents paramètres structuraux sur les propriétés mécaniques afin d'en tirer le meilleur parti. L'objet de ce paragraphe est de relier les dimensions caractéristiques des parois aux propriétés mécaniques, puis, de sonder l'effet de la connectivité. Dans ce but, nous allons considérer le cas simple de structures homogènes et isotropes de types mousses solides avec des porosités ouvertes puis fermées.

### 2.2.1 Mousse à porosité ouverte

La structure d'une mousse à porosité ouverte peut être simplement modélisée comme un assemblage quasi-périodique de cellules élémentaires dont une représentation est donné sur la figure I.10.a.



**Figure I.10 :** (a) Modèle simplifié de cellule élémentaire d'une mousse solide avant déformation et (b) évolution structurale pendant la déformation exercée par une force uniaxiale notée  $F$ . <sup>[4]</sup>

Gibson et Ashby <sup>[4]</sup> ont montré que l'on pouvait relier de façon satisfaisante les propriétés mécaniques d'une mousse solide à sa densité relative (grandeur macroscopique) et aux grandeurs locales caractéristiques grâce à la relation suivante :

$$\phi = \frac{\rho^*}{\rho} \propto \left(\frac{t}{l}\right)^2$$

avec  $\phi$ , la porosité,  $t$ , la largeur d'une paroi et  $l$ , la longueur d'une paroi.

Le raisonnement consiste à postuler que le comportement mécanique des mousses dépend principalement de la déformation des parois. Ainsi, lorsque l'on applique une contrainte (compression) sur une mousse, la première modification structurale observée est une déformation majoritairement corrélée à une flexion des parois (figure I.10.b). Pour relier le comportement de la mousse à celui des parois élémentaires en flexion, Gibson et al. proposent de définir une contrainte uni-axiale macroscopique au sein de la mousse ( $\sigma^*$ ) ainsi qu'une déformation conjuguée des parois ( $\varepsilon^*$ ), telles que :

$$\sigma^* = \frac{F}{l^2} \text{ et } \varepsilon^* = \frac{2 \cdot \delta}{l}$$

avec  $F$ , la force transmise aux parois et  $\delta$ , le déplacement vertical subi par un point de la paroi.

Alors, on peut exprimer le module d'Young de la mousse ( $E^*$ ), tel que :

$$E^* = \frac{\sigma^*}{\varepsilon^*} = \frac{F}{2 \cdot \delta \cdot l}$$

et en exprimant  $F$  et  $\delta$  en fonction du module d'Young relatif au matériau de matrice ( $E$ ), et, des moments d'inertie et de contraintes locales, Gibson et al. montrent que :

$$\frac{E^*}{E} \propto \left(\frac{t}{l}\right)^4 \propto \left(\frac{\rho^*}{\rho}\right)^2$$

Ce résultat illustre l'importance des dimensions caractéristiques associées aux parois pour un matériau donné dans le domaine des déformations élastiques puisque le module d'Young associé à une mousse de porosité ouverte varie comme la porosité au carré soit comme la puissance 4 du rapport d'aspect des parois. Au delà du domaine élastique, le comportement plastique connaîtra un comportement percolant associé à la rupture successive des parois et sera fortement influencé par la nature même du matériau matriciel.

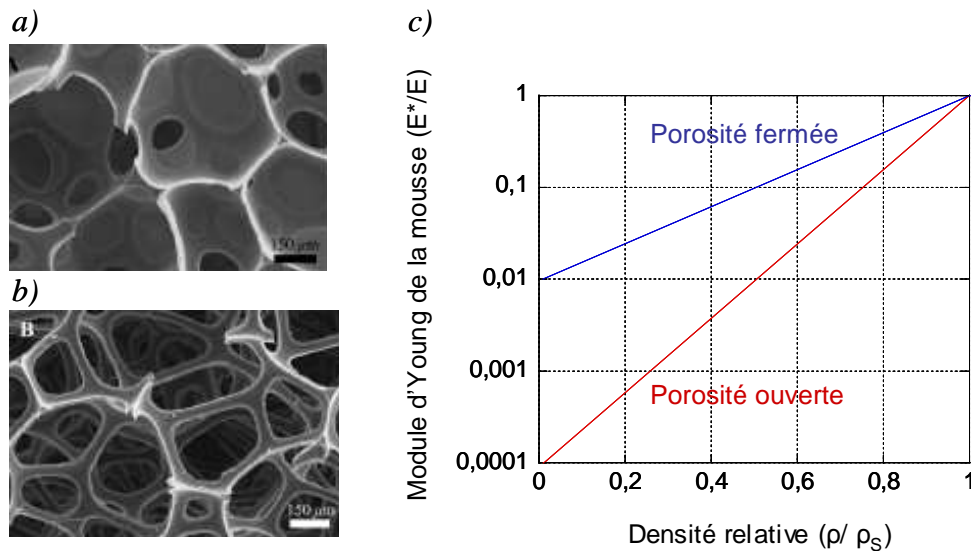
### 2.2.2 Mousse à porosité fermée

Le raisonnement permettant de déterminer le module d'Young d'une mousse à porosité fermée reste très proche du précédent. Cette fois, dans le domaine élastique la déformation de la mousse

est simultanément reliée à une contribution des arêtes (flexion), une contribution des films (étirement) et une contribution du gaz contenu au sein des pores (si la porosité est totalement fermée). Ainsi, dans le cas d'une porosité fermée, la dépendance entre le module d'Young de la mousse ( $E^*$ ) et la porosité devient :

$$\frac{E^*}{E} \propto \varphi^2 \cdot \left(\frac{\rho^*}{\rho}\right)^2 + (1-\varphi) \cdot \left(\frac{\rho^*}{\rho}\right)$$

avec  $\varphi$ , la fraction de solide dans les arêtes et donc  $(1-\varphi)$  la fraction de solide composant les films. En conséquence, les matériaux à porosité fermée ou semi-fermée (figure I.11.a) seront plus rigides (figure I.11.c) et trouveront des applications structurales. Les matériaux à porosité ouverte sont plus flexibles (figures I.11.b et I.11.c) et sont notamment utilisés pour absorber des énergies mécaniques (chocs).



**Figure I.11 :** Images de M.E.B. d'une mousse de polyuréthane semi-rigide (a) et d'une mousse flexible (b),<sup>[21]</sup> (c) évolution du module d'Young de la mousse en fonction de sa densité relative pour une mousse à porosité ouverte et fermée.<sup>[22]</sup>

Ce paragraphe nous a permis de quantifier le rôle supposé des dimensions caractéristiques (épaisseur et longueur) associées aux parois d'une structure poreuse ordonnée de type mousse monodisperse, ainsi que d'identifier le rôle des films (porosité fermée) sur le comportement mécanique macroscopique (dans le domaine élastique).

*A présent, d'un point de vue pratique, nous allons nous intéresser à des applications exploitant ces propriétés (souvent de façon simultanée) afin de compléter notre vision des exigences structurales.*

## 2.3 Applications et exigences structurales

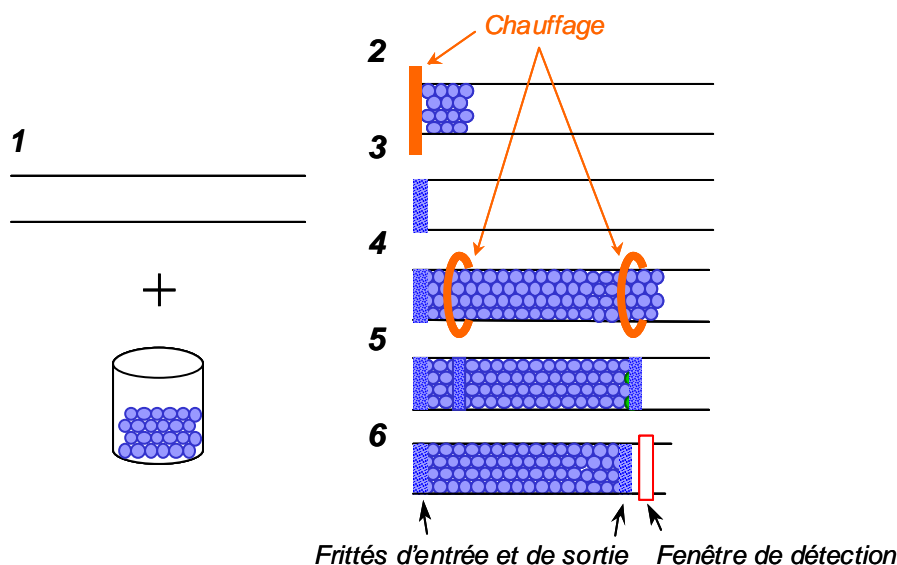
### 2.3.1 Transport : l'exemple de la chromatographie sur colonne

La chromatographie est une technique analytique permettant la séparation des constituants d'un mélange en phase homogène (liquide ou gazeuse). Le principe repose sur l'équilibre de concentrations des composés présents entre deux phases en contact : la phase stationnaire (emprisonnée dans la colonne) et la phase mobile qui se déplace. La séparation est basée sur l'entraînement différentiel des constituants présents dans la colonne. Ces derniers la parcourent avec des temps proportionnels à leurs propriétés intrinsèques (taille, structure, ...) ou à leur affinité avec la phase stationnaire (polarité, ...). A leur arrivée en bout de colonne, un détecteur mesure en continu la quantité de chacun des constituants du mélange. Les performances de ségrégation de ce type de système dépendent fortement du milieu poreux intervenant dans la réalisation de la colonne (la phase stationnaire), laquelle se présente sous la forme d'un tube en acier (longueur : 5 à 30 cm et diamètre : 1 et 5 mm) généralement rempli de grains sphériques calibrés (5 à 10 $\mu$ m de diamètre) organiques ou minéraux présentant eux-même des porosités allant de 1nm à 500nm. Une évolution actuelle des techniques chromatographiques vise à remplacer ces empilements de particules par des structures continues contenant des pores interconnectés, en d'autres termes : des monolithes à porosité ouverte.

#### *a. La mise en forme des phases stationnaires*

Les phases stationnaires peuvent se présenter sous quatre formes que nous allons brièvement présenter.

- Tout d'abord, la colonne peut être remplie par « un lit » de particules (figure I.12). Dans ce cas, l'obtention de performances séparatives stables et reproductibles dépend de l'homogénéité de l'empilement et de l'immobilisation des particules. Pour ce faire, l'homogénéité des colonnes peut être établie suivant trois méthodes : par force centripète, électrocinétique ou hydrodynamique dont les détails sont fournis dans la revue de Colon et al.<sup>[23]</sup>. Une fois ces colonnes remplies de façon compacte, ces phases particulières sont bloquées entre deux frittés (ceux-ci sont obtenus par chauffage des particules situées à la base et au sommet de la colonne) afin d'éviter tout réarrangement ultérieur. Ces colonnes présentent de grandes surfaces spécifiques permettant une forte capacité d'injection et utilisent des particules commerciales avec une large gamme de sélectivité disponible. En revanche, le remplissage des colonnes et la réalisation des frittés (ils sont connus pour générer des bulles et des contaminations) de manière reproductible sont les deux principales limitations de cette technique.

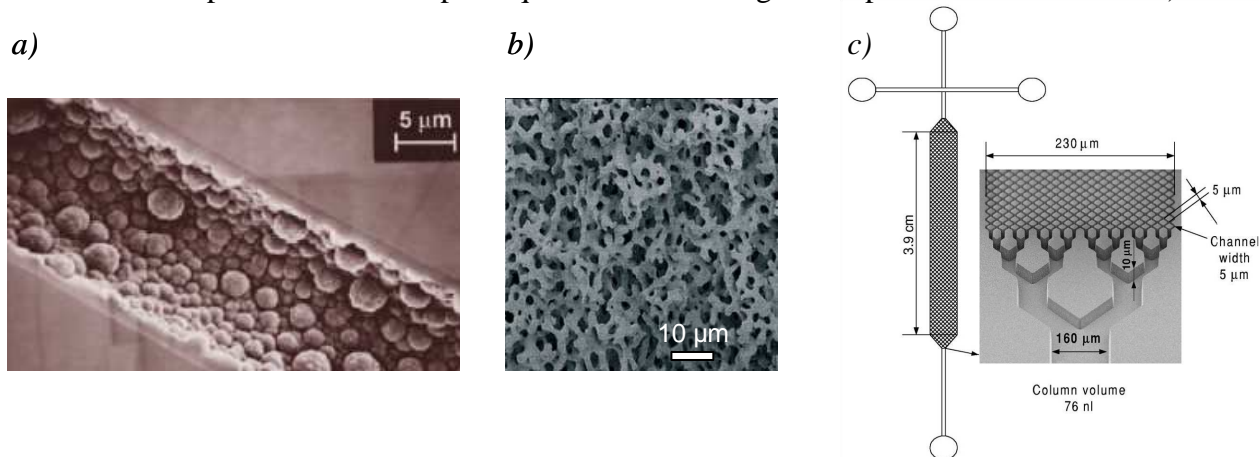


**Figure I.12 :** Schéma de principe pour la fabrication d'une colonne remplie d'un lit de particules d'après [23]. (1) immersion d'un capillaire dans une solution de particules de silice, (2 et 3) réalisation d'un fritté, (4 et 5) remplissage du capillaire puis formation des frittés par chauffage, (6) réalisation de la fenêtration sur le capillaire rempli.

- Un second type de colonne se présente sous la forme d'un capillaire de faible diamètre dont la paroi interne a été recouverte d'une certaine épaisseur de phase stationnaire (figure I.13.a). Ces colonnes sont plus simples à obtenir que les précédentes et offrent une très bonne efficacité. De la même manière, la fonctionnalisation des parois peut se faire sur une large gamme. En revanche, les diamètres internes de ces colonnes (de 10 à 20 $\mu$ m) offrent une faible surface spécifique accessible entraînant des problèmes de détectabilité. De plus, les volumes injectables sont fortement réduits par le faible diamètre des capillaires utilisés.

- La phase stationnaire peut aussi se présenter d'un seul tenant sous la forme d'un monolithe présentant généralement une porosité ouverte en réseau hiérarchisé sur deux niveaux : macro- et mésopores (figure I.13.b). Les macropores induisent une faible résistance à l'écoulement et permettent ainsi de travailler en appliquant de faibles gradients de pression, alors que les mésopores accroissent la surface spécifique de la phase stationnaire. Ce type de phase peut être obtenu suivant plusieurs modes de synthèse que nous présenterons dans le paragraphe 3. Les études récentes confirment que ce type de structure favorise les analyses rapides combinées avec une conservation des propriétés séparatives (résolution et efficacité) et l'utilisation de plus faibles gradients de pression (figure I.14).<sup>[25, 26, 27]</sup> En cela, elles répondent à certains inconvénients des colonnes particulaires et tout particulièrement dans le domaine des macromolécules biologiques. Fort de ce constat, leur développement s'est accéléré ces dernières années jusqu'à la

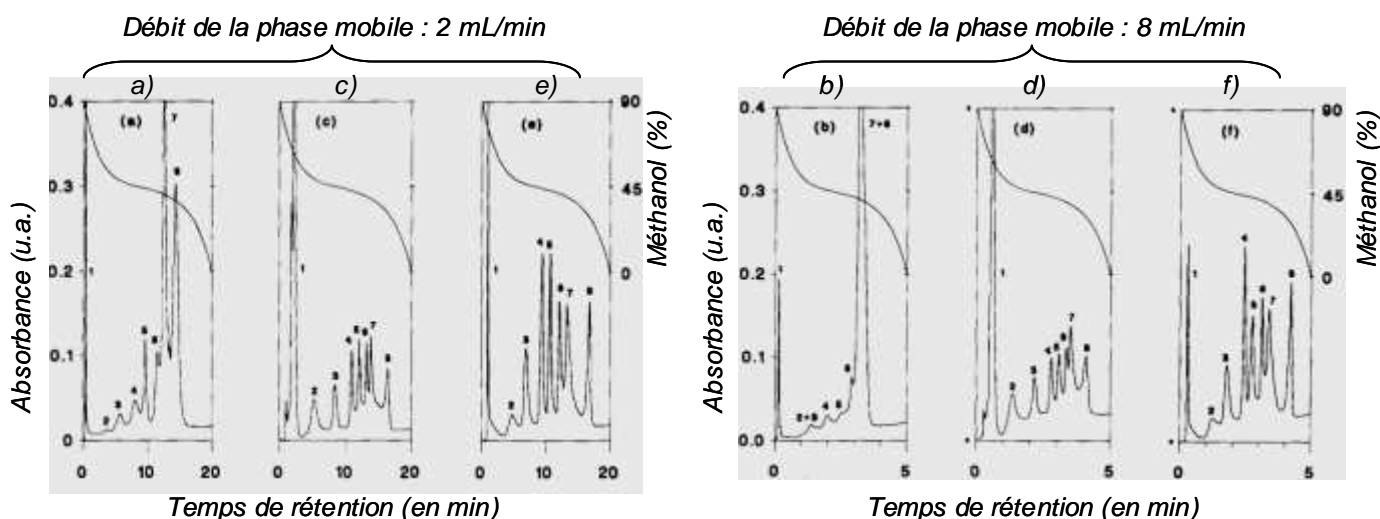
commercialisation, en l'an 2000, des premières colonnes de chromatographie constituées de silice monolithique (macro- et mésopores) par la société Merck sous le nom de Chromolith® [29] (ces colonnes présentent des macropores de 1,5 à 2µm de diamètre combinés à des mésopores d'environ 12nm pour une surface spécifique de 300-350m<sup>2</sup>/g et une porosité d'environ 87%).



**Figure I.13 :** (a) Image de M.E.B. de la paroi interne d'une colonne tubulaire à base de polymère organique : PSDVB, capillaire de 20 µm de diamètre interne,<sup>[28]</sup> (b) image de M.E.B. d'un monolithe macro- et mésoporeux de type Chromolith®,<sup>[29]</sup> (c) représentation schématique et image de M.E.B. d'une colonne COMOSS®.<sup>[30]</sup>

- Enfin, les techniques photolithographiques permettent la réalisation de micro-structures très régulières en verre, en quartz ou en polydiméthylsiloxane (colonnes COMOSS®, figure I.13.c).<sup>[30,</sup>

<sup>31]</sup> Les inconvénients majeurs de cette technologie sont le coût élevé de fabrication et le faible rapport surface/volume limitant les performances séparatives.



**Figure I.14 :** Chromatogrammes issus de plusieurs types de phases stationnaires utilisées en chromatographie phase liquide pour la séparation d'étalons de polystyrène. (a et b) particules non poreuses de 4 µm, (c et d) particules poreuses de 7 µm, (e et f) monolithes. Gradient de phase mobile : 90 à 0% de méthanol dans du tétrahydrofurane en 20 minutes, profil superposé aux chromatogrammes. Analytes : polystyrènes de poids moléculaires : 519 (1), 1250 (2) ; 9200 (3), 34 000 (4), 68 000 (5), 170 000 (6), 465 000 (7), 2 950 000 (8). Chaque pic est associé à un étalon.<sup>[27]</sup>



**b. Nature du réseau poreux**

Les monolithes peuvent se présenter sous forme organique ou inorganique. Le choix de l'une ou l'autre option doit se faire au regard de plusieurs critères : méthode de synthèse (simplicité, rapidité,...), structure poreuse (existence d'une hiérarchie, surface spécifique, perméabilité du milieu), fonctionnalisation de la phase stationnaire et inertie de cette phase vis à vis du pH et de la température. Nous proposons quelques éléments de comparaison de ces deux types de phase stationnaire dans le tableau suivant :

<i>Nature du squelette</i>		<i>Organique</i>	<i>Inorganique</i>
<b>Critères de comparaison</b>			
<i>Synthèse</i>		1 étape	Plusieurs étapes
<i>Structure poreuse</i>	Hiérarchie	Non contrôlé	Contrôle indépendant
	Surface Spécifique	≈ 10-100 m <sup>2</sup> /g	≈ 300-1000 m <sup>2</sup> /g (Silice)
	Perméabilité	10 <sup>-14</sup> -10 <sup>-13</sup> m <sup>2</sup>	10 <sup>-14</sup> -10 <sup>-13</sup> m <sup>2</sup>
<i>Inertie</i>	Thermique	Domaine restreint d'utilisation (fortes variations volumiques)	Large domaine d'utilisation (possibilité de densification par frittage à haute température)
	pH	Stabilité : pH 1-13	Stabilité : pH 2-8 (Silice)
<i>Fonctionnalisation</i>		Large panel	Large panel (même chimie que pour les phases particulières)

**Tableau I.1** : tableau comparatif entre phases stationnaires organiques et inorganiques.

Au regard de ce tableau, les phases inorganiques possèdent un grand nombre d'atouts (contrôle de la structure poreuse, grande surface spécifique, bonne stabilité) comparativement à leur homologue organique. Néanmoins, les protocoles de synthèse multi-étapes constituent leur principal handicap.

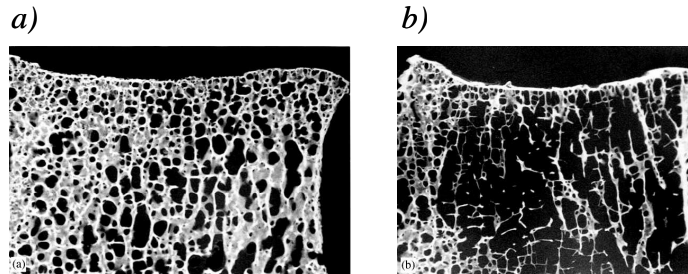
**c. Bilan**

Dans le domaine de la chromatographie, comme dans tous les domaines nécessitant une surface d'échange importante et rapidement accessible, l'élaboration de phase stationnaire continue sous la forme de monolithes inorganiques est une tendance très prometteuse à condition de pouvoir simplifier et fiabiliser les procédés de synthèse.

**2.3.2 Matériaux de structure : l'exemple des biomatériaux**

L'action du temps sur le squelette humain génère une forte demande de greffes de matériaux poreux susceptibles d'induire et d'orienter une reconstitution osseuse (figure I.15). Ces structures d'accueil doivent s'acquitter d'un bon nombre de spécificités en liaison avec la nature chimique de

la matrice (exigences de bio-compatibilité) et la structure géométrique du réseau. Concernant le premier point, la matrice du réseau poreux doit permettre d'établir un lien avec le tissu osseux existant et d'étendre ce tissu osseux dans l'ensemble du réseau. L'hydroxyapatite (de formule :  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) synthétique est le composé le plus proche de l'os par sa composition et sa structure cristalline, c'est pourquoi elle est souvent utilisée dans ce type d'applications.



**Figure 1.15 :** Images de M.E.B. de la structure poreuse d'un os féminin : (a) à 55ans ( $\rho=0,17$ ), (b) à 86 ans ( $\rho=0,07$ ).<sup>[32]</sup>

Au delà de l'affinité chimique, la résorption sera d'autant plus rapide que la colonisation des macropores par les cellules environnantes (de type ostéoblastique) sera aisée. Pratiquement, la taille des pores dans lesquels les tissus repoussent est comprise entre  $10\mu\text{m}$  et  $500\mu\text{m}$ .<sup>[33, 34]</sup> Ces pores doivent être interconnectés et doivent représenter environ 30% du volume total de la couche du matériau concerné. D'autre part, une mésoporosité est souhaitable pour accroître la surface colonisable par les cellules<sup>[34]</sup> alors que la microporosité doit être limitée pour éviter les risques inflammatoires et une fragilité mécanique.<sup>[33]</sup> En effet, la principale limitation de ces implants osseux synthétiques réside dans leur faible tenue mécanique si bien qu'il est nécessaire d'adapter le réseau poreux à cette demande en prenant en compte le rapport épaisseur sur longueur des parois (cf-paragraphe 2.2).

### **Bilan des paragraphes 1 et 2 :**

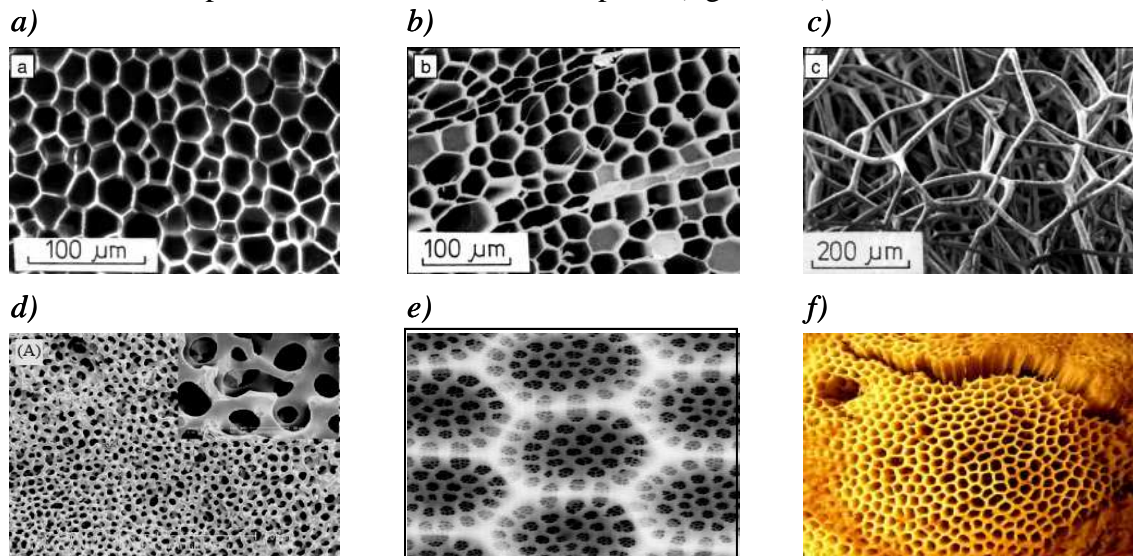
*Ces deux premiers paragraphes nous ont permis de présenter les caractéristiques géométriques pertinentes d'un réseau poreux (dimension, topologie, morphologie, homogénéité et uniformité). Si l'intérêt d'une distribution homogène et uniformes des caractéristiques structurales est évident, nous avons défini et quantifier les relations entre structure et propriétés de transport et tenue mécanique. Ainsi, un matériau destiné à l'échange de matière pourra tirer bénéfice d'une porosité ouverte et hiérarchisée comprenant un réseau macroporeux favorisant l'écoulement rapide suivant la loi de Darcy, tandis que les réseau méso- et microporeux fourniront une grande surface d'échange à proximité de laquelle, les cinétiques d'écoulement seront lentes. En outre, l'exemple de la chromatographie a mis en évidence l'importance d'une mise en forme*

monolithique. Sur le plan de la tenue mécanique, nous avons pu révéler l'influence de la topologie et du rapport épaisseur/longueur des parois sur le module d'Young d'une mousse solide.

L'élaboration de matériaux présentant une porosité aussi bien définie sur plusieurs échelles de grandeur (hiérarchie) est un défi très actuel. Le prochain paragraphe a pour objectif de présenter le contexte général et les principaux résultats acquis dans ce domaine.

### 3 Fabrication d'un réseau poreux tridimensionnel hiérarchisé

La complexité des modes de structuration et de texturation rencontrés dans la nature (peau de requin, toile d'araignée, coquille d'œuf, feuille de nénuphar, ailes de papillon, frustules de diatomées, par exemple) représente une source d'inspiration pour la réalisation de nouveaux matériaux. Cette démarche s'appuie sur l'idée que les formes observées dans le monde du vivant (animal ou végétal) répondent à des critères d'optimisation.<sup>[35]</sup> Dans notre cas, nous avons déjà souligné le caractère optimal de l'organisation hiérarchisée des réseaux présents dans la plupart des organismes vivants (paragraphe 2.1.3). Ils permettent de distribuer le sang, l'oxygène ou les nutriments à travers tout l'organisme en optimisant le volume total des conduits, leur surface et ainsi l'énergie nécessaire pour irriguer la plus grande région possible. Les milieux poreux issus de la nature et destinés à une fonction d'échange présentent eux aussi une hiérarchie de pores faisant intervenir des macropores et des méso- et/ou micropores (figure I.16).



**Figure I.16 :** Images M.E.B. de différentes structures macroporeuses naturelles. <sup>[37, 38]</sup> (a) du liège, (b) du balsa, (c) un squelette d'éponge, (d) un squelette d'étoile de mer, (e) un frustule de diatomée, (f) un champignon.

Ces architectures légères ayant un rôle vital pour l'organisme nécessitent des propriétés mécaniques adaptées à ces propriétés d'échanges (matière et lumière) comme dans le cas des exosquelettes.<sup>[36]</sup> Si l'intérêt de telles architectures a été mis en évidence depuis longtemps (Hooke, Darwin, Harting, Kelvin, Sainte Claire Deville,...), l'étude systématique des procédés chimiques de bio-minéralisation inorganique permettant une texturation sur plusieurs échelles ne s'est intensifiée que dans les années 1970.<sup>[39]</sup> Ces travaux ont révélé que ces structures sont généralement produites en conditions douces (température, pression, concentration en réactifs) par le biais de réactions de précipitations d'espèces ioniques (carbonates de calcium) ou de polycondensation (silice) en présence de molécules organiques. Ce caractère hybride, organique/inorganique, est un élément extrêmement important dont dépendent certaines cinétiques réactionnelles, la texturation du matériau et certaines propriétés originales (propriétés mécaniques d'un os). Si les mécanismes mis en jeu dans ces différents processus ne sont pas encore totalement élucidés, on peut néanmoins évoquer certaines stratégies de fabrication :

- une première piste concerne des réactions confinées au sein d'une structure supramoléculaire de type vésicule phospholipidique dont la membrane est constituée d'une bicouche de molécules amphiphiles organiques. Dans cette configuration, la réaction chimique se déroule dans des conditions physico-chimiques fixées par la capacité d'échange de la membrane (perméabilité sélective, canaux transmembranaires) et dans un volume restreint. En conséquence, les cinétiques de nucléation et de croissance sont contrôlées ainsi que la forme et la taille de l'objet final. Dans un second temps, cette enceinte réactionnelle peut véhiculer ces unités pré-assemblées vers le milieu extracellulaire (exocytose) où une construction de plus grande dimension (hiérarchie) prendra place (« biomineral tectonic »<sup>[40]</sup>).

- une autre piste utilise l'association entre des macromolécules organiques (généralement des protéines hydrophobes ou des polysaccharides) et des macromolécules acides (de type glycoprotéines). Les premières ont une structure fibrillaire offrant un canevas robuste pour la croissance inorganique alors que les secondes servent d'intermédiaires et favorisent (reconnaissance moléculaire) la nucléation inorganique sur ces surfaces hydrophobes. Une fois la biominéralisation réalisée, le canevas organique joue le rôle d'armature avec une forte influence sur les propriétés mécaniques finales. Ce scénario est par exemple mis en œuvre dans la synthèse de l'os.

Pour chacune de ces approches la construction et la texturation des matériaux sont le résultat d'une combinaison entre une chimie douce<sup>[39, 41, 42]</sup> (procédés « *sol-gel* ») et d'assemblages organiques<sup>[43]</sup> (dont les unités de base sont des macromolécules biologiques amphiphiles) où l'interface

organique-inorganique joue un rôle central dans les phénomènes de nucléation et croissance hétérogène.

En conséquence, un grand nombre d'approches biomimétiques s'est développé autour de ce schéma général de synthèse pour obtenir des structures inorganiques aux formes aussi bien contrôlées sur différentes échelles de taille.

*Les prochains paragraphes constituent une mise au point globale sur l'ensemble des procédés mis en œuvre en laboratoire ou dans l'industrie pour la production de matériaux cellulaires et de mousses solides macroporeuses inorganiques. Ce champ d'étude étant très vaste, nous avons fait le choix de privilégier les concepts généraux et de ne développer que les aspects en relation directe avec nos travaux, concernant les matériaux hiérarchisés contenant des macropores. Cette présentation s'articule en trois parties en fonction du diamètre des pores et suivant autant que possible, la chronologie des avancées. Tout d'abord, nous développerons brièvement le cas des microporeux autour d'un exemple particulièrement intéressant : les zéolithes. Ensuite, les techniques de mésostructuration seront décrites. Pour finir nous présenterons les méthodes d'élaboration de systèmes macroporeux, associés ou non à une hiérarchie de pores.*

### 3.1 Matériaux microporeux inorganiques ( $\varnothing < 2nm$ ) : un premier exemple de bio-mimétisme

Dans ce paragraphe nous nous plaçons à une échelle de taille allant de 2 nm pour les plus grands pores jusqu'à une taille atomique où la frontière entre vide et matière devient floue (c'est alors une question de densité électronique). Pour un très grand nombre de matériaux fonctionnels actuels, c'est à cette échelle que se concentrent les efforts de recherche visant à accroître le rendement et/ou la sélectivité.

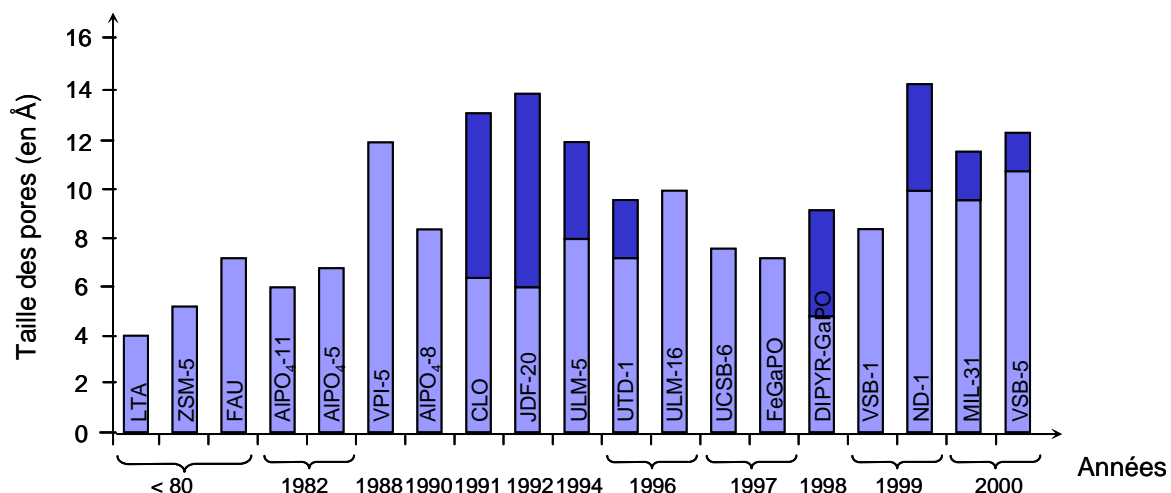
Dans ce contexte, la faible dimension poreuse et la tortuosité particulière d'une zéolithe lui confère un caractère sélectif finement modulable permettant son usage comme tamis moléculaire.

Afin d'illustrer brièvement ce paragraphe sur les objets microporeux, nous avons précisément choisi l'exemple de ces minéraux cristallins. Ces matériaux sont extrêmement exploités dans l'industrie et la recherche dans ce domaine présente une grande maturité.<sup>[44, 45, 46, 47]</sup> De plus, cet exemple est un trait d'union entre les matériaux issus de la nature et les matériaux de synthèse.

En effet, c'est au fond des océans que ces roches microporeuses cristallines ont été découvertes en 1746 par le minéralogiste suédois Axel Frederick Cronsted.<sup>[48]</sup> Très tôt, il est constaté que ce type

de minéral peut conserver l'eau au sein de sa structure au-delà de la température d'ébullition, ce qui suscite l'intérêt des chercheurs pour ses propriétés d'adsorption.

D'un point de vue structural, les zéolithes sont constituées d'une charpente tridimensionnelle d'aluminosilicates résultant d'un enchaînement de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4^-$  où chaque atome d'oxygène est commun à deux tétraèdres. De façon imagée, cette architecture cristalline peut être décrite comme un assemblage de « briques élémentaires primaires » que sont les tétraèdres. Ceux-ci s'agencent en structures caractéristiques (anneaux, polyèdres) dont le diamètre d'ouverture est parfaitement défini constituant une collection de « briques élémentaires secondaires » appelées S.B.U. (Secondary Building Units) que l'on retrouve dans les différents types de zéolithes. L'introduction d'aluminium (+III) à la place d'atome de silicium (+IV) induit un défaut de charge provoquant un champ électrostatique dans lequel des cations labiles compensateurs ( $\text{M}^{n+}$ ) sont facilement échangeables. Dans les différents types structuraux le rapport  $\text{Si}^{4+}/\text{Al}^{3+}$  peut varier sur une large gamme permettant ainsi de modifier la quantité de cations présent dans la structure. Les micropores ainsi formés présentent une structure et une géométrie homogènes et parfaitement définies sur un plan dimensionnel (le diamètre des pores peut varier entre 2,5 Å (Sodalite) et 12 Å (VPI-5)), topologique (au sens de la tortuosité : canaux droits ou en « zigzags ») et morphologique (forme des pores et canaux). Pour s'en convaincre, la figure I.17 adaptée de la référence [49] donne une idée des développements structuraux associés aux microporeux au sens large (non restreint aux alumino-silicatés).

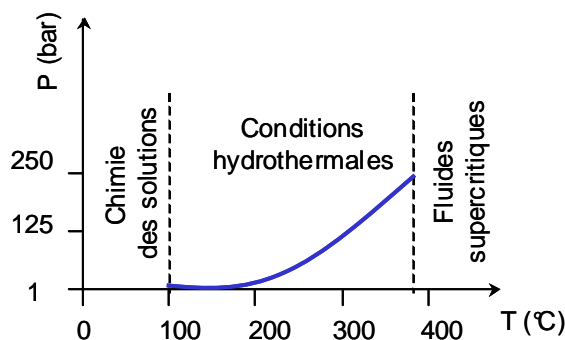


**Figure I.17 :** Evolution du diamètre des structures inorganiques microporeuses au sens large (en clair : la taille minimale des pores et en foncé : le plus grand diamètre) jusqu'en l'an 2000. <sup>[49]</sup>

Les zéolithes pures étant très rares dans la nature du fait de la contamination par d'autres minéraux métalliques (quartz ou autres zéolithes), elles sont exclues des applications industrielles où l'uniformité et la pureté sont requises. C'est pourquoi, à la suite des premières synthèses réalisées

par Barrer et al. au cours des années 40,<sup>[50]</sup> le champ des zéolithes synthétiques s'est largement développé.

Actuellement, la stratégie générale s'appuie sur une synthèse par voie hydrothermale<sup>[47, 51]</sup> (figure I.18) mettant en jeu un milieu réactionnel sous la forme d'un gel constitué d'une source d'éléments Silicium et Aluminium, un solvant (aqueux ou non), un agent minéralisateur (ion hydroxyle ou ion fluorure) permettant la solubilisation des espèces du gel vers les cristaux en cours de croissance et des molécules structurantes (cations alcalins, amines).



**Figure I.18 :** Les différentes voies de synthèse en fonction des conditions de température et de pression appliquées.

Depuis plus de soixante ans, des efforts considérables ont été consentis dans le but d'accéder à de nouvelles charpentes dont la structure géométrique (dimension, topologie, morphologie) est mieux contrôlée, d'accroître le rapport  $\text{Si}^{4+}/\text{Al}^{3+}$  (recherche d'une meilleure stabilité thermique au dépend des propriétés d'échange), de contrôler la taille des cristaux de zéolithe. Pour ce faire, trois principaux axes d'étude ont été développés autour de la recherche de nouveaux agents structurants, de la nature du solvant (eau, solvants organiques) et de la nature de l'agent minéralisateur.

Aujourd'hui, plus de 150 zéolithes synthétiques<sup>[52]</sup> ont vu le jour en laboratoire et l'industrie en produit plus de 450000 tonnes/an dans le monde<sup>[53]</sup> avec des finalités très variées.

L'architecture « zéolithique » permet l'échange d'espèces ioniques et cette capacité d'échange peut être contrôlée par le rapport  $\text{Si}^{4+}/\text{Al}^{3+}$ . Cette propriété est couramment mise en œuvre pour adoucir l'eau dans le domaine de la détergence (les ions calcium et magnésium contenus dans l'eau peuvent être échangés par les ions sodiums présents dans les zéolithes)<sup>[54]</sup> et est envisagée pour la décontamination de produits radioactifs (piégeage d'ions Césium ou Strontium).<sup>[55]</sup> Dans le cas d'une charpente purement silicique (Silicalite), la charpente est neutre, très stable thermiquement, assez hydrophobe, et organophile, ce qui la rend intéressante dans les procédés d'adsorption et de séparation.<sup>[55]</sup> Les similitudes d'affinité chimique, de taille et de forme entre une molécule et la porosité des différentes zéolithes permettent leur utilisation comme tamis moléculaire dans

l'adsorption et la séparation sélectives des molécules (utilisation en pétrochimie pour la séparation des différentes fractions pétrolières, séchage et purification de gaz).<sup>[45]</sup> Enfin, la catalyse hétérogène tire un grand bénéfice de la combinaison entre propriétés acides et sélectivité, de forme et de taille, pour réaliser des catalyseurs sur mesure.<sup>[45]</sup>

*Dans le domaine du contrôle de l'architecture poreuse, les zéolithes connaissent certainement le plus haut degré d'achèvement. Cependant, faire croître ces cristaux à l'échelle macroscopique reste un défi technique. De plus, beaucoup d'applications nécessitent de plus grands pores (notamment pour l'accueil de plus grandes molécules) ou un couplage avec de plus grands pores tout aussi organisés (hiérarchie).*

## 3.2 Les mésoporeux ( $2nm < \varnothing < 50nm$ ) : pour adsorber de plus grandes entités moléculaires

### 3.2.1 Xérogels et aérogels

Un processus sol-gel désigne le passage d'une dispersion colloïdale métastable constitué de monomères (ou précurseurs moléculaires) ou de nanoparticules dans un solvant liquide à un réseau solide continu tridimensionnel ( $\approx 1_{\text{vol.}\%}$ ) thermodynamiquement stable occupant tout le volume réactionnel et « emprisonnant » le solvant ( $\approx 99_{\text{vol.}\%}$ ).<sup>[56, 57]</sup> Cette dernière structure est qualifiée de gel polymérique ou de gel particulaire suivant le mode de formation. La gélification s'opère par des réactions d'hydrolyse puis de condensation des espèces hydrolysées que nous détaillerons dans le second chapitre (paragraphe 2). Une fois ce gel obtenu, il peut être profitable d'éliminer la partie liquide pour faire un matériau solide poreux aux parois souvent amorphes. La manière la plus immédiate consiste à laisser l'eau s'évaporer dans les conditions ambiantes. Il en résulte généralement une poudre (figure I.19) ou dans le cas d'un séchage très lent, un petit monolithe (figure I.19) contenant un réseau poreux assez fin s'échelonnant du nanomètre à la centaine de nanomètres et correspondant aux zones laissées vacantes par l'eau, avec des porosités allant jusqu'à 99,8%. Les matériaux ainsi obtenus sont qualifiés de xérogels (« gel sec » en grec). La nature divisée de l'objet final résulte en partie d'une contraction de la phase solide sous l'effet des contraintes capillaires exercées par le solvant lors de son évaporation. En effet, lors de l'évaporation l'interface liquide-gaz se courbe (le rayon de courbure de ce ménisque diminue avec le temps) et entraîne l'apparition d'une différence de pression ( $\Delta P$ ) dont l'expression est donnée par la loi de Laplace :

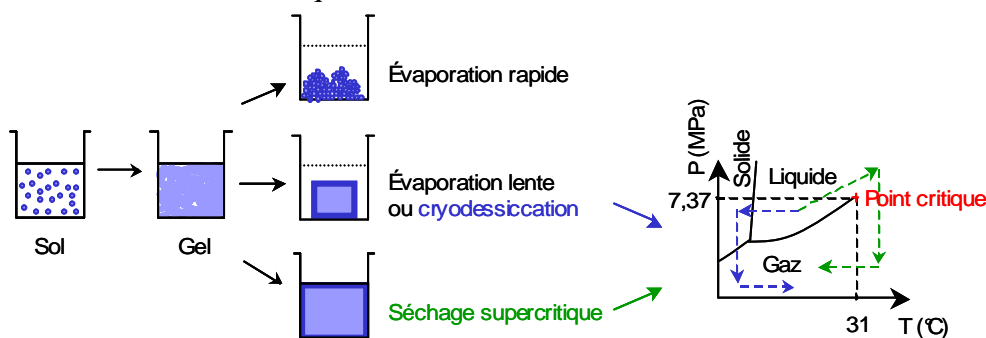


$$\Delta P = \gamma_{LV} \cdot \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

avec  $\gamma_{LV}$ , l'énergie de surface liquide-vapeur,  $R_1$  et  $R_2$  les rayons de courbure orthogonaux en un point du ménisque. Cette état de tension de l'interface liquide-gaz entraîne une contrainte de compression sur la partie solide qui se contracte jusqu'à rupture pour un rayon de courbure critique ( $R_c$ ), tel que :

$$R_c = -\frac{r_p}{\cos \theta}$$

avec  $r_p$ , le rayon du pore considéré (modélisé sous une forme cylindrique) et  $\theta$ , l'angle de contact solide-liquide à la paroi. En 1931, Kistler <sup>[58]</sup> propose une alternative à ce type de séchage en suggérant de soumettre le gel initial à un traitement en conditions super-critiques, c'est-à-dire en contournant le point critique du solvant par une variation de température et de pression (figure I.19). L'intérêt d'un tel traitement est que  $\gamma_{LV}$  diminue et finalement ne s'annule qu'au-delà du point critique si bien que les forces capillaires ne pouvant plus apparaître, le matériau ne subit quasiment aucun retrait volumique.

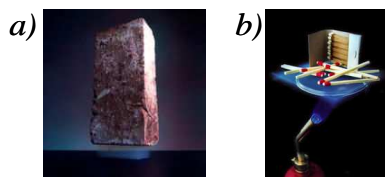


**Figure I.19 :** Schéma représentatif des différentes méthodes de séchage d'un gel inorganique d'après [56] et [59].

Les matériaux ainsi obtenus sont qualifiés d'aérogels. Ils présentent des porosités ouvertes très importantes (de l'ordre de 95%) associées à une distribution de taille assez large mais majoritairement constituée de micro- et mésopores. D'un point de vue macroscopique, la structure poreuse est distribuée de façon homogène mais à l'échelle locale, contrairement aux zéolithes, les pores sont irréguliers et mal définis (morphologie et topologie). Il est simplement possible de modifier globalement la texture du réseau poreux en jouant sur les conditions de synthèse (pH, force ionique, température, nature du solvant, rapport [solvant]/[précurseur]).

Néanmoins, ce procédé est très fiable et a permis la réalisation d'un grand nombre de structures organiques et/ou inorganiques, parmi lesquelles  $\text{SiO}_2$  <sup>[59]</sup> (figure I.20) ou  $\text{V}_2\text{O}_5$ , <sup>[60]</sup> avec des

applications commerciales effectives dans un grand nombre de domaines : de la catalyse, des revêtements isolants (figure I.20.b), de l'encapsulation ou du confinement, etc...



**Figure I.20 :** (a) une pièce d'aérogel pesant 2 grammes soutient une brique de 2,5 kg, (b) illustration des propriétés d'isolation thermique.<sup>[61]</sup>

Plus récemment, des chercheurs de la Mobil Oil Corporation, s'inspirant de l'adéquation entre la porosité ordonnée des zéolithes et la conformation des molécules adsorbées, proposèrent d'étendre l'accès aux pores à de plus grandes molécules (au delà de 1,5nm) en synthétisant des matériaux inorganiques ( $\text{SiO}_2$ ) ordonnés présentant de plus grands pores que les zéolithes et un meilleur contrôle structural que les aérogels.<sup>[62]</sup> Dans ces matériaux, les diamètres de pores varient entre 1,5nm et 10nm mais contrairement aux zéolithes, les murs de ces matériaux sont amorphes. Cette famille de nouveaux matériaux porte le « nom » désormais « célèbre » de : M41S, et dont les membres les plus connus sont dénommés :

- MCM-41\* : structure hexagonale (porosité unidimensionnelle)
- MCM-48 : structure cubique (porosité tridimensionnelle)
- MCM-50 : structure lamellaire (porosité bidimensionnelle)

La méthode mise en œuvre dans ces travaux s'appuie sur un processus sol-gel en solvant aqueux en présence de molécules tensioactives cationiques (halogénures d'alkyltriméthylammonium de formule générale :  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  avec  $8 \leq n \leq 16$ ) destinées à diriger l'organisation structurale du composé final, une source de silice composée d'un mélange de silicate de sodium, de tétraéthoxysilicate et de nanoparticules Ludox<sup>®</sup>, et d'un catalyseur afin de se placer à pH basique.

Abordons à présent d'un point de vue général, les stratégies actuellement mises en œuvre pour l'obtention de matériaux mésoporeux ordonnés.

Comme le souligne Soler-Illia et al.<sup>[63]</sup> deux approches principales se sont développées depuis 1992 :

- l'approche moléculaire
- l'approche des briques élémentaires

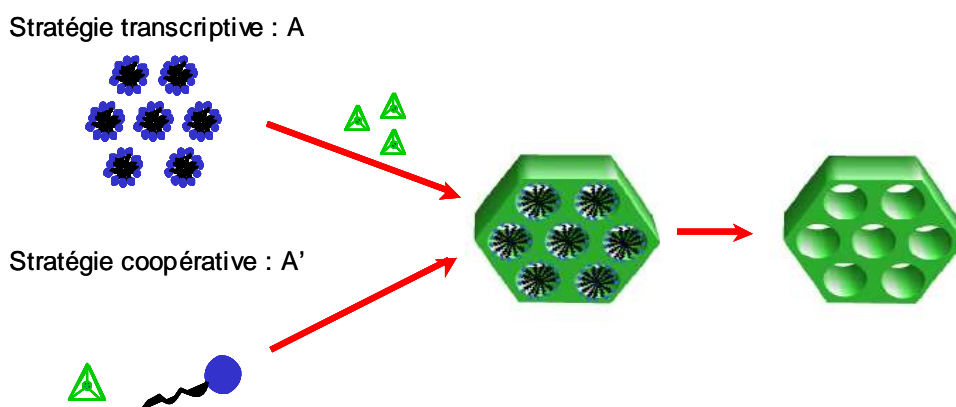
\* le sigle « M.C.M. » signifie « Mobil composite of matter »

### 3.2.2 L'approche moléculaire <sup>[63]</sup>

Dans ce cas, la mésostructuration est obtenue par hydrolyse et polycondensation de précurseurs moléculaires inorganiques (alkoxides métalliques) autour d'une empreinte qui le plus souvent est une mésophase de molécules tensioactives. On peut distinguer deux variantes à cette approche suivant que :

- le processus d'auto-assemblage de l'empreinte se fait préalablement à la polymérisation inorganique. Il s'agit alors d'une répllication (ou transcription) directe, que l'on notera par la suite : A.

- la mésostructure est obtenue par effet coopératif entre les molécules tensioactives et les précurseurs inorganiques. Cette méthode en synergie sera notée : A'. Ce processus correspond d'ailleurs aux conditions de synthèse des MCM-41 où la concentration en molécules tensioactives est trop faible pour générer la formation d'une mésophase cristal liquide hexagonale en l'absence d'autres espèces chargées.



**Figure I.21** : Représentation schématique des différentes stratégies de mésostructuration. <sup>[62]</sup>

Afin d'accroître la maîtrise de ces deux techniques, plusieurs axes de recherche se sont développés :

- Recherche de nouvelles empreintes dans le but de contrôler la taille, la morphologie et la connectivité du réseau mésoporeux.

Dans les premiers temps, la variation des longueurs de chaînes hydrophobes des molécules tensioactives a permis de faire varier la taille des mésopores entre 2 et 5 nm <sup>[64]</sup> puis l'ajout d'agents gonflants hydrophobes au cœur des micelles (mesitylène ou trialkylamine) a étendu la gamme des tailles accessibles jusqu'à 10 nm. <sup>[65]</sup> Une troisième étape est franchie avec l'utilisation d'assemblages de copolymères à blocs permettant d'atteindre progressivement les 30 nm (cette famille de mésoporeux est appelée SBA). <sup>[66, 67]</sup> Au delà de 30 nm, des objets colloïdaux organiques

pré-organisés peuvent être employés, tels que : des cristaux colloïdaux de latex <sup>[68]</sup> ou des macromolécules biologiques (bactéries, virus)<sup>[69]</sup>.

Sur un plan topologique, le polymorphisme des agrégats de tensioactifs ou de copolymères à blocs ouvre un large éventail de structures (porosité uni-, bi- ou tridimensionnelle, possibilité de réseaux continus ou bicontinus). La succession de ces mésophases a fait l'objet de nombreuses études pour des systèmes binaires eau-tensioactif tant en conditions concentrées où le passage d'une géométrie à l'autre est imposée par des contraintes d'empilement <sup>[70]</sup> (adoption de la géométrie la plus compacte avec l'accroissement de la fraction volumique) qu'en conditions diluées où la structure des agrégats dépend de la géométrie des molécules tensioactives (ou plutôt de la forme du volume occupé par la molécule de tensioactif). Pour en rendre compte, Israechvili a introduit un paramètre de forme,<sup>[71]</sup> noté  $g$ , tel que :

$$g = \frac{v}{a_0 \cdot l_c}$$

(avec  $v$  et  $l_c$  respectivement le volume et la longueur des chaînes aliphatiques et  $a_0$ , la surface efficace des têtes polaires). La valeur de  $g$  conditionne le type de phase formée. La présence d'espèces chargées en solution telles que des précurseurs inorganiques peut affecter ces paramètres structuraux par écrantage électrostatique entre têtes polaires (dans ce cas, la valeur de  $a_0$  diminue). Cependant, ce concept a pu être appliqué avec succès pour expliquer la formation de certaines mésostructures inorganiques (obtenues par l'approche A).<sup>[72]</sup> De plus, une étude récente sur les mécanismes de mésostructuration <sup>[73, 74]</sup> de la silice montre qu'une augmentation de  $g$  entraîne les transitions de phase suivantes : cubique ( $Pm3n$ ) → hexagonal ( $P6m$ ) → cubique bicontinu ( $Ia3d$ ) → lamellaire. Pour autant, la mésostructure finale du matériau solide dépend fortement des interactions entre empreintes organiques et précurseurs inorganiques et plus particulièrement dans l'approche A'.

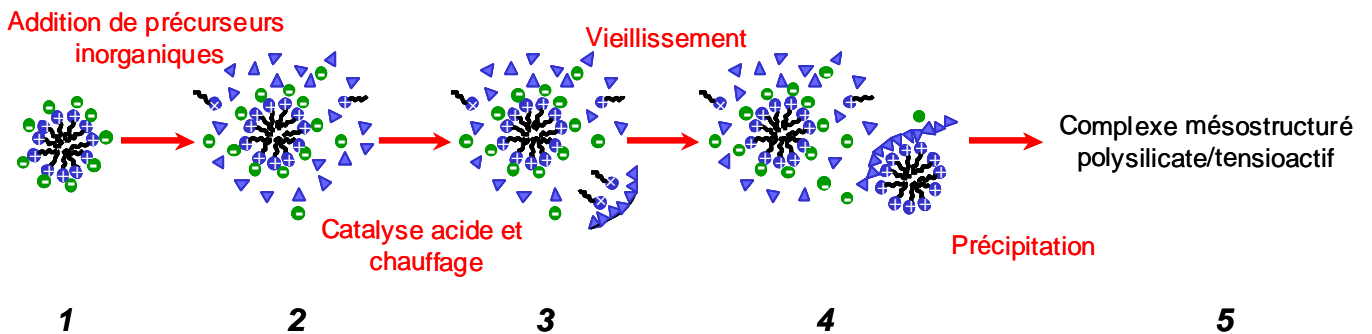
- *Compréhension des phénomènes intervenant à l'interface organique/inorganique.* Un grand nombre d'approches permettent l'obtention d'une mésostructure. Une manière de les classer consiste à considérer la nature des interactions mises en jeu. Lorsque des molécules tensioactives ioniques sont employées, les interactions gouvernant l'agencement du réseau inorganique autour de l'empreinte organique sont de nature électrostatique. Quatre configurations peuvent être rencontrées, deux approches dites « directes » mettant en présence des molécules tensioactives ( $S$ ) et des espèces inorganiques ( $I$ ) de charges opposées <sup>[75]</sup> :  $S^+ I^-$  et  $S^- I^+$ , et deux approches qualifiées « d'indirectes » où le contre-ion ( $M$  ou  $X$ ) du tensioactif établit un pontage entre deux éléments de charge identique :  $S^+ X^- I^+$  et  $S^- M^+ I^-$ . Les molécules tensioactives non-ioniques (empreinte neutre)

offrent l'avantage de pouvoir former une interface organique/inorganique à pH neutre par le biais de liaisons hydrogène ou d'interactions dipolaires :  $S^0 I^0$ ,  $N^0 I^0$  ou  $N^0 F I^+$ . La communauté s'est attachée à comprendre les mécanismes coopératifs intervenant dans la voie A' et notamment dans le cas des MCM-41 ( $S^+ I$ ) afin de mieux maîtriser la synthèse. La synthèse des MCM-41 fait intervenir une concentration en molécules tensioactives trop faible pour générer la formation d'une mésophase cristal liquide hexagonale. Un effet coopératif entre source de silice et tensioactif doit être à la base de l'organisation observée. Dans un premier temps, avant l'incorporation de la silice, les molécules tensioactives étant en concentration supérieure à la concentration micellaire critique (C.M.C.), elles s'auto-organisent en micelles sphériques afin de minimiser leur énergie libre. Dans un second temps avec l'ajout des espèces inorganiques, quatre types d'interactions régissent l'organisation de l'ensemble <sup>[76, 77]</sup> : organique-organique, organique-inorganique, inorganique-inorganique et une contribution de la solution. Afin de minimiser l'énergie libre du système, des interfaces organiques-inorganiques apparaissent puis des micelles organiques cylindriques s'organisent en une structure hexagonale et enfin la phase inorganique condense autour de cette empreinte supramoléculaire. Les étapes intermédiaires à la formation de cette structure ont été discutées dans la littérature avec plusieurs propositions s'appuyant sur des observations expérimentales partielles du fait de la grande complexité du système :

- (1) des canaux cylindriques discrets et initialement désordonnés, constitués de micelles cylindriques générées par échange d'ions (contre-ion du tensioactif remplacé par un précurseur inorganique de même charge) recouvertes de plusieurs monocouches de silice, s'arrangent en réseau hexagonal suite au vieillissement (polycondensation de la silice) et au traitement thermique.<sup>[78]</sup>
- (2) une structure lamellaire est formée lorsque les précurseurs inorganiques de charge négative sont en présence des tensioactifs cationiques (RMN  $N^{14}$ ) puis lorsque les précurseurs polymérisent (diminution de la densité de charges négatives) l'interface hybride se courbe afin d'assurer l'électroneutralité de l'interface en augmentant le ratio : inorganique/surfactant. Cette modification de courbure induirait alors la transition vers une phase hexagonale.<sup>[76, 77]</sup>
- (3) Firouzi et al. <sup>[80]</sup> montrent qu'à un pH très élevé (pH≈14) où la polycondensation des précurseurs inorganiques est inhibée, un échange d'ions permet la formation de cristaux liquides hybrides (micelles cylindriques entourées d'oligomères inorganiques) se comportant comme un système lyotrope mais pour des concentrations en molécules tensioactives beaucoup plus faibles. Dans un premier temps, une phase lamellaire est formée puis une phase hexagonale. La calcination permet une condensation irréversible des espèces inorganiques. Ce

travail confirme l'importance de la densité surfacique de charge (proposition 2) et révèle l'interaction préférentielle des têtes chargées de tensioactif (ammonium quaternaire) avec l'oligomère de silice  $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]^{8-}$  appelé : D4R pour « double four-ring ». Les raisons invoquées sont une proximité des surfaces efficaces de la tête polaire et de l'anion inorganique (0,094  $\text{nm}^2$  vs. 0,098  $\text{nm}^2$ ) ainsi qu'une distribution de charge similaire.

- (4) une contribution plus récente,<sup>[81]</sup> partant du double constat qu'aucune mésophase organique organisée n'est présente avant précipitation et que l'échange ionique autour des micelles est relativement faible, propose une analogie avec les systèmes polyélectrolytes-tensioactifs. Ainsi, des oligomères inorganiques fixeraient des molécules tensioactives (interaction  $S^+ I^-$ , correspond à l'étape 3 de la figure I.22) en quantité d'autant plus grande que la taille de l'oligomère augmente, jusqu'au point où la concentration locale permet la formation de micelles (étape 4 de la figure I.22) qui dès lors serviraient de réservoir pour le « pré-polymère » en croissance. Rapidement après la formation de ces complexes micelle/oligomère hybride, la précipitation pourrait intervenir et au cours du vieillissement, l'arrangement hexagonal apparaître.



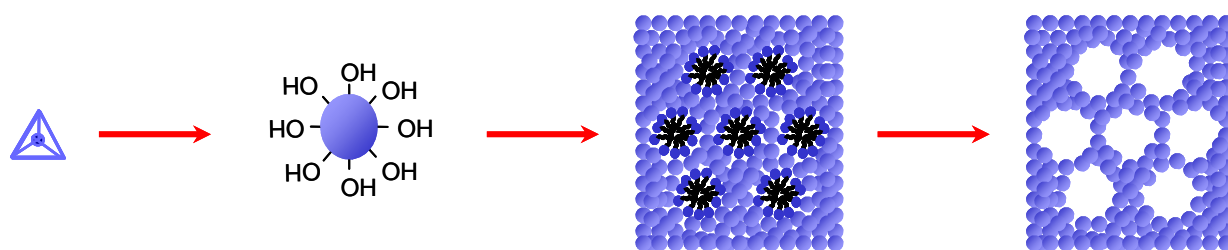
**Figure I.22** : Schéma de principe du mécanisme de formation des MCM-41 proposé par Zana et al.<sup>[81]</sup>

Dans l'ensemble, ces propositions s'accordent à reconnaître le rôle majeur de l'interaction organique/inorganique dans le processus de mésostructuration. Cependant, les résultats et les interprétations sont assez contradictoires notamment sur l'existence et le rôle de l'échange d'ions. Ces discordances reflètent le caractère partiel des données expérimentales exploitées car il n'y a pas de vision générale de l'ensemble du processus. En effet, les systèmes étudiés ne sont pas tous identiques, un grand nombre de paramètres influencent le processus (température, pH, concentration, cinétique de polymérisation, commensurabilité entre réseau organique et structure inorganique). Enfin, la rapidité et la simultanéité de plusieurs phénomènes en phase homogène puis hétérogène compliquent fortement l'étude du système.

- *Réactivité des précurseurs inorganiques.* Le contrôle des cinétiques d'hydrolyse et de condensation est essentiel afin de reproduire fidèlement une empreinte ou d'en favoriser la formation avant répliation. Pour se faire, différentes stratégies ont été mises en place s'appuyant sur un grand nombre de paramètres <sup>[56, 57]</sup> : le pH réactionnel, l'utilisation d'agents complexant pour inhiber la condensation, l'utilisation de solvants non aqueux, la concentration en réactifs, l'état d'oxydation des précurseurs, le design de nouveaux précurseurs (groupes chélatants,...) ...

### 3.2.3 L'approche des briques élémentaires (nanobuilding block (NBB) ou approche nanotectonique)

Dans cette seconde voie, la mésostructuration est obtenue par l'agencement de particules nanométriques préformées (figure I.23).<sup>[82]</sup>



**Figure I.23 :** Schéma de principe de l'assemblage de briques élémentaires autour d'une mésophase lyotrope pré-organisée (l'échelle est arbitraire).

Ces particules peuvent être obtenues par broyage ou usinage d'un solide (approche dite « top-down ») ou construits par la chimie des solutions <sup>[56, 57, 83]</sup> (approche « bottom-up »). Les « nanomatériaux » obtenus par l'assemblage de ces « briques élémentaires » de taille nanométrique présentent des propriétés sensiblement différentes de celles des matériaux massifs. A titre d'exemple, comme pour les atomes ou les molécules, les états électroniques associés aux nanoparticules sont quantifiés, à la différence des solides chez lesquels on rencontre des bandes d'énergie. Ces propriétés électroniques particulières induisent des propriétés électriques (quantification de la conductivité électrique) et optiques (variation du seuil d'adsorption optique avec le diamètre de la particule) originales qui font le succès des nanomatériaux <sup>[84, 85, 86]</sup> dans les domaines de l'électronique, de la photonique ou du biomédical. Par ailleurs, cette approche permet la réalisation de structures bien définies du fait de la plus faible réactivité et de la morphologie bien calibrée de ces objets colloïdaux. La mésoporosité finale du matériau peut être générée comme dans l'approche moléculaire : par transcription directe d'une empreinte mésoscopique (voie A) ou par synergie avec des molécules tensioactives (voie A'). En revanche, une mésoporosité interparticulaire peut apparaître si le diamètre des particules est inférieur à environ 70 nm (dans le cas d'un empilement compact de particules sphériques monodisperses). Au delà, une

macroporosité verra le jour. De manière générale, les matériaux ainsi obtenus ne présentent pas des micropores sauf si les briques élémentaires sont elles-même microporeuses (des zéolithes de type silicalite sont régulièrement employées dans ce but).

A présent, nous allons brièvement évoquer les principaux axes de recherche concernant cette approche :

- *La nature chimique de la particule* va déterminer l'usage du matériau. Dans ce sens, des nanoparticules aux compositions très variées (organiques, inorganiques ou composites) ont été synthétisées. De surcroît, la matière peut être distribuée de multiples façons au sein de la particule : particules pleines et homogènes, particules creuses ou particules cœur-écorce dont la nature chimique du cœur diffère de celle de la périphérie (écorce). Dans ce dernier cas, le cœur peut être centré ou décentré.

- *Sur un plan morphologique*, une grande variété de nanoparticules est actuellement accessible avec une bonne reproductibilité lors des synthèses. La gamme s'étend de structures isotropes <sup>[87]</sup> (les plus répandues car les plus favorisées en raison « du faible coût » en énergie de surface) à des structures très anisotropes <sup>[88, 89]</sup> en passant par des morphologies complexes <sup>[90]</sup> permettant d'envisager des assemblages nanoparticulaires sophistiqués où la porosité interparticulaire serait modulable (taille, forme et connectivité) à condition de contrôler l'enchaînement périodique de ces briques. En effet, au delà de la porosité, un grand nombre de propriétés découleront de la bonne organisation des particules. <sup>[91]</sup>

- *Les processus d'assemblage « externes »*. <sup>[92]</sup> Ces méthodes ont été initialement développées pour la réalisation de cristaux colloïdaux destinés à l'électronique mais nous verrons dans la partie suivante qu'elles ont permis la réalisation de structures poreuses particulièrement bien définies. Parmi ces techniques, on peut citer : l'évaporation, la sédimentation, l'électrophorèse ou la technique de Langmuir-Blodgett. Suivant la technique mise en œuvre, les résultats obtenus varient en terme de structure cristalline et de compacité du réseau, d'épaisseur du cristal, d'état de la couche superficielle ou encore de vitesse de réalisation (de quelques heures à plusieurs mois pour la sédimentation).

- *La fonctionnalisation de surface* peut être un complément voire même un autre outil particulièrement efficace et prometteur à la fois pour distribuer les nanoparticules en structures bi- ou tridimensionnelles <sup>[93]</sup> et pour conférer de nouvelles fonctions au matériau (propriétés de mouillage, de catalyse, etc.). Les stratégies de fonctionnalisation actuelles rendent possible une maîtrise de la liaison interparticulaire : flexibilité, longueur, force de liaison (suivant la nature de celle-ci : liaison covalente, interaction électrostatique) et dans certains cas, un ciblage spécifique



peut être obtenu par le biais de processus bio-inspirés de reconnaissance moléculaire utilisant des connecteurs biologiques tels que des complexes streptavidine-biotine.<sup>[94]</sup> En outre, la manière dont ces fonctions sont réparties à la surface des particules est tout aussi importante. Dans cette optique, beaucoup de travaux portent sur une distribution anisotrope des fonctions chimiques. C'est le cas des nanoparticules Janus portant des fonctions chimiques différentes sur chaque hémisphère ouvrant de nouvelles perspectives notamment pour la stabilisation d'interfaces<sup>[95]</sup> ou la vectorisation biologique.<sup>[96]</sup> Pour conclure sur cet aspect prometteur, de Gennes imaginait en 1998,<sup>[97]</sup> « une nouvelle chimie » basée sur des particules fonctionnalisées selon une coordinence donnée, à l'image des atomes.

Enfin, il faut mentionner que la mésostructuration ne se cantonne pas autour de phases organisées de molécules tensioactives mais peut aussi provenir d'une réaction chimique confinée dans des « micro-réacteurs » eux-aussi issus de la matière molle tels que des micro-émulsions<sup>[98]</sup> ou des vésicules multilamellaires.

### 3.3 Les macroporeux ( $\varnothing > 50\text{nm}$ ) : un second niveau de hiérarchie pour l'accès à de plus hauts débits d'écoulement.

L'élaboration de matériaux macroporeux est un art beaucoup plus ancien. Les aspects les plus récents de la réalisation de matériaux macroporeux inorganiques hiérarchisés ayant fait l'objet de peu d'articles de revue,<sup>[99, 100]</sup> nous allons y attacher une attention particulière.

Ce paragraphe s'articule en deux parties. La première se rapporte aux techniques dites : « dures », industriellement mises en œuvre depuis le début du siècle dernier pour synthétiser des métaux, des polymères organiques ou des céramiques macroporeuses. La seconde partie abordera les techniques dites : « douces », développées à la fin du siècle dernier et permettant la synthèse de matériaux hiérarchisés.

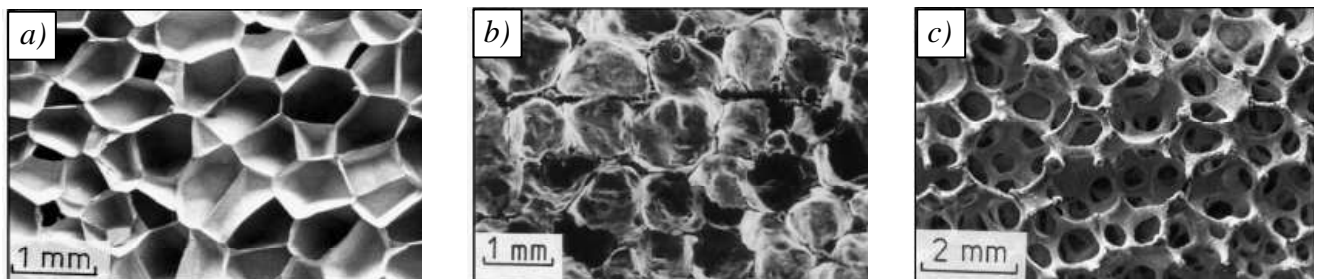
#### 3.3.1 Les méthodes dites : « dures »

La notion de dureté se rapporte ici à la quantité d'énergie souvent mise en œuvre sous la forme de hautes températures et/ou pressions pour réaliser industriellement des matériaux macroporeux solides.<sup>[9]</sup> Pratiquement, c'est l'exemple du soufflage de verre où de l'air est initialement soufflé directement dans du verre à l'état liquide. La fabrication généralisée et intensive de matériaux macroporeux attendra les années 1930-40. En 1943, Sosnick propose de faire les premières mousses d'aluminium en mélangeant à haute température et sous haute pression

un mélange d'aluminium et de mercure, lequel se vaporise lorsque la pression est abaissée permettant la formation d'une mousse d'aluminium qui devient solide après refroidissement.<sup>[101]</sup>

Dix ans plus tard, des méthodes moins dangereuses mais toujours basées sur l'utilisation d'un métal à l'état liquide voient le jour. Rapidement, la fabrication industrielle de mousse d'aluminium débute pour le bénéfice de l'U.S. Navy. Depuis cette période, l'industrie des solides macroporeux s'est

considérablement développée au niveau des matières premières mises en jeu (figure I.24) : métaux (Al, Ni, Cu,...), céramiques ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , graphite), polymères organiques (polyuréthanes, polypropylène, polyéthylène,...), mais aussi des applications<sup>[9]</sup> : matériaux de structure allégés, d'isolation acoustique ou thermique, absorbeurs de chocs, filtration / échange, stockage, électrodes, batteries,...



**Figure I.24 :** Images de M.E.B. de différents types de mousses produites dans l'industrie : (a) mousse de polyéthylène, (b) mousse de verre, (c) mousse de zircone.<sup>[4]</sup>

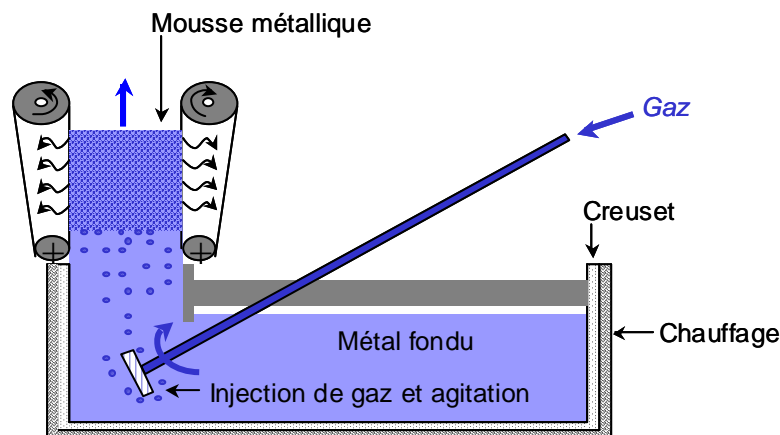
Il existe un grand nombre de méthodes permettant la fabrication industrielle de ces structures poreuses. Beaucoup d'entre-elles sont communes mais d'autres sont plus spécifiques et utilisent par exemple les propriétés de frittage des céramiques ou la possibilité d'électrodéposition associée aux métaux sous leur forme ionique. Une façon de classer ces différentes approches<sup>[9]</sup> est de considérer l'état initial du matériau au moment de sa transformation en matériau poreux : liquide, solide ou gaz.

#### a. à l'état liquide :

Tout d'abord, précisons que seuls les matériaux issus de ces procédés en voie liquide peuvent être qualifiés de mousses solides. La structure géométrique de leur réseau poreux aura été initialement fixée par les règles de minimisation de surfaces propres à ce type de dispersion (gaz dans liquide). Les matériaux issus des autres voies de synthèse seront plus généralement qualifiés de matériaux cellulaires ou poreux.

(1) La manière la plus « immédiate » de procéder consiste à injecter un gaz (air, azote, argon) depuis une source extérieure vers la matière en fusion à la manière d'un souffleur de verre. Il s'agit

de la méthodologie la plus répandue dans l'industrie des mousses métalliques. Dans le cas de l'aluminium, une première étape consiste à préparer un mélange d'aluminium en fusion (à 680°C) et de particules céramiques permettant d'ajuster la viscosité du milieu (formations d'oxydes) afin de stabiliser la future mousse vis à vis du drainage (écoulement de la phase liquide sous l'effet de la gravité) et de contrôler la taille des bulles. Une fois cet ajustement de viscosité effectué, la mousse est générée (figure I. 25) par l'action combinée d'une injection de gaz (dispersion du gaz sous forme de bulles) et d'une agitation (distribution uniforme des bulles dans le métal en fusion). La mousse ainsi formée remonte à la surface et est récupérée par un tapis roulant sur lequel la mousse refroidit et solidifie.



**Figure I.25:** Schéma de principe d'un réacteur industriel pour la production de mousses métalliques par injection de gaz dans un métal en fusion.<sup>[22]</sup>

Les matériaux ainsi produits présentent des porosités allant de 80 à 98% correspondant à des densités comprises entre 0,069 et 0,54 pour l'aluminium. La taille moyenne des pores peut varier sous l'effet du débit de gaz appliqué, de l'agitation et/ou de la viscosité entre 3 et 25 mm pour des épaisseurs de parois autour de 70 $\mu$ m (figure I.26.a). Cependant, les réseaux poreux ainsi préparés présentent en général un gradient de densité et de taille de pore provoqués par le drainage malgré la présence d'agents viscosifiants ainsi qu'une distorsion de la morphologie poreuse induite par le cisaillement du tapis roulant utilisé pour la récupération.<sup>[102]</sup>

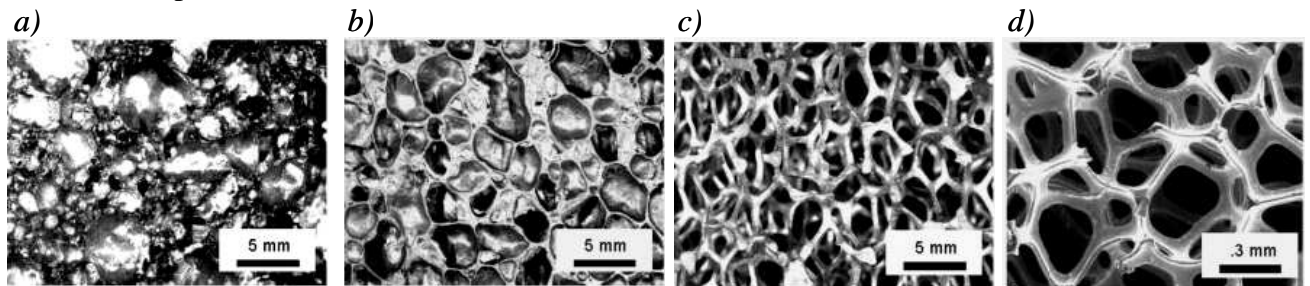
Ces caractéristiques structurales entraînent une anisotropie des propriétés mécaniques,<sup>[103]</sup> et de plus, la présence en quantité relativement importante de particules céramiques (entre 10 et 20 vol.%) peut poser problème. Néanmoins, cette approche permet la fabrication continue et à moindre coût de grands volumes de mousses métalliques de basse densité (environ 1000 kg/h d'après [104]) dont la forme macroscopique peut être modulée par l'usage de moules aux formes adaptées.

(2) Une variante consiste à générer un dégagement gazeux *in situ* par le biais d'un agent gonflant (figure I.26.b). Celui-ci peut être réactif, comme dans le cas des mousses de verre expansé <sup>[105]</sup> fabriquées à partir d'un mélange de poudres réductrices et de poudre de verre alumineux (c'est une manière de valoriser des verres usagés préalablement broyés <sup>[106]</sup>) en présence d'un excès de sulfate alcalin ou alcalino-terreux. Au delà de la température de transition vitreuse (entre 800°C et 900°C), les espèces réductrices décomposent le sulfate en produisant des bulles de gaz sulfureux qui restent piégées dans le mélange visqueux (à l'état liquide « surfondu » entre  $T_g$  et  $T_{\text{fusion}}$ ). Après refroidissement on obtient une mousse légère (densité comprise entre 0,16 et 0,6) et rigide (matrice céramique).

L'agent gonflant peut aussi se présenter sous une forme inerte vis à vis des autres espèces et être vaporisé par traitement thermique. Un premier exemple pratique, concerne la synthèse de mousses de polyuréthane <sup>[107]</sup> (mousses les plus utilisées à l'heure actuelle) qui peut être effectuée à partir de la réaction entre des polyols (polyéthers ou polyesters) et des polyisocyanates (diisocyanate de toluylène ou diisocyanate de diphenylméthane) en présence d'un solvant léger tel que le trichlorofluorométhane, de catalyseur (amines ou sels métalliques), d'agents réticulants et de tensioactifs (stabilisation des interfaces liquide-air). Le moussage est obtenu en activant thermiquement la vaporisation du solvant sous l'effet conjugué de la réticulation exothermique du polymère et de l'action d'une presse chauffante qui en outre permet de contrôler l'expansion volumique de la mousse ainsi que la morphologie poreuse. Les densités apparentes associées à ce type de structure sont assez faibles, comprises entre 0,025 et 0,040. En l'absence de presses chauffantes (expansion libre), le procédé peut être classé parmi les voies douces et les densités obtenues sont logiquement plus basses : entre 0,016 et 0,030.

(3) Une troisième approche consiste à imprégner un moule de matériau cellulaire organique pour en reproduire la structure. Une première étape concerne la fabriquer d'une mousse de polymère organique ayant les caractéristiques structurales voulues puis à imprégner cette empreinte par une résine résistante aux traitements thermiques. Une fois la résine durcie, un traitement thermique permet l'élimination de l'empreinte organique et il ne reste plus qu'à introduire le métal fondu dans ce moule. Afin que le métal liquide puisse pénétrer l'ensemble du réseau il est souvent nécessaire d'appliquer de hautes pressions et un traitement thermique. Une fois l'imbibition terminée, le moule en résine est éliminé par un jet d'eau sous haute pression. Cette dernière étape réussie on obtient la réplique exacte de l'empreinte organique de départ (figure I.26.c). Cette approche comporte beaucoup d'obstacles techniques. Particulièrement, on peut citer la difficulté d'imbibition de l'ensemble du réseau par le métal fondu ainsi que l'élimination du moule sans

altération de la structure métallique sous-jacente. Ces difficultés et le grand nombre d'étapes nécessaires au succès de ce procédé entraînent des coûts de fabrication importants et de très faibles volumes de production.



**Figure 1.26 :** Images de M.E.B. de mousses métalliques obtenus suivant différentes méthodologies : (a) moussage direct, (b) moussage indirect par agent gonflant, (c) moulage d'une empreinte (résine thermo-résistante), (d) dépôt en phase vapeur sur une mousse organique.<sup>[22]</sup>

(4) De façon plus anecdotique, une autre voie exploite la possibilité d'utiliser un système eutectique entre certains métaux à l'état liquide et de l'hydrogène gazeux. Pratiquement, si on liquéfie l'un de ces métaux dans une atmosphère d'hydrogène et sous haute pression (50 atm), on obtient une solution homogène chargée en hydrogène et se comportant comme un corps pur (on se trouve à la composition eutectique). Si l'on abaisse la température, la solution va connaître une transition de phase vers un système biphasique hétérogène (solide+gaz). Lorsque le refroidissement débute, des fronts de solidification se propagent à des vitesses de 1mm/s. L'hydrogène situé au voisinage du front forme des bulles de gaz qui après dépassement du front seront figées dans la partie solide. La morphologie du réseau poreux est déterminée par la quantité d'hydrogène, la pression au dessus de la solution, la direction et la vitesse de refroidissement. En général, les pores sont allongés dans la direction de propagation du front avec des tailles moyennes variant entre 10  $\mu\text{m}$  et 10 mm. Les porosités sont comprises entre 5 et 75 %. Cette technique est encore peu utilisée en raison de la grande polydispersité en taille de pores.

(5) Enfin, un métal peut être utilisé sous sa forme ionique. L'utilisation de l'électrodéposition pour la réalisation de structures tridimensionnelles est récente et connaît un fort développement. Le principe général de ces approches consiste à utiliser un substrat poreux organique (rendu conducteur par ajout de graphite ou de noir de carbone) servant à la fois d'empreinte structurale et de cathode sur laquelle on fait un dépôt par le biais d'un montage électrolytique. L'électrolyte dans lequel baigne le substrat contient des ions métalliques chargés positivement qui sous l'effet de polarisation des électrodes vont migrer vers le substrat (cathode) pour s'y déposer sous forme métallique (réduction). Une fois le dépôt obtenu un traitement thermique permet d'éliminer

l’empreinte organique. Cette méthode est utilisée industriellement pour la fabrication de mousses de nickel, nickel-chrome ou cuivre.

**b. à l’état solide :**

Ces procédés concernent essentiellement l’élaboration de mousses céramiques ainsi que quelques mousses métalliques. Une première façon d’opérer consiste à utiliser des poudres céramiques de granulométrie assez resserrée que l’on soumet à un traitement thermique accompagné ou non d’une contrainte de pression. Lors du processus, les particules individuelles s’unissent avant de perdre leur identité avec la solidification des joints de grain pour aboutir *in fine* à un polycristal combiné à une phase poreuse continue dont la fraction volumique dépendra notamment de la distribution en taille de la poudre initiale. Ainsi, plus le spectre des tailles de grain est large et plus le matériau sera dense et donc moins poreux puisque toutes les lacunes seront occupées par des grains de taille adaptés (pour le chimiste, c’est l’image du passage d’un réseau cubique à un réseau de plus grande compacité tel que cubique à faces centrées).

Une seconde méthode tire profit de porogènes organiques dispersés au sein d’une fine (relativement au diamètre du porogène) poudre inorganique dont la granulométrie peut être large afin d’assurer une bonne densification de la matrice (minimisation de la porosité inter grain) après traitement thermique. Un exemple concerne la réalisation de titane (ou de nickel) hautement poreux à partir d’un mélange de particules de carbamides (diamètre compris entre 0,4 et 2,5 mm) et de poudre de titane (diamètre inférieur à 0,45  $\mu\text{m}$ ). Après une étape de mise en forme par pressage ( $P = 166 \text{ MPa}$ ) et chauffage ( $T = 170 \text{ }^\circ\text{C}$ ) afin d’obtenir une structure cohérente, le matériau composite est traité à  $1400^\circ\text{C}$  afin d’éliminer le porogène et réaliser le frittage du squelette. Le matériau final présente des porosités pouvant aller jusqu’à 80% pour certains alliages.

**c. à l’état gazeux <sup>[9]</sup> :**

Il est possible de fabriquer des mousses métalliques à partir d’un métal à l’état gazeux en utilisant une forme poreuse modèle qui définit la structure du matériau final. En pratique, un métal en phase vapeur est généré dans une chambre à vide où se trouve la structure modèle solide (mousse de polymère organique) dont la température est suffisamment basse pour permettre la condensation du métal à la surface de l’empreinte. L’épaisseur du film métallique ainsi déposé dépendra du temps d’exposition et de la concentration en métal dans la phase vapeur. Après ce traitement, le polymère modèle est éliminé par traitement thermique ou chimique. Les matériaux

poreux ainsi obtenus présentent des structures très proches de celles issues d'une électrodéposition (figure I.26.d).

**d. bilan sur les méthodes dures :**

*Ce paragraphe nous a permis de percevoir l'importance des procédés de moussage développés depuis plus de cinquante ans dans l'industrie. Les conditions de température et de pression mises en œuvre sont peu favorables aux techniques de méso- et microstructuration présentées précédemment, et contraire, au concept de chimie douce. Néanmoins, la variété des stratégies de moussage et leur efficacité pour une production à grande échelle, constituent une source d'inspiration pour les méthodes douces que nous allons aborder.*

### 3.3.2 Les méthodes « douces »

La fabrication du pain est une réalisation en conditions douces d'un matériau macroporeux dont la structure du réseau poreux peut être globalement contrôlée par le pétrissage : un pétrissage rapide et long induit la formation de petits pores répartis de manière homogène alors qu'une action lente et courte débouchera sur des alvéoles plus grandes aux contours irréguliers. Cette porosité partiellement fermée est générée *in situ* par dégagement de CO<sub>2</sub> (fermentation alcoolique) et piégeage du gaz dans un réseau de protéines contenues dans la farine : le gluten. La topologie du réseau poreux est directement reliée au comportement rhéologique de la pâte et donc à l'action du pétrissage sur le réseau de gluten. De manière connexe, on peut revenir sur la synthèse des mousses de polyuréthane qui peuvent être obtenues en voie douce, en l'absence de presse chauffante, et de façon très courante (bricolage). En effet, un moyen simple d'obtenir une mousse de polyuréthane en condition douce est d'ajouter de l'eau au mélange initial, liquide et froid, de polyol et de polyisocyanate. Dans ces conditions, l'hydrolyse des groupements polyol génère un dégagement gazeux de CO<sub>2</sub> et la formation de groupements urée rigides. De manière générale, les industriels privilégient la vaporisation du solvant, c'est-à-dire une méthode dure, pour éviter la formation de CO<sub>2</sub> et afin de pouvoir adapter les propriétés du gaz dispersé à l'application finale. Par exemple, dans le cadre de l'isolation thermique l'emprisonnement du CO<sub>2</sub> peut poser des problèmes d'efficacité et de durabilité du matériau.<sup>[108]</sup> En effet, la rigidité de ces matériaux est fortement liée à la densité de réticulation et à la flexibilité des liaisons intramoléculaires nous avons vu que l'architecture poreuse jouait un rôle déterminant. Le contrôle structural est principalement orienté vers la maîtrise de la monodispersité, de l'homogénéité de la distribution des bulles et de la connectivité (mousses rigides à porosité fermée ou mousse flexibles à porosité ouverte). Les

moyens mis en œuvre consistent généralement à élaborer des formules catalytiques permettant de maîtriser la compétition entre moussage et polymérisation (stabilisation chimique de la mousse grâce au contrôle de la viscosité).

*Ainsi, nous voyons qu'il est possible de fabriquer un matériau solide macroporeux organique en conditions douces avec un contrôle morphologique global lié à l'action mécanique de mélange et à la rhéologie du milieu. A présent, nous allons évoquer d'autres stratégies douces permettant de combiner une hiérarchie de pores au sein d'un matériau inorganique.*

**a. la transcription d'une empreinte (« transcriptive synthesis »<sup>[109]</sup>)**

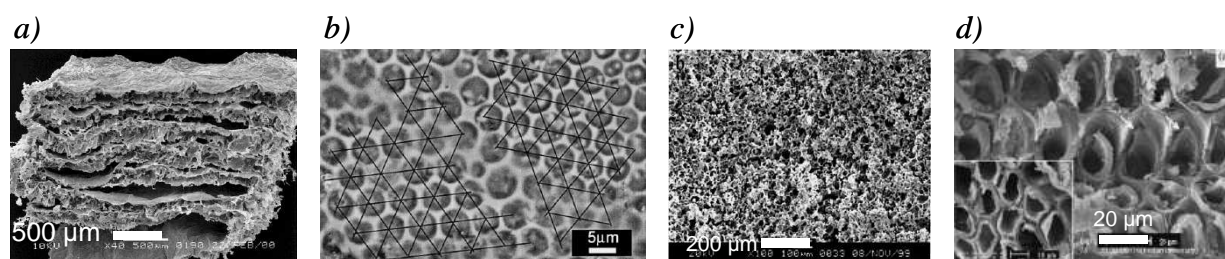
De la même manière que pour les mésoporeux, la transcription peut être obtenue de façon directe à partir d'une empreinte pré-organisée ou par synergie entre l'empreinte et la matrice inorganique en croissance. Dans la grande majorité des cas, c'est la première approche qui est privilégiée. Le procédé de transcription généralement mis en œuvre consiste à imprégner la structure modèle par une solution liquide (sol de monomères inorganiques ou de nanoparticules). En conséquence, l'originalité des différentes approches découle fortement des structures modèles utilisées. Celles-ci peuvent être classées en deux catégories, naturelles ou artificielles :

▪ *les empreintes naturelles*

La relation existant entre les propriétés remarquables des bio-matériaux et leur architecture hiérarchisée aux formes si complexes à reproduire constitue une forte source de motivation.<sup>[40]</sup> Une façon « simple » d'accéder à ces morphologies est d'utiliser directement les empreintes organiques naturelles dont découlent ces formes. Stephen Mann et al. sont parmi les premiers à s'être engagés sur cette voie en utilisant une bactérie (*Bacillus Subtilis*) composée de filaments co-alignés comme empreinte. Celle-ci est imprégnée par un sol (*voie 1* : précurseurs moléculaires avec molécules tensioactives ou *voie 2* : nanoparticules de silice) puis, après vieillissement l'empreinte est éliminée par traitement thermique (600°C). Cette approche inspirée de celles des mésoporeux et donc du vivant permet d'obtenir des fibres de silice macroporeuses (canaux cylindriques juxtaposés de diamètre  $\approx 0,5\mu\text{m}$ , épaisseur des parois  $\approx$  entre 50 et 200nm). Suivant la stratégie adoptée, ces fibres peuvent présenter une mésoporosité (*voie 1*) ou non (*voie 2*). Trois ans plus tard, plusieurs études poursuivent dans le même esprit en tirant bénéfice soit de la matrice organique ( $\beta$ -chitin) dirigeant la formation du squelette de la seiche (figure I.27.a),<sup>[110]</sup> soit d'un squelette d'oursin (aragonite :  $\text{CaCO}_3$ ),<sup>[111]</sup> soit d'un squelette de diatomée comme canevas pour la croissance de



crystallites de zéolites (silicalites de diamètre  $\approx 80\text{nm}$ ) préalablement disséminés en surface,<sup>[112]</sup> ou bien encore de cellules vivantes (cellules nommées : « W303-1A ») organisées en structures hexagonales pour la réalisation de films macroporeux (figure I.27.b)<sup>[113]</sup>. Plus récemment, deux approches utilisant différentes formes de polysaccharides et permettant l'élaboration de monolithes à la macrostructure bien définie ont émergé. L'une met à contribution l'empois d'amidon de pomme de terre.<sup>[114]</sup> Le chauffage d'une suspension aqueuse d'amidon induit la formation un hydrogel semi-cristallin (il s'agit alors d'empois d'amidon constitué à  $\approx 20\%$  d'amylose (molécule linéaire) et  $\approx 80\%$  d'amylopectine (molécule ramifiée)). Cette opération réalisée, le gel est imprégné par un sol de particules de silice<sup>[115]</sup> ou de titane<sup>[116]</sup> pour permettre la production de monolithes macroporeux. Les macropores sont répartis de façon désordonnée et leur diamètre varie entre  $0,5$  et  $50\ \mu\text{m}$  suivant la concentration initiale en amidon et le rapport amidon/nanoparticules inorganiques (figure I.27.c). Dans le cas de la silice, une mésoporosité interparticulaire ainsi qu'une microporosité inhérente aux nanoparticules utilisées viennent se rajouter à la macroporosité. L'autre méthode utilise la structure poreuse anisotrope du bois constitué en majorité de polysaccharides (environ  $45\%$  de cellulose et environ  $20\%$  d'hémicellulose). Une première étude s'est attachée à reproduire la structure de différentes essences (peuplier, pin, chêne, acajou) en l'infiltrant par une solution contenant des précurseurs moléculaires ainsi qu'un tensioactif cationique en pH acide et en milieu alcoolique.<sup>[117]</sup> Les objets ainsi obtenus présentent des macropores aux dimensions variables (entre  $5\ \mu\text{m}$  et  $100\ \mu\text{m}$ ) et aux morphologies assez semblables aux empreintes. Le principal moyen de contrôle macro structural s'appuie sur la variété des modèles. Les parois de silice présentent une micro- et une mésoporosité permettant d'accéder à des surfaces spécifiques comprises entre  $350$  et  $620\ \text{m}^2/\text{g}$ . Suivant la démarche d'ensemencement par des nucléis de zéolites déjà mentionnée, Tang et al. ont utilisé différentes structures végétales en guise de support telles que du cèdre, du bambou<sup>[118]</sup> ou des membranes d'ester acétate de cellulose<sup>[119]</sup> comme sites de croissance pour des silicalites (zéolites, figure I.27.d).



**Figure I.27 :** Clichés de M.E.B. de monolithes macroporeux obtenus en utilisant : (a) une matrice organique de  $\beta$ -chitin<sup>[110]</sup>, (b) des cellules vivantes<sup>[113]</sup>, (c) de l'empois d'amidon<sup>[114]</sup>, (d) la structure végétale du Cèdre.<sup>[118]</sup>

Les matériaux ainsi obtenus présentent une hiérarchie de pores combinant macroporosité, mésoporosité interparticulaire et microporosité (zéolithes) pour des surfaces spécifiques de l'ordre de 300m<sup>2</sup>/g.

*Cette approche donne effectivement accès à des structures macroporeuses dans une gamme de taille étendue mais le contrôle structural est fortement dépendant des ressources naturelles et n'est pas toujours en adéquation avec les demandes technologiques. Dans ce but, des empreintes artificielles aux contours contrôlés se sont développées.*

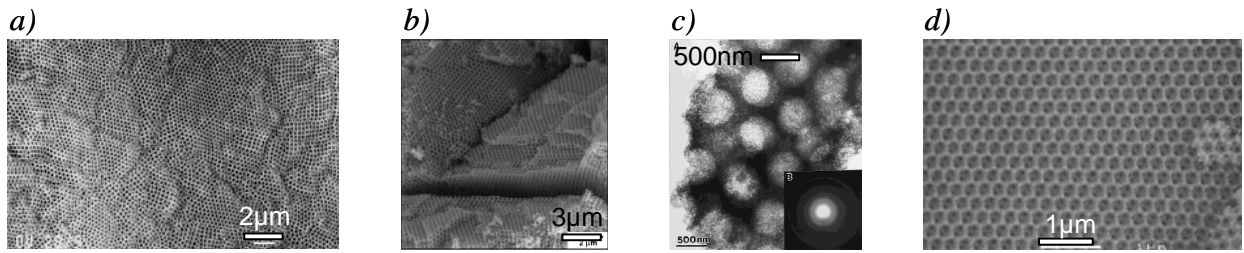
- *les empreintes artificielles*

Les cristaux colloïdaux formés d'un assemblage périodique à longue distance de nanoparticules organiques généralement sphériques telles que des latex (polystyrène) ou du PMMA constituent un outil particulièrement intéressant pour la réalisation de structures macroporeuses calibrées et homogènes. En 1997, Velez et al.<sup>[120]</sup> montrent que l'on peut obtenir des matériaux de SiO<sub>2</sub> macroporeux ordonnés en imprégnant une structure opale composée de nanoparticules de latex, obtenue par sédimentation sur plusieurs mois, par un sol de silice en présence de tensioactifs. Après vieillissement et traitement thermique, une structure macroporeuse uniforme est obtenue malgré le très fort effet de densification observé (de 20 à 35%). La gamme de taille des pores varie de 150nm à 1µm suivant la taille des latex utilisés. Dès lors, un grand nombre de travaux se sont développés autour de plusieurs axes :

- *La diversification des composants matriciels.* Depuis 10 ans, une grande variété de microstructures a pu être associée à cette approche ouvrant le champ à de nombreuses applications. Dans les premiers temps, la polymérisation d'espèces moléculaires a été privilégiée pour la réalisation de matrices en : SiO<sub>2</sub> (figure I.28.a),<sup>[120]</sup> TiO<sub>2</sub> (figure I.28.b),<sup>[121]</sup> ZrO<sub>2</sub>,<sup>[122]</sup> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,<sup>[122]</sup> WO<sub>3</sub>,<sup>[123]</sup> SnO<sub>2</sub>,<sup>[122]</sup> V<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>[124]</sup> puis dans le même esprit, Stein et al. ont proposé de réaliser la précipitation de sels métalliques confinés au sein de la structure opale organique afin d'étendre le spectre des opales inverses à un grand nombre d'oxydes ou de carbonates de métaux, parmi lesquels<sup>[125]</sup> : MgO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiO, ZnO ou CaCO<sub>3</sub>. Dans le même temps, l'approche des briques élémentaires (particules cœur/écorce ou zéolithes) s'est révélée être une bonne alternative pour accroître la tenue thermique des matériaux vis à vis du frittage : SiO<sub>2</sub> (figure I.28.c)<sup>[126, 127]</sup>, SnO<sub>2</sub><sup>[128]</sup>. Enfin, il faut mentionner les travaux de Baughman et al.<sup>[129]</sup> pour la réalisation de structures périodiques en carbone vitreux lorsque l'opale est imprégnée par une résine phénolique qui par la suite est pyrolysé en carbone graphitique lorsque la transcription est

réalisée par dépôt en phase vapeur (C.V.D.) ou encore sous forme diamant lorsqu'un dépôt en phase vapeur assisté par plasma (P.E.C.V.D.) est mis en œuvre (figure I.28.d).

- *La technique de fabrication de l'opale.* Une forte limitation des approches précédentes réside dans le coût lié à l'élaboration de l'opale initiale. Concrètement, d'après Baughman et al., 10 mois sont nécessaires pour l'élaboration d'un cristal colloïdal par sédimentation à température ambiante. Fort de ce constat, des techniques déjà connues par ailleurs comme la centrifugation, l'évaporation ou la technique de Langmuir-Blodgett ont été employées avec succès.
- *Hiérarchisation de la porosité.* Contrairement à la photonique, l'utilisation de ces matériaux en catalyse ou en électrochimie nécessite la présence d'une mésostructure pour accroître la surface accessible. Dans ce but, les techniques de mésostructuration par empreinte lyotropique ont été combinées à la transcription de l'opale pour obtenir simultanément au moins 2 niveaux de porosité. Suivant cette démarche, en 1998, Antonietti et al. <sup>[130]</sup> réalisent simultanément la transcription directe d'un assemblage de nanoparticules de latex et de mésophases de copolymères à blocs amphiphiles. Plus tard, Lebeau et al. ainsi que Bonneviot et al., combineront respectivement des mésostructures de type MCM-41 <sup>[131]</sup> et MCM-48 <sup>[132]</sup> au sein des parois de la macrostructure. De plus, ces matériaux obtenus *via* la polymérisation du TEOS présentent une microporosité inhérente au caractère amorphe de la matrice. Par une approche sensiblement différente, Davis et al. <sup>[126]</sup> ont synthétisé des structures macro, méso et microporeuses cristallines en assemblant des nanoparticules de type cœur-écorce dont le centre est composé de polystyrène ou de silice amorphe mésoporeuse et la périphérie est décorée par des nanosilicalites. Lorsque les particules sont au contact les unes des autres (empilement compact), les auteurs montrent qu'il est possible de faire croître les silicalites jusqu'à l'interpénétration de deux couches périphériques adjacentes en condition hydrothermale grâce à la silice contenue au cœur des particules ainsi qu'à la silice contenue dans la solution imbibant l'ensemble du réseau. L'interpénétration des zéolithes semble être suffisante pour assurer la formation de monolithes stables de diamètre centimétrique pour une épaisseur millimétrique avec un réseau de macropores fermés lorsque le cœur est constitué de silice. En revanche, une poudre dont la macroporosité est ouverte sera obtenue lorsque le cœur des briques est composé de polystyrène (figure I.28.c).
- *L'élargissement de la gamme des tailles de pores accessibles.* Les pores accessibles par cette technique sont généralement compris entre 100nm et 1µm de diamètre, au-delà, des microsphères de PMMA ont permis de réaliser des macropores de 20 à 60µm de diamètre pour une matrice de polyéthylène glycol réticulée. <sup>[133]</sup>



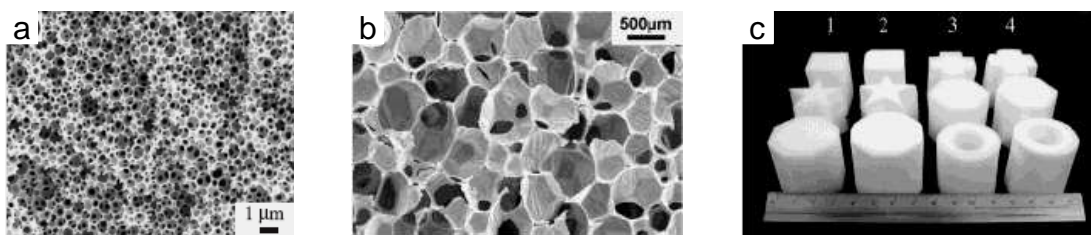
**Figure I.28 :** Clichés de M.E.B. : (a) d'une opale inverse de  $\text{SiO}_2$  (latex de 300nm) <sup>[120]</sup>, (b) d'une opale inverse de  $\text{TiO}_2$  <sup>[122]</sup>, (c) d'un fragment macroporeux constitué de nanoparticules zéolithes (silicalites) <sup>[126]</sup>, (d) d'une opale inverse de carbone <sup>[129]</sup>.

Pour conclure, cette dernière approche permet la réalisation contrôlée de structures poreuses très bien définies sur un plan dimensionnel avec une large gamme de tailles accessibles. Au niveau topologique, les porosités accessibles sont ouvertes (interconnectées) et la morphologie des pores doit pouvoir être modulée assez simplement même si peu de publications traitent de cet aspect. En revanche, l'élimination de l'empreinte par traitement thermique ou chimique est souvent préjudiciable à la structure, ces matériaux sont souvent obtenus à l'état de poudre ou de monolithes de très faible dimension (de l'ordre du mm), la réalisation d'une structure véritablement cristalline sur une grande échelle nécessite un investissement en temps assez long. Le contrôle de l'épaisseur des parois n'a jamais été réalisé et, d'un point de vue pratique, les deux étapes préalables que sont la synthèse de nanoparticules monodisperses et leur agencement en structure cristalline apparaissent comme des handicaps vis-à-vis d'une application industrielle. Pour ces raisons et afin d'étendre la gamme des tailles de pore accessible, un autre type d'empreinte artificielle a été mis en œuvre : les mousses de polymères organiques.

Les mousses organiques représentent le second type d'empreinte artificielle largement exploité. Nous avons déjà mentionné leur utilisation dans l'industrie comme moule macrostructural pour un dépôt en phase vapeur ou pour l'imprégnation par un liquide visqueux. Plus récemment, elles ont fait l'objet de plusieurs approches sol-gel comme celle avancée par Caruso et al. <sup>[134]</sup> qui emploient un gel organique (acrylamide / glycidyl methacrylate) macroporeux comme site de polymérisation de l'isopropoxide de titane ( $\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_3)_2]_4$ ). Après traitement thermique, une structure cristalline (anatase ou rutile) et macroporeuse est obtenue. La structure des macropores est assez polydisperse (de 100nm à quelques microns en diamètre, pour une épaisseur de 100-150nm) mais les auteurs assurent pouvoir moduler l'ensemble de ces paramètres en fonction du gel de départ. Les parois de ce matériau sont denses et cristallines générant de faibles surfaces spécifiques (autour de 9  $\text{m}^2/\text{g}$ ). Une structure plus uniforme est obtenue par Yoon et al. <sup>[135]</sup> en utilisant des mousses polyuréthanes de morphologie variable comme site de nucléation pour des

zéolithes de type : ZSM-5 ( $\text{Si}/\text{Al} \geq 25$ ), TS-1 ( $\text{Ti}/\text{Al} \geq 50$ ) ou Silicalite (figure I.29.b). Cette voie donne accès à des monolithes de grande dimension (jusqu'à  $3,5 \text{ dm}^3$ ) dont la morphologie est homogène et directement reliée à l'empreinte de départ, ce qui permet d'accéder à un grand spectre de diamètres de macropores (de  $100\mu\text{m}$  au millimètre, figure I.29.b et I.29.c). De manière additionnelle, le réseau microporeux parfaitement défini offert par les zéolithes ouvre le champ de la catalyse hétérogène à ces matériaux. Après traitement thermique à  $550^\circ\text{C}$ , l'empreinte organique est totalement éliminée et le squelette inorganique n'est pas fragilisé. Les auteurs précisent que l'imprégnation se fait de façon complète et uniforme notamment grâce à l'affinité électrostatique existant entre le squelette organique chargé positivement et les espèces inorganiques de charge opposée.

De manière connexe, Amoros et al. <sup>[136]</sup> ont réussi à réaliser des structures hiérarchisées macro- et mésoporeuses en imprégnant des mousses de polyuréthanes par des sols de nanoparticules de silice mésoporeuses de type UVM-7 présentant deux familles de mésopores à  $3\text{nm}$  et  $25\text{nm}$ . Un point important de cette piste concerne la possibilité de modifier l'épaisseur des parois inorganiques en fonction du nombre de cycle d'imprégnations même si elle s'accompagne d'une légère variation du diamètre des macropores. Enfin, Chmelka et al. <sup>[137]</sup> ont pu diminuer le diamètre des macropores accessibles en utilisant comme empreinte du polystyrène macroporeux obtenu *via* une émulsion (figure I.29.a). L'objet final présente des macropores allant de  $0,1$  à  $5\mu\text{m}$  de diamètre et des mésopores (entre  $5$  et  $10\text{nm}$ ) issus de mésophases de copolymères triblocs. Le squelette inorganique ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{ZrO}_2$ ) résulte cette fois de la polymérisation d'un précurseur moléculaire à pH acide en présence de l'empreinte organique. Ici encore l'épaisseur du dépôt et donc des parois finales peuvent être modulés entre  $50$  et  $200\text{nm}$  en fonction de la concentration en précurseur.



**Figure I.29 :** Clichés de M.E.B. : (a) d'une silice macroporeuse obtenue par transcription d'un H.I.P.E.\* de polystyrène <sup>[137]</sup>, (b) d'un échantillon macroporeux constitué de nanoparticules de zéolithes (silicalite) obtenu par transcription d'une mousse de polyuréthane <sup>[135]</sup>, (c) photo de différentes mise en forme des échantillons vus en (b).

\* H.I.P.E. signifie High Internal Phase Emulsion

*Conclusion partielle :*

*L'utilisation de mousses organiques offre des avancées par rapport aux empreintes naturelles et aux opales. Elle permet un bon contrôle structural (diamètre et épaisseur de pore) et autorise la synthèse de monolithes de grande taille. Toutefois, cette approche nécessite préalablement la synthèse d'une mousse organique bien définie et son élimination finale. Ces deux étapes génèrent des coûts financier et écologiques importants. Par ailleurs, l'étape d'imprégnation en voie liquide est une étape limitante car réservée aux objets à porosité ouverte et difficile à maîtriser de façon homogène (présence de gaz emprisonné, géométrie locale). Enfin, comme souvent, l'élimination de l'empreinte est une étape critique sur un plan mécanique (fragilisation) et chimique (présence de résidus carbonés à l'issue de la pyrolyse).*

**b. Séparation de phase**

Le mécanisme de séparation de phase ou plus précisément de décomposition spinodale génère dans les premiers temps de fines structures bicontinues métastables qui évoluent dans le temps vers des structures de plus grandes dimensions. Le défi de cette approche consiste à contrôler indépendamment les cinétiques de séparation de phase et de transition sol-gel de manière à figer chimiquement, par gélification, la structure bicontinue au moment désiré. Nakashi et al.<sup>[138-140]</sup> ont largement développé des méthodes permettant d'y parvenir. Une de ces stratégies met en œuvre un système ternaire composé d'un précurseur inorganique, d'un solvant et d'un polymère organique. Suivant la nature du polymère mis en jeu, on peut distinguer deux configurations :

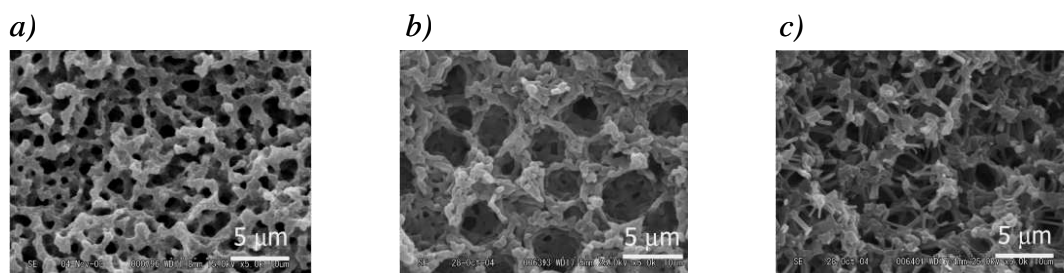
- Les systèmes dominés par l'entropie.

Les polymères mis en œuvre dans cette voie présentent une faible affinité pour les précurseurs hydrolysés. A titre d'exemple, le poly(sodium-4-styrène sulfonate) et l'acide polyacrylique ont donné de bons résultats. La séparation de phase s'opère entre une phase riche en oligomères inorganiques et une phase riche en polymère organique. Le solvant (H<sub>2</sub>O) étant un bon solvant des deux polymères, il est présent dans les deux phases. Le moteur de cette démixtion est la perte d'entropie associée à la polymérisation de l'espèce inorganique. Dans cette approche, le poids moléculaire du polymère organique joue un rôle supplémentaire dans l'apparition de la séparation de phase.

- Les systèmes dominés par l'enthalpie.

Dans ce cas, la séparation de phase est induite par des interactions répulsives entre le solvant et des complexes polymères / oligomères inorganiques non solubles dans le solvant. Les polymères mis

en jeu pour obtenir ce type de séparation de phase sont généralement non ioniques (y compris des molécules tensioactives comme sur la figure I.30) et susceptibles d'établir des liaisons hydrogènes.



**Figure I.30 :** Clichés de M.E.B. de monolithes inorganiques ( $\text{SiO}_2$ ) préparés par séparation de phase en présence d'un tensioactif non-ionique et pour différentes concentration en triméthylbenzène (T.M.B.): (a) sans T.M.B., (b) avec 0,45g de T.M.B.,(c) avec 0,85g de T.M.B. <sup>[140]</sup>

Néanmoins, ces liaisons attractives doivent demeurer assez faibles pour permettre l'avancement des réactions de polycondensation entre silanols. Les polyéthylènes oxyde, poly(vinylpyrrolidone) ou les poly(acrylamide) remplissent ces conditions. Lorsque la séparation de phase intervient, la silice est présente dans les deux phases, l'une, riche en polymère et l'autre, riche en solvant, mais la phase riche en polymère est toujours celle qui polymérise en premier. Ce résultat indique que la densité en oligomère et/ou la masse moléculaire de ceux-ci doit être plus grande dans ce domaine. De manière générale, la texture macroporeuse peut être contrôlée par un subtil équilibre entre les trois principaux paramètres : la quantité relative de solvant qui influence la porosité globale, le rapport [polymère] / [précurseur inorganique] qui permet des modifications topologiques (réseau interconnecté ou non) et dimensionnelles (diamètre des macropores) et la température qui modifie simultanément la viscosité, et donc la vitesse de séparation de phase, ainsi que la cinétique de polycondensation. Sur un plan dimensionnel, le diamètre des macropores peut varier de  $0,05\mu\text{m}$  à  $10\mu\text{m}$  et l'épaisseur des parois semble pouvoir être modulée de façon couplée au diamètre. D'un point de vue topologique, des porosités ouvertes ou fermées sont accessibles.

*Ce procédé est bien maîtrisé et donne accès de façon reproductible à des structures assez bien définies à condition d'exercer un fin contrôle sur les cinétiques de séparation de phase et de gélification. Ce procédé est fiable et est utilisé industriellement, depuis 2000, pour la réalisation de résines échangeuses d'ions et de colonnes de chromatographie.<sup>[29]</sup> Toutefois, les macropores issus de cette voie sont de faibles diamètres ( $\varnothing < 10\mu\text{m}$ ) et l'épaisseur des parois n'est pas véritablement maîtrisée.*

### c. Réaction en milieu confiné

- les émulsions

Dans le domaine inorganique, Pine et al.<sup>[141-144]</sup> ont été parmi les premiers à proposer, en 1997, d'utiliser la phase continue d'une émulsion métastable comme milieu réactionnel pour la réalisation de matériaux poreux par voie sol-gel. Dans cette étude, l'émulsion est préparée en dispersant de l'isooctane dans une phase continue polaire constituée de diméthylformamide, d'alkoxydes de titane préalablement hydrolysés afin de permettre leur solubilisation et de copolymères triblocs amphiphiles destinés à stabiliser les interfaces. Une distribution de gouttelettes d'huile homogène et relativement monodisperses est obtenue par la méthode de fractionnement introduite plus tôt par Bibette et al.<sup>[145]</sup> à l'aide d'un procédé de centrifugation. Une fois le système biphasique ainsi calibré, la polycondensation des alkoxydes est déclenché par l'ajout d'une solution basique. Après 3h en condition ambiante et 24h de vieillissement à 50°C, la phase dispersée est éliminée par lavage à l'éthanol avant d'être séchée puis calcinée afin d'éliminer les tensioactifs. Malgré la très forte densification observée (supérieure à 50 vol.%) entre l'émulsion initiale et le matériau final, ce protocole autorise l'obtention de structures macroporeuses uniformes dont les diamètres peuvent être modulés entre 50nm et 10µm (figure I.31.a). De la même manière, des oxydes de silice ou de zirconium ont pu être synthétisés. Une contribution complémentaire sera apportée par Yang et al.<sup>[146]</sup> concernant l'effet du solvant sur la macrostructure finale. Néanmoins, une étape de calcination est toujours nécessaire pour éliminer le tensioactif et la densification du matériau reste considérable. Profitant d'une bonne connaissance des émulsions dites de Pickering, où la phase dispersée est seulement stabilisée par des particules solides plus ou moins hydrophobes, Binks<sup>[147]</sup> propose de prolonger cette démarche jusqu'à l'obtention d'un solide inorganique. Pour ce faire, il réalise des émulsions directes (huile dans eau) ou indirectes (eau dans huile) en mélangeant en proportion variable une dispersion de particules de silice plutôt hydrophile en solvant aqueux et une dispersion de particules plutôt hydrophobes dans une huile. Par ce biais, il montre qu'après évaporation de l'huile et de l'eau en condition ambiante, des monolithes macroporeux assez inhomogènes, par comparaison avec les travaux de Pine et al., peuvent être obtenus avec des diamètres de pore allant de 5µm à 50µm suivant les conditions expérimentales (figure I.31.b). Il identifie plusieurs paramètres expérimentaux critiques pour le contrôle structural parmi lesquels : la nature de l'huile utilisée (suivant la pression de vapeur saturante de l'huile, les cinétiques d'évaporation peuvent fortement varier et en conséquence la structure peut être plus ou moins monolithique), la quantité de particules et le rapport relatif de particules hydrophobes / hydrophiles, la fraction volumique relative des deux phases liquides.

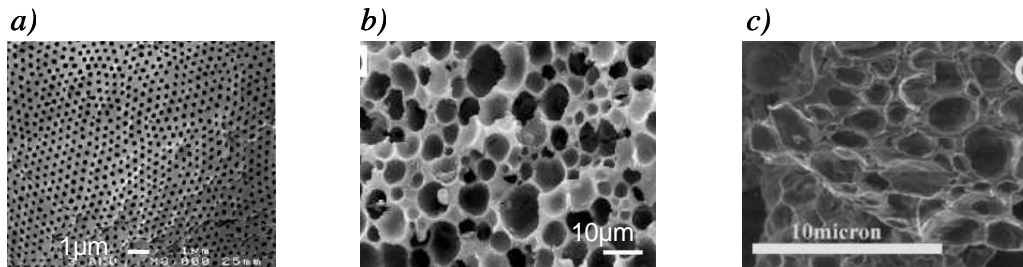


Cette approche est très séduisante à l'égard de l'économie de moyens (puisque en l'absence de molécules tensioactives, la calcination n'est plus nécessaire), du caractère monolithique des matériaux obtenus et de la tenue thermique et mécanique inhérente à ce type de squelette nanostructuré. Cependant, jusqu'à ce moment, aucune approche ne proposait d'associer une mésoporosité au sein des parois de la macrostructure malgré la nécessité de mésopores pour des applications en catalyse.

Ce n'est qu'en 2003, que deux démarches proposent de combiner une macrostructure issue d'une émulsion et une mésoporosité découlant d'une mésophase lyotrope ou d'un polymère. Cooper et al.<sup>[148]</sup> réalisent des billes millimétriques de silice destinées au remplissage des colonnes de catalyse ou de chromatographie comportant à la fois des macropores dont la taille évolue de la périphérie ( $\approx$  entre 0,2 et 2  $\mu\text{m}$ ) vers le centre ( $\approx$  5  $\mu\text{m}$ ) et des mésopores de l'ordre de 15 nm donnant accès à une surface spécifique de l'ordre de 420  $\text{m}^2/\text{g}$ . Anderson et al.<sup>[149]</sup> relatent quant à eux, la fabrication de poudres macro et mésoporeuses de silice à partir d'une émulsion directe d'huile dans l'eau. Le TEOS est dispersé dans la phase continue aqueuse à pH acide et la polymérisation se déroule alors que l'émulsion est en cours de déstabilisation suivant un mécanisme de crémage : lorsque les gouttes d'huile remontent du fait de leur plus faible densité par rapport à l'eau et se concentrent dans la partie supérieure du système, alors, la fréquence de coalescence augmente sous l'effet du raccourcissement des distances moyennes intergouttes. Il en résulte un système hétérogène où la partie supérieure contenant la plus forte fraction volumique en huile sera conservée pour l'obtention du matériau final (figure I.31.c). Les objets ainsi obtenus présentent des morphologies peu homogènes avec de forts gradients de diamètre de pores du fait de l'absence de contrôle des différents mécanismes induisant la déstabilisation. En revanche, la quantité importante de tensioactifs mise en œuvre permet à la fois de recouvrir les interfaces et de générer des phases micellaires de type vermiculaire dans la phase continue donnant accès à une mésoporosité après traitement thermique. La surface B.E.T. de ces poudres est de l'ordre de 800  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Entre temps, deux contributions originales avaient été publiées. Tout d'abord, Stephen Mann et ses collaborateurs<sup>[150]</sup> ont synthétisé des silices macroporeuses assez inhomogènes à partir de la polymérisation du TEOS au sein d'une microémulsion bicontinue. Précisons bien que cette empreinte est fortement différente d'une émulsion, puisqu'elle est stable d'un point de vue thermodynamique et donc aisément accessible sans effort mécanique. Néanmoins, la démarche demeure très proche des précédentes et conduit à des objets macroporeux. Le squelette est constitué d'un réseau désorganisé de filaments minéralisés dont l'épaisseur peut varier entre 0,15  $\mu\text{m}$  et 5  $\mu\text{m}$ . D'autre part, Cooper et al.<sup>[151]</sup> ont suggéré de disperser du  $\text{CO}_2$  à l'état

supercritique ( $P \approx 275$  Bar et  $T \approx 60^\circ\text{C}$ ) dans une phase continue aqueuse contenant du TEOS et du polytétrafluoroéthylène en guise de molécule tensioactive. Le matériau final obtenu après vaporisation du  $\text{CO}_2$  lors du retour à la pression atmosphérique, présente des macropores ouverts dont le diamètre varie entre  $1\mu\text{m}$  et  $55\mu\text{m}$  en fonction de la fraction volumique de  $\text{CO}_2$  dispersé dans le milieu. Selon les auteurs, cette approche est surtout intéressante par son caractère non polluant. Même si ces approches ne semblent pas les plus immédiatement applicables, elles suggèrent deux pistes potentiellement intéressantes pour des réalisations futures.



**Figure I.31** : Images de M.E.B. : (a) de  $\text{TiO}_2$  macroporeux à partir d'une émulsion fractionnée,<sup>[141]</sup> (b) d'un assemblage de nanoparticules de silice au sein d'une émulsion directe,<sup>[147]</sup> (c) d'une poudre de  $\text{SiO}_2$  macro- et mésoporeuse obtenue pendant le processus de crémage d'une émulsion directe.<sup>[149]</sup>

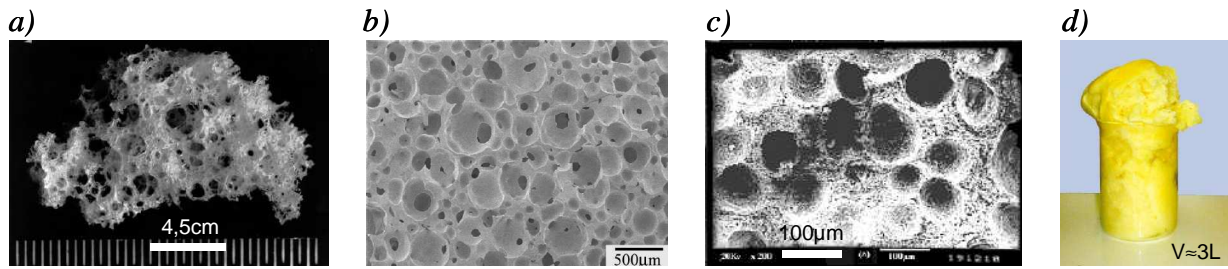
*Conclusion partielle sur l'usage des émulsions :*

*L'utilisation d'une émulsion permet de réaliser des macrostructures bien définies et homogènes à condition de respecter certaines lois de formulation relatives à la stabilité et à la monodispersité des gouttes dispersées (Pine et al.). Concernant le contrôle structural, la plupart des approches s'efforcent de contrôler le diamètre des macropores donnant accès à une large gamme de porosité, allant de  $50\text{nm}$  à  $55\mu\text{m}$ , ce qui constitue une forte évolution en regard des autres voies de synthèse. Le caractère monolithique du matériau final est fortement dépendant des approches mises en œuvre, mais, il semble que des objets de plusieurs centimètres puissent être obtenus notamment par l'approche Pickering de Bernie Binks. Enfin, plus récemment, des méthodes classiques de mésostructuration ont pu être combinées à ce procédé pour la réalisation d'objets hiérarchisés : macro-, méso- et micropores.*

- *les mousses*

Au début des années 90, Messing et al.<sup>[152, 153]</sup> soumettent l'idée de réaliser des mousses inorganiques ( $\text{SiO}_2$ , mullite  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  ou composite  $\text{ZrO}_2$ -mullite) à matrice dense par le biais de procédés sol-gel suivant l'exemple des mousses de polymères organiques. Cette démarche devant permettre un meilleur contrôle structural que celui atteint par les techniques céramiques classiques. Pour ce faire, ils proposent de disperser du fréon à l'état liquide (le

trichlorofluorométhane de formule :  $\text{CCl}_3\text{F}$ ) dans un sol de nanoparticules inorganiques en solvant aqueux en présence : d'un tensioactif anionique (le sodium dodecyl sulfate (SDS) de formule :  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$ ) destiné à stabiliser les interfaces liquide-gaz, d'un co-tensioactif (le dodécanol de formule :  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OH}$ ) destiné à accroître la viscosité interfaciale et d'un co-solvant (le méthanol) ayant pour rôle de permettre la dispersion du mélange fréon, SDS, dodécanol dans l'eau. Le pH de la solution est fixé à 6 afin de bénéficier d'une transition sol-gel rapide. Le moussage est généré par augmentation de la température au-delà du point d'ébullition du fréon ( $T_{\text{eb}}=23,7^\circ\text{C}$ ) à un instant précédent la transition sol-gel. Celle-ci permettra ultérieurement de stabiliser la mousse néoformée par l'accroissement brutal de la viscosité. Après vieillissement, séchage et calcination, un monolithe inorganique macroporeux est obtenu. Les auteurs identifient trois paramètres pouvant induire un contrôle structural : la concentration en fréon, la température à laquelle est réalisé le moussage et la viscosité du sol. Cependant, pour une modification donnée les variations structurales sont multiples. A titre d'exemple, il semble que l'augmentation de la concentration en fréon dispersé entraîne un passage d'une porosité fermée à ouverte couplé à une augmentation drastique de la taille des pores (de  $40\mu\text{m}$  à  $1\text{mm}$ ) et à une diminution de la densité relative. Deux contributions plus récentes approfondissent la démarche initiale de Messing et al. en explorant l'effet des différents paramètres expérimentaux <sup>[154]</sup> ou en modifiant le mode de moussage (agitation mécanique) <sup>[155]</sup> mais le contrôle structural et la compréhension des mécanismes mis en jeu restent faibles. Neuf ans plus tard, Bagshaw <sup>[156]</sup> reprend le concept d'association entre procédé sol-gel et mousse métastable pour réaliser une structure hiérarchisée macro-, méso- et micropores. A cette fin, il choisit d'utiliser un précurseur moléculaire (TEOS) en présence de molécules tensioactives non-ioniques en concentration largement supérieure à la C.M.C., en condition basique et en solvant aqueux. La mousse est générée par agitation mécanique (pendant 24h) et un matériau solide purement inorganique est obtenu après séchage et calcination. Le matériau final présente une macroporosité inhomogène (figure I.32.a) dont le diamètre moyen peut varier entre  $100\mu\text{m}$  et  $2\text{mm}$  suivant la vitesse d'agitation associée à une mésoporosité vermiculaire et une microstructure amorphe permettant une surface spécifique de l'ordre de  $800\text{m}^2/\text{g}$ . Les premières mousses d'oxydes de vanadium sont synthétisées par Livage et al. <sup>[157]</sup> trois ans plus tard à partir de la décomposition d'eau oxygénée au contact d'un mélange de pentoxide de vanadium, d'hexadécylamine et d'acétone. Cette technique d'effervescence permet l'obtention rapide et sans traitement thermique d'un très grand volume de mousse de pentoxyde de vanadium (soit  $2,5\text{L}$  en  $30\text{min}$  à partir de seulement  $1\text{g}$  de poudre de  $\text{V}_2\text{O}_5$ , figure I.32.d). Cette technique peut être simplement adaptée à d'autres oxydes mais aucun contrôle structural n'est revendiqué.



**Figure I.32 :** (a) et (b) images de M.E.B. de monolithes de silice obtenus par battage, <sup>[156, 155]</sup> (c) mousse de zirconium obtenue par vaporisation in situ de fréon <sup>[154]</sup>, (d) photo d'une mousse de  $V_2O_5$  obtenu par l'effervescence associée à la décomposition in situ d'eau oxygénée. <sup>[157]</sup>

*Conclusion partielle sur l'usage des mousses :*

*L'utilisation d'une mousse permet de réaliser des macrostructures complémentaires de celles obtenus par les émulsions puisque cette fois les diamètres de pores s'étendent de  $40\mu\text{m}$  au millimètre. En revanche, les contributions sont moins nombreuses et la maîtrise structurale est loin d'être acquise. Ce système semble prometteur par son caractère économique, écologique, versatile (approches moléculaires et briques élémentaires sont possibles) et par sa forte représentation au niveau des procédés industriels (mousses organiques et métalliques).*

## 4 Objectifs de ce travail de thèse

Tout d'abord, reprenons les principaux points, élaborer un matériau dont la structure poreuse est contrôlée signifie que l'on doit être capable de maîtriser indépendamment et de façon homogène les aspects dimensionnels (épaisseur et longueur des parois), topologiques et morphologiques du réseau poreux.

Dans ce cadre, les approches de synthèse développées à l'échelle microscopique et mésoscopique permettent un véritable contrôle structural. En revanche, l'élaboration contrôlée de matériaux macroporeux contenant des méso- et ou des micropores reste un sujet en cours d'exploration. A l'heure actuelle, les méthodes les plus performantes utilisent des opales inverses ou la séparation de phase. Seulement, ces techniques sont complexes à maîtriser et donnent accès à des distributions poreuses dans un domaine restreint de diamètres ( $\varnothing < 10\mu\text{m}$ ). En outre, l'approche des opales inverses nécessite l'élaboration préalable d'une opale et son élimination sans dommage ce qui constitue deux points critiques à mettre en œuvre notamment pour l'élaboration de monolithes de grande dimension. Par ailleurs, les possibilités de contrôle structural offertes par les méthodes de séparation de phase paraissent limitées.

Le confinement d'une réaction de polymérisation dans la phase continue d'une émulsion ou d'une mousse est une méthode « facilement » transposable au monde industriel familier de ces

systèmes (mousses métalliques, mousses de polyuréthane, par exemple) et utilisant des empreintes peu coûteuses à mettre en œuvre et à éliminer. En outre, cette approche donne accès à une gamme de dimensions poreuses très étendue (50nm à 1mm), sous la forme de monolithes de grande taille (jusqu'à 2,5L dans le cas des mousses de  $V_2O_5$ ) comparativement aux opales inverses. Toutefois, ces techniques connaissent un retard important dans le contrôle structural (notamment en terme d'homogénéité). La principale limitation pour accéder à l'élaboration de structures homogènes et bien définie réside dans la formulation d'une empreinte initiale calibrée et métastable. Seuls Pine et al. ont envisagé la synthèse de matériaux macroporeux sous cet angle et ont proposé de placer cette question au centre de leur démarche de synthèse en utilisant la méthode de fragmentation des émulsions introduite quelques années plutôt par Bibette et al. Le résultat ainsi obtenu présente un degré de maîtrise aussi élevé que celui acquis par l'approche des opales inverses ce qui démontre l'efficacité et le caractère très prometteur de cette approche. Cependant, ce type de démarche ne s'est pas généralisé au cas des mousses et certains paramètres gouvernant la fragmentation des émulsions, comme la viscosité globale de l'émulsion, n'ont pas encore été explorés.

Dans ce contexte, l'objectif principal de notre travail a été de compléter les travaux de Pine et al. concernant l'utilisation d'une émulsion comme milieu réactionnel. Puis, de généraliser cette démarche au cas des mousses pour étendre la gamme des diamètres poreux accessibles de manière contrôlée au delà de 50 $\mu$ m. Dans ce dernier cas, notre travail sera emprunt d'un caractère très exploratoire compte tenu du faible nombre d'approches de synthèse utilisant ce type d'empreinte.

## Références

- [1] R. Hooke, *Micrographia*, The Royal Society, London, **1664**
- [2] Lord (Sir W. Thompson) Kelvin, *Phil. Mag.* **1887**, 24, 503
- [3] C. Darwin, *Origin of Species*, 6<sup>th</sup> edition, **1859**
- [4] L.J. Gibson, M.F. Ashby, *Cellular solids, Structure and properties-Second edition*, Cambridge Solid State Science Series, Cambridge University Press, **2001**
- [5] P. Levitz, *Handbook of Porous Media*, edit. : F. Schuth, K. Sing, J. Weitkamp, Wiley-VCH, **2002**
- [6] S. Rodts, *Thèse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées*, Paris, **2001**
- [7] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A. Haul, L. Moscou, J. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 603
- [8] N. Bourbaki, *Eléments de Mathématique, Topologie Générale*, Masson, Paris, **1981**
- [9] J. Banhart, *Progr. Mater. Sci.* **2001**, 46, 559
- [10] J. Bico, *Thèse de l'Université de Paris VI*, **2000**
- [11] N.A. Patankar, *Langmuir* **2004**, 20, 8209
- [12] E. Guyon, J.P. Hulin, L. Petit, *Hydrodynamique physique*, Savoirs Actuels, EDP Sciences/CNRS éditions, **2001**
- [13] C.L.M.H. Navier, *Mémoire sur les lois du mouvement des fluides*, *Mem. Acad. Sci. Inst. (France)* **1822**, 6, 389
- [14] H.P.G. Darcy, *Les Fontaines Publiques de la ville de Dijon*, Victor Dalmont, Paris, **1856**
- [15] L. Luo, D. Tondeur, A. Gruss, [www.legi.hmg.inpg.fr/sft2003/luo.ppt](http://www.legi.hmg.inpg.fr/sft2003/luo.ppt), **2003**
- [16] K.H. Coats, B.D. Smith, *Soc. Pet. Eng. J.*, Trans AIME, **1964**, 131, 73
- [17] J. Weisbach, *Der Ingenieur, Sammlung von Tafeln, Formeln und Regeln der Arithmetik, Geometrie und Mechanik*, **1845**
- [18] T. von Kármán, *Nach. Ges. Wiss. Goettingen Math-Phys. Klasse* **1930**, 58
- [19] J. Nikuradze, *VDI Forschungheft* **1932**, No. 356
- [20] C.F. Colebrook, *Turbulent flow in pipes with particular reference to the transition region between smooth and rough pipe laws*, J. Institute of Civil Engineers, **1939**
- [21] Y.-J. Lee, K. B. Yoon, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2006**, 88, 176
- [22] H.N.G. Wadley, *Adv. Eng. Mater.* **2002**, 4, 726
- [23] L. A. Colón, T. D. Maloney, A. M. Fermier, *J. Chromatogr. A* **2000**, 887, 43
- [24] M. Pursch, L. C. Sander, *J. Chromatogr. A* **2000**, 887, 313
- [25] F. Svec, J. M. J. Fréchet, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 707
- [26] F. Svec, J. M. J. Fréchet, *Science* **1996**, 273, 205
- [27] M. Petro, F. Svec, J. M. J. Fréchet, *J. Chromatogr. A* **1996**, 752, 59
- [28] X. Huang, *J. Chromatogr. A* **1999**, 858, 90
- [29] Merck & Co., Inc. , [www.chromolith.com](http://www.chromolith.com), **2000**
- [30] B. He, N. Tait, F. Regnier, *Anal. Chem.* **1998**, 70, 3790

- [31] B. E. Slentz, N. A. Penner, F. E. Regnier, *J. Chromatogr. A* **2002**, 948, 225
- [32] L.J. Gibson, *J. Biomech.* **2005**, 38, 377
- [33] G. Aliprandi, *Matériaux réfractaires et céramiques techniques*, Eléments de Céramurgie et de Technologie, Editions Septima, Paris, **1989**
- [34] P. Sepulveda, J.R. Jones, L.L. Hench, *J. Biomed. Mater. Res.* **2001**, 340
- [35] J. R. Banavar, A. Maritan, A. Rinaldo, *Nature* **1999**, 399, 130
- [36] J. Livage, *Biominéralisation et matériaux bio-inspirés*, Cours au Collège de France, **2002**
- [37] Gibson, L.J. *MRS Bulletin* **2003**, April, 270
- [38] M. Martina, G. Subramanyam, J.C. Weaver, D.W. Hutmacher, D.E. Morse, S.Valiyaveetil, *Biomaterials* **2005**, 26, 5609
- [39] J. Livage, *Le Monde*, 26 octobre **1977**
- [40] S. Mann, *Biomineralization, Principle and Concepts in Bioinorganic Materials Chemistry*, Oxford Chemistry Masters, Oxford University Press, **2001**
- [41] J. Livage, *Chem. Scr.* **1988**, 28, 9
- [42] J. Rouxel, *Chem. Scr.* **1988**, 28, 33
- [43] A.P. Alivisatos, P.F. Barbara, A.W. Castleman, J. Chang, D.A. Dixon, M.L. Klein, G.L. McLendon, J.S. Miller, M.A. Ratner, P.J. Rossky, S.I. Stupp, M.E. Thompson, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 1297
- [44] J.V. Smith, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 149
- [45] P. B. Venuto, *Microporous Materials* **1994**, 2, 297
- [46] A.K. Cheetham, G. Férey, T. Loiseau, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 3268
- [47] C.S. Cundy, P. A. Cox, *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 663
- [48] A.F. Cronstedt, *Sven. Vent. Akad. Handl. Stockholm*, **1756**, 18, 120
- [49] G. Férey, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3084
- [50] R.M. Barrer, *J. Chem. Soc.*, **1948**, 2158
- [51] R.M. Barrer, *Hydrothermal chemistry of zeolites*, Academic press, London, **1982**
- [52] International Zeolite Association (I.Z.A.), [www.iza-structure.org/databases](http://www.iza-structure.org/databases), **2006**
- [53] Alcan group, [www.specialty-aluminas.alcan.com](http://www.specialty-aluminas.alcan.com), **2006**
- [54] H. Upadek, B. Kottwitz, B. Schreck, *Tenside, Surfactants, Detergents*, **1996**, 33, 385
- [55] A. Dyer, *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley and Sons, Chichester, **1988**
- [56] R.K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York, **1979**
- [57] C.J. Brinker and G.W. Scherrer, *Sol–Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol–Gel Processing*, Academic Press, San Diego, **1990**
- [58] S. S. Kistler, *Nature* **1931**, 127, 741
- [59] A. C. Pierre, G.M. Pajonk, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 4243
- [60] F. Chaput, B. Dunn, P. Fuqua, K. Salloux, *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, 188, 11
- [61] Photos extraites du site : [www.wikipedia.org/wiki/Aerogel](http://www.wikipedia.org/wiki/Aerogel), mai **2006**
- [62] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature*, **1992**, 359, 710
- [63] G.J.A.A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 4093

- [64] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olsen, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10835
- [65] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6024
- [66] S. Förster, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 195
- [67] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* **1998**, *279*, 548
- [68] O.D. Velev, T.A. Jede, R.F. Lobo, A.M. Lenhoff, *Nature* **1997**, *389*, 447
- [69] E. Dujardin, S. Mann, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 775
- [70] C. Taupin, *La physico-chimie des surfactants*, La Juste Argile, Ed. Daoud, Williams, Les éditions de physique, **1995**
- [71] J.N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic press, London, **1991**
- [72] Q. Huo, R. Leon, P.M. Petroff, G.D. Stucky, *Science* **1995**, *268*, 1324
- [73] C.C. Landry, S.H. Tolbert, K.W. Gallis, A. Monnier, G.D. Stucky, P. Norby, J.C. Hanson, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1600
- [74] S.H. Tolbert, C.C. Landry, G.D. Stucky, B.F. Chmelka, P. Norby, J.C. Hanson, A. Monnier, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2247
- [75] Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, D.K. Demuth, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B.F. Chmelka, F. Schüth, G.D. Stucky, *Nature* **1994**, *368*, 317
- [76] A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R.S. Maxwell, G.D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B.F. Chmelka, *Science* **1993**, *261*, 1299
- [77] Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P.M. Petroff, F. Schüth, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1176
- [78] G.S. Attard, J.C. Glyde, C.G. Göltner, *Nature* **1995**, *378*, 366
- [79] G.D. Stucky, A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D.I. Margolese, D. Kumar, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B. F. Chmelka, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, *240*, 187
- [80] A. Firouzi, D. Kumar, L.M. Bull, T. Besier, P. Sieger, Q. Huo, S.A. Walker, J.A. Zasadzinski, C. Glinka, J. Nicol, D. Margolese, G.D. Stucky, B.F. Chmelka, *Science* **1995**, *267*, 1138
- [81] J. Frasc, B. Lebeau, M. Soulard, J. Patarin, R. Zana, *Langmuir* **2000**, *16*, 9049
- [82] C. Sanchez, G.J.A.A. Soler-Illia, F. Ribot, T. Lalot, C.R. Mayer, V. Cabuil, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3061
- [83] J.P. Jolivet, *De la solution à l'oxyde*, C.N.R.S. Editions, E.D.P. Sciences, Paris, **1994**
- [84] C.N.R. Rao, A.K. Cheetham, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2887
- [85] R. Coontz, P. Szuromi, *Science* **2000**, *290*, 1523
- [86] A. Koenig, P. Hébraud, C. Gosse, R. Dreyfus, J. Baudry, E. Bertrand, J. Bibette, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 128301
- [87] U. Jeong, Y. Wang, M. Ibisate, Y. Xia, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1907
- [88] C. J. Murphy, *Science* **2002**, *298*, 2139
- [89] J. M. Reinoso, H. J. Muhr, F. Krumeich, F. Bieri, and R. Nesper, *Helv. Chim. Acta* **2000**, *83*, 1724
- [90] A. Perro, S. Reculosa, S. Ravaine, E. Bourgeat-Lami, E. Duguet, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3745
- [91] V.N. Manoharan, D.J. Pine, *MRS Bull.* **2004**, February, 91



- [92] A. van Blaaderen, *MRS Bull.* **2004**, February, 85
- [93] C.A. Mirkin, R.L. Letsinger, R.C. Mucic, J.J. Storhoff, *Nature* **1996**, 382, 607
- [94] Davis S. A.; Burkett, S. L.; Mendelson, N. H.; Mann, S. *Nature* **1997**, 385, 420
- [95] S. Arditty, V. Schmitt, F. Lequeux, F. Leal-Calderon, *Eur. Phys. J. B.* **2005**, 44, 381
- [96] S. Mornet, S. Vasseur, F. Grasset, E. Duguet, *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 2161
- [97] P.G. de Gennes, *Croat. Chem. Acta* **1998**, 71, 833
- [98] P. Schmidt-Winkel, W.W. Lukens, P. Yang, D.I. Margolese, J.S. Lettow, J.Y. Ying, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 686
- [99] H. Zhang, A. I. Cooper, *Soft Matter* **2005**, 1, 107
- [100] Z.-Y. Yuan, B.-L. Su, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 663
- [101] B. Sosnick, *U.S. Patent 2*, **1943**, 434, 775
- [102] A.E. Simone, L.J. Gibson, *Acta. Mater.* **1998**, 46, 3109
- [103] J.T. Beals, M.S. Thompson, *J. Mat. Sci.* **1997**, 32, 3595
- [104] Cymat Corp., *www.cymat.com*, **1998**
- [105] Société Anonyme des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, *Procédé de fabrication du verre multicellulaire*, brevet Français n° 786.818, *Saint-Gobain (France)*, **1935**
- [106] M. Bram, C. Stiller, H.P. Buchkremer, D. Stöver, H. Bauer, *Adv. Eng. Mater.* **2000**, 2, 196
- [107] H. Muller, B. Kuper, U. Maier, L. Pierkes, *Adv. Polym. Tech.* **1985**, 5, 257
- [108] S. Lagerge, *Les Mousses : Moussage et Démoussage*, Cahiers de formulation vol. IX, **2004**
- [109] S. Mann, S.L. Burkett, S.A. Davis, C.E. Fowler, N.H. Mendelson, S.D. Sims, D. Walsh, N.T. Whilton, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2300
- [110] W. Ogasawara, W. Shenton, S. A. Davis, S. Mann, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 2835
- [111] F.C. Meldrum, R. Seshadri, *Chem. Commun.*, **2000**, 29
- [112] M.W. Anderson, S.M. Holmes, N. Hanif, C.S. Cundy, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 2707
- [113] S. Chia, J. Urano, F. Tamanoi, B. Dunn, J.I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6488
- [114] B. Zhang, S.A. Davis, S. Mann, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 1369
- [115] M. Iwasaki, S. A. Davis, S. Mann, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2004**, 32, 99
- [116] M. Iwasaki, S. A. Davis, S. Mann, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2004**, 32, 99
- [117] Y. Shin, J. Liu, J. Ho Chang, Z. Nie, G.J. Exarhos, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 728
- [118] A. Dong, Y. Wang, Y. Tang, N. Ren, Y. Zhang, Y. Yue, Z. Gao, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 926
- [119] Y. Wang, Y. Tang, A. Dong, X. Wang, N. Ren, W. Shan, Z. Gao, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 994
- [120] O. D. Velev, T. A. Jede, R. F. Lobo, A. M. Lenhoff, *Nature* **1997**, 389, 447
- [121] J. E. G. Wijnhoven, W. L. Vos, *Science* **1998**, 281, 802
- [122] B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Science* **1998**, 281, 538
- [123] B. T. Holland, C. F. Blanford, T. Do, A. Stein, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 795
- [124] W. Dong, J. S. Sakamoto, B. Dunn, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2003**, 4, 3
- [125] H. Yan, C. F. Blanford, B. T. Holland, W. H. Smyrl, A. Stein, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 1134

- [126] K. H. Rhodes, S. A. Davis, F. Caruso, B. Zhang, S. Mann, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2832
- [127] A. Dong, Y. Wang, Y. Tang, Y. Zhang, N. Ren, Z. Gao, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1506
- [128] Q. Gu, K. Nagai, T. Norimatsu, S. Fujioka, H. Nishimura, K. Nishihara, N. Miyanaga, Y. Izawa, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1115
- [129] A. A. Zakhidov, R. H. Baughman, Z. Iqbal, C. Cui, I. Khayrullin, S. O. Dantas, J. Marti, V. G. Ralchenko, *Science* **1998**, *282*, 897
- [130] M. Antonietti, B. Berton, C. Göltner, H.-P. Hentze, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 154
- [131] B. Lebeau, C. E. Fowler, S. Mann, C. Farcet, B. Charleux, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.*, **2000**, *10*, 2105
- [132] C. Danumah, S. Vaudreuil, L. Bonneviot, M. Bousmina, S. Giasson, S. Kaliaguine, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2001**, *44*, 241
- [133] A. N. Stachowiak, A. Bershteyn, E. Tzatzalos, D.J. Irvine, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 399
- [134] R. A. Caruso, M. Giersig, F. Willig, M. Antonietti, *Langmuir* **1998**, *14*, 6333
- [135] Y.-J. Lee, J.S. Lee, Y. S. Park, K. B. Yoon, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1259
- [136] L. Huerta, C. Guillem, J. Latorre, A. Beltrán, D. Beltrán, P. Amorós, *Chem. Commun.*, **2003**, 1448
- [137] H. Maekawa, J. Esquena, S. Bishop, C. Solans, B. F. Chmelka, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 591
- [138] K. Nakanishi, *J. Por. Mater.* **1997**, *4*, 67
- [139] K. Nakanishi, H. Minakuchi, D. N. Soga, N. Tanaka, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1997**, *8*, 547
- [140] T. Amatani, K. Nakanishi, K. Hirao, T. Kodaira, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2114
- [141] A. Imhof, D. J. Pine, *Nature* **1997**, *389*, 948
- [142] A. Imhof, D. J. Pine, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 697
- [143] A. Imhof, D. J. Pine, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 311
- [144] V.N. Manoharan, A. Imhof, J.D. Thorne, D. J. Pine, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 447
- [145] J. Bibette, T.G. Mason, *Brevet Français*, PCT SR97/00690, **1996**
- [146] G.-R. Yi, S.-M. Yang, *Chem. Mater.*, **1999**, *11*, 2322
- [147] B.P. Binks, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1824
- [148] H. Zhang, G.C. Hardy, M.J. Rosseinsky, A.I. Cooper, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 78
- [149] T. Sen, G.J.T. Tiddy, J.L. Casci, M.W. Anderson, *Chem. Commun.* **2003**, *17*, 2182
- [150] S. D. Sims, D. Walsh, S. Mann, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 151
- [151] R. Butler, C.M. Davies, A.I. Cooper, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1459
- [152] T. Fujii, G. L. Messing, W. Huebner, *J. Am. Ceram. Soc.* **1990**, *73*, 85
- [153] M. Wu, T. Fujii, G. L. Messing, *J.Non-Cryst. Sol.* **1990**, *121*, 407
- [154] E.P. Santos, C.V. Santilli, S.H. Pulcinelli, *J.Non-Cryst. Sol.* **2002**, *304*, 143
- [155] T. Tomita, S. Kawasaki, K. Okada, *J. Por. Mater.* **2004**, *11*, 107
- [156] S. A. Bagshaw, *Chem. Commun.* **1999**, 767
- [157] G.T. Chandrappa, N. Steunou, J. Livage, *Nature* **2002**, *416*, 702



# Chapitre 2 :

## Concepts Généraux

### Plan du chapitre

---

1	Physico-chimie des interfaces .....	70
1.1	Tension de surface et loi de Laplace.....	70
1.2	Les molécules tensioactives [2, 3, 4, 5].....	71
2	Polymérisation inorganique : le procédé « sol-gel ».....	76
2.1	Définitions et historique .....	76
2.2	Mécanismes d'hydrolyse-condensation des alkoxydes de silicium.....	77
2.3	Catalyse acide et basique .....	79
2.4	Influence des ligands.....	84
2.5	Influence de l'eau.....	85
3	Caractérisations des milieux poreux.....	86
3.1	Echelles micro- et mésoscopiques ( $\varnothing < 50\text{nm}$ ).....	86
3.2	Echelle macroscopique ( $\varnothing > 50\text{nm}$ ).....	92
	Références.....	95

---

*Ce chapitre regroupe les connaissances de base nécessaires à la compréhension des travaux présentés dans ce manuscrit. Un lecteur familier de ces domaines peut s'affranchir de la lecture de ce chapitre.*

*Tout d'abord, nous présentons les définitions et les principes généraux relatifs à la physico-chimie des interfaces. Le second paragraphe est dédié à la présentation des procédés « sol-gel » à travers l'exemple de la polymérisation d'un alkoxyde de silicium. Enfin, le dernier paragraphe présente notre démarche générale de caractérisation des milieux poreux et s'efforce de faire apparaître les forces et faiblesses des techniques mises en œuvre.*

*Cet ensemble sera ponctuellement complété lorsque des notions spécifiques seront abordées : les émulsions au chapitre 3, les mousses au chapitre 4, les dispersions colloïdales au chapitre 5, la description théorique du drainage au chapitre 6, l'électrochimie et les gels de  $\text{V}_2\text{O}_5$  au chapitre 7.*

# 1 Physico-chimie des interfaces

Notre travail a mis en œuvre un grand nombre de dispersions (huile dans eau, gaz dans eau, solide dans eau) dont il a fallu maîtriser la stabilité et la structure. Ces aspects découlent en grande partie des propriétés interfaciales que nous allons brièvement décrire dans ce paragraphe, autour des notions de tension de surface, d'agent tensioactif et de propriétés d'excès. L'écriture de ce paragraphe s'inspire des ouvrages proposés par Guyon et al.,<sup>[1]</sup> Laughlin,<sup>[2]</sup> Taupin,<sup>[3]</sup> Porte<sup>[4]</sup> et Israelachvili<sup>[5]</sup> dans lesquels vous trouverez un complément à cette brève présentation.

## 1.1 Tension de surface et loi de Laplace

La cohésion des liquides est assurée par des forces intermoléculaires attractives (forces de Van der Waals, liaisons hydrogène,...) contre lesquelles il faut lutter pour maintenir des molécules à la surface d'un liquide. La position interfaciale n'est donc pas une situation où l'énergie libre est minimale pour les molécules qui s'y trouvent. En conséquence, les systèmes dispersés tendent à minimiser l'aire d'interface. De façon réciproque, la création d'une interface requiert la destruction de liaisons intermoléculaires et donc demande de l'énergie. L'énergie ( $dE$ ) requise est proportionnelle à la quantité de surface ( $dA$ ) créée, telle que :

$$dE = \sigma \cdot dA \quad II.1$$

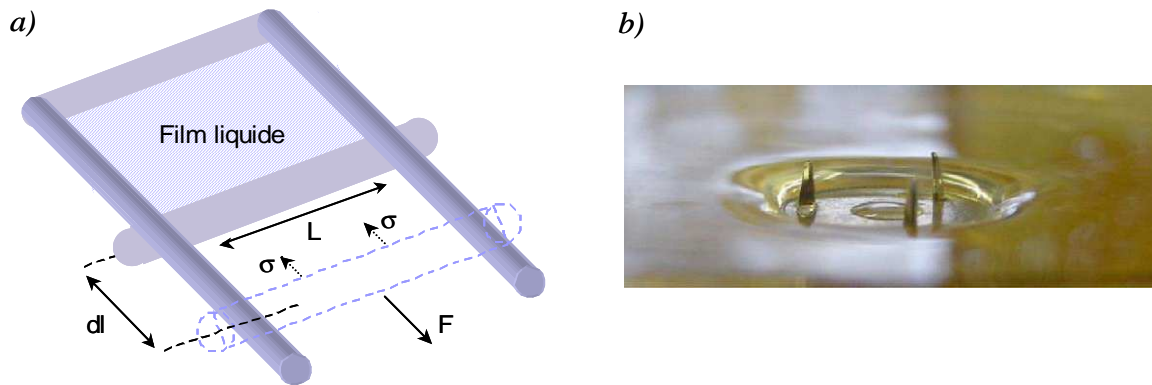
où le coefficient,  $\sigma$ , est la tension de surface, qui a les dimensions d'une énergie par unité de surface ou d'une force par unité de longueur (mN/m). Pour le montrer, il suffit de considérer une longueur de référence  $l$ , telle que, l'accroissement de surface se réécrit  $dA = l \cdot dx$  et l'équation (II.1) devient :  $F = \sigma \cdot l$  où  $F = dE/dx$  (figure II.1.a). Cette force,  $F$ , permet par exemple à un objet de petite dimension de tenir à la surface d'un liquide (figure II.1.b). Pour ces raisons, on peut énoncer de façon imagée que les interfaces se comportent comme des membranes élastiques de coefficient de raideur  $\sigma$ . La force associée à la tension interfaciale est toujours perpendiculaire à l'interface en question. Dans le cas d'une surface courbée, cette force est orientée vers l'intérieur et une différence de pression s'installe pour équilibrer cette force. La loi de Laplace donne une expression de cette différence de pression :

$$\Delta P = \sigma \cdot \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad II.2$$

où  $R_1$  et  $R_2$  sont les rayons de courbure principaux de l'interface. Pour une interface sphérique de rayon  $R$ , la loi devient :

$$\Delta P = 2 \cdot \frac{\sigma}{R} \quad II.3$$

La pression interne d'une bulle ou d'une goutte est donc toujours supérieure à la pression externe.

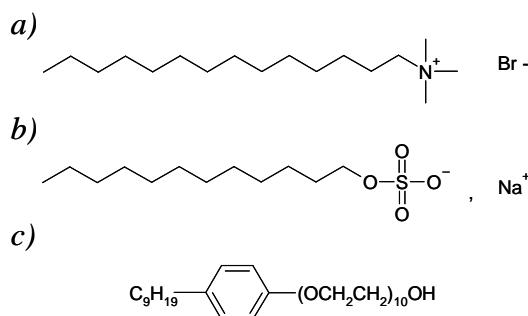


**Figure II.1 :** a) représentation schématique de l'étirement d'un film liquide au sein d'un étrier dont une paroi est mobile,<sup>[1]</sup> b) photographie d'une punaise flottant à la surface de l'eau.

## 1.2 Les molécules tensioactives [2, 3, 4, 5]

Certaines molécules ont la propriété de modifier la tension de surface et pour cette raison, elles sont qualifiées de tensioactives. Cette propriété découle de leur structure amphiphile combinant une tête hydrophile (polaire), et une partie hydrophobe. Grâce à cette « double affinité » pour les milieux polaires et apolaires, les molécules tensioactives s'adsorbent spontanément (l'énergie d'adsorption est de l'ordre de l'énergie thermique si bien qu'il existe un équilibre d'adsorption-désorption) aux interfaces en abaissant la tension superficielle qui y est associée. L'adsorption des tensioactifs aux interfaces et la diminution consécutive de la tension interfaciale facilitent la dispersion puisque l'énergie nécessaire à l'augmentation de l'aire de l'interface est d'autant plus faible que la tension interfaciale est faible (relation II.1). Ce concept s'applique aussi bien aux dispersions liquide/liquide (émulsions), aux dispersions solide/liquide (suspensions, notion de mouillage d'une surface hydrophile) qu'aux dispersions air/liquide (mousses). Il existe une grande variété d'entités tensioactives, qu'elles soient d'origine naturelle, comme les phospholipides ou synthétique comme les molécules dérivées du pétrole ou les particules « Janus ». Parmi elles, on distingue les molécules tensioactives chargées (ioniques, figures II.2.a et II.2.b) et non chargées (non-ioniques, figure II.2.c). Les espèces chargées comportent une tête ionique et un contre-ion de charge opposée, qui est dissocié dans l'eau. Ainsi, il existe deux types de molécules tensioactives ioniques : les molécules tensioactives cationiques, dont la tête porte une charge positive et les molécules tensioactives anioniques, dont la tête est chargée négativement. Il existe également des tensioactifs zwitterioniques, qui portent deux charges opposées sur la même molécule et des tensioactifs amphotères, dont la charge peut varier en fonction du pH. Enfin, si les

molécules tensioactives les plus couramment utilisées ont une partie hydrophobe hydrocarbonée, il en existe avec des parties siliconées ( $-\text{Si}(\text{O}(\text{CH}_3))_2-$ ) ou fluorées ( $-\text{CF}_2-$ ).



**Figure II.2** : exemples de molécules tensioactives utilisées au cours de cette thèse : (a) un tensioactif cationique : le bromure de triméthyl tétradécyl ammonium (T.T.A.B.), (b) un tensioactif anionique : le dodecyl sulfate de sodium (S.D.S.), (c) un tensioactif non-ionique : le Tergitol<sup>®</sup> NP10.

Au-delà de la structure chimique, la concentration, le rapport des tailles et des solubilités entre la chaîne hydrophobe et la tête polaire, déterminent aussi les propriétés d'un tensioactif aux interfaces et en volume.

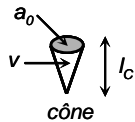


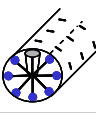

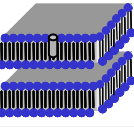


### 1.2.1 Comportement en volume

Lorsque des molécules tensioactives sont placées en solvant aqueux, elles tendent naturellement à s'adsorber aux interfaces jusqu'à saturation de celles-ci. Au delà d'une certaine concentration (concentration micellaire critique ou *C.M.C.*), les molécules tensioactives en excès « s'auto-assemblent » en solution sous forme d'agrégats supra-moléculaires appelés micelles et il se forme un équilibre entre les molécules isolées et ces micelles. Tout ajout supplémentaire de tensioactif au-delà de la *C.M.C.* contribue à la formation de micelles, la fraction volumique en molécules isolées restant constante. Les micelles sont des agrégats solubles dans lesquels les chaînes hydrophobes constituent le coeur de la micelle et les têtes polaires sont au contact de l'eau. La forme des agrégats (micelles sphériques, cylindriques, bicouches, etc.) est fonction de la nature du tensioactif et de sa concentration (comportement cristal liquide lyotrope). La force motrice de la « micellisation » résulte d'un équilibre entre l'attraction mutuelle des chaînes hydrophobes et leur répulsion pour l'eau. En contre partie, la perte d'entropie des molécules tensioactives et les répulsions d'origine électrostatiques ou stériques entre têtes chargées s'opposent à la formation de ces structures. Cette compétition tend à fixer une surface optimale par tête polaire des molécules amphiphiles, notée  $a_0$ . Israelachvili a montré<sup>[5]</sup> que le type de phase formé en régime dilué pouvait être établi en fonction de paramètres géométriques tels que la surface optimale par tête polaire  $a_0$ , la longueur de la chaîne aliphatique,  $l_c$ , et le volume  $v$  de la molécule. Pour ce faire, il a introduit un

« paramètre de forme »,  $g$ , tel que :  $g = v/(a_0 \cdot l_c)$  dont la valeur est reliée à la forme du volume occupé par la molécule tensioactive en solution (figure II.3).

La valeur de la *C.M.C.* est caractéristique d'un tensioactif. Elle dépend de ses caractéristiques structurales (longueur de la chaîne lipophile, nature de la tête polaire) mais également de facteurs externes tels que la concentration en électrolytes ou la température. De façon générale, on peut mentionner certaines règles :

- la *C.M.C.* des tensioactifs non ioniques ( $\sim 10^{-5}$  M) est inférieure à la *C.M.C.* des tensioactifs ioniques ( $\sim 10^{-3}$  M),
- la valeur de la *C.M.C.* diminue lorsque le caractère hydrophobe augmente (augmentation du nombre d'atomes de carbone),
- la valeur de la *C.M.C.* augmente avec le caractère hydrophile du tensioactif,
- la *C.M.C.* des tensioactifs ioniques diminue en présence de sels à la différence des tensioactifs non ioniques qui y sont insensibles.

$\frac{v}{a_0 \cdot l_c}$	$C_0$	Forme de la molécule tensioactive	Structures formées
$< \frac{1}{3}$	$\gg 0$	 Cône	 <i>Micelle sphérique</i>
$\in \left[ \frac{1}{3}, \frac{1}{2} \right]$	$> 0$	 Cône tronqué	 <i>Micelle cylindrique</i>
$\approx 1$	$\sim 0$	 Cylindre	 <i>Bicouche plane</i>
$> 1$	$< 0$	 Cône tronqué inverse	 <i>Micelle inverse</i>

**Figure II.3 :** Représentation schématique des structures micellaires en fonction du paramètre de forme, de la courbure spontanée ( $C_0$ ) et de la forme de la molécule tensioactive.

Il est important de noter que cette description géométrique des structures rencontrées n'est valable que pour les systèmes dilués. Pour les plus fortes concentrations, les interactions entre objets interviennent et peuvent induire la formation de phases différentes sous l'effet des contraintes d'empilement.



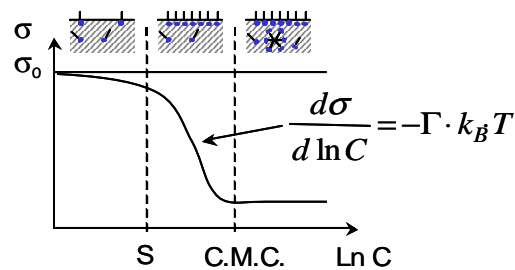
## 1.2.2 Comportement aux interfaces

▪ La concentration d'excès en surface ( $\Gamma$ )

La variation de la tension superficielle engendrée par l'adsorption interfaciale des molécules tensioactives (concentration volumique notée :  $C$ ) a été décrite par Gibbs pour un régime dilué où l'activité du tensioactif est supposée égale à sa concentration volumique.<sup>[6]</sup> Il a proposé de relier la variation de tension de surface en fonction de la concentration en tensioactifs ( $\partial\sigma/\partial\ln C$ ) à la concentration en molécules tensioactives adsorbées à l'interface (ou concentration d'excès en surface, notée  $\Gamma$ ), suivant la relation :

$$\Gamma = \frac{-1}{k_B \cdot T} \cdot \frac{\partial\sigma}{\partial\ln C} \quad \text{II.4}$$

où  $k_B$  désigne la constante de Boltzmann et  $T$ , la température.



**Figure II.4 :** Représentation schématique de l'évolution de la tension interfaciale en fonction de la concentration volumique en molécules tensioactives.

Lorsque l'on représente l'évolution de la tension superficielle en fonction de la concentration en tensioactifs (figure II.4), on peut distinguer trois zones.

- lorsque  $C < C_s$ , la concentration des tensioactifs en surface augmente avec la concentration en volume,
- lorsque  $C_s < C < C_{C.M.C.}$ , l'interface est saturée en tensioactifs et la tension superficielle diminue suite à l'augmentation du potentiel chimique en volume ( $\mu = kT \cdot \ln C$ ),
- lorsque  $C > C_{C.M.C.}$ , tout tensioactif ajouté sert à former des micelles et la tension superficielle reste constante.

Une interface saturée par une monocouche de tensioactifs possède des propriétés élastiques ainsi qu'une viscosité de surface dont le rôle peut être déterminant lorsqu'un écoulement se développe à proximité (chapitre 6) ou lorsque l'on veut rompre cette interface, comme dans le cas de la fragmentation d'une émulsion (chapitre 3).

- L'élasticité de surface ( $\varepsilon$ )

Si l'on considère la dilatation locale d'une interface d'aire  $A_0$  à l'équilibre, recouverte d'une monocouche de tensioactifs et si l'on fait l'hypothèse que la déformation est suffisamment rapide pour ne pas permettre la diffusion des tensioactifs situés en volume vers la quantité d'interface fraîchement apparue. Alors, la concentration surfacique ( $\Gamma$ ) diminue et la tension de surface ( $\sigma$ ) augmente ce qui entraîne une augmentation de l'énergie d'interface. En outre, la répartition inhomogène des tensioactifs à l'interface induit un gradient de tension de surface. Ce gradient déclenche une migration des molécules tensioactives vers les zones à forte tension de surface (c'est l'effet Marangoni <sup>[7]</sup>). Cette migration génère une force de rappel s'opposant à la déformation et qui est à l'origine de l'élasticité interfaciale.

Ainsi, le module élastique de l'interface ( $\varepsilon$ ) peut être défini comme le coefficient de proportionnalité entre une déformation ( $dA/A_0$ ) et une contrainte (la tension de surface,  $\sigma$ ), tel que :

$$\varepsilon = \frac{A_0 \cdot d\sigma}{dA} = \frac{d\sigma}{d \ln A} = - \frac{d\sigma}{d \ln \Gamma} \quad II.5$$

Dans le cas de tensioactifs solubles ou d'une déformation suffisamment lente pour permettre la diffusion des espèces tensioactives du volume vers l'interface, l'accroissement de surface associé à la déformation est comblé par ces molécules issues du volume avant que l'effet Marangoni n'ait pu apparaître. On parle de relaxation par diffusion. <sup>[8]</sup>

- la viscosité de cisaillement de surface ( $\eta_s$ )

Si l'on considère un écoulement liquide au sein d'un film situé entre deux gouttes ou entre deux bulles alors on peut distinguer le comportement en volume qui est directement relié aux propriétés du liquide constituant la phase continue et le comportement des deux interfaces sur lesquelles sont adsorbés les tensioactifs. En effet, ces dernières sont plus visqueuses et adoptent un comportement non Newtonien (existence d'un seuil d'écoulement) induit par l'adsorption de molécules tensioactives. Le rôle de cette viscosité des interfaces est majeur puisqu'elle détermine la vitesse de l'écoulement à leur proximité et donc la nature même de l'écoulement en volume. Par analogie avec cet aspect rhéologique, on qualifie les interfaces de fluides (faible seuil d'écoulement) lorsque la vitesse d'écoulement est non nulle ou de rigide dans le cas contraire (forte cohésion de la monocouche adsorbée). Pour rendre compte de cette composante, on peut la définir par l'expression suivante <sup>[9]</sup> :

$$\eta_s = \int \left( \eta(z) - \frac{1}{2}(\eta_1 + \eta_2) \right) dz$$

où  $\eta(z)$  correspond à la viscosité en volume à la hauteur  $z$ , et le couple  $\eta_1 / \eta_2$  qui représente la viscosité volumique des deux fluides en présence.

## 2 Polymérisation inorganique : le procédé « *sol-gel* »

Ce paragraphe a pour but de brièvement présenter les différents mécanismes réactionnels intervenant dans la polymérisation d'un alkoxyde de silicium puis de relier la morphologie des gels formés aux conditions de synthèse. Ce dernier point est d'importance car il détermine ce que sera la microporosité finale de l'objet solide. Une vision plus complète des procédés sol-gel est accessible dans les ouvrages proposés par Iler et al.,<sup>[10]</sup> Livage et al.,<sup>[11, 12]</sup> Brinker et al.,<sup>[13]</sup> Hench et al.<sup>[14]</sup> et Jolivet et al.<sup>[15]</sup>. Les schémas réactionnels que nous présentons sont principalement extrait de l'ouvrage rédigé par Brinker et al.<sup>[13]</sup>

### 2.1 Définitions et historique

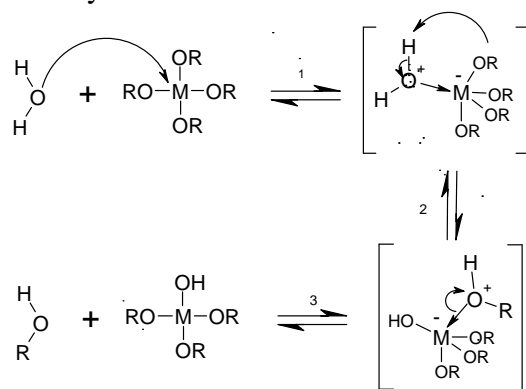
Un procédé sol-gel désigne une polymérisation inorganique en solution. Le sol est une dispersion colloïdale (particules de tailles inférieures à  $1\mu\text{m}$ ) pouvant être constitué de précurseurs moléculaires jouant le rôle de monomères (approche A), de nanoparticules néoformées jouant le rôle de briques élémentaires (approche A'), ou d'un mélange des deux espèces. Dans ce paragraphe, nous nous attacherons principalement au premier cas. La transition sol-gel est alors obtenue par activation des précurseurs (hydrolyse) puis par condensation des espèces réactives jusqu'à épuisement de celles-ci. Une dernière étape mentionnée au chapitre 1 (paragraphe III.2.1), consiste à éliminer le solvant pour obtenir un matériau solide poreux. Cette voie de synthèse a été initiée au milieu du XIX<sup>ème</sup> siècle par Jacques-Joseph Ebelmen qui dans le cadre de ses travaux sur l'élaboration de minéraux artificiels réalisa un gel de silice ( $\text{SiO}_2$ ) par réaction entre un éther silicique et l'humidité atmosphérique.<sup>[16, 17]</sup> L'intérêt technologique pour ce procédé se matérialise dans les années 1930<sup>[18]</sup> avant que l'étude rationnelle des mécanismes sol-gel ne s'intensifie fortement à partir des années 1970.<sup>[10, 19, 20]</sup> L'intérêt de cette approche est de permettre la construction de l'échelle moléculaire à macroscopique (approche « *bottom-up* ») en condition douce d'un matériau inorganique ou hybride (organique-inorganique).<sup>[21]</sup> Sur un plan conceptuel, cette avancée élargie le champ des possibilités de réalisation de matériaux nouveaux<sup>[22]</sup> en offrant, par exemple, l'opportunité de rapprocher une science des matériaux millénaire, coûteuse en énergie et limitée aux structures denses (équilibre thermodynamique) d'une chimie bio-inspirée.<sup>[23]</sup> Dans ce contexte, Jacques Livage et Jean Rouxel introduisirent la notion de chimie douce<sup>[19]</sup> et participèrent à son développement respectivement aux oxydes d'éléments de transition<sup>[20, 24]</sup> et

d'une chimie des composés de basse dimensionnalité.<sup>[25]</sup> Les précurseurs moléculaires ou monomères généralement mis en œuvre sont des alkoxydes métalliques de la forme  $M(OR)_z$ , où  $M$  est un métal et  $R$  un groupement alkyl ( $C_nH_{2n+1}$ ). Ces réactions se développent soit en solvant organique soit en solvant aqueux. Dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi d'utiliser un solvant aqueux afin de ne pas perturber la stabilité des monocouches de molécules tensioactives stabilisant les interfaces de nos empreintes : émulsions, mousses.

## 2.2 Mécanismes d'hydrolyse-condensation des alkoxydes de silicium

### 2.2.1 Etape d'initiation : l'hydrolyse

Cette première réaction a pour but d'initier la formation de fonctions hydroxydes autour du cation métallique afin de rendre le précurseur réactif vis-à-vis de la condensation (étape de propagation). Pour ce faire, lorsque l'alkoxyde métallique est en présence d'eau, il est d'abord solvato par ces molécules dipolaires puis suivant une réaction de substitution nucléophile les molécules d'eau complexées sont déprotonées pour permettre la formation de groupements aquo hydroxo, hydroxo ou oxo dans la sphère de coordination du cation (figure II.5). Suite à un transfert de proton un groupement alkyl est éliminé sous la forme d'un l'alcool.



**Figure II.5 :** Représentation schématique du mécanisme d'hydrolyse d'un alkoxyde métallique de type  $M(OR)_4$ .

Les alkoxydes et l'eau n'étant pas miscibles, ces réactions se font dans un solvant commun qui est en général l'alcool généré au cours de l'hydrolyse. L'étape de déprotonation est sensible à un grand nombre de paramètres tels que le pH du milieu, la nature des ligands, la taille, la charge et le pouvoir polarisant du cation. On peut noter qu'en condition acide, la réaction inverse à l'hydrolyse, la réestérification, peut intervenir de façon plus importante qu'en pH basique car il est plus facile de protoner une fonction hydroxyde (pH 1-2) que de déprotoner l'alcool dans des conditions faiblement basiques (pH 7-10). Une fois les alkoxydes partiellement ou totalement hydrolysés, la

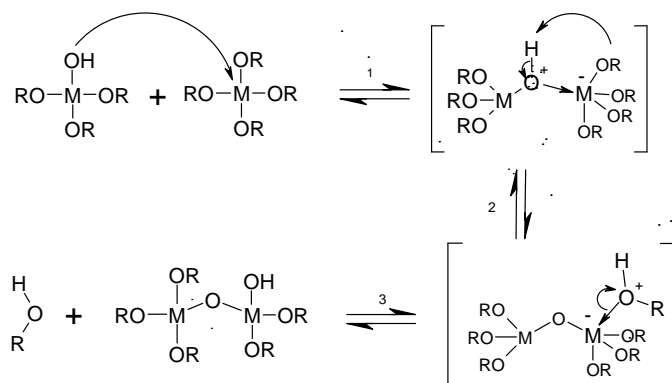
construction d'un réseau d'oxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$  ou silice) peut débuter par le biais de réactions de condensation.

### 2.2.2 Etape de propagation : la condensation

Lorsque deux alkoxydes sont partiellement ou totalement hydrolysés, ils peuvent réagir entre eux suivant des réactions de substitution nucléophile (les ligands hydroxyles (-OH) sont de bons groupes nucléophiles) pour permettre la croissance des chaînes par formation de ponts siloxanes (Si-O-Si). Ces réactions de propagation du réseau inorganique sont qualifiées de condensation. On peut distinguer différents types de réactions suivant la nature des ligands mis en jeu. Dans le cas du silicium, les réactions de coordination (alcoolation, olation) sont exclues, et seuls deux mécanismes peuvent intervenir dans la formation des chaînes polymériques :

- l'alcoolation

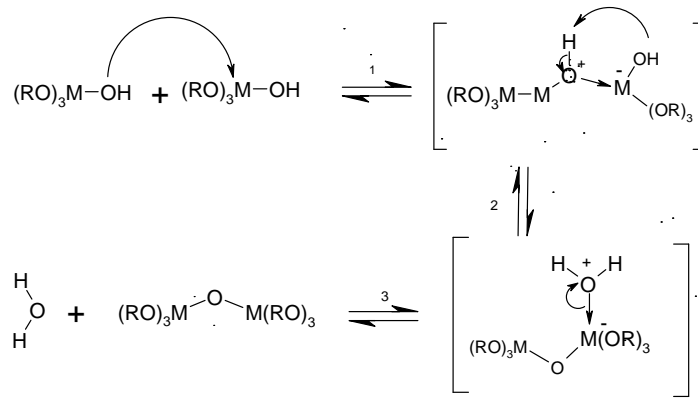
Cette réaction se produit entre deux alkoxydes métalliques dont l'un seulement a été partiellement hydrolysé (figure II.6) :



**Figure II.6 :** Représentation schématique du mécanisme d'alcoolation entre un alkoxyde métallique de type  $M(\text{OR})_3(\text{OH})$  et un alkoxyde non hydrolysé de type  $M(\text{OR})_4$ .

- l'oxolation

Ce mécanisme se produit entre deux alkoxydes partiellement hydrolysés suivant le mécanisme présenté sur la figure II.7. Dans le cas du tétraétoxisilane, l'atome de silicium est assez peu sensible aux attaques nucléophiles en raison de sa faible charge partielle ( $\delta=+0,32$ ). De plus, son nombre d'oxydation ( $Z=+IV$ ) étant égal à sa coordinence (le plus souvent  $N=4$ ), le précurseur n'aura pas l'occasion d'accroître sa coordination au cours des réactions d'hydrolyse et de condensation. Pour ces raisons, les alkoxydes de silicium sont très peu réactifs (en comparaison d'autres alkoxydes de métaux de transition). Dès lors, il est nécessaire de catalyser ces réactions.



**Figure II.7 :** Représentation schématique d'une réaction d'oxolation entre deux alcoxydes métalliques de type  $M(OR)_3(OH)$ .

## 2.3 Catalyse acide et basique

Dans le cadre des procédés sol-gel, la catalyse permet à la fois d'accélérer les cinétiques réactionnelles (hydrolyse et condensation) et de fortement modifier la texture du réseau polymérique. L'objet de ce paragraphe est de présenter chacun de ces deux aspects.

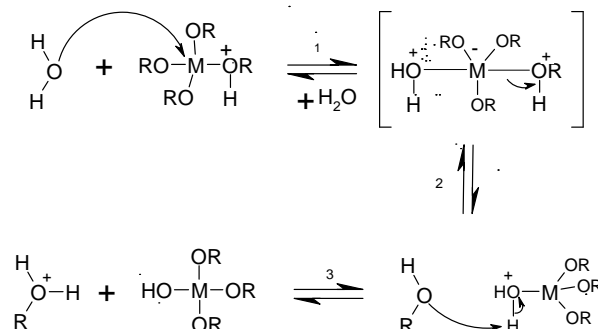
### 2.3.1 Influence sur les mécanismes réactionnels

Le principal impact des catalyseurs acido-basiques pour les hydrolyses successives des tétraalkoxysilanes concerne les effets électroniques et stériques.

#### ▪ Hydrolyse

##### - Catalyse acide

En condition acide, les groupements alkoxydes chargés négativement sont rapidement protonés ce qui augmente le caractère nucléophile du groupe partant et induit une diminution de la densité électronique associée au silicium. En conséquence, les attaques nucléophiles ( $S_N2$ ) par les molécules d'eau sont favorisées par le caractère électrophile du silicium. En outre, le transfert de proton du groupe entrant vers le groupe partant au sein de l'état de transition pentacoordiné n'est plus nécessaire (figure II.8).

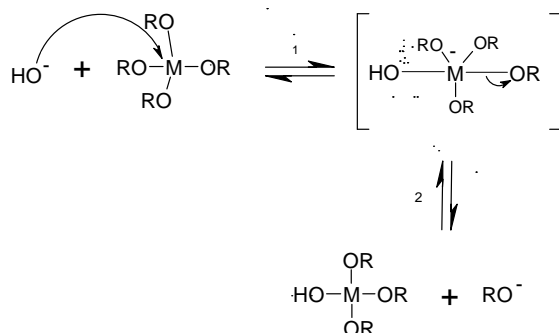


**Figure II.8 :** Représentation schématique du mécanisme d'hydrolyse d'un alcoxyde métallique de type  $M(OR)_4$  en condition acide.

- *Catalyse basique*

Dans ces conditions, l'ion hydroxyde remplace l'eau comme agent nucléophile et accélère la première étape réactionnelle en raison de sa plus grande réactivité. Suite à cette réaction, un intermédiaire réactionnel pentacoordiné est formé où l'atome central de silicium est porteur d'une charge négative (électrons apportés par l'ion hydroxyde). Pour des raisons stériques (le groupement alkoxyde est plus important que le groupement hydroxyde) le groupement alkoxyde va partir avec une charge négative (figure II.9).

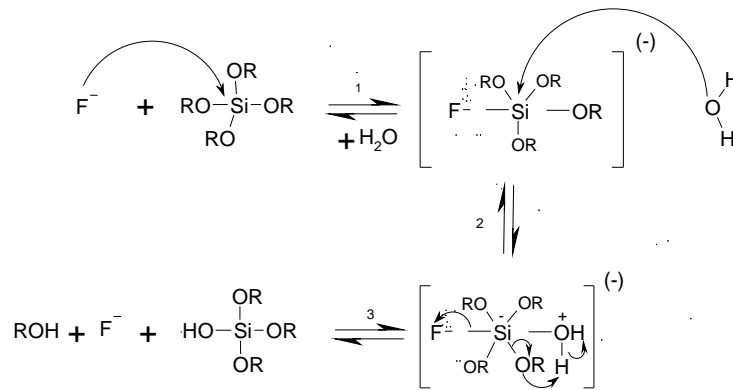
Pour les mêmes concentrations en catalyseur, l'hydrolyse est plus rapide en catalyse acide. En effet, lors des premiers temps de l'hydrolyse, la présence des groupements alkoxydes autour du silicium tendent à repousser les attaques nucléophiles de l'ion hydroxyde. Cet effet s'estompe à mesure que les groupements alkoxydes sont hydrolysés.



**Figure II.9 :** Représentation schématique du mécanisme d'hydrolyse d'un alcoxyde métallique de type  $M(\text{OR})_4$  en condition basique.

Enfin, il faut noter que la nature du contre-ion mis en jeu par les catalyseurs peut jouer un rôle important sur les cinétiques réactionnelles.<sup>[26]</sup> Plus particulièrement, les catalyseurs acides à base de fluor permettent de diviser les cinétiques de gélification d'un facteur 10 en moyenne. Dans ce cas, la catalyse se rapproche d'un mode basique en raison de la proximité dimensionnelle entre l'ion fluorure et l'ion hydroxyde ainsi que par la capacité de cet ion à augmenter la coordination du silicium au-delà de quatre en passant par un état de transition pentacoordiné (hypervalence). L'effet catalytique du fluorure accélère le déplacement d'un alcoolate *via* un mécanisme nucléophile bimoléculaire ( $\text{SN}_2\text{-Si}$ ) dans lequel le nucléophile, l'ion fluorure, attaque l'atome de silicium suivi par une hydrolyse de la liaison Si-F.

La première étape est la formation rapide et réversible d'un intermédiaire pentacoordiné (étape 1) où la liaison Si-OR est étirée et fragilisée. La seconde étape, qui est cinétiquement déterminante (étape 3), est l'attaque nucléophile de l'eau sur le silicium pour une substitution nucléophile, transfert de proton et élimination d'alcool (figure II.10).

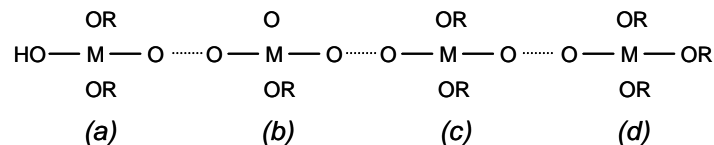


**Figure II.10 :** Représentation schématique du mécanisme d'hydrolyse d'un alcoxyde métallique de type  $M(OR)_4$  en présence de l'ion fluorure.

▪ Condensation

- Catalyse acide

Comme pour l'hydrolyse, les conditions acides favorisent une protonation des groupements hydroxydes ce qui induit une diminution de la densité électronique associée au silicium et le rend plus sensible aux attaques nucléophiles. Les groupements hydroxydes les plus favorablement protonés sont ceux présentant le caractère basique le plus marqué. Par exemple, si l'on considère, la molécule suivante :



Le caractère basique décroît dans le sens  $(d) \gg (a) > (c) \gg (b)$ . En conséquence, les réactions de condensation se développent préférentiellement au niveau des hydroxydes protonés situés sur des monomères ou aux extrémités d'une chaîne.

### 2.3.2 Influence sur la croissance des sols

La croissance d'un réseau siloxane en voie aqueuse se distingue assez fortement des comportements connus pour les condensations d'espèces organiques. Selon Iler,<sup>[10]</sup> la croissance d'un tel réseau inorganique comprend trois étapes :

- la formation de particules ( $\sim 1\text{nm}$ ) suite à la polymérisation des monomères suivant un enchaînement du type : monomère  $\rightarrow$  dimère  $\rightarrow$  trimère  $\rightarrow$  tétramère  $\rightarrow$  cyclisation  $\rightarrow$  particule
- la croissance des particules
- l'agrégation des particules en chaînes puis en réseau tridimensionnel dans l'ensemble du volume disponible



La texture du gel final peut varier de façon significative en fonction du mode de croissance du réseau inorganique. Pour rendre compte de cette relation, des modèles de croissance ont été développés en s'appuyant sur différents paramètres, tels que :

- la différence entre pH réactionnel et point isoélectrique (P.I.E.) de l'espèce considérée
- des critères moléculaires (capacité pour un précurseur donné à être hydrolysé puis à polycondenser)
- les cinétiques relatives d'hydrolyse et de condensation
- la solubilité des espèces réactives dans le milieu réactionnel
- la force ionique

Dans ce paragraphe, nous présentons les résultats associés à la polymérisation d'un alcoxyde de silicium pour différents pH. Le mode de croissance du réseau inorganique sera corrélé à un modèle d'agrégation dont la principale limitation est d'être valable en condition relativement diluée.

Le comportement de la silice en fonction du pH comporte deux zones remarquables :

- pH=2 : le point isoélectrique (pH pour lequel le potentiel zêta est égal à 0) et le point de charge nulle de la silice se trouvent tout deux situés à proximité de ce pH. Lorsque pH<2, les particules portent une charge positive et au contraire, à pH>2 la charge de surface est positive.
- pH=7 : la solubilité de la silice est maximale pour ce pH. De plus, le caractère ionisé de la silice devient très marqué au dessus de ce pH.

Dans ces conditions, Iler<sup>[10]</sup> propose de distinguer trois domaines de pH :

- pH<2

Dans ce domaine, l'hydrolyse est beaucoup plus rapide que la condensation (la cinétique de condensation est proportionnelle à la concentration en protons) et la solubilité des différentes espèces est relativement faible. En conséquence, avant que la condensation n'ait réellement débuté, l'ensemble des précurseurs ont été hydrolysés et sont disponibles (réactifs) pour la formation de petites particules ( $\varnothing < 1\text{nm}$ ). Ces particules se déplacent suivant une marche aléatoire (mouvement Brownien) et réagissent de façon irréversible et immédiate (la probabilité de liaison est égale à 1) dès qu'elles rencontrent une autre particule. Ainsi, des amas polymériques extrêmement ramifiés (peu denses) composés de très petites particules sont formés peu à peu et s'agrègent à leur tour suivant un mode d'agrégation « *amas-amas* ». La croissance des agrégats n'est limitée que par leur capacité à diffuser dans le milieu et peut être modélisée par un mode d'agrégation irréversible limité par la diffusion (modèle D.L.M.C.A. pour Diffusion Limited Monomer-Cluster Agregation). Le gel final présente une structure polymérique avec une dimension fractale assez basse ( $\sim 2$ ) caractéristique d'un réseau poreux auto-similaire sur des échelles de taille allant de l'échelle microscopique ( $< 2\text{nm}$ ) à macroscopique ( $> 50\text{nm}$ ).

---

- $\text{pH} > 7$

La cinétique de condensation est plus rapide que l'hydrolyse et les espèces sont très solubles. De plus, pour ces pH, les amas polymériques sont ionisés et donc mutuellement répulsifs ce qui limite fortement l'agrégation « *amas-amas* ». Dans ces conditions, la croissance se développe principalement par l'addition de monomères à des amas préformés. Ce mode de croissance est qualifié de « monomère/amas » et peut être décrit par un modèle d'agrégation réversible limité par la cinétique réactionnelle (modèle R.L.M.C.A. pour Reaction Limited Monomer-Cluster Agregation). En outre, la bonne solubilité des petites particules favorise leur dissolution et leur re-précipitation sur de plus grands amas sous l'impulsion motrice d'un mûrissement d'Ostwald « *compositionnel* ». A l'échelle d'un amas, cette bonne solubilité permet aux nanoparticules situées à l'interface amas/solvant de se réorganiser de façon à minimiser l'énergie interfaciale, ce qui induit la formation de structures colloïdales beaucoup plus denses que celles observées à pH acide. Il faut noter que ces conditions de synthèse permettent la formation de dispersions colloïdales métastables et monodisperses (de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres) où la température est un paramètre influençant fortement la taille des objets colloïdaux (lorsque T augmente, la solubilité augmente et le mûrissement est favorisé). L'agrégation des particules ainsi formées peut être obtenue par écrantage électrostatique (floculation) ou par passage à pH acide. Le gel final présente en général une dimension fractale assez grande (structure euclidienne plutôt que fractale) mais cet aspect dépend en partie d'autres facteurs tels que la force ionique au moment de la gélification.

- $2 < \text{pH} < 6$

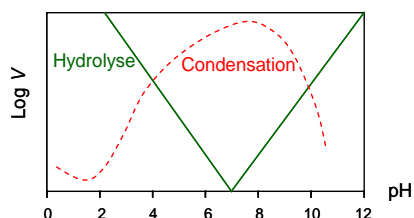
Dans cette zone de pH supérieur à l'I.E.P. la cinétique de condensation est proportionnelle à la concentration en ions hydroxydes. De plus, les ligands hydroxydes les plus aisément déprotonables sont ceux présentant un caractère acide marqué c'est-à-dire ceux situés sur des chaînes déjà condensées. Pour cette raison, la réaction de dimérisation mettant en jeu deux monomères est assez lente. Toutefois, lorsque les dimères sont formés, les réactions entre dimères et monomères puis trimères et monomères sont plus rapides. Ainsi, les réactions se développent majoritairement entre espèces fortement condensées et espèces faiblement condensées. Une fois les premiers tétramères formés les réactions de fermeture de cycle se développent sous l'effet des forces de déplétions générées par la population des monomères environnant. Au delà, ces particules continuent à croître jusqu'à des tailles comprises entre 2 et 4 nm puis leur dimension n'évolue plus en raison de la faible solubilité des espèces (pas de mûrissement d'Ostwald). Concernant l'étape d'agrégation des particules, on peut distinguer deux cas :

- pour les pH proches de l'I.E.P. ( $2 < \text{pH} < 4$ ), les particules sont faiblement chargées, et on observe un mode d'agrégation des particules du type « amas-amas » similaire à celui rencontré pour les  $\text{pH} < 2$  et conduisant à des structures polymériques.
- lorsque le pH est compris entre 4 et 6, le mode d'agrégation se rapproche de celui proposé pour les  $\text{pH} > 7$ , c'est-à-dire suivant un mode amas/monomères conduisant à un gel colloïdal.

▪  $\text{pH} > 11$

La très forte concentration en ions hydroxydes provoque une rupture des ponts siloxanes et une solubilisation des silicates. En effet, à partir de pH 3, la cinétique de dissolution s'accroît progressivement avec une forte dépendance vis-à-vis du pH (elle augmente d'un facteur trois entre pH 3 et 8). La concentration croissante en ions hydroxydes, augmente la coordination des centres métalliques et diminue la stabilité des ponts oxo.

La figure II.11 représente l'évolution des différentes cinétiques réactionnelles en fonction du pH.



**Figure II.11 :** Représentation schématique des vitesses relatives ( $V$ ) d'hydrolyse (en trait plein) et de condensation (en pointillés) pour des alkoxydes de silicium.<sup>[13]</sup>

## 2.4 Influence des ligands

La nature des ligands entourant l'atome de silicium influence fortement le comportement chimique du précurseur ainsi que les propriétés et fonctions du gel final.

▪ Influence sur le comportement chimique

La cinétique d'hydrolyse décroît lorsque la longueur de la chaîne carbonée associée au groupement alkyle augmente.<sup>[27]</sup> En effet, l'augmentation de la taille du ligand (augmentation de l'effet inductif donneur (+I)) entraîne une diminution de la charge partielle positive portée par le silicium et le rend moins sensible aux attaques nucléophiles. Il est aussi possible de modifier la fonctionnalité du précurseur pour orienter la croissance du réseau inorganique (pour un monomère bi-fonctionnel, le polymère formé est linéaire). Une manière d'y parvenir consiste à remplacer un groupement alkoxyde par un groupement alkyl pour accéder à une fonctionnalité de trois au lieu de quatre pour le T.E.O.S.

Enfin, on peut aussi citer l'utilisation de ligands chélatants tel que l'acétylacétone (2,4 pentadione) comme agent de terminaison afin de bloquer les réactions de condensation ou pour ralentir les

réactions d'hydrolyse. Ainsi, il est possible de contrôler la réactivité de certains alkoxydes de métaux de transition. Par exemple, en contrôlant les taux de complexation et d'hydrolyse, Chatry et al. [28] sont parvenu à maîtriser les dimensions caractéristiques de nanoparticules d'oxyde de titane ou de zirconium.

- Influence sur les propriétés et la fonction finale du matériau

Yoldas et al. ont montré [29] que l'introduction d'un alkoxyde de métal de transition au sein d'un sol contenant un alkoxyde de silicium préhydrolysé permettait de réaliser des matériaux homogènes conjuguant les propriétés des deux oxydes. Il est aussi possible de tirer bénéfice de ces procédés de synthèse à température ambiante pour associer intimement (à l'échelle moléculaire par des interactions faibles (liaison hydrogène, Van der Waals, électrostatique) ou fortes (lien covalent)) des fonctions organiques à la partie minérale pour obtenir un matériau hybride. [21] Pour ce faire, un grand nombre de précurseurs comportent à la fois des parties hydrolysables et des fonctions organiques insensibles à l'hydrolyse amenant une fonction spécifique (catalyse, optique, mouillage, mécanique, etc...).

## 2.5 Influence de l'eau

L'eau peut à la fois être un solvant et un réactif nécessaire à l'activation des alkoxydes de silicium. A cet égard, il est important de considérer le lien pouvant exister entre le rapport molaire eau/précurseur ( $R_w$ ) et la formation du réseau inorganique.

$$R_w = \frac{[H_2O]}{[Si(OR)_n]}$$

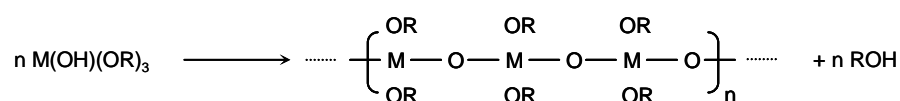
Suivant la valeur de  $R_w$ , on peut distinguer trois régimes :

- $R_w < 1$  :

La condensation se développe principalement par alcoxylation avec des précurseurs dont la faible fonctionnalité ( $< 1$ ) ne permet pas la formation d'un réseau polymérique infini.

- $1 \leq R_w < n$  :

Dans ce cas, la condensation opère par alcoxylation ou oxolation ce qui autorise la formation d'un réseau polymérique faiblement réticulé constitué de chaînes polymériques linéaires suivant l'exemple présenté ci-dessous :



▪  $R_w > n$  :

En présence d'un excès d'eau, la formation d'un réseau réticulé, d'un gel ou d'un précipité est permise.

## 3 Caractérisations des milieux poreux

### 3.1 Echelles micro- et mésoscopiques ( $\varnothing < 50nm$ )

#### 3.1.1 Microscopie électronique en transmission (M.E.T.)

La microscopie électronique en transmission a été utilisée pour caractériser de façon qualitative la structure interne des parois de silice. Ces observations ont été réalisées par Michel Martineau au Centre de Ressources en Microscopie Electronique et Microanalyse (C.R.E.M.E.M.) à Talence. L'appareil utilisé est un microscope de type JEOL 2000 FX (tension d'accélération de 200 kV). Les échantillons ont été préparés par broyage au mortier d'une partie de monolithe et par dispersion de la poudre ainsi obtenue dans l'éthanol. Cette dispersion est ensuite traitée à la sonde à ultrasons afin d'affiner encore la taille des particules en solution. Une goutte prélevée dans la partie supérieure de la fiole est ensuite déposée sur une grille porte objet en cuivre revêtue d'un film de carbone/Formvar<sup>®</sup>. Après évaporation de l'éthanol, l'échantillon est piégé sur la membrane et la caractérisation peut débiter.

#### 3.1.2 Caractérisation par adsorption et désorption de gaz <sup>[30, 31]</sup>

Cette technique a été employée pour sonder de façon semi-quantitative la présence et la distribution granulométrique des méso- et micro-pores ainsi que la surface spécifique des échantillons. Cette approche est utilisée dans ce but de façon très courante, néanmoins l'interprétation des résultats demeure délicate. En effet, les modèles mis en œuvre pour l'interprétation des données expérimentales sont encore discutés aujourd'hui, surtout lorsqu'ils nécessitent une hypothèse sur la forme des pores, et certainement voués à de nouvelles évolutions. Pour ces raisons, la présentation de cette technique est volontairement plus détaillée.

##### *a ) Généralités sur l'adsorption et la désorption*

Si l'on considère une molécule gazeuse sans interactions avec d'autres molécules gazeuses (gaz parfait) et s'approchant d'une surface solide uniforme (en terme de propriétés chimiques et topologiques) avec une énergie cinétique qui ne dépend que de la température et de la fréquence

des chocs avec l'interface solide (fonction de P et de T), alors deux grands comportements peuvent être distingués :

- dans un premier cas, la molécule s'adsorbe à proximité de l'interface dans une zone correspondant à un puits de son énergie potentielle (compétition entre forces répulsives (cœur dur) et attractives (Van der Waals)) par un processus non activé (pas de barrière d'énergie à franchir). Ce cas de figure est qualifié d'adsorption physique ou physisorption.

Lorsque la molécule réalise le trajet opposé, on parle alors de désorption. Ce mécanisme nécessite une énergie d'activation exprimée suivant une loi d'Arrhenius.

- dans un second cas, la molécule s'adsorbe à proximité de l'interface en deux temps. Le composé connaît d'abord une physisorption (état intermédiaire) puis, suivant les conditions de température et de pression, le composé peut franchir une barrière d'activation ( $E_A$ ) pour rejoindre un puits de potentiel plus profond (échange d'électrons entre la surface et la molécule adsorbée) que le précédent ou être désorbé. Si la molécule franchit la barrière d'activation, alors on parle d'adsorption chimique ou de chimisorption.

Ainsi, ce raisonnement simple nous permet de comprendre deux choses :

- pour une pression donnée, à basse température un grand nombre de molécules seront adsorbées (principalement par physisorption) alors qu'à plus haute température les quantités adsorbées seront faibles (vitesse de désorption élevée) et les processus de chimisorption seront en compétition avec les processus de physisorption.

- l'adsorption chimique induit un échange d'électrons semblable à une réaction chimique modifiant les propriétés de la surface solide à la différence de la physisorption.

Pour ces raisons, la caractérisation d'un solide par adsorption privilégie l'adsorption physique par l'utilisation d'un gaz peu réactif dans des conditions de basse température.

### *b ) Principe général de la mesure de surface*

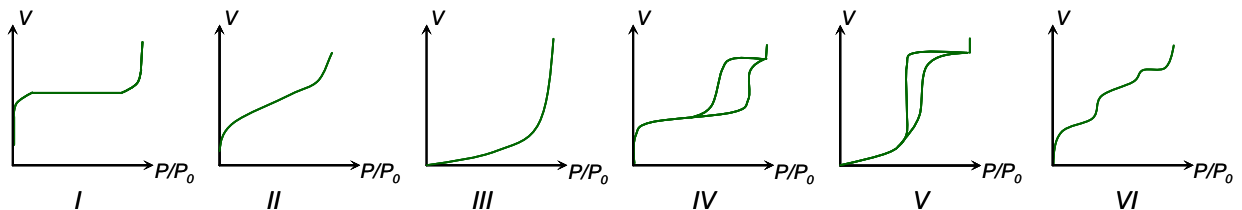
L'objectif principal des mesures d'adsorption est de déterminer le volume ( $V_m$ ) de gaz nécessaire pour recouvrir la surface d'une monocouche moléculaire. A partir de cette grandeur, on peut déterminer le nombre de molécules ( $N_m$ ) nécessaires pour recouvrir cette surface par la loi des gaz parfait :  $P \cdot V_m = N_m \cdot R \cdot T$ . La dernière étape consiste simplement à multiplier le nombre de molécules adsorbées ( $N_m$ ) par la surface ( $S_0$ ) qu'occupe une molécule de gaz, pour obtenir la surface totale de l'échantillon ( $S$ ). Les distances intermoléculaires au sein de la monocouche adsorbée sont plus proches de celles rencontrées dans une phase condensée que dans une phase gazeuse, ainsi, la surface ( $S_0$ ) doit être calculée à partir de la densité du gaz liquéfié ( $d_l$ ) et de sa masse molaire ( $M$ ) par la formule suivante :

$$S_0 = 2\sqrt{3} \cdot \left( \frac{M}{4\sqrt{2} \cdot d_l \cdot N_A} \right)$$

c ) Les isothermes d'adsorption <sup>[31]</sup>

A l'équilibre, la quantité totale adsorbée ( $V_{tot.}$ ) par unité de surface est supposée être uniquement déterminée par la température et la pression de la phase gazeuse. On appelle isotherme d'adsorption, la courbe qui donne la quantité de gaz adsorbé (en général le volume) en fonction de la pression à température constante.

Ces isothermes d'adsorption physique peuvent présenter des formes différentes suivant les caractéristiques structurales du matériau étudié. Brunauer <sup>[32]</sup> a réalisé une étude détaillée de l'adsorption des gaz et a montré que les isothermes pouvaient d'après leurs formes être classées en 5 types. La figure II.12 présente ces 5 isothermes ainsi qu'un sixième mis en évidence plus récemment :



**Figure II.12 :** Représentation des différents types d'isothermes d'adsorption. Adapté de [31].

- L'isotherme d'adsorption du type I est caractérisée par l'existence d'une horizontale traduisant une saturation de l'adsorbant, malgré l'augmentation de la pression : cette isotherme est obtenue avec des adsorbants ayant uniquement des micropores qui se remplissent à des pressions d'autant plus basses que leur diamètre est plus faible.
- L'isotherme d'adsorption du type II est caractérisée par une augmentation très progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre : cette isotherme est obtenue avec des adsorbants non poreux ou macroporeux à la surface desquels la couche adsorbée s'épaissit progressivement. On dit que l'isotherme d'adsorption du type II est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire.
- L'isotherme d'adsorption du type IV a la même allure que l'isotherme d'adsorption du type II pour les pressions relatives les plus basses (inférieures à 0,42 dans le cas de l'adsorption de diazote à 77 K) ; pour les pressions relatives les plus élevées, elle est caractérisée par un palier de saturation dont la longueur est très variable (parfois réduit à un point d'inflexion) : cette isotherme d'adsorption est obtenue avec des adsorbants mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire. La désorption de l'azote condensé par capillarité dans les mésopores n'est pas réversible : on observe généralement une hystérésis de la désorption par rapport à l'adsorption.
- Les isothermes d'adsorption du type III et V sont beaucoup plus rares : elles diffèrent des isothermes d'adsorption du type II et IV aux pressions les plus faibles. Ce changement de courbure du début de l'isotherme d'adsorption, interprété par le fait que les interactions

*adsorbant/adsorbable sont faibles, est observé dans le cas de l'adsorption de vapeur d'eau par une surface hydrophobe.*

- *L'isotherme d'adsorption à marches, du type VI, a été observée plus récemment dans le cas de l'adsorption par des surfaces énergétiquement homogènes sur lesquelles les couches adsorbées se forment l'une après l'autre.*

*d) Mesure de surfaces par la méthode B.E.T. (Brunauer-Emmett-Teller)*

Le modèle actuellement le plus utilisé pour traduire une isotherme d'adsorption est celui proposé par Brunauer, Emmett et Teller.<sup>[32]</sup> L'avantage de ce modèle est de prendre en compte l'adsorption multicouches caractéristique du mécanisme de physisorption (à mesure que le nombre de couches adsorbées augmente, la profondeur du puit de potentiel et l'énergie d'interaction avec l'interface diminuent). Ce modèle repose sur un certain nombre d'hypothèses fortes, parmi lesquelles :

- *L'adsorption ne se produit que sur des sites à la surface du solide et, chaque site présente des propriétés d'adsorption identiques.*
- *La surface est idéalement homogène et tous les sites sont donc équivalents.*
- *A tout moment, il y a équilibre entre la couche  $i$  et la couche  $i-1$ .*
- *La première couche adsorbée subit l'effet de la surface du solide et est très différente des autres, pour lesquelles l'effet de la surface est considérablement affaibli. On considère que toutes les couches à partir de la deuxième sont identiques.*
- *Dans les couches 2 à  $i$ , les molécules sont à l'état condensé, comme dans un liquide (la première couche étant celle directement adsorbée à l'interface).*

Dans ces conditions, les trois auteurs ont montré que :

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C \cdot X}{(1 - X) \cdot (C \cdot X + 1 - X)}$$

avec  $X = \frac{P}{P_0}$  la pression relative pour laquelle un volume ( $V$ ) de gaz est adsorbé,  $C$ , un facteur

traduisant l'efficacité des chocs avec l'interface. Cette relation permet ainsi la détermination du volume ( $V_m$ ) de gaz nécessaire pour recouvrir la surface d'une monocouche moléculaire. Cette expression n'est vérifiée que pour les faibles pressions relatives ( $X < 0,35$ ) et en l'absence du phénomène de condensation capillaire (figure II.13).

Ce phénomène traduit le fait que si un liquide mouillant (angle de contact  $\alpha < 90^\circ$ ) imbibe partiellement un capillaire de rayon  $r$ , alors la pression de vapeur  $P$  au-dessus du ménisque est inférieure à la pression de vapeur  $P_0$  du liquide libre, suivant la relation de Kelvin :

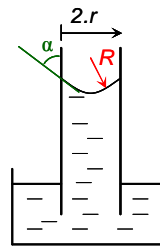
$$\frac{P}{P_0} = \exp\left(-\frac{2 \cdot \gamma \cdot \bar{V} \cdot \cos \alpha}{r \cdot R \cdot T}\right)$$

où  $\gamma$  est la tension superficielle du liquide et  $\bar{V}$ , le volume molaire moyen du liquide.



Ainsi, pour une pression  $P$  donnée, les gaz liquéfiés ayant un comportement mouillant rempliront tous les capillaires de rayon inférieur à  $r$  pour équilibrer la relation de Kelvin (les autres seront remplis de gaz).

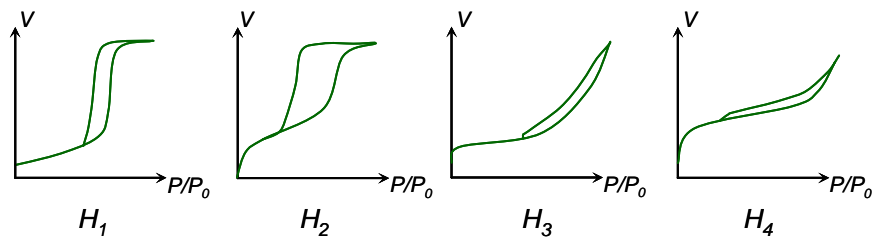
Dans le cas où ces phénomènes de capillarité interviennent, la désorption du gaz condensé dans les pores n'est pas réversible, on observe alors une hystérèse de la désorption par rapport à l'adsorption.



**Figure II.13 :** Représentation schématique du phénomène de condensation capillaire.

e) L'hystérésis de l'isotherme d'adsorption-désorption

Les différentes formes de la boucle d'hystérésis ont été schématisées et classées par l'I.U.P.A.C. de la même manière que les isothermes d'adsorption.



**Figure II.14 :** Classification des différentes boucles d'hystérèse selon l'I.U.P.A.C.. Adapté de [31].

Les deux boucles d'hystérésis, notées  $H_1$  et  $H_2$ , apparaissent sur des isothermes du type IV, caractérisées par un palier de saturation et sont vraiment représentatives des adsorbants mésoporeux.

- La boucle d'hystérésis  $H_1$  présente des branches d'adsorption et de désorption parallèles et presque verticales : elle est observée dans le cas d'adsorbants ayant une distribution très étroite de mésopores.
- La boucle d'hystérésis  $H_2$  est observée dans le cas d'adsorbants ayant des mésopores en intercommunication.

Par contre, les deux boucles d'hystérésis notées  $H_3$  et  $H_4$  apparaissent sur des isothermes de type II qui ne présentent pas de palier de saturation. Dans ces conditions, la branche de désorption n'est pas toujours reproductible et dépend souvent de la valeur maximale de la quantité adsorbée aux pressions relatives voisines de 1.

- La boucle d'hystérésis  $H_3$ , observée dans le cas où l'adsorbant forme des agrégats, peut être attribuée à une condensation capillaire s'effectuant dans une texture non rigide et n'est pas caractéristique d'une mésoporosité définie.
- La boucle d'hystérésis  $H_4$  est souvent observée avec des adsorbants microporeux ayant des feuillettes liés entre eux de façon plus ou moins rigide et entre lesquels peut se produire une condensation capillaire.

f) Analyse de la porosité par la méthode B.J.H. (Barrett-Joyner-Halenda)<sup>[33]</sup>

La méthode la plus utilisée pour estimer la distribution de taille des mésopores est la méthode de Barrett, Joyner et Halenda. Elle implique essentiellement qu'il se produise un phénomène de condensation capillaire dans les mésopores. Cette méthode consiste à analyser pas à pas les isothermes d'adsorption-désorption du diazote à 77 K, de type IV, dont le palier de saturation est caractéristique d'un adsorbant mésoporeux, présentant une boucle d'hystérésis de type  $H_1$  ou  $H_2$ .

Cette méthode repose sur des hypothèses structurales assez fortes parmi lesquelles :

- la texture poreuse, supposée indéformable, est constituée de mésopores indépendants et de géométrie bien définie assimilables à des cylindres.
- l'adsorption multimoléculaire se produit sur les parois des mésopores de la même façon que sur une surface plane.
- la relation de Kelvin est supposée applicable dans les mésopores.

f) Réalisation des mesures

Ces analyses ont été réalisées par Odile Babot au laboratoire de chimie organique et organométallique (L.C.O.O.) à Talence sur des échantillons dont la masse est comprise entre 0,6 et 1 g. L'appareil utilisé est du type Micromeritics ASAP 2010. Les mesures ont été effectuées avec de l'azote à 77K après un dégazage d'environ 12h à 100°C et  $7.10^{-6}$ atm.

### 3.1.3 Diffraction des rayons X aux petits angles (S.A.X.S.\*)

La diffraction des rayons X aux petits angles a été utilisée pour caractériser de façon quantitative l'organisation structurale à l'échelle mésoscopique.

Ces analyses ont été réalisées par Marie-France Achard au Centre de Recherche Paul Pascal.

Le diffractomètre utilisé se compose d'une source de rayons X à anode tournante en cuivre de type Rigaku-200 opérant à 18kW et d'un monochromateur en Germanium (111) permettant d'obtenir un faisceau monochromatique de longueur d'onde :  $\lambda=1,54184\text{\AA}$ . Les rayons diffractés sont collectés par un détecteur bidimensionnel de type « *Imaging Plate system* ». Ce système est constitué d'une plaque de détection circulaire recouverte d'un mélange photosensible fluorescent qui va être

\* S.A.X.S. correspond aux initiales du terme : *Small Angle X-ray Scattering*

« imprimé » par l'exposition aux rayons X. La partie centrale de la plaque est protégée du faisceau direct par un piège en plomb. La fluorescence des régions exposées est ensuite révélée par un Laser parcourant la plaque. L'image obtenue est analysée et par regroupement circulaire de pixels, un profil de diffusion représentant l'intensité ( $I$ ) en fonction du vecteur d'onde  $q$  ( $\text{\AA}^{-1}$ ) peut être tracé. En général, le détecteur est situé à 500mm de l'échantillon ce qui permet l'accès à une gamme de vecteurs d'onde allant de  $0,05 \text{ \AA}^{-1}$  à  $0,7 \text{ \AA}^{-1}$  ce qui correspond, en appliquant la relation de Braag ( $d = \frac{2 \cdot \pi}{q}$ ), à des distances réticulaires comprises entre  $125 \text{ \AA}$  et une dizaine d'Angströms. Les échantillons ont été préparés par broyage au mortier d'une partie de monolithe et placé dans un capillaire.

## 3.2 Echelle macroscopique ( $\varnothing > 50nm$ )

L'outil de caractérisation actuellement le plus performant pour décrire une macrostructure poreuse est certainement la microtomographie RX qui permet de reconstituer numériquement la structure poreuse en trois dimensions puis d'en simuler les propriétés. Nous n'avons pu effectuer que deux mesures sur la ligne ID-19 de l'E.S.R.F. \*\* grâce à la collaboration de Dominique Bernard (I.C.M.C.B. \*\*\*). Les résultats de ces expériences n'ont pu être exploités en raison de la trop faible résolution de l'analyse.

Dans ces conditions, nous nous appuyons sur les informations complémentaires issues de la microscopie électronique à balayage et de la porosimétrie mercure.

### 3.2.1 Microscopie électronique à balayage (M.E.B.)

La microscopie électronique à balayage a été utilisée pour caractériser de façon semi-quantitative la macrostructure poreuse.

Ces observations ont été réalisées en collaboration avec Elisabeth Sellier et Pascale Garreta au C.R.E.M.E.M. Le microscope utilisé est du type JEOL JSM-840A et les images ont le plus souvent été réalisées avec une tension d'accélération de 10 kV. Les échantillons ont été préparés en découpant au scalpel des morceaux de monolithe de petite dimension et en les fixant sur un porte-objet métallique recouvert d'un film de carbone adhésif. La surface des échantillons a été ensuite rendue conductrice par un dépôt (évaporation, pulvérisation cathodique) d'une fine couche conductrice d'or ou de carbone, transparente aux électrons. Cette étape a pour but de rendre

---

\*\* E.S.R.F. correspond aux initiales de l'*European Synchrotron Radiation Facility*

\*\*\* I.C.M.C.B. correspond aux initiales de l'*Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux*

l'échantillon suffisamment conducteur pour écouler la grande quantité d'électrons incidents. Dans le cas contraire, ils donnent lieu à des phénomènes de « charge » induisant des déplacements d'images ou des zébrures sur l'image dues à des décharges soudaines de la surface.

### 3.2.2 Porosimétrie par intrusion de mercure

Cette technique est utilisée pour caractériser la texture (distribution en tailles de pores, porosité, densité du squelette) de matériaux macroporeux et dans certains cas mésoporeux lorsque le diamètre des pores est supérieur à 3 nm (variable suivant l'appareillage). Le principe de la mesure repose sur le caractère non mouillant du mercure (l'angle de contact,  $\theta_{Hg}$ , du mercure est généralement compris entre 110° et 160° suivant les surfaces considérées). En effet, pour le faire pénétrer dans un milieu poreux vide d'air, il faut lui appliquer une pression d'autant plus forte que la porosité est fine. Pratiquement, il faut d'abord immerger sous vide dans un bain de mercure un échantillon préalablement séché, puis, lui appliquer une pression de mercure de manière isostatique,  $P_{Hg}$ , que l'on augmente de manière incrémentale. On mesure alors le volume cumulé de mercure  $V$  entrant dans les pores à chaque incrément et on en tire la relation :  $V = V(P_{Hg})$ . Le diamètre moyen,  $D$ , de la classe de pores envahis est calculé par l'équation de Washburn en fonction de la pression moyenne appliquée  $P_{Hg}$  en supposant que les pores sont cylindriques :

$$D = \frac{-2 \cdot \gamma_{Hg} \cdot \cos \theta_{Hg}}{P_{Hg}}$$

où  $\gamma_{Hg}$  est la tension superficielle ( $\gamma_{Hg}=0,474 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ ) du mercure.

La densité apparente ou globale du matériau est déterminée à partir de la masse de l'échantillon divisée par son volume apparent. Celui-ci est déduit du volume de mercure nécessaire pour remplir la cellule de mesure à basse pression, c'est-à-dire avant que le métal ne pénètre dans les pores. Connaissant la densité globale et la densité de la matrice, la porosité et la densité relative peuvent être déduites (chapitre 1, paragraphe 1.1). La distribution en taille des pores est représentée par la dérivée logarithmique de l'intrusion cumulative du volume  $V$  de mercure ( $dV/d\log D$ ) en fonction du diamètre  $D$  des pores. Les mesures ont été effectuées par Marc Birot au Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique (L.C.O.O.) à Talence sur des échantillons dont la masse est comprise entre 0,4 et 1 g. La machine utilisée est une Micromeritics Autopore IV et les données ont été traitées par le logiciel Win9400 série v2.00. L'eau liquide ou la vapeur contenue dans les pores du matériaux ont été enlevées par étuvage sous vide à 450°C. La pression de mercure introduite dans le pénétrromètre est comprise entre 0,002 et 420 mbar (mode basse pression).

### 3.2.3 Mesures mécaniques

Des essais ont été effectués au Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (L.C.P.O.) en collaboration avec E. Ibarboure (L.C.P.O.) et M. Trinquecoste (C.R.P.P.). Nous avons étudié les propriétés mécaniques en compression en mesurant au cours du temps la force appliquée (en kN) en fonction du déplacement vertical ( $l$  exprimé en mm) du piston. Les dimensions caractéristiques de l'échantillon (section ( $S_0$ ) et hauteur ( $l_0$ )) sont mesurées à l'aide d'un pied à coulisse avant l'expérience. Les résultats seront présentés sous la forme d'une courbe donnant l'évolution de la charge en fonction du déplacement. Le module d'Young ( $E$ ) caractérisant le comportement élastique du matériau a été déterminé pour de faibles déplacements dans la partie linéaire de la courbe (régime élastique) en appliquant la loi de Hooke :

$$\frac{F}{S_0} = \sigma = E \cdot \varepsilon = E \cdot \frac{l_0 - l}{l_0}$$

$\sigma$  représente la contrainte appliquée (en Pa) et  $\varepsilon$  correspond à la déformation relative (sans unité). Les mesures ont été effectuées sur des échantillons cylindriques (rayon  $\approx 1,5$  cm, hauteur  $\approx 3$  cm) avec une vitesse de compression imposée à  $300\mu\text{m/s}$ .

## Références

- [1] E. Guyon, J.P. Hulin, L. Petit, *Hydrodynamique physique*, Savoirs Actuels, EDP Sciences/CNRS éditions, **2001**
- [2] R. G. Laughlin, *The Aqueous Phase of Surfactants*, Academic Press, *San Diego*, **1996**
- [3] C. Taupin, *La physico-chimie des surfactants*, La Juste Argile, Ed. Daoud, Williams, Les éditions de physique, **1995**
- [4] G. Porte, *Des micelles géantes aux membranes fluides : polymorphisme des solutions diluées de molécules tensioactives*, La Juste Argile, Ed. Daoud, Williams, Les éditions de physique, **1995**
- [5] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, *London*, **1991**
- [6] J.W. Gibbs, *The collected works of J.W. Gibbs*, Longmans, Green, *New York*, **1931**
- [7] C.G.M. Marangoni, *Ann. Phys. (Poggendorf)* **1871**, 142, 337
- [8] J. Lucassen, M. Van Den Tempel, *Chem. Eng. Sci.* **1972**, 27, 1283
- [9] M. Safouane, *Thèse de l'Université Paris XI*, **2003**
- [10] R.K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley, *New York*, **1979**
- [11] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Prog. Solid State Chem.* **1988**, 18, 259
- [12] J. Livage, *L'Act. Chim.* **1997**, 10, 4
- [13] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press, *San Diego*, **1990**
- [14] L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 33
- [15] J.P. Jolivet, *De la solution à l'oxyde*, C.N.R.S. Editions, E.D.P. Sciences, *Paris*, **1994**
- [16] J.J. Ebelmen, *Ann. Chimie Phys.* **1846**, 16, 129
- [17] J.J. Ebelmen, *C. R. Acad. Sci.* **1847**, 25, 854
- [18] W. Geffcken, E. Berger, *German Patent n°736411*, **1939**
- [19] J. Livage, *Le Monde*, 26 octobre **1977**
- [20] B. E. Yoldas, *J. Mater. Sci.* **1975**, 10, 1856
- [21] C. Sanchez, F. Ribot, *New J. Chem.* **1994**, 18, 1007
- [22] L.C. Klein, *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes*, Materials Science and Process Technology Series, NOYES Publications, **1988**
- [23] J. Livage, *De l'art du feu à la chimie douce*, Cours au Collège de France, **2001**
- [24] J. Livage, *Chem. Scr.* **1988**, 28, 9
- [25] J. Rouxel, *Chem. Scr.* **1988**, 28, 33
- [26] E.J.A. Pope, J.D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids* **1986**, 87, 185
- [27] H. Schmidt, H. Scholze, A. Kaiser, *J. Non-Cryst. Solids*, **1984**, 63, 1
- [28] M. Chatry, M. Henri, M. In, C. Sanchez, J. Livage, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **1994**, 1, 233
- [29] B. E. Yoldas, *J. Non-Crystalline Solids.*, **1980**, 38, 81
- [30] J. Rouquerol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D.H. Everett, J.H. Haynes, N. Pernicone, J.D.F. Ramsay, K.S.W. Sing, K.K. Unger, *Recommendations for the characterization of porous solids*. IUPAC, *Pure and Appl. Chem.* **1994**, 66, 1739

- [31] F. Rouquerol, L. Luciani, P. Llewellyn, R. Denoyel, J. Rouquerol, *Texture des matériaux pulvérulents ou poreux*, Techniques de l'Ingénieur, P 1050 1, **2003**
- [32] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309
- [33] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms*, **1951**, 73, 373,

# Chapitre 3 :

## Élaboration de « Poly-H.I.P.E. » à base de silice : Si-H.I.P.E.

### Plan du chapitre

---

1	Emulsions et Poly-HIPE inorganiques .....	98
1.1	Définitions.....	98
1.2	Processus de vieillissement .....	98
1.3	Stratégies de formulation d'une émulsion métastable et monodisperse .....	100
2	Expériences .....	104
2.1	Description du système étudié .....	104
2.2	Procédé expérimental.....	105
2.3	Obtention du matériau solide.....	106
3	Résultats et discussion.....	106
3.1	Observations générales .....	106
3.2	Influence de la fraction volumique en huile ( $\epsilon$ ).....	108
3.3	Influence du pH et du taux de cisaillement .....	115
3.4	Discussion autour du mécanisme de polycondensation .....	119
4	Conclusion du chapitre 3.....	120
	Références.....	122

---

Ce chapitre a pour objectif de présenter une voie de synthèse permettant d'obtenir des monolithes à porosité hiérarchisée (micro-, méso- et macropores) et dont l'architecture macroporeuse peut être contrôlée. Dans ce but, nous allons utiliser une émulsion directe concentrée comme empreinte pour la croissance d'un réseau polymérique de silice. Ces matériaux seront qualifiés de Si-H.I.P.E.\* suivant une terminologie introduite pour les polymères organiques.<sup>[1]</sup> La première partie de ce chapitre s'attachera à brièvement rappeler les conditions physico-chimiques déterminants la stabilité et la production d'émulsions monodisperses. Ensuite, nous présenterons l'approche expérimentale que nous avons mise en place pour élaborer des matériaux de morphologie contrôlée. Enfin, nous détaillerons l'influence de différents paramètres expérimentaux encore non étudiés dans le cadre des poly-HIPE inorganiques (fraction volumique en huile, pH) et nous caractériserons certaines propriétés macroscopiques (tenue mécanique, perméabilité) pour lesquelles peu de références existent.

---

\* H.I.P.E. signifie High Internal Phase Emulsion



# 1 Emulsions et *Poly-HIPE* inorganiques

## 1.1 Définitions

Tout d'abord, nous allons définir les principaux termes caractérisant les émulsions. Si l'on considère deux phases liquides non miscibles, alors, la dispersion d'une phase, qualifiée de phase dispersée, dans l'autre phase, qualifiée de phase continue, est nommée émulsion. Généralement, les phases en présence sont de l'eau et de l'huile. Dans le cas où la phase dispersée est la phase huileuse, on parle d'émulsion directe ou d'émulsion huile dans eau, en revanche, on parle d'émulsion indirecte si la phase continue est occupée par l'huile. De façon générale, la fraction volumique en phase continue est majoritaire, dans le cas inverse, on parle d'émulsion concentrée et lorsque la fraction volumique en phase continue est inférieure à ~37% (empilement compact aléatoire) on parle d'émulsion à phase interne hautement concentrée,<sup>[2]</sup> notée *H.I.P.E.* (pour High Internal Phase Emulsion).

Sur un plan dimensionnel, la taille des gouttelettes formant la phase dispersée est typiquement de l'ordre du micromètre dans une gamme allant de 0,1 $\mu\text{m}$  à 100 $\mu\text{m}$ .

La principale difficulté rencontrée pour la formulation de ces systèmes résulte de leur nature métastable. Les deux prochains paragraphes ont pour but de décrire les différents phénomènes de retour à l'équilibre et de présenter certaines règles de formulation d'émulsions calibrées.

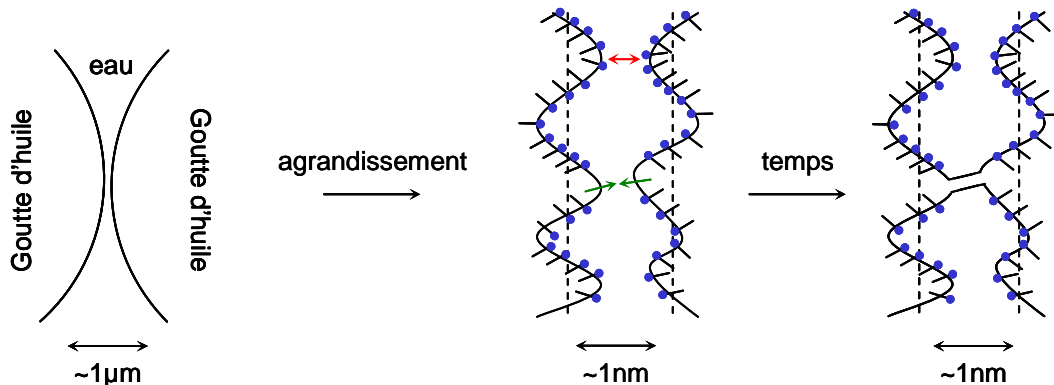
## 1.2 Processus de vieillissement

Nous considérons le cas d'émulsions concentrées de granulométrie supérieure au micron où les problèmes de floculation induit par la conjugaison de l'agitation thermique et des forces de Van der Waals peuvent être négligés. Dans ces conditions, le retour à l'équilibre thermodynamique peut être provoqué par trois mécanismes :

- La coalescence

Ce terme désigne le phénomène irréversible de fusion de deux gouttes adjacentes pour former une goutte plus grosse par disparition du film de phase continue les séparant. Les mécanismes gouvernant la coalescence sont encore mal connus, mais il semble que dans le cas des émulsions, la disparition du film soit générée par la nucléation d'un canal entre les gouttes (figure III.1). L'apparition de ce canal semble être induit par des fluctuations thermiques combinées à des fluctuations de concentration en tensioactifs adsorbés à l'interface. Il en résulte une instabilité de l'épaisseur du film séparant les deux gouttes et la création d'un canal entre deux

zones faiblement éloignées et présentant des lacunes en molécules tensioactives (pas de répulsion stérique à courte distance). En outre, l'énergie de courbure associée à la monocouche de tensioactif semble jouer un rôle essentiel dans l'activation de ce processus. [3]



**Figure III.1 :** Représentation schématique d'un événement de coalescence par nucléation d'un canal.

Pour lutter contre la coalescence, il est nécessaire d'assurer une saturation des interfaces par les molécules tensioactives et de privilégier des tensioactifs dont la cinétique d'échange (adsorption/désorption) est lente, comme des protéines par exemple.

- Le crémage

Le crémage désigne l'influence du champ de pesanteur sur une dispersion. De façon générale, les liquides présents dans une émulsion ont des densités différentes et la gravité impose un mouvement orienté vers le bas à la phase la plus dense (sédimentation). Dans le cas d'une émulsion directe, les gouttes se concentrent progressivement vers le haut du récipient (crémage). Ce phénomène est réversible puisqu'un retour à l'état initial peut être obtenu par agitation. En outre, une augmentation de la viscosité de la phase continue peut fortement ralentir le processus.

- Le mûrissement d'Ostwald

Nous avons mentionné au chapitre 2 (paragraphe I.1) que suivant la loi de Laplace (relation II.3) la pression régnant au sein d'une goutte est toujours supérieure à la pression au sein de la phase continue (surpression de Laplace) et qu'elle augmente lorsque le rayon des gouttes diminue. En conséquence, le potentiel chimique est plus grand au sein des petites gouttes et par un processus de retour à l'équilibre thermodynamique, la phase dispersée diffuse à travers la phase continue des petites gouttes vers les grandes pour aboutir à un plus faible nombre d'entités mais avec une plus grande taille moyenne. La cinétique de ce mécanisme a fait l'objet d'études théoriques et expérimentales montrant que la taille moyenne des gouttes évolue avec le temps suivant une loi d'échelle de l'ordre de  $t^{1/3}$ . [4]

Ce mécanisme souligne l'importance de la distribution granulométrique et de la solubilité des différentes phases (continue et dispersé) sur la stabilité du système. Ainsi, le mûrissement peut être fortement ralenti par l'usage d'une phase dispersée non soluble dans la phase continue.<sup>[5]</sup>

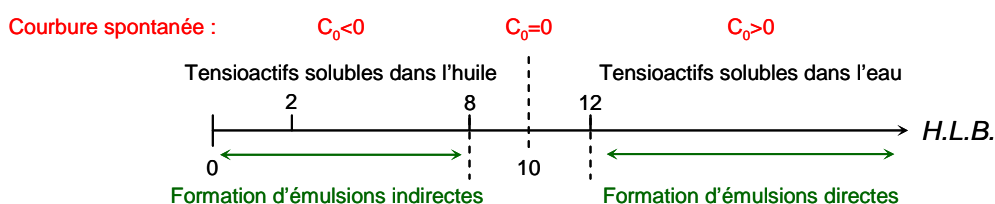
## 1.3 Stratégies de formulation d'une émulsion métastable et monodisperse

### 1.3.1 Méthode *H.L.B.* (Hydrophile Lypophile Balance)

En 1913, Bancroft,<sup>[6]</sup> est le premier à proposer d'aborder la formulation des émulsions de façon rationnelle avec une attention particulière pour le choix des constituants. Ainsi, il énonce une première règle empirique pour prévoir la nature de l'émulsion en fonction du tensioactif utilisé : « *la phase continue de l'émulsion sera celle qui solubilise préférentiellement le tensioactif* ». Cette règle est un outil précieux pour anticiper la nature finale d'un mélange à partir d'une bonne connaissance des propriétés physico chimiques des espèces en présence. Trente-six ans plus tard, Griffin approfondit cette idée et introduit une méthode de formulation basée sur une classification des tensioactifs en fonction de la balance entre le caractère hydrophile et lipophile.<sup>[7]</sup> La valeur *H.L.B.* d'un tensioactif peut être déterminée à partir d'une formule empirique s'appuyant sur la nature chimique de la molécule :

$$H.L.B. = 7 + \sum \text{valeurs pour les grpt hydrophiles} + \sum \text{valeurs pour les grpt hydrophobes} \quad III.1$$

Plus les tensioactifs présentent une valeur *H.L.B.* élevée ( $\geq 8$ ), plus les molécules seront hydrophiles et stabiliseront des émulsions directes (figure III.2).



**Figure III.2 :** Propriétés des molécules tensioactives en fonction de leur valeur *H.L.B.*

L'inconvénient majeur de cette méthode réside dans l'absence de considération pour le milieu environnant : température (particulièrement importante pour les tensioactifs non-ioniques), interaction avec les autres constituants,... Cependant, elle revêt un caractère très utile pour optimiser l'espérance de « vie » d'une émulsion pour une application donnée.

### 1.3.2 Procédés d'émulsification

Ce paragraphe présente de façon succincte certaines règles de formulation permettant d'obtenir une émulsion calibrée. Une présentation plus complète de cet aspect est accessible dans les références [8, 9]. Par la suite, nous nous appuyerons sur ces règles pour introduire et justifier le protocole de synthèse que nous avons choisi de mettre en œuvre.

De façon générale, une émulsion est obtenue en déformant puis en fragmentant l'une des phases pour la disperser dans la seconde sous l'effet d'un mélange mécanique par exemple. Cette opération peut être réalisée à condition d'apporter une quantité suffisante d'énergie mécanique sous la forme d'un cisaillement et peut donner accès dans certains cas à des systèmes dispersés très bien calibrés.<sup>[10]</sup>

#### ▪ Cas d'une goutte isolée

Les conditions de déformation et de fragmentation d'une phase liquide dans une autre phase liquide ont été largement étudiées depuis les travaux initiaux de Taylor en 1934.<sup>[11]</sup> Dans cette étude, il montre que la déformation et la rupture d'une goutte isolée de viscosité  $\eta_A$  dans un milieu de viscosité  $\eta_B$  est gouvernée par deux paramètres :

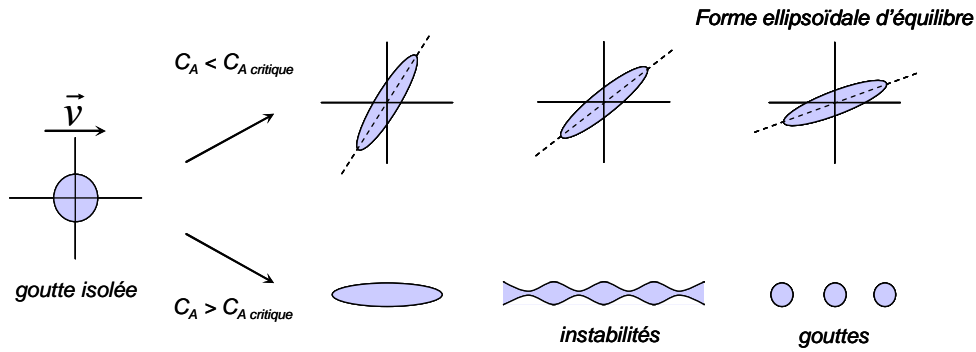
- un paramètre intrinsèque au système, le rapport des viscosités ( $p$ ) :  $p = \frac{\eta_A}{\eta_B}$
- un paramètre appelé : nombre capillaire ( $C_A$ ), traduisant la compétition existant entre la contrainte de cisaillement qui tend à déformer la goutte ( $\tau = \eta_B \cdot \dot{\gamma}$ ) et la demi-pression de Laplace ( $P$ ) qui favorise la forme sphérique ( $P = \gamma_{AB}/R_0$ ). Ce terme adimensionnel est défini par la relation suivante :

$$C_A = \frac{\tau}{P} = \frac{\eta_B \cdot \dot{\gamma} \cdot R_0}{\gamma_{AB}} \quad \text{III.2}$$

avec  $\gamma_{AB}$ , la tension interfaciale entre la goutte (A) et sa matrice (B) et  $R_0$ , le rayon de la goutte.

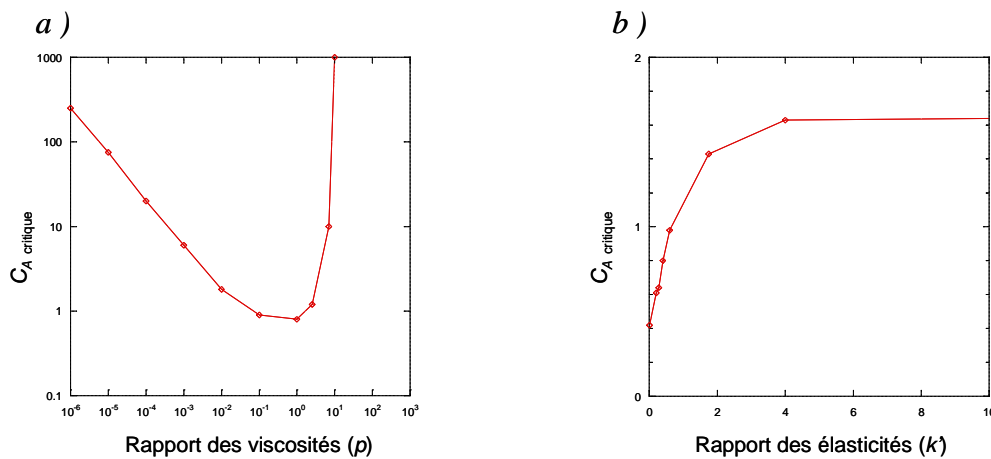
Il observe que lorsque  $C_A$  est faible alors le cisaillement induit une déformation jusqu'à une forme d'équilibre sans rupture, alors qu'à l'inverse, lorsque  $C_A$  dépasse une valeur critique ( $C_A$  critique) alors la goutte se déforme (filament) jusqu'à la rupture suite au développement d'instabilités capillaires<sup>[12]</sup> (figure III.3).

Ainsi, au delà du cisaillement appliqué, le choix du système physico-chimique influence ce mécanisme élémentaire de l'émulsification.



**Figure III.3 :** Représentation schématique des modes de déformation et de rupture d'une goutte isolée soumise à un cisaillement simple ( $\vec{v}$ ). Adapté de [8].

Plus particulièrement, la concentration en molécules tensioactives joue un rôle central puisqu'elle contrôle à la fois la tension interfaciale ( $\gamma_{AB}$ ) et les propriétés viscoélastiques de l'interface. De la même manière, le comportement rhéologique en volume des deux fluides influence la valeur de  $C_{A\text{crit}}$  par le biais du rapport des viscosités <sup>[13]</sup> (figure III.4.a) et/ou de l'élasticité des fluides <sup>[14]</sup> lorsque ceux-ci ne sont pas Newtoniens (figure III.4.b).



**Figure III.4 :** (a) Evolution de  $C_{A\text{ crit}}$  en fonction du rapport des viscosités. Extrait de [13] ; (b) Evolution de  $C_{A\text{ crit}}$  en fonction du rapport des élasticités. Extrait de [14].

▪ Cas d'un ensemble de gouttes

Plus tard, l'intérêt s'est porté sur la relation pouvant exister entre ces caractéristiques physico-chimiques et la granulométrie (distribution de tailles) d'un système comportant plusieurs gouttes (une émulsion).

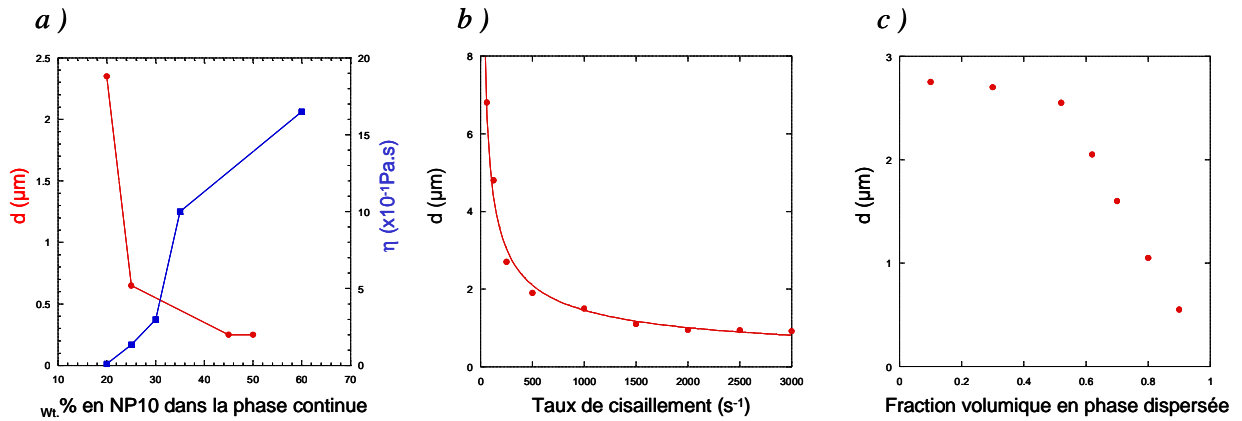
Dans ce cadre, Aronson et Petko <sup>[15]</sup> ont proposé à la suite de travaux expérimentaux de relier le diamètre ( $d$ ) des gouttes à la viscosité effective de l'émulsion dans son ensemble ( $\eta_{émul}$ , figure III.5.a) en reprenant le formalisme introduit par Taylor :

$$d = \frac{\gamma_{AB}}{\dot{\gamma} \cdot \eta_{émul.}} \quad \text{III.3}$$

Par la suite, les travaux de Mason et Bibette <sup>[16, 17]</sup> ont révélé de façon quantitative que le contrôle du taux de cisaillement (figure III.5.b) et de la viscosité de l'émulsion ( $\eta_{émul.}$ ) par l'intermédiaire de

la fraction volumique en phase dispersée (figure III.5.c) et/ou de la concentration en tensioactif au sein de la phase continue permettaient effectivement de faire varier la dimension moyenne des gouttes ainsi que leur distribution en taille. Par exemple, si  $\eta_{émul.}$  augmente à  $\dot{\gamma}$  constant, alors le diamètre des gouttes diminue et la distribution granulométrique s'affine.

Dans la continuité de ces travaux, Bibette et al. développèrent une technique permettant de parvenir à une émulsion très bien calibrée à partir d'une « pré-émulsion » polydisperse cisailée pendant une dizaine de secondes dans une cellule de couette.<sup>[10]</sup>



**Figure III.5 :** (a) Evolution de la taille moyenne des gouttes d'huiles ( $d$ ) en fonction de la concentration en tensioactif et de la viscosité. D'après [15] ; (b) Evolution de  $d$  en fonction du taux de cisaillement, (c) Evolution de  $d$  en fonction de la fraction volumique en huile. D'après [16].

### 1.3.3 Rappels bibliographiques sur l'élaboration de H.I.P.E. inorganiques (chapitre 1, paragraphe 3.3.2.c)

L'utilisation d'une émulsion permet de réaliser des macrostructures poreuses bien définies et homogènes dans une gamme de diamètre allant de 50nm à 50  $\mu\text{m}$ .<sup>[18]</sup> D'un point de vue macrostructural, seuls Pine et al. proposent une voie de synthèse permettant un véritable contrôle de la dimension des macropores.<sup>[19, 20]</sup> Cette approche est basée sur la méthode de fragmentation proposée par Bibette et al.<sup>[10]</sup> et exploite exclusivement la relation existant entre le taux de cisaillement et la dimension des gouttelettes (relation III.3). A l'échelle mésoscopique, Cooper et al.<sup>[21]</sup> ainsi que Anderson et al.<sup>[22]</sup> ont montré qu'il était possible d'appliquer les approches de mésostructuration *via* des mésophases lyotropes au cas des H.I.P.E. inorganiques. Cependant, l'architecture macroporeuse de ces matériaux n'est pas contrôlée de façon satisfaisante. Enfin, d'un point de vue macroscopique les propriétés de ces matériaux sont peu connues et notamment leur tenue mécanique.

Dans ce contexte, notre objectif est d'associer un véritable contrôle macrostructural à une stratégie de mésostructuration et de caractériser pour la première fois certaines propriétés macroscopiques

de ces matériaux. Pour ce faire, à la différence de Pine et al., nous allons pour la première fois exploiter la viscosité globale de l'émulsion *via* la fraction volumique en huile comme moyen de contrôle macrostructural. Cette approche est nouvelle et devrait permettre la mise en évidence de comportements originaux. Par ailleurs, nous utiliserons des mésophases lyotropes comme empreintes mésoscopiques et nous sonderons l'effet des conditions catalytiques (pH réactionnel) sur la structure du matériau.

## 2 Expériences

### 2.1 Description du système étudié

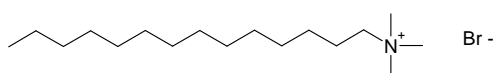
Plusieurs stratégies peuvent être adoptées pour mésostructurer la matrice. Nous avons choisi de travailler suivant une combinaison «  $S^+ I^+$  » (à  $\text{pH} < 2$ ) pour deux raisons :

- le choix du tensioactif cationique repose sur sa bonne connaissance comme agent stabilisant et mésostructurant.
- Le choix du pH et donc de la charge positive du précurseur repose sur le fait que nous voulons favoriser le départ rapide de l'éthanol par une catalyse acide de l'hydrolyse.

Toutefois, d'autres approches doivent permettre d'accéder à des résultats semblables.

#### ▪ Le tensioactif

Nous avons choisi d'utiliser le bromure de triméthyl tétradécyl ammonium (T.T.A.B. de formule  $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{Br}^-$ ) comme tensioactif cationique (figure III.6).



**Figure III.6 :** Représentation du bromure de triméthyl tétradécyl ammonium (T.T.A.B.)

Le comportement de cette molécule présente l'avantage d'être bien connu pour la mésostructuration de la silice et pour la stabilisation d'interfaces liquide-liquide ou gaz-liquide. La concentration en molécules tensioactives a été fixée à 35 wt.% soit environ 300 fois la C.M.C. dans l'ensemble des expériences effectuées. Dans ces conditions, les interfaces sont saturées et doivent présenter une faible viscoélasticité. De plus, la structuration des molécules tensioactives au sein de la phase continue va accroître la viscosité et fournir une empreinte pour la formation d'une mésoporosité tout en limitant les effets du crémage.

#### ▪ La phase continue

Nous avons travaillé en milieu aqueux afin de ne pas perturber les interfaces (les alcools à chaîne courte peuvent perturber les monocouches de tensioactifs et induire une coalescence

prématurée) et de se placer dans des conditions de polymérisation bien décrite dans la littérature (chapitre 2, paragraphe 2.2).

- La phase dispersée

Nous avons utilisé un alcane linéaire comprenant douze carbones : le dodécane ( $C_{12}H_{26}$ ). Ce composé très courant dans l'étude des émulsions présente une viscosité relativement basse ( $\eta \approx 1,5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  à  $20^\circ\text{C}$ ), une masse volumique d'environ  $0,75 \text{ g/cm}^3$  et est quasiment insoluble dans l'eau. Ces trois caractéristiques permettront respectivement d'accéder à des rapports de viscosité ( $p$ ) relativement faibles (la valeur de  $C_{A \text{ critique}}$  sera faible aussi, figure III.4.a) et d'éviter des cinétiques de crémage et de mûrissement trop rapide. De plus, cette hydrocarbure est assez peu volatil (tension de vapeur d'environ  $0,04 \text{ kPa}$  à  $20^\circ\text{C}$ ) en comparaison des alcanes de chaînes plus courtes tel que l'hexane (tension de vapeur d'environ  $16,5 \text{ kPa}$  à  $20^\circ\text{C}$ ). Ce dernier point devrait permettre de limiter les effets de l'évaporation au cours du vieillissement du gel inorganique.

- Le précurseur inorganique et les conditions de polymérisation

Le précurseur de la silice est le tétraéthoxysilane (T.E.O.S.). La réaction de polymérisation a été catalysée par l'acide chlorhydrique dans un domaine de pH toujours inférieur à 2. Les mécanismes réactionnels et la morphologie des gels formés dans ces conditions ont été décrits au chapitre 2 (paragraphe 2.2). La polymérisation se déroule à température ambiante soit environ  $22^\circ\text{C}$ .

## 2.2 Procédé expérimental

Tout d'abord, le tensioactif est dissout à hauteur de  $1,04 \text{ mol/L}$  (soit  $35 \text{ wt.}\%$ ) en solution aqueuse acidifiée par de l'acide chlorhydrique pour atteindre une concentration de  $6,5 \text{ mol/L}$ . Ensuite, nous introduisons goutte à goutte et sous agitation le T.E.O.S. pour atteindre une concentration de  $1,1 \text{ mol/L}$  avant de laisser le mélange sous agitation pendant  $10 \text{ min}$  afin d'évaporer une grande partie de l'éthanol issu de l'hydrolyse en catalyse acide. Enfin, le dodécane est incorporé goutte à goutte et sous agitation pour atteindre des fractions volumiques voisines de  $0,7$ . L'agitation provoquant l'émulsification a été réalisée manuellement dans un mortier sur des durées de l'ordre de  $15 \text{ min}$  afin d'obtenir des taux de cisaillement très faibles. Des essais ont également été réalisés avec un ultraturax de type *Polytron-Kinematica NT10/35* pour une vitesse de rotation constante de l'ordre de  $2500 \text{ rpm}$ .

Le tableau III.1 présente les différentes séries d'échantillon préparées et le nom qu'il leur sera attribué dans la suite du texte.



Protocole Echantillons	[T.T.A.B.] en mol/L	[T.E.O.S.] en mol/L	[HCl] en mol/L	$\epsilon_{\text{huile}}$ (Dodécane)	Agitation
1 Si-HIPE 6,5 M	1,04	1,1	6,5	0,55	Manuelle
2 Si-HIPE 6,5 M	"	"	6,5	0,59	"
3 Si-HIPE 6,5 M	"	"	6,5	0,62	"
4 Si-HIPE 6,5 M	"	"	6,5	0,68	"
1 Si-HIPE 2 M	"	1,4	2	0,55	Ultraturax

**Tableau III.1** : Conditions de préparation des différentes séries d'échantillons.

## 2.3 Obtention du matériau solide

Un poly-HIPE solide et purement inorganique est obtenu après trois étapes. Tout d'abord, l'émulsion est laissée dans des conditions ambiantes pendant 15 jours afin de compléter la polycondensation du réseau inorganique. Ensuite, la phase encore dispersée est éliminée par des lavages successifs (3x24h) dans un mélange équimolaire de T.H.F. et d'acétone. Les mésophases de tensioactif toujours présentes dans le squelette sont finalement éliminées par un traitement thermique sous air à 650°C. La montée en température se fait à une vitesse de 2°C.min<sup>-1</sup> et comporte un premier palier de 2h à 200°C puis un second palier de 6h à 650°C. Le retour à température ambiante est gouverné par l'inertie du four. Ce traitement thermique augmente la cohésion du matériau par frittage.

## 3 Résultats et discussion

### 3.1 Observations générales

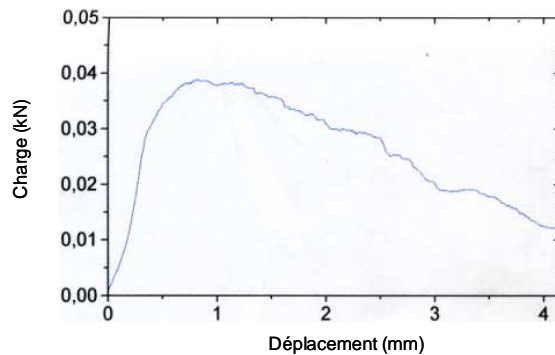
Les matériaux issus de cette voie de synthèse se présentent sous une forme monolithique (figure III.7) dont les dimensions et la forme dépendent principalement du contenant utilisé (typiquement des cylindres de rayon 3 cm et de hauteur 6 cm).



**Figure III.7** : Photographie d'un poly-HIPE de silice.

Toutefois, à l'issue des étapes de séchage et de calcination, le matériau présente une forte densification attribuable aux effets de polycondensation inorganiques et au frittage de la matrice suite au traitement thermique. L'utilisation de moules calibrés permet de constater qualitativement

que ce retrait s'effectue de façon homothétique mais dans des proportions très variables suivant les conditions de préparation. Par exemple, les échantillons *1 Si-HIPE 6,5M* et *1 Si-HIPE 2M* préparés avec des quantités de silice et de phase dispersée égales mais avec des concentrations en catalyseur différentes (respectivement 6,5M et 2M), présentent des masses volumiques apparentes très différentes (10,9 et 2,8 cm<sup>3</sup>/g). Cependant, la réalisation de séries d'échantillons calibrés a été fortement perturbée par la formation de fractures lors du séchage et/ou de la calcination. Cette observation est très récurrente dans le domaine des matériaux issus des procédés sol-gel et fait actuellement l'objet d'études théoriques et expérimentales. En l'absence d'échantillons uniformes en taille et en forme, il est difficile de déterminer quantitativement les propriétés mécaniques de ces objets. En conséquence, nous avons évalué qualitativement les propriétés mécaniques lors d'une sollicitation en compression (figure III.8). Il est important de préciser que peu d'éléments de comparaison directe existent, car à notre connaissance, aucune mesure mécanique n'a été effectuée sur des H.I.P.E. inorganiques.



**Figure III.8 :** Comportement d'un poly-HIPE du type *1 Si-HIPE 6,5 M* lors d'une sollicitation mécanique en compression. Le module d'Young associé à la partie élastique est :  $E=9\text{MPa}$  (mesuré entre 0,01 et 0,02 kN).

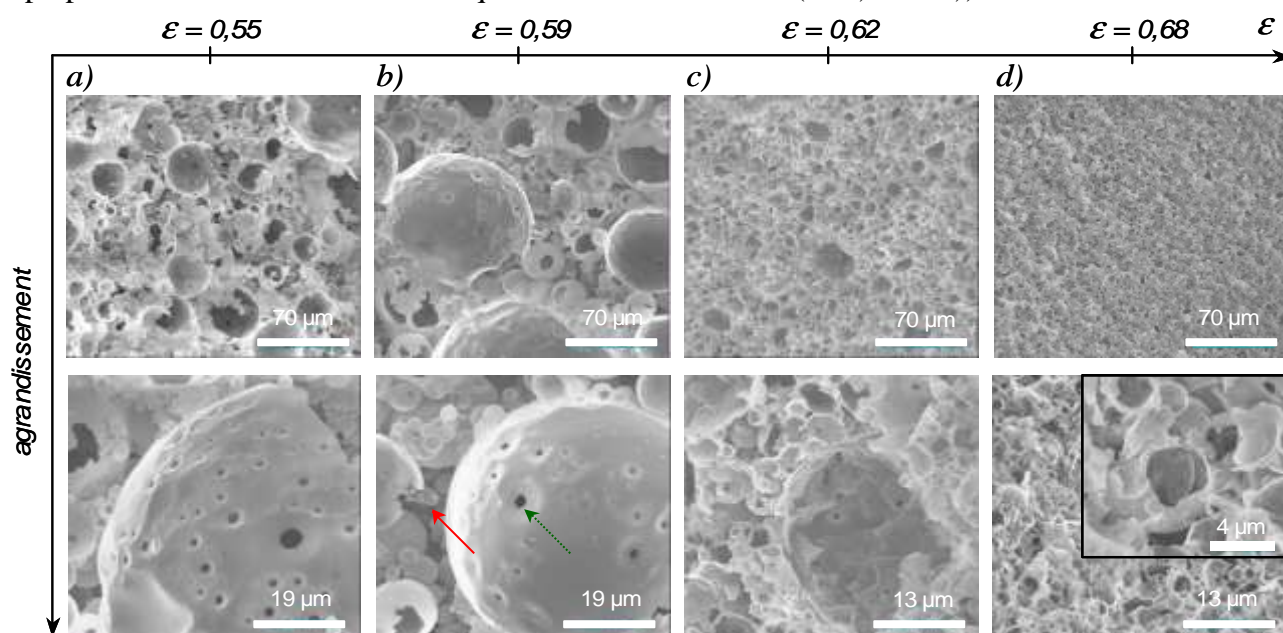
Nous observons que ces matériaux ont un comportement du type élastique-fragile<sup>[23]</sup> caractérisé par une transition quasiment directe entre déformation élastique et rupture sans déformation plastique. Le module d'Young caractérisant le domaine élastique est de 9 MPa. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celles mesurées sur certaines mousses de carbone ( $E\approx 13\text{MPa}$  d'après [24]). La rupture du matériau est progressive et assez discontinue, ce qui est typique d'un matériau poreux. Lorsque des parois poreuses cèdent, la charge diminue puis remonte au contact d'une nouvelle série de parois.<sup>[23]</sup> Lorsque toutes les parois sont détruites, on est en présence d'une poudre et la charge remonte en fonction du déplacement (nous n'avons pas prolongé l'expérience suffisamment longtemps pour pouvoir observer ce comportement).

## 3.2 Influence de la fraction volumique en huile ( $\varepsilon$ )

Dans ce paragraphe, nous présentons des résultats obtenus pour des échantillons présentant des fractions volumiques en huile ( $\varepsilon$ ) différentes :  $\varepsilon = 0,55$  (1 Si-HIPE 6,5 M) ;  $\varepsilon = 0,59$  (2 Si-HIPE 6,5 M) ;  $\varepsilon = 0,62$  (3 Si-HIPE 6,5 M) et  $\varepsilon = 0,68$  (4 Si-HIPE 6,5 M). Pour des fractions en huile plus importantes, les échantillons perdent leur caractère monolithique et deviennent pulvérulents. Les phases continues et dispersées sont de compositions identiques (*phase continue aqueuse* : [TTAB]=1,04mol/L, [HCl]=6,5mol/L, [TEOS]=1,1mol/L et *phase dispersée* : dodécane). Les conditions d'émulsification, de séchage et de calcination sont également identiques.

### 3.2.1 Résultats à l'échelle macroscopique

La figure III.9 représente des clichés de M.E.B. obtenus sur des échantillons ayant été préparés avec des fractions volumiques en huile croissantes (de *a*) vers *d*) et calcinés.



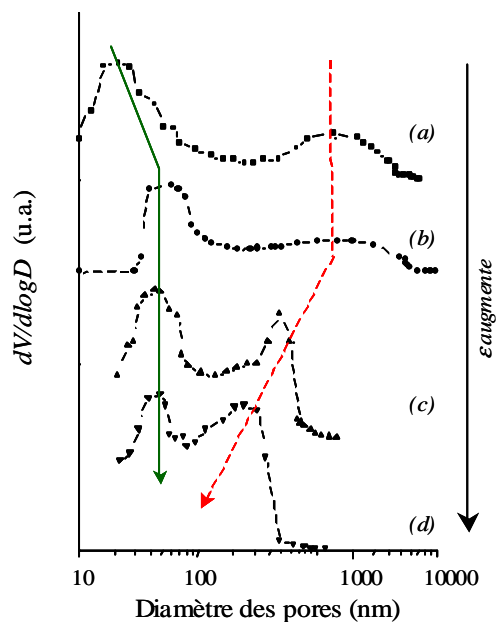
**Figure III.9** : clichés de M.E.B. relatifs à des échantillons préparés avec des fractions volumiques en huiles croissantes de (a) vers (d). La ligne du haut correspond aux faibles agrandissements et la ligne inférieure aux forts agrandissements. Les jonctions externes sont signalées par une flèche rouge tandis que les jonctions internes sont indiquées par une flèche verte en pointillés.

Les échantillons (a) et (b) présentent une forte similarité texturale avec une distribution polydispense des macropores dans une gamme allant de 1 à 100µm. L'architecture poreuse résulte d'un assemblage désordonné de coques semi-ouvertes. Ce résultat semble indiquer que la minéralisation se développe principalement aux interfaces huile/eau et que la phase continue n'est pas totalement minéralisée. Dès lors, on comprend que les gouttes d'huile ne constituent pas le seul porogène au sein du système mais qu'une partie non polymérisée de la phase continue,

correspondant à la jonction des coques (flèche rouge en trait plein sur la figure III.9.b) constituera une seconde source de porosité. Pour une fraction en huile plus élevée, une diminution drastique des diamètres macroporeux apparaît de (b) à (c), avec un resserrement de la granulométrie entre 0,5  $\mu\text{m}$  et 20  $\mu\text{m}$ . Ces deux effets s'accroissent dans le cas du quatrième échantillon (d) où cette fois les macropores présentent des diamètres inférieurs à 6  $\mu\text{m}$  et une granulométrie toujours plus étroite comprise entre 0,5  $\mu\text{m}$  et 6  $\mu\text{m}$ .

Des agrandissements plus importants (figure III.9 en bas) permettent d'affiner la mesure qualitative des diamètres poreux les plus faibles et révèlent la présence d'une porosité de très faible dimension traversant les films séparant deux gouttes (flèche verte en pointillés sur la figure III.9.b). Ce type de porosité est présent dans les quatre échantillons.

Afin de compléter cette étude des distributions poreuses de façon plus quantitative et puisque la tenue mécanique des matériaux le permet, nous avons réalisé des mesures de porosimétrie mercure. La figure III.10 illustre les résultats obtenus pour les quatre échantillons.



**Figure III.10 :** Distributions granulométriques obtenues par porosimétrie mercure pour des échantillons préparés avec des fractions volumiques en huile croissantes de (a) vers (d).

Nous pouvons extraire trois informations de ce graphique. Tout d'abord, le caractère bimodal de la distribution granulométrique ressort de façon claire pour tous les échantillons. Sur la base d'une simple comparaison des ordres de grandeurs, nous avons associé le groupe dont le diamètre est toujours inférieur à 100 nm à la porosité intra film (flèche continue sur la figure III.9.b) et le groupe de plus grand diamètre, supérieur à 100nm, à la porosité inter-films (flèche en pointillés sur la figure III.9.b). On note également que les dimensions mesurées en porosimétrie mercure sont

toujours plus petites que celles mesurées en microscopie électronique. Ceci est inhérent à cette technique (cf-II.2.2.2), puisque la porosimétrie mercure est plus sensible aux pores limitant l'écoulement, c'est-à-dire les fenêtres de jonction inter-pores.

De plus, l'allure des courbes confirme que la distribution granulométrique des pores inter-films s'affine considérablement avec l'augmentation de la fraction volumique en huile au-delà de l'échantillon (*b*) et montre que les pores intra-films présentent un caractère assez monodisperse et cela quelque soit  $\varepsilon$ .

Enfin, nous constatons de façon très nette que les pores inter-films subissent effectivement une forte diminution de diamètre au-delà du second échantillon (flèche en pointillés) alors que la taille des pores intra films est quasiment invariante (flèche en trait plein).

Ainsi, nous montrons bien que l'augmentation de la viscosité globale de l'émulsion *via* l'augmentation de la fraction volumique en huile au-delà de l'empilement compact aléatoire permet de diminuer le diamètre des gouttes et de resserrer leur distribution granulométrique. Le tableau III.2 présente les caractéristiques texturales déterminées à partir des mesures de porosimétrie mercure pour les quatre séries d'échantillons. En première lecture, ces données paraissent surprenantes. En effet, la porosité du matériau diminue (-10% entre (*b*) et (*c*), -6% entre (*c*) et (*d*)) lorsque la fraction volumique en huile augmente, c'est-à-dire lorsque la fraction volumique en silice diminue. Une explication à ce phénomène réside dans le fait que la minéralisation est initiée aux interfaces des gouttes. En effet, nous avons observé que si la phase dispersée n'est pas organisée de façon compacte (figures III.9.a et III.9.b), alors la phase continue n'est pas totalement polymérisée ce qui induit une seconde source de porosité.

Echantillons	1 Si-HIPE 6,5 M	2 Si-HIPE 6,5 M	3 Si-HIPE 6,5 M	4 Si-HIPE 6,5 M
Propriétés	(a)	(b)	(c)	(d)
$\varepsilon$	0,55	0,59	0,62	0,68
Volume apparent (cm <sup>3</sup> /g)	10,9	12,5	4,85	3,2
Porosité (%)	91,5	92	83	77
Densité relative	0,08	0,08	0,17	0,23
Densité du squelette	0,98	0,91	1,06	1,04

**Tableau III.2 :** Caractéristiques texturales déterminées à partir des mesures de porosimétrie mercure pour des échantillons présentant des fractions volumiques en huile croissantes.

Ainsi, l'évolution de la densité apparente doit être analysée en terme de compétition entre fraction volumique en huile et organisation des gouttes. En effet, nous avons observé précédemment que lorsque la fraction volumique en huile franchit un certain seuil (entre l'échantillon (*b*) et (*c*)), les gouttes diminuent de taille et s'organisent de façon compacte (figures 24.c et 24.d). Dans ces conditions, la quantité d'interfaces eau/huile augmente (les sites de croissance inorganique sont

donc plus nombreux) et l'épaisseur moyenne des films séparant deux gouttes diminue. En conséquence, cette configuration semble plus favorable à une minéralisation plus complète de la phase continue. Si l'on suit le même raisonnement, la seconde diminution observée entre l'échantillon (c) et (d) semble indiquer que la compacité du réseau de gouttes augmente encore mais de façon plus faible entre ces deux préparations.

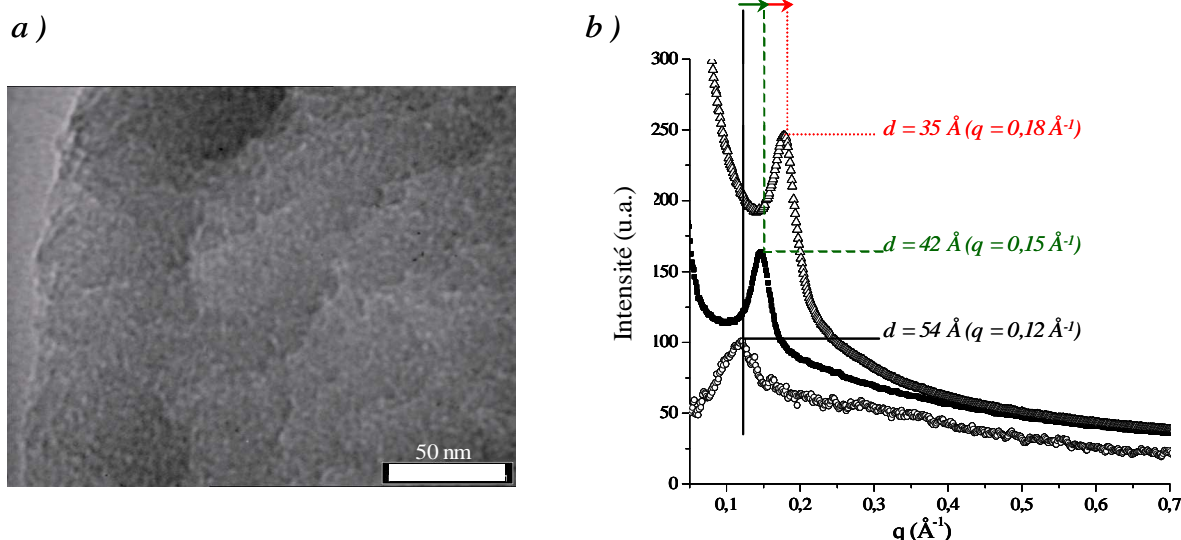
*Bilan partiel sur l'influence de  $\varepsilon$  sur l'architecture macroporeuse :*

*Les résultats obtenus dans cette série d'expériences s'accordent assez bien avec la relation d'Aronson et les résultats expérimentaux de Mason et Bibette. En effet, l'augmentation de la viscosité globale de l'émulsion obtenue par l'augmentation de la fraction volumique en huile pour un taux de cisaillement fixé entraîne une diminution du diamètre des gouttes accompagné d'une distribution granulométrique plus étroite. De plus, ces résultats sont obtenus pour des taux de cisaillement faibles permettant d'accéder à des diamètres de macropores relativement grands. Cependant, un résultat inattendu est que la variation de la fraction volumique en huile entraîne une forte diminution de la porosité globale. Nous avons relié ce phénomène à la façon dont croît le réseau inorganique au sein de la phase continue. En effet, nous avons pu constater que la polycondensation inorganique se développe préférentiellement aux interfaces et que lorsque la phase continue présente ponctuellement un volume important (c'est souvent le cas pour un empilement aléatoire de coques) alors celle-ci n'est pas intégralement minéralisée. Dans ces conditions, une seconde source de porosité se rajoute au départ des gouttes d'huiles et la polydispersité augmente au même titre que la taille des pores. Les raisons d'une polycondensation préférentielle des interfaces seront abordées au paragraphe 3.3.*

### 3.2.2 Résultats à l'échelle méso- et microscopique

Le cliché de M.E.T. présenté sur la figure III.11.a semble indiquer que le matériau est texturé à l'échelle mésoscopique mais que cette texture est faiblement organisée. Afin de mieux caractériser cette mésostructure, nous avons réalisé des expériences de diffusion des rayons X aux petits angles (figure III.11.b). Le profil de diffusion associé à l'échantillon calciné présente une réflexion assez large. Ce résultat confirme l'existence d'une mésostructure faiblement organisée, de type vermiculaire, présentant une distance caractéristique moyenne centrée autour de 3,5 nm. La deuxième information portée par cette série d'expériences concerne l'origine de la mésostructure. En effet, nous pouvons noter que la réflexion observée pour le matériau calciné est présente dans les diffractogrammes relatifs au matériau hybride et à la solution de molécules tensioactives en l'absence de précurseurs inorganiques. Le vecteur d'onde correspondant à chacune de ces

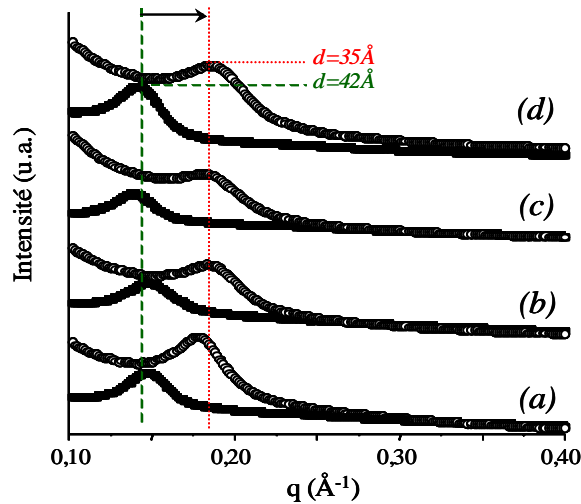
réflexions augmente sensiblement en passant de la solution de molécules tensioactives au matériau hybride puis au matériau calciné indiquant une diminution de la distance caractéristique. Ce résultat semble indiquer que la mésosstructure est la transcription directe d'une mésophase lyotrope pré-assemblée en solution (stratégie A présentée au paragraphe 3.2.2 du chapitre 1). Dans ce cas, la diminution de la distance moyenne caractéristique entre les diffractogrammes (a) et (b) (de 5,4 à 4,2nm) peut être interprétée comme l'effet de la condensation inorganique autour de la mésophase et la variation observée entre les diffractogrammes (b) et (d) (de 4,2 à 3,5nm) est certainement reliée au frittage de la matrice inorganique lors du traitement thermique.



**Figure III.11 :** (a) cliché de M.E.T. pour un échantillon de la série : 1 Si-HIPE 6,5 M, (b) figures de diffusion correspondant à une solution de T.T.A.B. à 35wt.% (symboles ronds), un échantillon du type 1 Si-HIPE 6,5 M avant traitement thermique (symboles carrés), un échantillon du type 1 Si-HIPE 6,5 M après traitement thermique (symboles triangulaires).

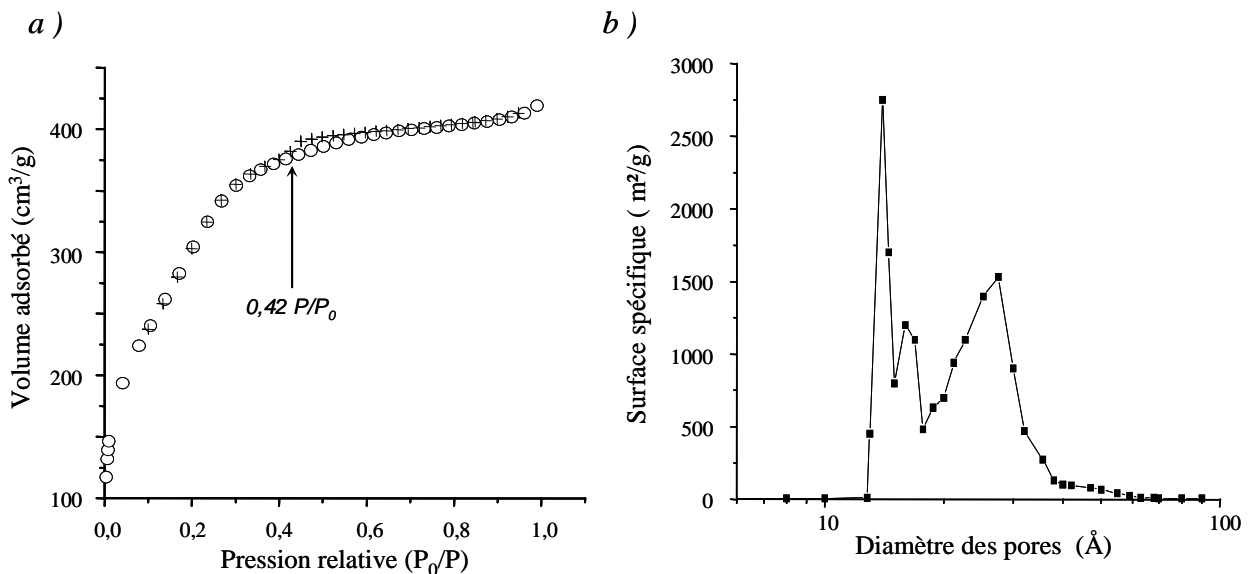
La figure III.12 montre le caractère très reproductible de cette organisation mésoststructurale et de la densification associée au frittage de la matrice quelque soit la fraction volumique en phase dispersée.

En outre, ce résultat montre que malgré l'augmentation de la quantité d'interface, quand  $\varepsilon$  augmente, la concentration en molécules tensioactives au sein de la phase continue est suffisante pour assurer la formation d'une mésophase.



**Figure III.12 :** figures de diffusion correspondant respectivement aux échantillons 1 Si-HIPE 6,5 M (a), 2 Si-HIPE 6,5 M (b), 3 Si-HIPE 6,5 M (c), 4 Si-HIPE 6,5 M (d). Les symboles carrés correspondent aux matériaux non calcinés et les symboles ronds correspondent aux matériaux calcinés.

Dans un troisième temps, nous avons sondé l'existence de méso- et micropores par des mesures d'adsorption-désorption d'azote. La figure III.13.a représente l'isotherme d'adsorption-désorption d'azote de l'échantillon 1 Si-HIPE 6,5 M.



**Figure III.13 :** (a) isothermes d'adsorption (symboles : ronds) et de désorption (symboles : croix) pour un échantillon du type 1 Si-HIPE 6,5 M, (b) Distribution granulométrique obtenue par analyse B.J.H. pour le même échantillon.

L'allure de cet isotherme ne correspond pas strictement à l'une des 6 classes référencées par l'I.U.P.A.C. mais partage les caractéristiques des isothermes de type II (augmentation progressive de la quantité adsorbée) et de type IV (présence d'une légère hystérèse). Ce résultat traduit le caractère faiblement mésoporeux du matériau. Compte tenu de l'absence de palier de saturation, la boucle d'hystérèse peut être assimilée au type  $H_4$  témoignant d'une forte microporosité. Enfin, la fermeture brutale de l'hystérèse pour une pression relative voisine de 0,42 est un artefact



expérimental caractéristique d'une mesure à l'azote à 77K. Dans un second temps, nous avons estimé la distribution en taille des mésopores grâce à la méthode B.J.H. (figure III.13.b). Le résultat révèle la présence d'un massif de pores dans une gamme étroite et de faible dimension (de 1,5 à 4nm). Ce constat s'accorde bien avec l'analyse B.E.T. d'un matériau présentant des micropores et des mésopores de faibles diamètres, cependant, ce résultat est à considérer avec prudence car l'analyse B.J.H. est peu adaptée à une hystérèse de type 4.

La dernière information issue de ces mesures concerne le calcul de la surface spécifique du matériau. Les mesures ont été réalisées pour les quatre échantillons de fraction volumique en huile croissante (tableau III.3).

Echantillons	1 Si-HIPE 6,5 M	2 Si-HIPE 6,5 M	3 Si-HIPE 6,5 M	4 Si-HIPE 6,5 M
Modèles				
Surface B.E.T. (m <sup>2</sup> /g)	820	740	720	670
Surface B.J.H. (m <sup>2</sup> /g)	71	70	62	65

**Tableau III.3 :** Surfaces spécifiques déterminées par les méthodes B.E.T. et B.J.H. à partir des mesures de sorption d'azote sur des échantillons présentant des fractions volumiques en huile croissantes.

Les surfaces spécifiques B.E.T. prenant en compte les micropores et les mésopores, sont voisines de 750 m<sup>2</sup>/g avec une décroissance assez importante lorsque la fraction volumique en dodécane augmente. Les surfaces spécifiques déterminées à partir de la courbe de désorption suivant la méthode B.J.H. en ne considérant que les mésopores donnent des valeurs en moyenne 10 fois plus faibles et variant assez peu entre les échantillons. La comparaison de ces deux résultats conforte l'idée d'une forte présence de micropores produisant l'essentiel de la surface spécifique et d'une faible présence de mésopores. En outre, nous pouvons noter que la diminution de  $S_{B.E.T.}$  est principalement reliée à une modification du réseau microporeux étant donnée la faible variation des  $S_{B.J.H.}$ . Cette observation s'accorde avec les résultats de porosimétrie mercure révélant une densification du squelette lorsque la fraction volumique en huile augmente.

*Bilan partiel des caractérisations méso- et microscopiques :*

*Les matériaux synthétisés présentent une hiérarchie de pores comprenant des macropores, des mésopores et des micropores. Les micropores sont majoritairement présents devant une communauté mésoporeuse de faible dimension. Cette distribution poreuse permet d'accéder à des surfaces spécifiques considérables (entre 700 et 800 m<sup>2</sup>/g) pour des poly-HIPE de silice.<sup>[22]</sup> Par ailleurs, nous avons pu relever de façon directe (les densités de squelette mesurées par porosimétrie mercure) et indirecte (comparaison des surfaces B.E.T. et B.J.H.) que la présence de micropores diminue lorsque la fraction volumique en huile augmente. Ce résultat traduit certainement une modification de la microstructure polymérique en fonction de la région de*

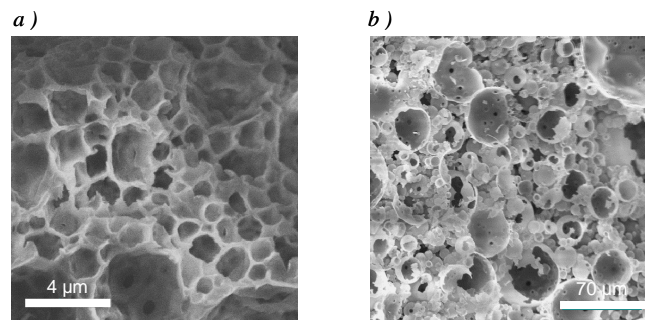
polymérisation (compétition entre volume et interface). En effet, plus il y a d'interfaces disponibles, lorsque la fraction volumique en huile augmente, plus les réactions de polycondensation s'y développent et plus les morphologies polymériques paraissent denses.

### 3.3 Influence du pH et du taux de cisaillement

Dans ce paragraphe, nous présentons des résultats obtenus pour des échantillons ayant deux concentrations différentes en acide chlorhydrique:  $[HCl]=2\text{mol/L}$  (*1 Si-HIPE 2 M*) et  $[HCl]=6,5\text{mol/L}$  (*1 Si-HIPE 6,5 M*) et émulsifiés par deux voies différentes. Dans le premier cas, l'émulsification est obtenue manuellement avec un taux de cisaillement très faible (*1 Si-HIPE 6,5 M*) alors qu'un ultraturax a été utilisé pour émulsifier le second système (*1 Si-HIPE 2 M*) avec une vitesse d'agitation de 2500rpm. Tous les autres paramètres sont conservés :  $[TTAB]=1,04\text{mol/L}$ ,  $[TEOS]=1,1\text{mol/L}$ ,  $\varepsilon=0,55$ .

#### 3.3.1 Résultats à l'échelle macroscopique

Les clichés de microscopie électronique à balayage révèlent de fortes différences texturales entre les deux échantillons (figure III.14).

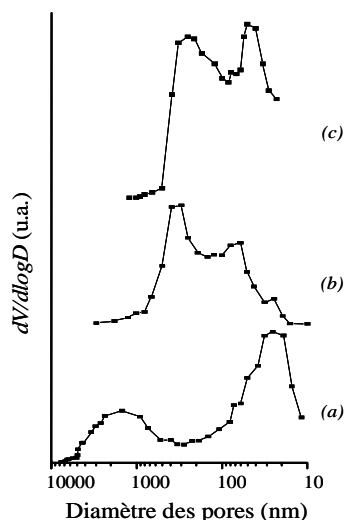


**Figure III.14 :** clichés de M.E.B. pour un échantillon du type *1 Si-HIPE 2 M* (a) et pour un échantillon du type *1 Si-HIPE 6,5 M* (b).

Sur un plan dimensionnel, les échantillons émulsifiés avec l'ultraturax présentent une macroporosité de plus petite taille et sensiblement plus monodisperse que celle rencontrée dans les échantillons préparés manuellement. Ce résultat est en bon accord avec une augmentation du taux de cisaillement. Dans le premier cas, les diamètres de macroporeux s'étendent de  $0,5\mu\text{m}$  à  $5\mu\text{m}$  alors que dans le second, les diamètres s'échelonnent entre 1 et  $100\mu\text{m}$ . Par ailleurs, la porosité *intra-films* est observable sur les échantillons de la série *1 Si-HIPE 2 M* (diamètre  $\sim 2\mu\text{m}$ ) comme elle l'a été dans les séries  $x$  *Si-HIPE 6,5 M*. Sur un plan morphologique, la phase continue des échantillons *1 Si-HIPE 2 M* semble totalement minéralisée. En conséquence, les macropores ont une géométrie mieux définie correspondant exclusivement à l'emplacement initial des gouttes

d'huiles. En revanche, sur un plan topologique, les films interfaciaux des échantillons *1 Si-HIPE 2 M* sont partiellement minéralisés induisant une porosité semi-ouverte.

Pour compléter cette étude macroscopique, nous avons procédé à des mesures de porosimétrie mercure (figure III.15).



**Figure III.15 :** Distributions granulométriques obtenues par porosimétrie mercure pour des échantillons du type : *1 Si-HIPE 6,5 M* (a), *1 Si-HIPE 2 M* (b) et *4 Si-HIPE 6,5 M* (c).

La distribution des tailles de pore associée à l'échantillon *1 Si-HIPE 2 M* est relativement polydisperse avec un caractère bimodal. Cette répartition diffère fortement de celle observée pour l'échantillon *1 Si-HIPE 6,5 M* mais est comparable à celle rencontrée pour l'échantillon *4 Si-HIPE 6,5 M*. En effet, pour ces deux séries d'échantillons la proximité dimensionnelle entre les porosités *inter-films* et *intra-films* est si faible que les deux distributions se rejoignent pour donner un seul massif de pores. Dans le cas de l'échantillon *1 Si-HIPE 2 M*, nous pouvons néanmoins distinguer un maximum centré autour de 0,35 $\mu$ m correspondant aux plus petits pores *inter-films* et un épaulement assez prononcé autour de 70nm correspondant aux plus petits pores *intra-films*.

Les propriétés texturales (tableau III.4) déterminées suite à ces expériences confirment le caractère analogue des macrostructures synthétisées dans la série : *1 Si-HIPE 2 M* et celles réalisées en présence d'une forte fraction volumique en huile : *4 Si-HIPE 6,5 M*. Ces matériaux sont plus denses que leur homologue préparé avec une faible fraction volumique en huile et un faible taux de cisaillement. Toutefois, nous pouvons noter que la densité du squelette synthétisé avec une concentration en acide chlorhydrique de 2 mol/L est sensiblement plus faible que celle des échantillons préparés en condition plus acide (*1 Si-HIPE 6,5 M* et *4 Si-HIPE 6,5 M*). Ce point particulier est certainement imputable aux conditions de pH et non au mode d'émulsification.

Lorsque le pH augmente et se rapproche du point isoélectrique de la silice, la dimension fractale du réseau polymérique diminue et des gels moins denses sont formés.

Propriétés Echantillons	$\varepsilon$	Volume apparent (cm <sup>3</sup> /g)	Porosité (%)	Densité relative	Densité du squelette
1 Si-HIPE 2 M	0,55	2,8	70	0,25	0,84
1 Si-HIPE 6,5 M	0,55	10,9	91,5	0,08	0,98
4 Si-HIPE 6,5 M	0,68	3,2	77	0,23	1,04

**Tableau III.4 :** Caractéristiques texturales déterminées à partir des mesures de porosimétrie mercure pour les échantillons 1 Si-HIPE 2 M ; 1 Si-HIPE 6,5 M et 4 Si-HIPE 6,5 M .

*Bilan partiel :*

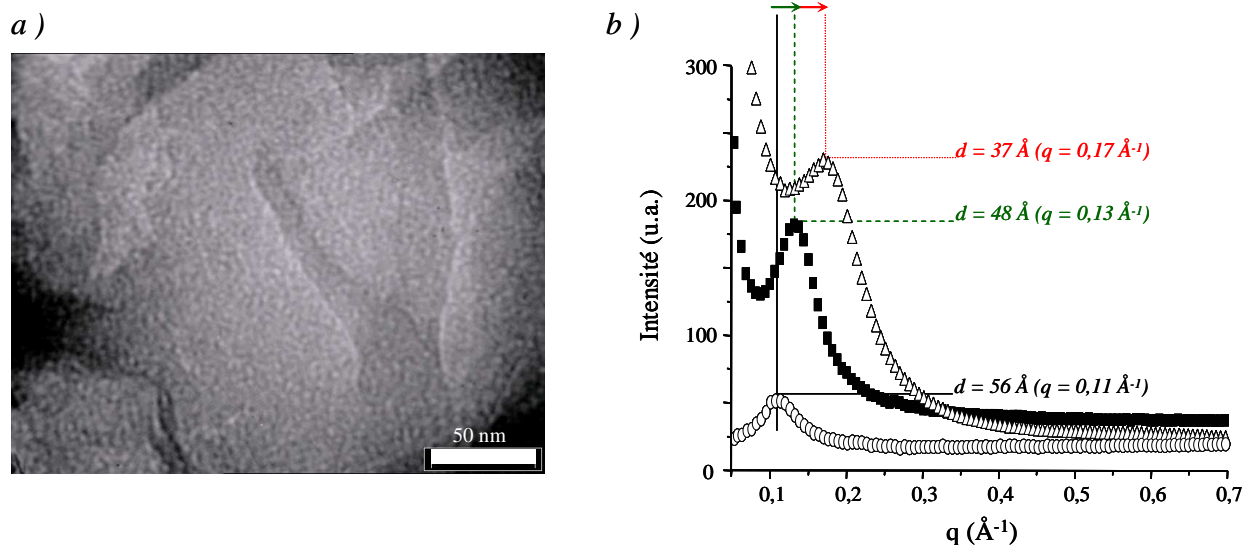
*La modification du mode d'émulsification et du pH réactionnel entraîne une forte modification texturale comparable à celle obtenue précédemment en ajustant la fraction volumique en huile. La porosité obtenue est de plus faible dimension et présente un caractère plus monodisperse. Ce résultat s'accorde avec la relation d'Aronson. L'augmentation de la vitesse de cisaillement pour une viscosité de l'émulsion ( $\eta_{émul.}$ ) constante entraîne une diminution du diamètre des gouttes. En toute rigueur, il faut noter que la modification du pH peut intervenir dans ce résultat à trois titres :*

- *lorsque le pH augmente, la viscosité du milieu augmente mais en contre partie le temps de prise de gel est plus long.*
- *un gel synthétisé à un pH proche du point isoélectrique de la silice présente une dimension fractale plus petite traduisant un caractère moins dense.*
- *lorsque le pH se rapproche du point isoélectrique, les espèces inorganiques sont plus faiblement ionisées, ce qui peut diminuer leur affinité pour l'interface.*

### 3.3.2 Résultats à l'échelle méso- et microscopique

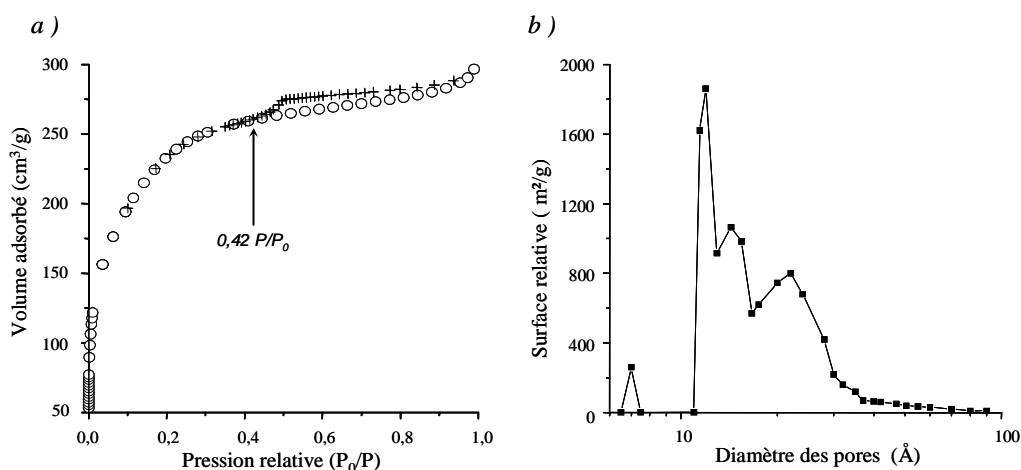
La démarche de caractérisation est la même que celle mise en œuvre dans le paragraphe 3.2 et les observations sont très proches de celles effectuées sur les échantillons de la série *x Si-HIPE 6,5 M*. Le cliché de M.E.T. relatif à un échantillon de type *1 Si-HIPE 2 M* (figure III.16.a) révèle que les parois de silice sont texturées d'une manière semblable à celle observée pour les échantillons *x Si-HIPE 6,5 M* (figure III.11.a). Cette texture présente un faible degré d'organisation et est caractérisée par une distance moyenne de 3,7nm (figure III.16.b.) très comparable à celle obtenue (3,5nm) pour l'échantillon *1 Si-HIPE 6,5 M* (figure III.11.b.). De la même manière, le mécanisme d'apparition de cette texture met en œuvre la transcription directe d'une mésophase pré-assemblée en solution. Cette mésophase subissant des diminutions successives de son pas caractéristique avec

la contrainte de la condensation inorganique (la distance  $d$  varie de 5,6 à 4,8nm) puis sous l'action du frittage (la distance  $d$  varie de 4,8 à 3,7nm).



**Figure III.16 :** (a) cliché de M.E.T. pour un échantillon de la série : 1 Si-HIPE 2 M, (b) profils S.A.X.S. correspondant à une solution de T.T.A.B. à 35wt.% (symboles ronds), un échantillon du type 1 Si-HIPE 2 M avant traitement thermique (symboles carrés), un échantillon du type 1 Si-HIPE 2 M après traitement thermique (symboles triangulaires).

L'isotherme de sorption d'azote (figure III.17.a) combine lui aussi les caractéristiques des isothermes de type II et de type IV traduisant la présence de micro- et mésopores avec une prédominance des premiers. Cette interprétation est confirmée par la distribution granulométrique issue de l'analyse B.J.H. (figure III.17.b) révélant une porosité principalement comprise entre 1 et 4 nm.



**Figure III.17 :** (a) isothermes d'adsorption (symboles : ronds) et de désorption (symboles : croix) pour un échantillon du type 1 Si-HIPE 2 M, (b) Distribution granulométrique obtenue par analyse B.J.H. pour le même échantillon.

Les surfaces B.E.T. et B.J.H. de l'échantillon 1 Si-HIPE 2 M (tableau III.5) confirment que grâce à une forte microporosité les matériaux inorganiques présentent des surfaces spécifiques de l'ordre de 800 m<sup>2</sup>/g.

Echantillons	1 Si-HIPE 2 M	1 Si-HIPE 6,5 M
Modèles		
Surface B.E.T. (m <sup>2</sup> /g)	830	820
Surface B.J.H. (m <sup>2</sup> /g)	64	71

**Tableau III.5 :** Surfaces spécifiques déterminées par les méthodes B.E.T. et B.J.H. à partir des mesures d'adsorption-désorption d'azote pour les échantillons 1 Si-HIPE 2 M et 1 Si-HIPE 6,5 M.

*Bilan partiel :*

*La modification du procédé d'émulsification (taux de cisaillement) et du pH ne modifie pas la texture méso- et microscopique. Celle-ci conserve un caractère faiblement organisé avec une forte présence de micropores et une moindre présence mésoporeuse. Cette observation est en accord avec la faible densité du squelette mesurée par porosimétrie mercure. Ce résultat est intéressant car contrairement au cas des l'échantillon 3 Si-HIPE 6,5 M et 4 Si-HIPE 6,5 M où le contrôle macrostructural est obtenu au prix d'une augmentation de la densité du squelette, il semble que l'on puisse atteindre le même résultat sans perte de microporosité en modifiant à la fois le pH et le taux de cisaillement.*

### 3.4 Discussion autour du mécanisme de polycondensation

Les deux paragraphes précédents ont révélés le rôle prépondérant joué par l'interface dans le processus de minéralisation. Ainsi, la nucléation et la croissance des germes inorganiques semblent préférentiellement se développer dans ces régions riches en molécules tensioactives. L'apparition de germes dans des zones aussi spécifiques témoigne souvent d'un processus de nucléation hétérogène où la barrière de potentiel à franchir pour former le premier nucléi est dominée par le terme de surface de l'enthalpie libre. Ainsi, la probabilité de former un germe de rayon  $r$  est principalement contrôlée par la tension superficielle entre la partie solide et le milieu environnant. Dans notre cas, nous sommes en présence de précurseurs totalement hydrolysés et faiblement solubles en raison de leurs charges cationiques (pH très acide) ainsi que de régions interfaciales riches en molécules tensioactives chargées positivement et en contre-ions. Dans ces conditions, nous pouvons émettre l'hypothèse que la forte présence de charges négatives (couche de contre-ions) à proximité des interfaces est un élément stabilisant permettant à la fois de concentrer

localement des précurseurs hydrolysés et de faciliter la formation de germes car la tension de surface est plus faible en présence de charges compensatrices.

En outre, si l'on reste dans l'hypothèse de ce mécanisme, alors plus le pH se rapprochera du point isoélectrique de la silice plus la charge positive portée par les précurseurs inorganiques sera faible et moins l'interface jouera un rôle stabilisant. De plus, suivant cette augmentation de pH, la dimension fractale caractérisant le réseau inorganique diminuera. Ainsi, la densité du squelette sera effectivement plus faible et la polymérisation se développera de façon plus « équilibrée » en volume et aux interfaces.

## 4 Conclusion du chapitre 3

Le principal résultat issu de ce chapitre concerne la mise en place d'un protocole simple permettant la synthèse de « *poly-HIPE* » inorganiques à porosité hiérarchisée. Ces objets se présentent sous la forme de monolithes à grande surface spécifique ( $S_{B.E.T.}$  comprises entre 700 et 800 m<sup>2</sup>/g) dont les propriétés mécaniques ( $E = 9$  MPa) et les propriétés d'échange ont pu être sondées pour la première fois dans le contexte de ce type de matériau. Sur un plan macrostructural, cette approche permet d'accéder à des pores dont le diamètre peut être contrôlé par la viscosité globale de l'émulsion *via* la fraction volumique en huile lorsque celle-ci dépasse le seuil d'empilement compact aléatoire des gouttelettes d'huile. Cette observation est en accord qualitatif avec les travaux d'Aronson et Petko<sup>[15]</sup> ainsi que ceux obtenus par Mason et Bibette.<sup>[16]</sup> En outre, cette stratégie complète l'étude initiale de Pine et al.<sup>[19]</sup> en montrant que le taux de cisaillement n'est pas le seul moyen de contrôle structural et qu'un procédé en une étape permet d'accéder à un contrôle proche\* de celui acquis en quatre étapes (préparation d'une pré-émulsion, fractionnement, ajout du sol inorganique, concentration de l'émulsion). En outre, nous avons pu montrer que cette diminution du diamètre macroporeux était associée à une importante densification de la matrice ainsi qu'à un resserrement de la distribution granulométrique associé à une meilleure polymérisation de la phase continue. Nous avons proposé de relier ces deux effets au rôle privilégié joué par l'interface vis-à-vis du procédé de nucléation-croissance inorganique. En effet, il apparaît clairement que l'interface huile/eau constitue le point de départ de la polymérisation inorganique et que la morphologie du gel dépend de la quantité d'interface présente dans le milieu. Cette affinité pour l'interface a été analysée en terme de conditions électrostatiques favorables à un phénomène

---

\* par comparaison des clichés de M.E.B., la distribution granulométrique de « nos » macropores semble plus large que celle obtenue par Pine et al.<sup>[19, 20]</sup>, cependant cette équipe ne propose pas de mesure globale (en volume) par porosimétrie mercure, ce qui altère la comparaison.

de nucléation hétérogène. Ainsi, nous avons pu constater que lorsque la polymérisation se développe à un pH proche du point isoélectrique, les espèces sont moins ionisées, et la phase continue est totalement polymérisée y compris pour les plus fortes fractions volumiques en huile. Il semble donc que le pH permette de maîtriser l'affinité des précurseurs pour l'interface au stade de l'étape de nucléation et au-delà induit un contrôle de la balance fractal/euclidien lors de l'étape de croissance.

Enfin, les parois de silice composant la macrostructure comportent des mésopores formés par transcription directe d'assemblages faiblement organisés de molécules tensioactives alors qu'un réseau microporeux découle du caractère amorphe de la matrice. Ces deux types de porosité permettent d'accéder à de fortes surfaces spécifiques.

Ces matériaux sont actuellement exploités en catalyse hétérogène par Simona Ungareanu dans le cadre de sa thèse.



## Références

- [1] N. R. Cameron, D. C. Sherrington, *Adv. Polym. Sci.* **1996**, 126, 163
- [2] K.J. Lissant, K.G. Maylan, *J. Coll. Interf. Sci.* **1973**, 42, 201
- [3] A. Hasmy, R. Paredes, O. Sonnevile-Aubrun, B. Cabane, R. Botet, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 82, 3368
- [4] D. Monin, Thèse de l'Université Bordeaux 1, **1999**
- [5] S.S. Davis, H.P. Round, T.S. Purewal, *J. Coll. Interf. Sci.* **1981**, 80, 508
- [6] W.D. Bancroft, *J. Phys. Chem.* **1913**, 17, 501
- [7] W.C. Griffin, *J. Soc. Cosmetic. Chem.* **1949**, 1, 311
- [8] C. Mabile, Thèse de l'Université Bordeaux 1, **2000**
- [9] J. Bibette, F. Leal-Calderon, V. Schmitt, P. Poulin, *Emulsion Science: Basic Principles An Overview*, Springer Tracts in Modern Physics, 181, **2002**
- [10] J. Bibette, T.G. Mason, *Procédé de préparation d'une émulsion*, Brevet Français, PCT SR97/00690, **1996**
- [11] G.I. Taylor, *Proc. R. Soc.* **1934**, A 146, 501
- [12] S. Tomotika, *Proc. R. Soc.* **1935**, A 150, 322
- [13] H.P. Grace, *Chem. Eng. Commun.* **1982**, 14, 225
- [14] F. Mighri, P.J. Carreau, A. Ajji, *J. Rheol.* **1998**, 42, 1477
- [15] M.P. Aronson, M.F. Petko, *J. Colloid Interface Sci.* **1993**, 159, 134
- [16] T.G. Mason, J. Bibette, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3481
- [17] T.G. Mason, J. Bibette, *Langmuir* **1997**, 13, 4600
- [18] H. Zhang, A. I. Cooper, *Soft Matter* **2005**, 1, 107
- [19] A. Imhof, D. J. Pine, *Nature* **1997**, 389, 948
- [20] A. Imhof, D. J. Pine, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 697
- [21] R. Butler, C. M. Davies, A. I. Cooper, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 1459
- [22] T. Sen, G. J. T. Tiddy, J. L. Casci, M. W. Anderson, *Chem. Commun.* **2003**, 2182
- [23] L.J. Gibson, M.F. Ashby, *Cellular solids, Structure and properties-Second edition*, Cambridge Solid State Science Series, Cambridge University Press, **2001**
- [24] P. Sourdiaucourt, Thèse de l'Université Bordeaux 1, **1997**

### Résumé du chapitre 3 :

Ce chapitre introduit une nouvelle méthode pour l'élaboration de poly-HIPE inorganiques sous la forme de monolithes présentant plusieurs échelles de porosité. Nous montrons pour la première fois que le contrôle de la fraction volumique en phase dispersée est un outil permettant de contrôler efficacement le diamètre des macropores dans une gamme allant de  $5\mu\text{m}$  à  $50\mu\text{m}$  pour un taux de cisaillement constant. Par ailleurs, nous avons pu montrer que les interfaces sont un lieu privilégié pour la nucléation du réseau inorganique. En outre, nous mettons en évidence que ce contrôle structural est associé à une densification du squelette qui peut être évitée par la modification du pH qui influence la charge des précurseurs et le mode de croissance du réseau inorganique (dimension fractale). D'un point de vue macroscopique, nous avons synthétisé des monolithes de forme suffisamment homogène pour réaliser des expériences de porosimétrie au mercure et pour mesurer la tenue mécanique dans de bonnes conditions. Le module d'Young ainsi déterminé ( $E=9\text{MPa}$ ) constitue une valeur de référence pour les futurs poly-HIPE de silice car à notre connaissance, il s'agit de la première mesure effectuée sur ce type d'objet.

Le réseau macroporeux est combiné à des réseaux micro- et mésoporeux découlant respectivement de la nature du gel formé (gel de silice à  $\text{pH}<2$ ) et de l'usage de mésophases lyotropes comme empreintes mésostructurales. Cette porosité nanométrique permet d'accéder à des surfaces spécifiques de l'ordre de  $800\text{m}^2/\text{g}$ . Les propriétés de ce matériau en catalyse hétérogène sont actuellement étudiées par Simona Ungareanu dans le cadre de sa thèse.

### Transition :

Le prochain chapitre et l'ensemble des chapitres suivants seront destinés à explorer le potentiel des mousses comme empreintes pour la réalisation d'objets inorganiques présentant des macropores de diamètre supérieur à  $50\mu\text{m}$ . Le caractère exploratoire de ce travail découle du faible nombre de publications dans ce domaine. En particulier, aucune approche ne propose de maîtriser de façon satisfaisante l'architecture macroporeuse sous ses aspects dimensionnels, morphologiques et topologiques. De plus, le comportement mécanique de ces structures est encore ignoré. Cette absence de résultats significatifs ralentit certainement l'usage de ces matériaux dans les domaines visés : catalyse hétérogène, chromatographie, biomatériaux, isolation acoustique ou sonore. Nous allons tenter de répondre à certaines de ces lacunes en développant une voie de synthèse adaptée à ce système.



# Chapitre 4 :

## Mousses et procédés sol-gel

### Plan du chapitre

---

1	Concepts généraux sur les mousses <sup>[1, 2, 3]</sup> .....	126
1.1	Description structurale.....	126
1.2	Fraction liquide.....	130
2	Méthode générale de synthèse.....	133
2.1	Etape n°1 : préparation du sol.....	134
2.2	Etape n°2 : formulation d'une mousse calibrée.....	134
2.3	Obtention d'un matériau solide.....	139
3	Elaboration de mousses de silice (SiO <sub>2</sub> ) à porosité hiérarchisée.....	141
3.1	Rappels bibliographiques sur les mousses de silice (chapitre 1, paragraphe 3.3.2.c).....	141
3.2	Expériences.....	142
3.3	Résultats et discussion.....	144
3.4	Conclusion du paragraphe 3.....	149
4	Elaboration de mousses de titane (TiO <sub>2</sub> ) mésoporeuses.....	150
4.1	Rappels bibliographiques sur les mousses de titane mésoporeuses.....	150
4.2	Expériences.....	151
4.3	Résultats et discussion.....	157
4.4	Conclusion du paragraphe 4.....	171
5	Conclusion du chapitre 4.....	172
	Références.....	174

---

Les expériences présentées dans ce chapitre ont pour objet d'exploiter la phase continue d'une mousse air-liquide pour orienter la croissance d'un réseau inorganique. Compte tenu du faible nombre de travaux réalisés jusqu'alors dans ce domaine, cette étude revêt un caractère exploratoire dont l'objet principal est de mettre en place un protocole de synthèse rationnel permettant d'accéder à des objets solides d'architecture poreuse contrôlée. La première partie de ce chapitre est dédiée à la présentation des concepts généraux relatifs à la structure et à la stabilité des mousses. Ces notions interviendront également dans les chapitres 5 et 6. Dans un second temps, nous présenterons le protocole de synthèse développé au cours de cette thèse. Les deux chapitres suivants, présentent les résultats acquis par cette approche pour deux réactions de polymérisation. La première concerne un alkoxyde de silicium (T.E.O.S.), dont le comportement est très bien décrit dans la littérature, ce qui nous permettra de mettre en place le protocole et d'établir des comparaisons avec de nombreux systèmes. Ensuite, nous considérerons le cas d'un alkoxyde de titane présentant une réactivité beaucoup plus forte. Le matériau ainsi obtenu présentera une matrice cristalline (anatase) ayant des propriétés photocatalytiques directement exploitable. En outre, l'absence de micropores devrait permettre de sonder l'influence de ce réseau poreux de petite dimension sur la tenue mécanique.

# 1 Concepts généraux sur les mousses [1, 2, 3]

## 1.1 Description structurale

Une mousse est un système biphasique constitué d'une phase continue liquide et d'une phase dispersée gazeuse. La phase gazeuse est contenue dans des bulles dont le diamètre peut varier entre 50 $\mu$ m et plusieurs millimètres suivant les conditions de dispersion. Au sens thermodynamique, ce système est instable et adopte de façon éphémère (durées variables suivant la composition du système) des structures métastables aux contours géométriques bien définis. Ces morphologies permettent de minimiser l'énergie libre du système en minimisant l'aire totale d'interface par action sur la forme et l'arrangement des bulles. En 1873, le physicien belge Joseph Plateau<sup>[4]</sup> fut le premier à proposer une analyse géométrique approfondie de ces structures dans le cas de mousses relativement « sèches » (contenant une fraction volumique d'eau typiquement inférieure à 5<sub>vol.</sub>%) et établit une analogie entre des films de savon et des surfaces minimales\*. Sous cet éclairage, les structures métastables résultent d'un équilibre mécanique obtenu par minimisation de l'énergie potentielle des films, ce qui équivaut à une minimisation de surface puisque l'énergie d'un film est dominée par son énergie de surface. Le temps nécessaire pour obtenir cet équilibre est d'autant plus court que la viscosité du liquide est faible et est généralement de l'ordre de la seconde. A partir de ces observations, il formule des règles (lois de Plateau) régissant l'organisation de la structure locale d'une mousse :

- La phase continue liquide d'une mousse est distribuée au sein de trois éléments structuraux : les films, les bords de Plateau et les nœuds.
- Les films se joignent par trois suivant des angles de 120° pour former un canal régulier qualifié de bord de Plateau.
- Les bords de Plateau se joignent par quatre suivant des angles de 109°28' pour former un nœud.

A présent, nous allons détailler la structure locale d'une mousse à travers la forme d'une bulle et la description des éléments structuraux élémentaires.

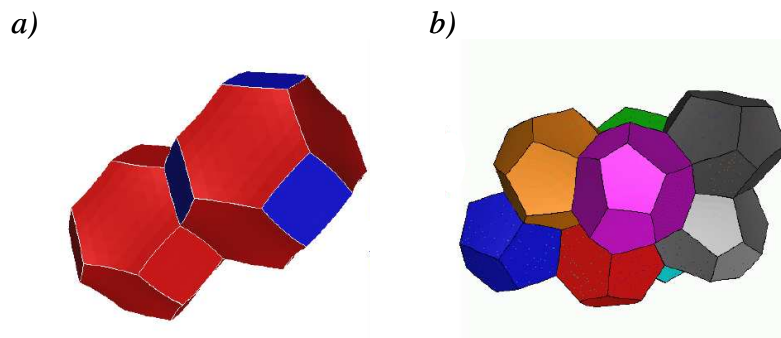
- La forme d'une bulle

Une mousse est constituée d'une assemblée de bulles se déformant de façon collective de façon à minimiser la surface d'interaction entre phase dispersée et phase continue. De ce fait, la forme des bulles est assez variable car les volumes de chaque bulle sont généralement différents au

---

\* au sens mathématique, il s'agit d'une surface possédant une courbure moyenne nulle (cf-chapitre1, paragraphe 1.2.1).

sein d'une même mousse. Ainsi, malgré une organisation locale très bien définie (lois de Plateau), il est difficile de définir la forme moyenne d'une bulle au sein d'une mousse autrement que de manière statistique. En revanche, dans le cas d'une mousse parfaitement monodisperse, toutes les bulles ont la même forme minimale. La nature de cette forme est une question géométrique relativement ancienne. A la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle, Lord Kelvin propose l'utilisation d'une brique élémentaire en forme de tétrakaidécaèdre (figure IV.1.a) ou cellule de Kelvin pour reconstruire de façon minimale l'architecture tridimensionnelle d'une mousse contenant une faible quantité d'eau.<sup>[5]</sup> Cette brique est constituée de 8 faces hexagonales pour 6 faces carrées et est simplement caractérisée par la longueur de l'une de ses arêtes.



**Figure IV.1 :** Représentations schématiques de deux cellules de Kelvin (a) et de plusieurs cellules de Weaire-Phelan (b) d'après [6].

Cet objet est encore aujourd'hui largement utilisé dans les approches théoriques (cf-chapitre 6) bien que Weaire et Phelan aient proposé <sup>[7]</sup> une structure plus économique (gain de ~0,3% de surface) grâce au logiciel « *surface evolve* » <sup>[8]</sup> mais en combinant deux formes de bulle différentes (figure IV.1.b).

Par analogie avec une mousse monodisperse, on peut dire que la cellule de Kelvin est une bulle « idéale » constituée de : 14 films partagés avec deux bulles adjacentes, 36 bords de Plateau commun à trois bulles voisines, 24 nœuds partagés avec quatre bulles.

- Les films

Si l'on considère une bulle ayant la forme d'une cellule de Kelvin, les films constituent les faces planes du polyèdre (figure IV.2.a) et sont donc commun à deux bulles voisines. Ils sont constitués de deux monocouches de tensioactifs séparées par la phase liquide (figure IV.2.b). D'un point de vue géométrique, les films sont caractérisés par trois dimensions : la longueur de leur côté (notée :  $L_{bP}$  car il s'agit aussi de la longueur d'un bord de Plateau ( $bP$ )), leur épaisseur (notée :  $h$ ) qui en général peut varier entre 100 Å et plus de 10µm, leur courbure qui est nulle pour une mousse parfaitement monodisperse (cellule de Kelvin). Dans le cas plus réaliste d'une mousse

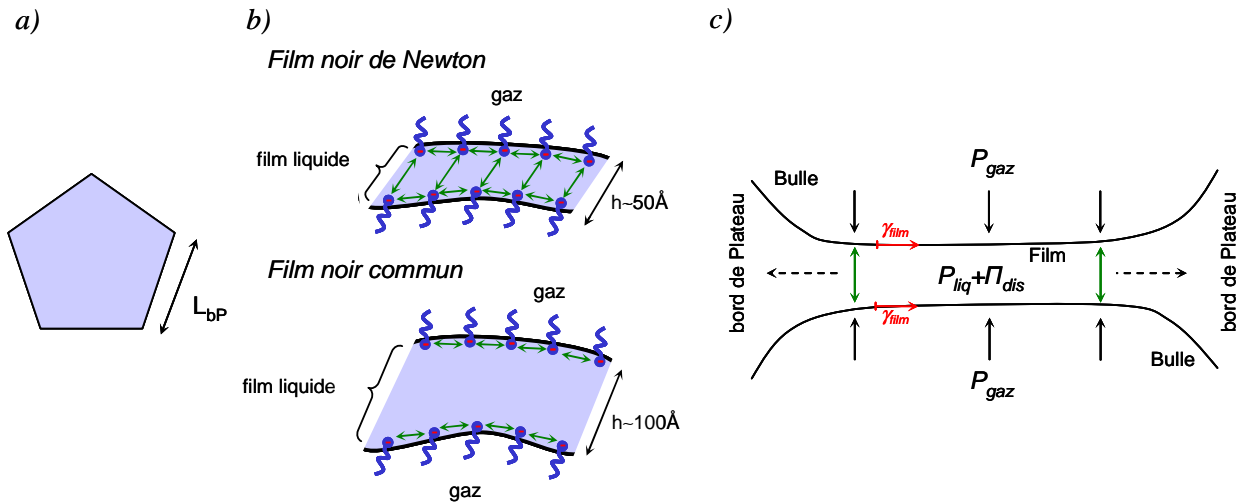
polydisperse, la courbure des films est non nulle mais faible devant celle des bords de Plateau. En conséquence, la pression au sein des films ( $P_{films}$ ) est proche de celle rencontrée à l'intérieur des bulles de gaz mais différente de celle existant au sein des bords de Plateau. Ce gradient de pression entre films et bords de Plateau provoque un affinement des films (l'eau est « aspirée » vers les bords de Plateau). Lorsque le film est suffisamment mince, les deux interfaces en regard interagissent. Une première épaisseur critique ( $\sim 20\text{nm}$ ) apparaît lorsque les couches de contre-ions relatives aux deux monocouches de tensioactifs entrent en interaction (le film est alors qualifié de « *film noir commun* ») puis une seconde épaisseur critique ( $\sim 10\text{nm}$ ) est atteinte lorsqu'une répulsion stérique oppose les deux monocouches de tensioactifs (le film est alors qualifié de « *film noir de Newton* », figure IV.2.b). En conséquence, une contribution supplémentaire appelée pression de disjonction ( $\Pi_{dis}$ ) vient se rajouter à la pression du liquide (figure IV.2.c). Lorsque cette pression compense exactement la pression capillaire ou pression de Laplace ( $P_{Laplace}$ ), un équilibre local est atteint, tel que :

$$P_{film} = P_{liq} + \Pi_{dis} = P_{gaz} = P_{bP} \text{ avec } \Pi_{dis} = \frac{\sigma}{r} = P_{Laplace}$$

où  $P_{liq}$  désigne la contribution du liquide à la pression au sein du film,  $P_{gaz}$  représente la pression à l'intérieur de la bulle et  $P_{bP}$  est la pression à l'intérieur du bord de Plateau.

La pression de disjonction résulte d'un grand nombre d'interactions d'origine microscopique parmi lesquelles on peut distinguer :

- les forces de Van der Waals : interactions dipolaires (principalement entre dipôles induits : forces de London) attractives à courte distance.
- les forces de double couche : lorsque les deux interfaces sont chargées, des couches de contre-ions se concentrent à proximité sous l'effet du potentiel électrique et garantissent ainsi l'électroneutralité. Si l'on tente de compresser un film, alors les deux interfaces se repoussent à cause de la pression osmotique des nuages de contre-ions. Cette force répulsive apparaît pour une épaisseur critique du film où les couches diffuses de contre-ions associées à chaque interface commencent à se recouvrir.
- les forces d'origines stériques : ces forces répulsives agissent à très courte portée lorsque les têtes polaires des molécules tensioactives adsorbées aux interfaces entrent en interaction (forces de recouvrement) ou encore lorsque les molécules d'eau situées à proximité immédiate des interfaces chargées commencent à interagir (forces de solvation).
- les forces de structuration : ces forces répulsives peuvent apparaître lorsque des mésophases lyotropes sont présentes dans le milieu continu.

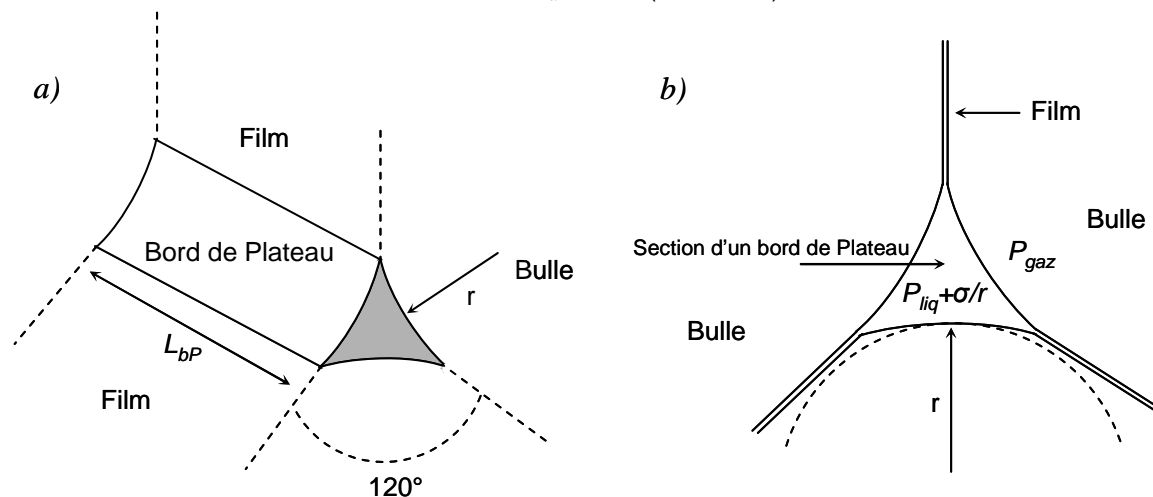


**Figure IV.2 :** Représentations schématiques d'un film vu de face (a) et en tranche (b) et (c).

▪ Les bords de Plateau

Lorsque trois films se rejoignent à  $120^\circ$ , ils forment un bord de Plateau. Si l'on reprend l'image d'une cellule de Kelvin, les bords de Plateau correspondent aux arêtes du polyèdre. Cet élément est caractérisé par deux dimensions : sa longueur, notée :  $L_{bP}$ , (figure IV.3.a), et le rayon de courbure ( $r$ ) de ses bords suivant la section (figure IV.3.b). L'aire de la section d'un bord de Plateau (a) est souvent utilisée à la place de la courbure. En effet, les deux paramètres sont reliés directement. Ainsi, en considérant la surface (a) de l'interstice situé entre trois cercles de même rayon ( $r$ ), on peut montrer que :

$$a = \delta_a \cdot r^2 = (\sqrt{3} - \pi/2) \cdot r^2 \quad IV.1$$



**Figure IV.3 :** Représentations schématiques d'un bord de Plateau vu de profil (a) et en coupe transverse (b).

Comme nous l'avons suggéré précédemment, la pression du liquide ( $P_{liq}$ ) au sein d'un bord de Plateau de courbure  $r$  dépend de la pression du gaz au sein des bulles voisines ( $P_{gaz}$ ) suivant la relation de Laplace :



$$P_{liq} + \frac{\sigma}{r} = P_{gaz} = P_{liq} + P_{Laplace}$$

où  $P_{Laplace}$  est la pression de Laplace. Cette dernière contribution est égale au rapport entre la tension de surface ( $\sigma$ ) et la courbure ( $r$ ) de la monocouche de tensioactif au contact de la bulle.

- Les nœuds

Les bords de Plateau se rejoignent par quatre suivant des angles de  $109^{\circ}28'$  pour former une structure tétraédrique qualifiée de nœud (figure IV.4). Toujours dans le cas d'une mousse monodisperse, cet élément n'est caractérisé que par une seule dimension : le rayon de courbure des bords de Plateau ( $r$ ) au niveau de leur section.

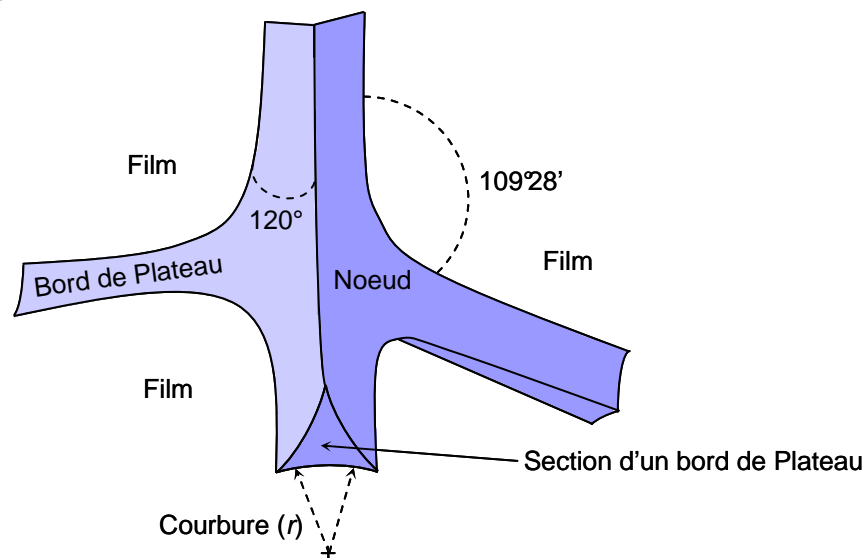


Figure IV.4 : Représentation schématique d'un nœud.

## 1.2 Fraction liquide

La fraction liquide d'une mousse ( $\varepsilon$ ) désigne le rapport volumique entre la phase continue liquide et la mousse dans son ensemble (phase continue et phase dispersée), telle que :

$$\varepsilon = V_{liquide} / V_{total} \quad IV.2$$

Ce paramètre présente une importance considérable vis-à-vis de la stabilité et de la structure géométrique de la mousse.

### 1.2.1 Influence sur la stabilité

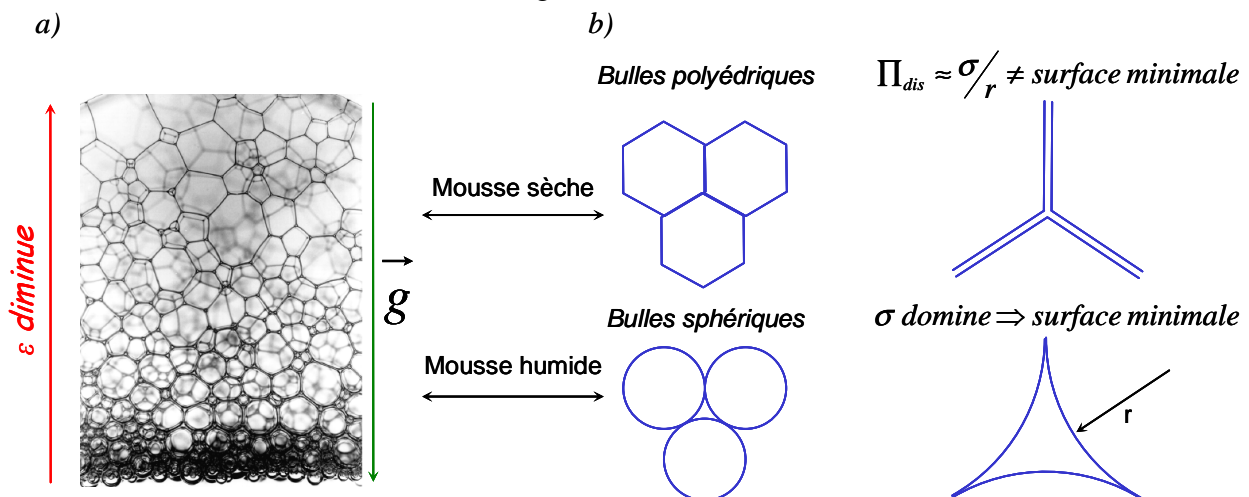
De la même manière que les émulsions, les mousses aqueuses sont des systèmes métastables. Pour cette raison, la structure évolue dans le temps vers une situation d'équilibre où la phase gazeuse de plus faible densité se trouve au dessus de la phase aqueuse. Ce processus de

retour à l'équilibre se caractérise par une modification de la forme des bulles, une augmentation progressive de leur taille moyenne et une diminution de leur nombre global au cours du temps. Les mécanismes gouvernant ce phénomène de vieillissement sont identiques à ceux décrits au chapitre III dans le cas des émulsions, à savoir : le drainage, le mûrissement d'Ostwald et la coalescence. Dans le cas des mousses, le phénomène de drainage remplace le crémage mais les deux termes définissent le même effet : l'écoulement de la phase la plus dense sous l'effet de la gravité. Toutefois, l'influence du drainage sur la stabilité des mousses est plus importante que celle du crémage en raison de la forte dynamique d'écoulement induite par la différence de densité entre le gaz et l'eau. C'est pour cette raison que le temps nécessaire pour la rupture d'une mousse comporte deux composantes successives relevant respectivement du comportement hydrodynamique de la phase continue et des interactions moléculaires au sein des films minces. En d'autres termes, la coalescence et le mûrissement d'Ostwald ne commencent à intervenir que lorsque la mousse a été préalablement asséchée par le drainage et que l'écoulement est stationnaire du fait d'un équilibre entre les forces capillaires et de gravité.

Ainsi, il est possible de stabiliser une mousse en ralentissant le drainage (par exemple, en augmentant la viscosité) et/ou en compensant le drainage par un mouillage continu au dessus de la mousse. Dans ce dernier cas, on parle de drainage forcé.<sup>[9]</sup>

## 1.2.2 Influence sur la structure

La relation existant entre la fraction liquide et la structure de la mousse peut être facilement détectée à l'œil nu comme l'illustre la figure IV.5.



**Figure IV.5 :** Photographie d'une mousse en cours de drainage libre (a) et représentations schématiques de la forme des films pariétaux\* pour deux fractions liquides extrêmes (b) d'après [10].

\* films situés au contact des parois du contenant.

A proximité de la solution moussante initiale les bulles semblent sphériques alors qu'au-delà d'une certaine hauteur elles adoptent des formes plus polyédriques. Cette transition structurale est obtenue lorsque la mousse passe de l'état qualifié de « *mousse humide* » à l'état qualifié de « *mousse sèche* » ( $\varepsilon \leq 0.36$ , valeur qui correspond au taux d'empilement compact aléatoire) (figure IV.5). Ainsi, les bulles passent d'une forme sphérique (où la tension de surface domine) à une forme polyédrique (les films sont noirs avec une contribution non négligeable de la pression de disjonction).

Au-delà de cette transition spectaculaire, lorsque la fraction liquide augmente, le volume des éléments structuraux contenant le liquide s'accroît (figure IV.6). Aussi, il peut être intéressant d'établir une relation entre la fraction liquide et les dimensions caractéristiques de la structure. Pour ce faire, nous allons reprendre l'hypothèse de monodispersité et la brique élémentaire qui en découle : la cellule de Kelvin. Dans ce cadre, nous allons pouvoir raisonner à l'échelle d'une seule cellule et écrire :

$$\varepsilon = \frac{V_{liquide}}{V_{total}} = \frac{V_{bP} + V_{noeuds} + V_{films}}{V_{celluledeKelvin}} \quad IV.3$$

Le volume d'une cellule de Kelvin ( $V_{cellule\ de\ Kelvin}$ ) peut être déterminé de façon exacte grâce à sa forme géométrique bien définie et s'exprime par la relation suivante :

$$V_{celluledeKelvin} = 8\sqrt{2} \cdot L_{bP}^3 \quad IV.4$$

En revanche, le volume et la forme des films et des bords de Plateau évoluent avec la fraction liquide (figure IV.6). Stone et al.<sup>[11]</sup> ont montré par simulation numérique que le volume des films évolue suivant la relation IV.5 :

$$V_{films} = \frac{h}{2} \times Aire_{films} \approx \frac{h}{2} \times 27 \cdot L_{bP}^2 \cdot (1 - 1,52\sqrt{\varepsilon})^2 \quad IV.5$$

Dans le cas des films et des bords de Plateau, Phelan et al.<sup>[12]</sup> ont montré que la variation volumique suivait un comportement du type :

$$V_{bP} + V_{noeuds} = 12 \cdot (0,161 \cdot r^2 \cdot l + 0,241 \cdot r^3) \quad IV.6$$

Ces éléments connus, nous pouvons les injecter dans la relation IV.3 pour obtenir l'expression complète de la fraction liquide en fonction des différentes dimensions caractéristiques :

$$\varepsilon = \frac{V_{liquide}}{V_{total}} = \frac{V_{bP} + V_{noeuds} + V_{films}}{V_{cellule\ de\ Kelvin}} \approx \frac{12 \times (0,161 \cdot r^2 \cdot L_{bP} + 0,241 \cdot r^3) + \frac{h}{2} \times 27 \cdot L_{bP}^2 \cdot (1 - 1,52\sqrt{\varepsilon})^2}{8\sqrt{2} \cdot L_{bP}^3}$$

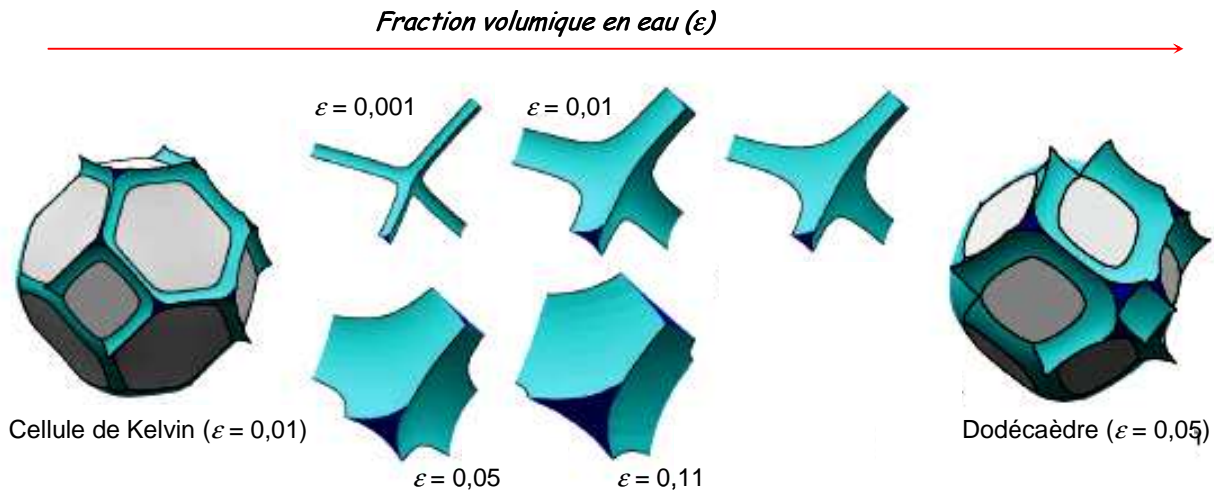
Après factorisation, on peut écrire :

$$\varepsilon \approx 0,171 \cdot \left( \frac{r}{L_{bP}} \right)^2 + 0,256 \cdot \left( \frac{r}{L_{bP}} \right)^3 + 1,19 \cdot \left( \frac{h}{L_{bP}} \right) \cdot (1 - 1,52\sqrt{\varepsilon})^2 \quad IV.7$$

Compte tenu de la faible épaisseur des films et particulièrement lorsqu'il s'agit d'un film noir, il est généralement admis que l'on peut négliger leur contribution à la fraction liquide devant celle des bords de Plateau. Dans cette hypothèse, la fraction liquide s'exprime simplement en fonction de  $a$  et  $L_{bP}$ , telle que :

$$\varepsilon \approx 0,171 \cdot \left( \frac{r}{L_{bP}} \right)^2 + 0,256 \cdot \left( \frac{r}{L_{bP}} \right)^3 \approx \frac{a}{L_{bP}^2} \cdot \left( 1 + 3,98 \sqrt{\frac{a}{L_{bP}^2}} \right) \quad IV.8$$

avec  $a = \delta_a \cdot r^2 = (\sqrt{3} - \pi/2) \cdot r^2$  (relation IV.1)



**Figure IV.6 :** Représentations schématiques des évolutions structurales au sein d'une mousse monodisperse en fonction de la fraction liquide. D'après [13].

Les concepts introduits dans ce premier paragraphe nous permettent d'apprécier l'importance de la monodispersité des bulles sur l'homogénéité des propriétés structurales et sur la validité des analyses théoriques actuelles basées sur la cellule de Kelvin (cf-chapitre 6). En outre, nous avons pu montrer comment la fraction liquide et les paramètres de structure sont reliés. Dans le prochain paragraphe, nous allons utiliser ces résultats ainsi que les notions de physico-chimie des interfaces introduites au chapitre 2 pour proposer un protocole de fabrication de mousses solides de structure contrôlée.

## 2 Méthode générale de synthèse

Les résultats présentés dans la suite de cette partie (paragraphe 3 et 4) ainsi que dans les deux prochains chapitres (chapitre 5 et 6) ont été obtenus en utilisant cette méthode générale. Les

écarts éventuels à ce protocole seront signalés dans les détails expérimentaux relatifs à chaque nouveau système étudié. Cette stratégie a été mis au point au cours de cette thèse et a fait l'objet d'un brevet.<sup>[14]</sup>

## 2.1 Etape n°1 : préparation du sol

La composition du sol (on emploiera aussi le terme de solution moussante) est naturellement liée au matériau que l'on souhaite synthétiser et aux contraintes inhérentes à la stabilité de la mousse. Ainsi, nous devons éviter la présence d'alcools à chaîne courte pour ne pas perturber les monocouches de molécules tensioactives et s'assurer que la viscosité de la solution soit suffisamment faible ( $\sim 1\text{cP}$ ) pour permettre la formation uniforme de bulles monodisperses par l'application d'un débit gazeux raisonnable, soit typiquement de l'ordre de  $20\text{cm}^3.\text{min}^{-1}$ .

De manière générale, un sol comporte :

- des molécules tensioactives en concentration largement supérieure à la C.M.C. dont le rôle est de saturer les interfaces (lutte contre la coalescence) et de générer des mésophases lyotropes en volume (empreintes pour la mésoporosité) à l'image de la démarche présentée au chapitre 2.
- des précurseurs inorganiques sous une forme moléculaire (objet de ce chapitre) ou sous la forme d'une dispersion de particules (cf-chapitre 5).
- de l'eau (solvant et réactif). Comme pour les émulsions, l'eau a été préférée aux solvants alcooliques pour favoriser la stabilité de la mousse (la phase dispersée y est peu ou pas miscible et les interfaces ne seront pas perturbées).
- un ou des catalyseurs dont la nature et la concentration dépendra du précurseur inorganique mis en œuvre.

## 2.2 Etape n°2 : formulation d'une mousse calibrée

### 2.2.1 Description générale

Les mousses sont générées dans une colonne transparente en Plexiglass<sup>®</sup> (2,5cm x 2,5cm x 60cm) par l'injection d'un gaz dans le sol moussant (situé au bas de la colonne) par l'intermédiaire d'un verre fritté ou d'un capillaire.

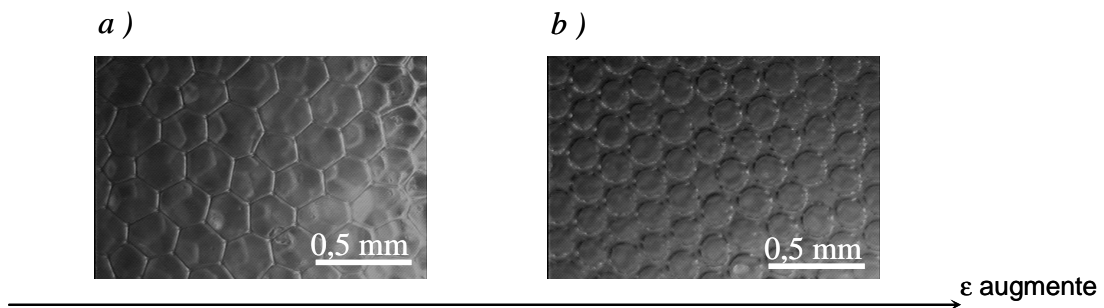
Le gaz mis en œuvre est inerte et peu soluble dans l'eau (ralentissement du mûrissement d'Ostwald). Il se compose d'un mélange d'azote et de perfluorohexane ( $\text{C}_6\text{F}_{14}$ ) obtenu en faisant barboter l'azote gazeux dans une solution de perfluorohexane liquide.

Les verres frittés utilisés sont des produits commerciaux présentant différentes gammes de porosité (tableau IV.1) et ont pour rôle de générer des bulles de taille calibrée. L'obtention de bulles d'une taille donnée nécessite un fin contrôle du débit de gaz appliqué et une solution moussante peu visqueuse. Les débits de gaz appliqués étaient typiquement de l'ordre de  $20\text{cm}^3.\text{min}^{-1}$ .

Références	P <sub>0</sub>	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	P <sub>3</sub>	P <sub>4</sub>
Diamètres des pores (en $\mu\text{m}$ )	160-250	100-160	40-100	16-40	10-16

**Tableau IV.1 :** Gamme de taille des verres frittés utilisés au cours de cette thèse d'après le catalogue 2006 des équipements de laboratoire du groupe V.W.R. International.

En outre, nous pouvons contrôler visuellement la distribution granulométrique des bulles formées en filmant l'évolution de la mousse à travers les parois transparentes de la colonne et en faisant une analyse d'image (figure IV.7).



**Figure IV.7 :** Images extraites d'un film réalisé au cours d'une expérience de moussage correspondant respectivement à une mousse « sèche » (a) et « humide » (b).

Lorsque la mousse ainsi formée occupe l'ensemble de la colonne, nous appliquons un mouillage sur la partie supérieure avec la solution moussante ayant servie à la générer. L'action de mouillage est effectuée avec un débit contrôlé par une pompe péristaltique et par la section des tuyaux utilisés. Les débits relatifs à chaque combinaison [pompe-tuyau] doivent être régulièrement étalonnés. Ces conditions expérimentales vont nous permettre de fixer une fraction liquide ( $\epsilon$ ) uniforme dans l'ensemble de la mousse. Cette stratégie est qualifiée de « *drainage forcé* » et a été initialement introduite par Weaire et al.<sup>[9]</sup> Lorsque aucun mouillage n'est appliqué, on parle alors de « *drainage libre* ».

*A présent, nous allons décrire la méthode utilisée pour mesurer la fraction liquide en différents points de la mousse.*

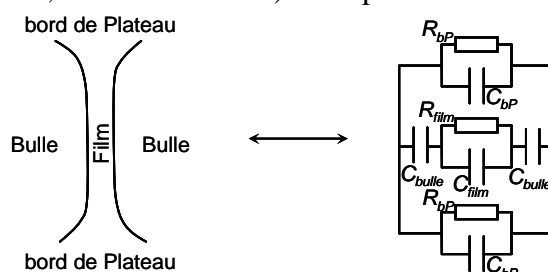
## 2.2.2 Suivi de la fraction liquide par conductimétrie

### 2.2.2.1 Principe de la méthode

La fraction liquide d'une mousse peut être déterminée par un grand nombre de méthodes telles que la fluorescence,<sup>[15]</sup> la R.M.N.,<sup>[16]</sup> la mesure de poids,<sup>[17]</sup> ou encore la conductimétrie<sup>[12]</sup>. Parmi ces techniques, la conductimétrie est une méthode simple permettant d'étudier localement l'évolution de la fraction liquide au sein d'une mousse de façon non destructive et avec une bonne sensibilité. Ainsi, de manière indirecte, il est possible de connaître l'évolution locale des paramètres structuraux au cours du temps (relation IV.8). En outre, ce procédé est très largement utilisé dans la littérature, ce qui nous permettra d'effectuer des comparaisons.

La conductivité des mousses est un objet d'étude ancien (1948),<sup>[18]</sup> mais ce n'est qu'à partir des années 1970, que cette méthode devient un outil pour l'étude du drainage.<sup>[19, 20, 21]</sup> Le principe de cette approche consiste à relier la conductivité volumique d'une portion de mousse à deux composantes (figure IV.8) :

- la conductivité de la solution liquide constituant la phase continue
- la structure de la mousse que l'on peut envisager comme un circuit électrique constitué de parties conductrices (films, nœuds, bords de Plateau) et de parties isolantes (les bulles de gaz).



**Figure IV.8 :** Représentation schématique du circuit électrique équivalent à un ensemble bulles, film, bords de Plateau d'après [22].

Ainsi, connaissant la conductivité de la solution moussante et la conductivité d'une portion de mousse, il est possible de déterminer la valeur de la fraction liquide par le biais d'un modèle introduit par Lemlich et al.<sup>[21]</sup> Le principal inconvénient de cette approche réside dans la nécessité de faire des hypothèses sur la structure de la mousse afin de pouvoir relier de façon simple la conductivité et la fraction liquide :

- la contribution des films doit être négligeable
- la répartition et l'orientation des bords de Plateau doivent être homogènes et isotropes dans le volume considéré

- les monocouches de molécules tensioactives ne doivent pas contribuer à la conductivité. Datye et Lemlich <sup>[23]</sup> ont montré que c'était bien le cas pour des mesures en volume.
- la mousse doit être monodisperse

Dans ces conditions, Phelan et al. <sup>[12]</sup> ont montré que la conductivité relative d'une portion de mousse ( $K$ ) pouvait être reliée aux paramètres structuraux  $a$  et  $L$  par la relation suivante :

$$\sqrt{\frac{a}{L^2}} \approx \sqrt{2} \cdot \left[ \sqrt{(3,17 \cdot K)^2 + K\sqrt{2}} - 3,17 \cdot K \right] \quad IV.9$$

où la conductivité relative est définie comme :

$$K = \frac{Z_0}{Z} \quad IV.10$$

avec  $Z_0$ , l'impédance de la solution moussante et  $Z$ , l'impédance de la portion de mousse étudiée.

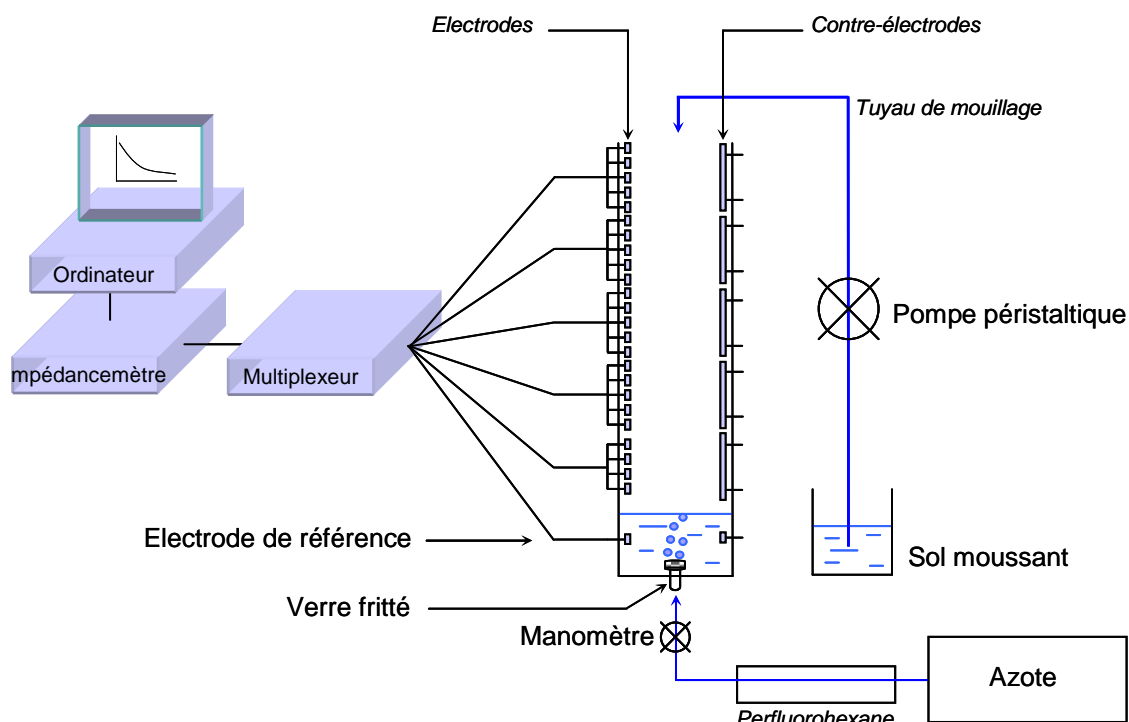
Une fois le rapport  $\frac{a}{L^2}$  connu, la fraction liquide est déduite par la relation IV.8 en effectuant une nouvelle fois les hypothèses de monodispersité et de non contribution des films à l'écoulement.

### 2.2.2.2 Mise en œuvre expérimentale

Cette technique a été initialement proposée par Verbist et al.<sup>[9]</sup> et a été introduite au C.R.P.P. par David Monin et Annie Colin.<sup>[12]</sup> Les mesures d'impédances sont effectuées grâce à 25 électrodes (1,5cm x 2cm) et 6 contre-électrodes (9cmx2cm) situées face à face sur deux des parois internes de la colonne. L'impédance de la solution moussante est obtenue par un jeu d'électrodes de référence composé d'une électrode et d'une contre électrode de même dimension (soit 1,5cm x 2cm) situées au bas de la colonne (figure IV.9).

L'ensemble des électrodes est connecté à un multiplexeur de type *HP 3488A* chargé d'assurer le balayage des 25 électrodes (25 canaux) et d'établir successivement la connexion avec l'impédancemètre de type *HP 4284A*. L'impédancemètre envoie alors les informations récoltées (numéro de l'électrode, valeurs de l'impédance et de la phase correspondante) vers l'ordinateur sur lequel l'évolution de l'impédance en fonction de la position des électrodes peut être visualisée. En outre, le multiplexeur peut être paramétré par l'ordinateur (vitesse de balayage des électrodes, choix des électrodes sondées).





**Figure IV.9 :** Représentation schématique du montage utilisé.

Le principe de la mesure d'impédance consiste à appliquer une tension sinusoïdale ( $\bar{U}$ ) connue puis à mesurer l'intensité ( $\bar{I}$ ) traversant l'échantillon. L'impédance étant une forme de résistance complexe, elle correspond au rapport des deux valeurs :

$$\bar{Z}(v) = \frac{\bar{U}(v)}{\bar{I}(v)} = \frac{U}{I} \cdot e^{i2\pi\varphi(v)} = Z(v) \cdot e^{i2\pi\varphi(v)} \quad IV.11$$

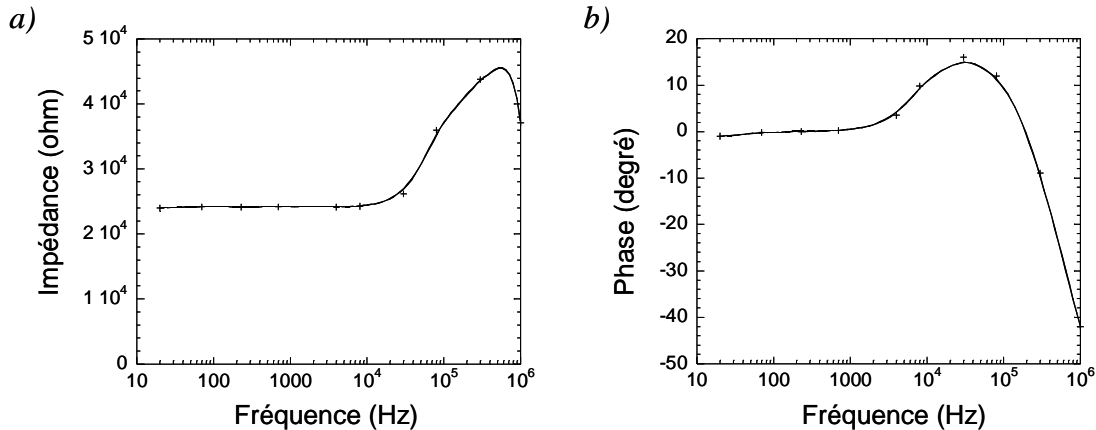
avec  $v$ , la fréquence du signal,  $\varphi(v)$  la différence de phase entre tension et intensité et  $Z$ ,  $U$ ,  $I$ , les amplitudes respectives de l'impédance, de la tension et de l'intensité.

Le choix de la gamme de fréquence de la tension alternative appliquée va dépendre du système étudié (force ionique,...) et du matériel utilisé. Sur les diagrammes de Bode, présentés figure IV.10, montrant l'évolution du module de l'impédance ( $Z(v)$ ) et de la phase ( $\varphi(v)$ ) en fonction de la fréquence, on peut distinguer différents régimes:

- à très basse fréquence, les électrodes sont polarisées (les ions oscillent avec le champ alternatif) ce qui produit un léger effet capacitif (phase négative).
- A moyenne fréquence, on observe un léger effet inductif (phase positive) lié à l'appareillage (soudure, longueur des fils, etc...)
- A haute fréquence, on observe un fort effet capacitif lié à la mousse. La partie imaginaire de l'amplitude complexe domine la partie réelle, ce qui tend à fausser la mesure de celle-ci.

Dans ces conditions, chaque mesure est effectuée en deux temps. D'abord, l'ordinateur recherche la fréquence la plus basse pour laquelle la phase s'annule (entre la très basse fréquence et la moyenne fréquence) puis il procède à la mesure d'impédance.

Ainsi, nous pouvons déterminer la conductivité relative ( $K$ ) (relation IV.10) à partir de la partie réelle de l'impédance mesurée lorsque la phase est nulle.



**Figure IV.10** : diagrammes de Bode d'une mousse avec l'appareillage expérimental.

## 2.3 Obtention d'un matériau solide

Dans le cas idéal, à l'issue du moussage, nous devrions obtenir une mousse solide de morphologie parfaitement contrôlée. Ce résultat implique que l'on puisse déclencher de façon homogène et très rapide la polycondensation des espèces inorganiques véhiculées dans le milieu continu, ou alors que la cinétique de polymérisation ait été parfaitement ajustée de manière à observer l'augmentation brusque de la viscosité associée à la gélification de la phase continue au moment précis où les propriétés structurales de la mousse liquide ont été fixées par drainage forcé. Dans le cas où la gélification est trop précoce, nous ne pourrions pas fixer une fraction liquide homogène dans l'ensemble de la mousse (l'écoulement sera bloqué trop tôt). Dans le cas inverse, la mousse se déstabilisera par drainage libre et un gradient de fraction liquide apparaîtra suivant l'axe vertical.

Malgré une étude des cinétiques de polymérisation, nous ne sommes pas parvenus à identifier ces conditions de polymérisation idéale. En effet, les conditions de drainage forcé ou libre perturbent fortement le bon déroulement de cette opération. En revanche, nous avons mis en oeuvre une alternative efficace consistant à figer par congélation la structure calibrée de la mousse liquide, siège de la polymérisation, puis à éliminer le solvant par sublimation.

Dans une dernière étape, le matériau hybride issu de cette lyophilisation (le squelette inorganique contient des mésophases de molécules tensioactives) est traité thermiquement pour obtenir un matériau purement inorganique.

### 2.3.1 Lyophilisation

En fin de synthèse les mousses en cours de polymérisation sont placées dans un bécher à l'aide d'une spatule (il est préférable de manipuler de gros volumes afin de ne pas trop perturber la structure de la mousse). Ces béchers sont alors immédiatement placés dans un congélateur à  $-20^{\circ}\text{C}$ . Après 1h, l'échantillon est placé dans un congélateur à  $-80^{\circ}\text{C}$  pendant au moins 3h. L'échantillon est alors placé dans un dessiccateur relié à une pompe à vide par l'intermédiaire d'un piège à froid (refroidi à l'azote liquide) destiné à condenser les solvants, acides ou basiques suivant les conditions catalytiques utilisées, sublimés par abaissement de la pression ( $P < 0,1\text{mbar}$ ) au sein du dessiccateur. Il est important de préciser que le rendement des expériences en terme d'obtention de structures monolithiques calibrées est fortement dépendant de la réussite de cette étape de lyophilisation. En conséquence, il est préférable d'utiliser un lyophilisateur associé à une pompe chimique suffisamment puissante pour sublimer l'échantillon avant toute liquéfaction de celui-ci. Après 10h de lyophilisation, des échantillons hybrides solides sont récupérés.

### 2.3.2 Traitement thermique

Contrairement aux poly-H.I.P.E. de silice, les mousses polymériques ( $\text{SiO}_2$  ou  $\text{TiO}_2$ ) synthétisées dans ce chapitre sont trop fragiles pour subir des lavages préalables sans détérioration structurale. Ainsi, les mésophases de molécules tensioactives toujours présentes dans le squelette à la suite de la lyophilisation sont éliminées par un traitement thermique sous air à  $650^{\circ}\text{C}$  pour la silice. La montée en température se fait à une vitesse de  $0,5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  et comporte un premier palier de 2h à  $200^{\circ}\text{C}$  puis un second palier de 6h à  $650^{\circ}\text{C}$ . Le retour à température ambiante est gouverné par l'inertie du four.

### 3 Elaboration de mousses de silice ( $\text{SiO}_2$ ) à porosité hiérarchisée

#### 3.1 Rappels bibliographiques sur les mousses de silice (chapitre 1, paragraphe 3.3.2.c)

Les mousses de silice présentant une porosité hiérarchisée comprenant des macropores ouverts de taille comprise entre  $10\mu\text{m}$  et  $500\mu\text{m}$  peuvent avoir un intérêt structural comme substrat pour le développement d'un tissu osseux<sup>[24]</sup> ou comme isolant acoustique. Dans ce dernier cas, un matériau à porosité ouverte et monodisperse, dans une gamme de diamètre allant de  $50\mu\text{m}$  à  $300\mu\text{m}$  suivant le domaine de fréquence considéré, serait un candidat efficace.<sup>[25]</sup> A l'heure actuelle, les approches basées sur les opales inverses, les émulsions ou la séparation de phases donnent accès à des macropores de diamètre maximum voisin de  $60\mu\text{m}$ . Au-delà, des approches transcriptives basées sur l'utilisation de tissus végétaux ou de mousses de polyuréthanes préformées ont permis d'accéder à des porosité de l'ordre de la centaine de microns. L'inconvénient de ces techniques concerne le faible contrôle dimensionnel dans le premier cas (la taille des pores est fixée par la nature), le coût de l'empreinte de départ et l'élimination de cette empreinte dans le second cas. Une approche plus économique et plus rapide apparaît au début des années 90 sous l'impulsion de Messing et al.<sup>[26]</sup> Ils soumettent l'idée de réaliser des mousses de silice en confinant un procédé sol-gel dans une mousse liquide. Pour ce faire, ils déclenchent la vaporisation du fréon dissout dans le mélange réactionnel juste avant la transition sol-gel. Plus tard, Bagshaw<sup>[27]</sup> propose d'étendre cette approche en élaborant des structures hiérarchisées (macro, méso- et micropores) en soumettant un mélange réactionnel fortement concentré en molécules tensioactives à une forte agitation. Des matériaux hiérarchisés de ce type ont ensuite été utilisés avec succès comme site d'accueil et de croissance pour des cellules ostéoblastes. Sepuvela et al. ont ainsi pu vérifier l'influence de la texture macroporeuse sur les cinétiques de régénération osseuse.<sup>[24]</sup> Néanmoins, les approches proposées ne permettent pas de contrôler l'architecture du réseau macroporeux de façon uniforme en terme de dimensions, de morphologie et de topologie. Dans ce contexte, notre objectif était de mettre en place un protocole d'élaboration de mousses de silice à porosité hiérarchisée comprenant des macropores de structure contrôlée.

## 3.2 Expériences

### 3.2.1 Description du système étudié

De la même manière que pour les poly-HIPE de silice et pour les mêmes raisons, nous avons choisi de travailler suivant une combinaison «  $S^+ I^+$  » (à  $\text{pH} < 2$ ). Ainsi, nous pourrions comparer les résultats obtenus dans les deux cas.

Le système est composé des mêmes éléments que ceux présentés au paragraphe 2.1 du chapitre 3, à savoir :

- un tensioactif cationique : le T.T.A.B.
- un précurseur inorganique moléculaire : le T.E.O.S.
- un catalyseur acide : l'acide chlorhydrique
- un solvant aqueux

Hormis la nature de la phase dispersée, la principale différence entre les deux systèmes concerne la concentration en molécules tensioactives que nous avons abaissée à 0,26 mol/L afin d'obtenir une solution peu visqueuse apte au « bullage » ainsi qu'à l'écoulement forcé au sein du réseau de bords de Plateau.

### 3.2.2 Protocole expérimental

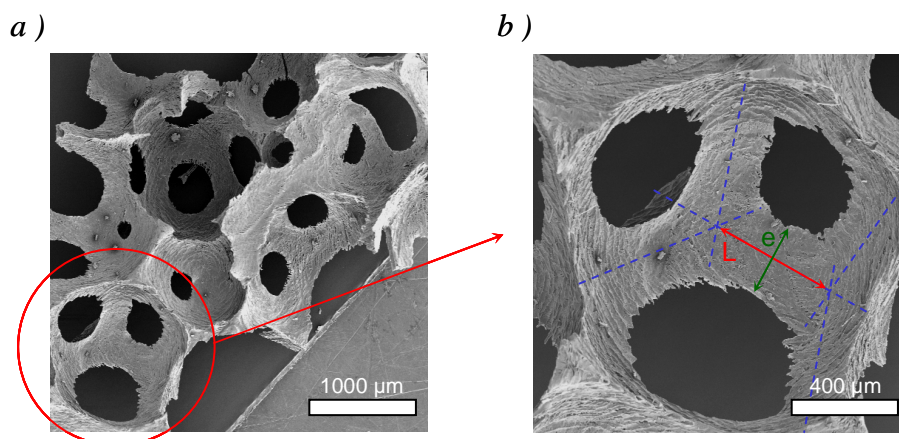
Dans un premier temps, le tensioactif est dissout à hauteur de 0,3 mol/L (soit 10 wt.%) en solution aqueuse acidifiée par de l'acide chlorhydrique pour atteindre une concentration de 2 mol/L. Ensuite, lorsque le milieu est homogène (visuellement), nous introduisons goutte à goutte et sous agitation le T.E.O.S. pour atteindre une concentration 0,3 mol/L (nous avons fait varier cette concentration jusqu'à 1,5 mol/L). A ce point de la préparation, la solution se compose de T.E.O.S. à 0,3 mol/L, d'acide chlorhydrique à 1,8 mol/L ( $\text{pH} < 1$ ) et de TTAB à 0,26 mol/L. Le mélange est laissé sous agitation pendant environ 30 min afin d'évaporer une partie de l'éthanol issu de l'hydrolyse en catalyse acide. Pendant cette période, nous étalonnons l'ensemble pompe péristaltique/tuyau et nous réglons le débit de gaz avec de l'eau distillée au bas de la colonne qui est ensuite séchée. Nous introduisons une partie de la solution moussante (50ml) dans la colonne. Le moussage débute dès l'arrivée du mélange au contact du verre fritté. En effet, une fois le débit de gaz étalonné, il n'est plus interrompu jusqu'à la fin de l'expérience. L'autre partie de la solution (typiquement 200ml) est conservée sous agitation dans un bêcher à proximité de la colonne pour effectuer le mouillage.

De manière générale, une mousse monodisperse occupe l'ensemble de la colonne après 5 ou 10 min suivant le fritté utilisé et le débit de gaz appliqué. A ce moment là, le débit de gaz est arrêté et le mouillage de la mousse débute et se déroule pendant une période d'environ 10 min où nous nous assurons que la fraction liquide est homogène sur l'ensemble de la mousse grâce aux mesures d'impédance.

La dernière étape consiste à injecter du gaz au bas de la colonne pour faire remonter la mousse de fraction liquide connue et la récupérer rapidement de manière à limiter les effets du drainage libre et de la placer immédiatement à  $-20^{\circ}\text{C}$ .

### 3.2.3 Caractérisations physico-chimiques :

Toutes les caractérisations physico-chimiques utilisées dans ce paragraphe ont été décrites au paragraphe 3 du chapitre 2. Le seul aspect nouveau concerne la mesure des dimensions caractéristiques de la macroporosité à partir des images de M.E.B.. En effet, il s'agit de la seule technique mise en œuvre pour caractériser la macroporosité en raison de la fragilité des objets synthétisés. L'application d'un gradient de pression engendre l'effondrement du matériau ce qui exclut les mesures de porosimétrie mercure. Dès lors, nous avons affiné et rationalisé notre méthode de mesure pour limiter les incertitudes et autoriser des comparaisons. La source d'erreur réside dans le fait que nous réalisons une mesure sur un cliché M.E.B. en deux dimensions d'objets orientés dans les trois dimensions. Notre démarche a consisté à réaliser des observations générales (figure IV.11.a) puis à effectuer des agrandissements sur des portions de mousse situées à proximité immédiate de la base du porte échantillon et si possible dans le même plan (plan de référence) que celui-ci. Lorsque aucun objet ne se situait directement dans ce plan, nous avions la possibilité de déplacer le porte-échantillon dans les trois dimensions pour permettre l'observation de la zone dans le plan de l'image (c'est un peu plus subjectif). Après identification de la zone (figure IV.11.b), un cliché M.E.B. est enregistré et la mesure de la longueur et de l'épaisseur des bords de Plateau située dans le plan de la photo est effectuée sur une image fortement agrandie (figure IV.11.b). Des droites suivant l'axe de chaque bord de Plateau sont d'abord tracées (traits en pointillés bleu sur la figure IV.11.b). Ensuite, nous faisons l'hypothèse que le point d'intersection de ces droites désigne le centre d'un nœud et nous mesurons la distance séparant deux centres de nœud (flèche rouge sur la figure IV.11.b). Cette distance est alors qualifiée de « longueur du bord de Plateau ». L'épaisseur d'un bord de Plateau est mesurée en traçant une droite perpendiculaire à la longueur précédemment mesurée et passant par son milieu (flèche verte sur la figure IV.11.b).



**Figure IV.11** : Clichés de M.E.B. illustrant la démarche de mesure de  $L_{bP}$  et  $e$ .

Les résultats seront présentés sous la forme d'une association entre clichés de M.E.B. et graphique montrant l'évolution des grandeurs moyennes mesurées. Les points correspondent à des valeurs moyennes affectées d'un écart type relativement constant d'environ 25%\* pour les longueurs de bord de Plateau et 15 % pour les épaisseurs par rapport à la valeur moyenne.

Enfin, il faut préciser que la nature fragile des matériaux pose de grandes difficultés pour la fixation sur les plots de M.E.B.. En conséquence, les clichés présentés se rapportent parfois à des fragments de très petite dimension correspondant à une partie fortement fixée au film carbone et ayant résisté à la mise sous vide secondaire. En outre, ces échantillons autorisent de meilleures visualisations en raison du rapide transfert électronique (peu d'effet de charge).

### 3.3 Résultats et discussion

#### 3.3.1 Observations générales

Les matériaux se présentent sous la forme de monolithes de taille centimétrique ou de fragments de monolithes (figure IV.12). Les dimensions de ces objets sont comparables à celles obtenues par Bagshaw et al. pour un système semblable.<sup>[27]</sup> Le second constat concerne la fragilité mécanique de ces structures. Ce résultat est un inconvénient vis-à-vis d'une application pratique ou même de certaines caractérisations nécessitant une contrainte mécanique tel qu'une mise sous vide pour la microscopie électronique par exemple.

\* L'écart type ( $\sigma$ ) est défini comme  $\sigma = \sqrt{\left(\frac{1}{N-1} \cdot \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2\right)}$  avec une moyenne arithmétique telle que :

$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i$  où N désigne le nombre de mesures.



**Figure IV.12 :** Photographie d'une mousse de silice.

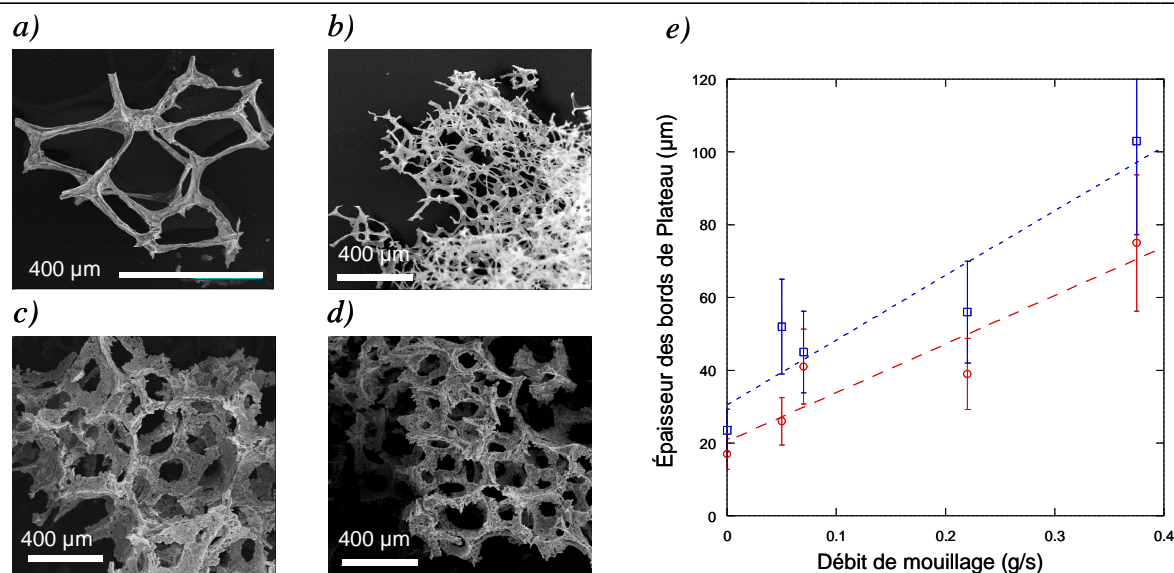
Compte tenu de ces observations préliminaires, nous avons tenté d'améliorer la tenue mécanique de ces objets en modifiant certains paramètres expérimentaux en relation avec la structure du squelette inorganique : augmentation de la concentration en précurseurs jusqu'à 1,5 mol/L, modification du pH, combinaison d'un précurseur moléculaire (T.E.O.S.) et d'un sol de particules de type Ludox<sup>®</sup>. Aucune amélioration significative n'ayant été obtenue, nous avons décidé de mener une étude structurale destinée à sonder l'influence des différents paramètres de formulation sur la structure poreuse du matériau pour une même composition chimique. En effet, si cette voie de formulation ne permet pas le contrôle structural de l'architecture des macropores, alors la recherche d'une meilleure tenue mécanique présente moins d'intérêt car des échantillons présentant une macroporosité grossièrement contrôlée associée à un comportement mécanique acceptable existent déjà.

En revanche si le contrôle structural est possible, alors nous tenterons d'améliorer la tenue mécanique de ces objets par la suite.

### 3.3.2 Influence de la fraction liquide

La première série d'expériences concerne l'influence de la fraction liquide de la mousse sur la structure du matériau final. Pour ce faire, nous avons synthétisé des mousses en utilisant un verre fritté de porosité donnée ( $P_2$  : 40-100 $\mu\text{m}$ ) et nous avons fait varier les fractions liquides grâce au débit appliqué. La composition du système et la durée moyenne d'une expérience sont demeurées inchangées d'une expérience à l'autre. Les résultats sont représentés sur la figure IV.13. Tout d'abord, les clichés de M.E.B. montrent que la modification structurale associée au passage d'une mousse « humide » (figure IV.13.a ou IV.13.b) à une mousse « sèche » (figure IV.13.c ou IV.13.d) est bien retranscrite à l'état solide ou l'on observe respectivement des formes de pores sphériques ou polyédriques. Ensuite, il semble que cette modification soit accompagnée d'une variation de l'épaisseur des bords de Plateau. Une analyse plus quantitative de cette évolution est donnée sur le graphique bilan (figure IV.13.e).



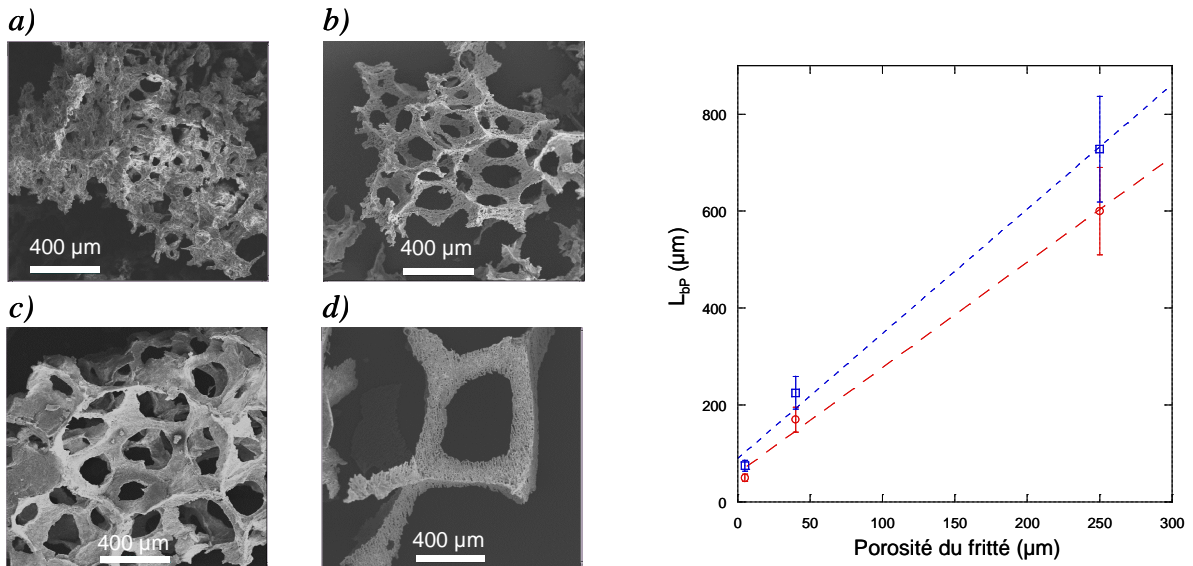


**Figure IV.13 :** Clichés de M.E.B. relatifs à une mousse sèche ( $Q=0\text{g/s}$ ) avant (a) et après traitement thermique (b) ainsi qu'une mousse humide ( $Q=0,18\text{g/s}$ ) avant (c) et après traitement thermique (d). Le graphique (e) est un bilan des mesures effectuées avant (symboles carrés) et après calcination (symboles ronds). Les droites en pointillés correspondent à l'ajustement d'une loi linéaire sur les points expérimentaux et doit servir de guide pour les yeux.

Malgré les fortes incertitudes, il apparaît que l'épaisseur des bords de Plateau augmente de façon quasi linéaire avec le débit de mouillage (et donc la fraction liquide). De plus, il est important de noter que l'épaisseur des bords de Plateau diminue d'environ 30% à la suite du traitement thermique. Cet effet de densification peut certainement être associé au frittage de la matrice inorganique. Par ailleurs, la longueur des bords de Plateau ne varie quasiment pas aux incertitudes près.

### 3.3.3 Influence de la taille des bulles initiales

Nous avons conduit une seconde série d'expériences où seule la porosité du fritté utilisé varie ( $Q_{\text{constant}}=0,19\text{g/s}$ ). Les résultats sont présentés sur la figure figure IV.14. Les clichés de M.E.B. révèlent l'existence d'une relation entre la porosité du fritté mis en œuvre, et donc la taille des bulles, et la longueur des bords de Plateau. La figure IV.14.e montre une évolution linéaire de  $L_{bP}$  en fonction de la taille de la porosité. En outre, nous constatons qu'une taille de bulles trop petite ne permet pas une bonne transcription structurale (la structure collapse, figure IV.14.a). Pour cette raison, les frittés de très faible porosité ( $P_5$ ) ne seront pas utilisés par la suite. Par ailleurs, la comparaison entre les mesures effectuées avant et après calcination permet de quantifier l'effet du frittage de la matrice à environ 20%. Compte tenu des incertitudes, on peut dire que le frittage impose une densification quasiment homothétique de la structure avec des valeurs légèrement supérieures pour  $L_{bP}$ .

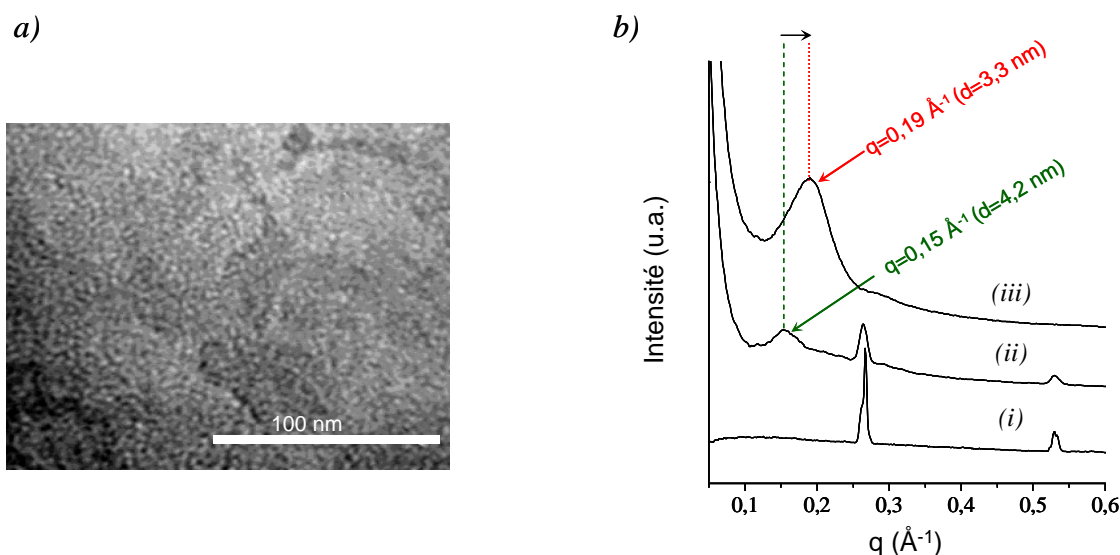


**Figure IV.14 :** Clichés de M.E.B. relatifs à des mousses humides préparées avec  $Q=0,19\text{g/s}$  et des verres frittés de porosité  $P_5$  (a),  $P_3$  (b),  $P_2$  (c) et  $P_1$  (d). Le graphique (e) est un bilan des mesures effectuées avant (symboles carrés) et après calcination (symboles ronds). Les droites en pointillés correspondent à l'ajustement d'une loi linéaire sur les points expérimentaux et doit servir de guide pour les yeux.

Enfin, il est intéressant de noter que la distribution des mesures relatives à  $e$  ( $\sigma=0,15\cdot\bar{e}$ ) est sensiblement plus étroite que celle relative à  $L_{bp}$  ( $\sigma=0,25\cdot\bar{L}_{bp}$ ). A la lumière des deux corrélations effectuées précédemment, le contrôle de la taille des bulles semble plus précis que celui de la fraction liquide.

### 3.3.4 Caractérisations aux échelles méso- et microscopiques

Les parois de silice présentent une texture faiblement organisée comme en témoigne le cliché de M.E.T. présenté dans la figure IV.15.a. Cette mésostructure est caractérisée par une distance moyenne de 3,3 nm (figure IV.16.b) très comparable à celle obtenue dans le cas des poly-HIPE. En revanche, le mécanisme d'apparition de cette texture semble mettre en œuvre une construction par synergie entre les molécules tensioactives et les précurseurs inorganiques (ce type d'approche peut être illustré par l'exemple des mésoporeux de type M.C.M. 41). En effet, la réflexion associée à la mésostructure est bien présente dans le matériau hybride (non calciné) avec un léger décalage ( $d$  diminue de 18% environ) correspondant à l'effet de frittage (flèche noire sur la figure IV.16.b) mais elle est inexistante au sein de la solution de molécules tensioactives. En outre, un pic de Bragg et son harmonique sont présents à plus grand vecteur d'onde caractérisant un fort degré d'organisation du système. Ces pics sont encore observables au sein de l'échantillon non calciné signalant la présence rémanente des molécules tensioactives alors que le traitement thermique induit logiquement la disparition des cristallites. L'origine de cette cristallisation peut être certainement liée à la congélation avant la lyophilisation.



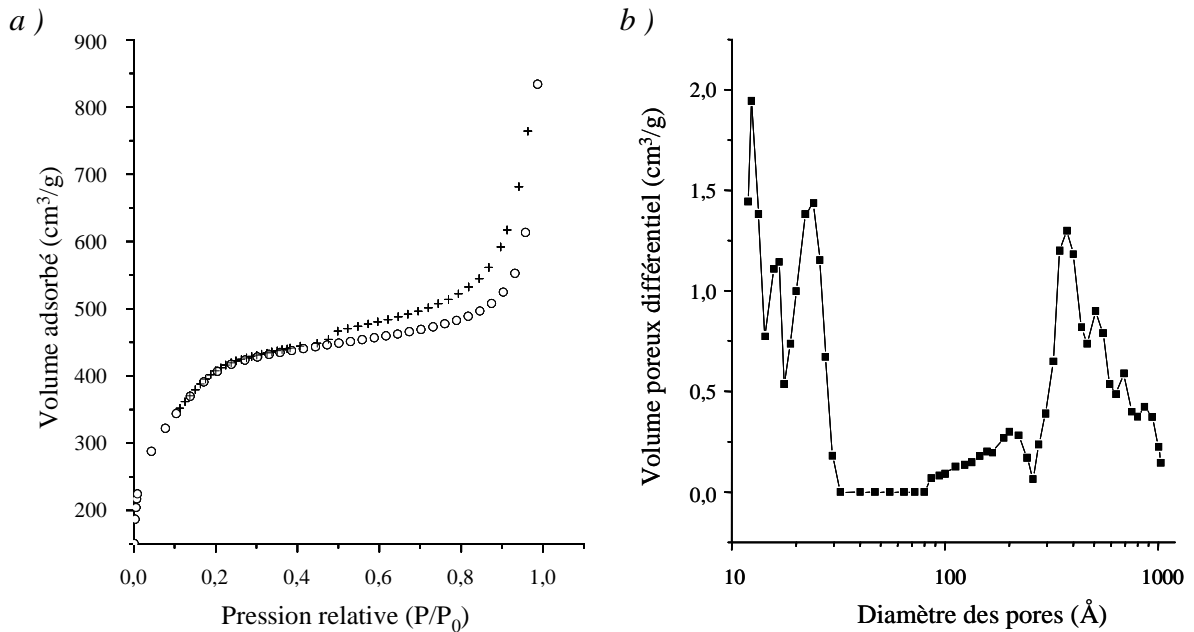
**Figure IV.15 :** (a) cliché de M.E.T. pour un échantillon de silice traité thermiquement, (b) figures de diffusion correspondant à une poudre de T.T.A.B. soumise à la lyophilisation (i), à un échantillon avant traitement thermique (ii) et à un échantillon après traitement thermique (iii). Les traits sont des guides pour les yeux et la flèche noire indique l'effet du frittage.

Cette modification du processus de mésostructuration est certainement liée à une plus faible concentration en molécules tensioactives ne permettant pas la formation d'une mésophase lyotrope en l'absence d'effets de charge :

- dans le cas des poly-HIPE : [T.T.A.B.] = 1,04 mol/L
- dans le cas des mousses : [T.T.A.B.] = 0,26 mol/L

Dans un dernier temps, nous avons soumis les échantillons calcinés aux expériences de sorption d'azote afin de sonder la présence de pores et leur effet sur la surface spécifique du matériau. Les isothermes d'adsorption et de désorption présentés dans la figure IV.16.a présentent un comportement intermédiaire entre le type II et le type IV en raison de l'augmentation progressive de la quantité adsorbée (type II) et de la présence d'une légère hystérèse (type IV). Ce type de résultat caractérise un matériau combinant macropores et mésopores. De plus, l'isotherme de type  $H_4$  indique que la population des micropores est assez importante par rapport aux mésopores. Cette présence conjuguée de méso- et micropores est confirmée par la distribution issue de l'analyse B.J.H. (figure IV.16.b). En effet, on peut clairement distinguer une première « famille » de micropores et de petits mésopores entre 1nm et 3nm ainsi qu'une seconde famille de mésopores et de petits macropores dont les diamètres s'échelonnent entre 20 nm et 100 nm. La loi B.E.T. permettant de déterminer la surface spécifique n'a pu être utilisée dans le domaine classique de pression relative où elle doit prendre effet (de 0,05 à 0,35) en raison de la forme particulière de l'isotherme d'adsorption (comportement non linéaire). Dans ces conditions, la loi a été appliquée dans un domaine restreint allant de 0,05 à 0,2 en pression relative et une surface équivalente a pu

être évaluée à environ 1400 m<sup>2</sup>/g. Cette valeur très importante doit être considérée de façon qualitative eu égard aux conditions d'applications de la loi. Néanmoins, ce résultat a pu être confirmé six mois plus tard après un simple chauffage à 100°C destiné à éliminer une partie de l'eau adsorbée. La surface B.J.H. relative aux seuls mésopores s'élève à environ 1000 m<sup>2</sup>/g.



**Figure IV.16 :** (a) isothermes d'adsorption (symboles : ronds) et de désorption (symboles : croix) pour un échantillon calciné, (b) Distribution granulométrique obtenue par analyse B.J.H. pour le même échantillon.

Nous pouvons conclure en disant que les parois inorganiques sont fortement texturées et développent une surface spécifique importante découlant en grande partie des mésopores. En cela, le comportement est assez différent de celui observé dans le cas des poly-HIPE de silice.

### 3.4 Conclusion du paragraphe 3

Ce premier système d'étude nous a permis de mettre en place un protocole de synthèse de mousses de silice sous une forme monolithique et de révéler les différentes possibilités de contrôle structural offertes par cette approche. Ainsi, il est possible de définir la longueur et l'épaisseur des bords de Plateau par la maîtrise de la fraction liquide (drainage forcé) et de la taille des bulles initiales (injection de bulles monodisperses et stabilisation vis-à-vis de la coalescence et du mûrissement d'Ostwald). En outre, d'un point de vu morphologique, des macropores polygonaux ou sphériques peuvent être obtenus suivant la fraction liquide mise en jeu. Enfin, l'utilisation d'une forte concentration tensioactifs nous a permis de mésostructurer la matrice inorganique et d'accéder à des surfaces spécifiques élevées. Ces résultats marquent une avancée par rapport aux travaux antérieurs de Stephen Bagshaw.<sup>[27]</sup> Cependant, les mousses de silice ainsi fabriquées

présentent une faible tenue mécanique limitant fortement le champ d'application du matériau.

L'origine de cette fragilité peut être reliée :

- au caractère très poreux de la matrice inorganique
- à une réticulation insuffisante du réseau polymérique
- à une polymérisation inhomogène de la mousse en raison des conditions hydrodynamiques régnant au sein des bords de Plateau.

Dans le prochain paragraphe, nous allons considérer la polymérisation d'un alkoxyde de titane. Ce système complètera l'étude proposée sur la silice en raison de la plus grande réactivité de cet alkoxyde et de la possibilité de cristallisation sous l'effet d'un traitement thermique. Ainsi, nous pourrions sonder l'influence de l'organisation microstructurale sur le comportement mécanique de la mousse solide. En outre, les propriétés oxydantes de la matrice pourront être exploitées par ailleurs.

## 4 Elaboration de mousses de titane ( $\text{TiO}_2$ ) mésoporeuses

### 4.1 Rappels bibliographiques sur les mousses de titane mésoporeuses

Les propriétés intrinsèques des matériaux à base de  $\text{TiO}_2$  sont exploitées dans un grand nombre d'applications et particulièrement dans le domaine de la photocatalyse (catalyse sous rayonnement U.V.).<sup>[28]</sup> Cependant, la littérature relative aux matériaux poreux en  $\text{TiO}_2$  est beaucoup moins abondante que celle relative à la silice. Une raison probable pour ce décalage réside dans le fait que la polymérisation du titane est plus difficile à maîtriser en raison de sa configuration électronique. Toutefois, les approches basées sur l'usage de cristaux colloïdaux<sup>[29]</sup> ou sur des émulsions<sup>[30]</sup> ont permis l'élaboration de structures macroporeuses très bien définies dans une gamme de diamètre allant de 50nm à 55 $\mu\text{m}$ . Au-delà de ces dimensions, peu d'études ont été proposées. On peut signaler la proposition de Iwasaki et al. concernant l'élaboration de monolithes de  $\text{TiO}_2$  macroporeux par le dépôt de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  (approche nanotectonique) à la surface d'un gel d'empois d'amidon (chapitre 1, paragraphe 3.3.2.a) qui est ensuite éliminé pour laisser apparaître des pores de l'ordre de 200 $\mu\text{m}$ .

Dans ce contexte, notre objectif était d'élaborer les premières mousses de  $\text{TiO}_2$  à porosité hiérarchisée comprenant des macropores de structure contrôlée (dans une gamme allant de 50 $\mu\text{m}$  à 500 $\mu\text{m}$ ), des mésopores générant une surface spécifique suffisante pour la catalyse ainsi qu'une microstructure présentant la phase cristalline anatase qui correspond à la phase cristalline la plus active en terme de pouvoir oxydant sous rayonnement U.V.<sup>[31]</sup>

## 4.2 Expériences

### 4.2.1 Description du système étudié

#### 4.2.1.1 Le précurseur utilisé

Le titane est moins électronégatif que le silicium, mais il présente un caractère plus électrophile en raison d'une insaturation de coordinance (tableau IV.2). En conséquence, les alcoxydes où le titane présente un degré d'oxydation de 4 tendent à augmenter leur coordinance pour atteindre celle de l'oxyde  $\text{TiO}_2$  ( $N=6$ ). Ainsi, ces précurseurs réagissent spontanément et de manière exothermique avec l'eau.

Caractéristiques Atomes	$E_N$	$\delta_M$	$r$ (nm)	Configuration	$N$
Si	1,74	0,32	0,26	[Ne] $3s^2 3p^2$	4
Ti	1,32	0,60	0,61	[Ar] $3d^2 4s^2$	6

**Tableau IV.2 :** Comparaison des caractéristiques physiques du silicium et du titane ( $E_N$  désigne l'électronégativité,  $\delta_M$ , la charge partielle,  $r$ , le rayon ionique et  $N$ , le nombre de coordination maximum).

Dans le cas des alkoxydes de titane, quatre mécanismes peuvent participer à la propagation du réseau inorganique. En effet, au-delà des mécanismes de polycondensation (alcoxolation et oxolation) rencontrés pour la silice, l'insaturation de coordinance du titane autorise des réactions de polymérisation par coordination du type alcoolation ou ololation. Ces réactions mettent en jeu une simple addition nucléophile entre un groupement OR (alcoolation) ou OH (ololation) chargé négativement et un centre métallique chargé positivement.

- Mécanisme d'alcoolation :

Ce premier mécanisme permet à deux précurseurs non hydrolysés de réagir par le mécanisme suivant :



Il faut noter que ce type de réaction est rapidement défavorisé lorsque les molécules gagnent en poids moléculaire en raison de l'encombrement stérique croissant.

- Mécanisme d'ololation :

Ce second mécanisme permet la réaction entre un précurseur non hydrolysé et un précurseur hydrolysé, par le processus suivant :



Les mécanismes catalytiques évoqués au chapitre 2 pour le silicium sont semblables à ceux rencontrés pour le titane. Néanmoins, en raison de la plus grande réactivité du titane, nous avons choisi de réaliser une catalyse en deux étapes. Dans les premiers temps, le pH sera maintenu dans des valeurs assez basses ( $\text{pH} < 1$ ) non pas pour favoriser l'hydrolyse qui se fait spontanément mais pour défavoriser au maximum les cinétiques de polycondensation. Ainsi, nous devrions éviter une précipitation prématurée de l'oxyde perturbant l'action de moussage. Dans un second temps, lorsque une mousse calibrée sera obtenue, nous la mouillerons avec une solution basique afin de favoriser la croissance du réseau inorganique.

#### 4.2.1.2 La stratégie de mésostructuration

La première stratégie mise en œuvre utilise le T.T.A.B. comme seul agent stabilisant et mésostructurant suivant des conditions semblables à celles présentées dans le paragraphe 3 concernant l'élaboration de mousses de silice. Cette approche qualifiée de *TTAB-TiO<sub>2</sub>* ne permet pas d'obtenir une mésostructuration en raison des fortes contraintes mécaniques imposées par la cristallisation de la matrice. Pour optimiser cette étape, nous avons mis en œuvre quatre stratégies décrites dans la littérature :

- Utilisation d'un copolymère à blocs :

Les copolymères sont des composés privilégiés par de nombreuses approches pour mésostructurer une matrice de titane amorphe ou cristalline.<sup>[32, 33, 34, 35]</sup> Ces bons résultats sont principalement liés aux dimensions importantes des micelles et plus précisément à la courbure locale plus faible permettant une meilleure accommodation de la cristallisation du squelette inorganique.

Dans ce cadre, nous avons choisi d'utiliser un copolymère triblocs de type Pluronic P123 (PEO<sub>20</sub>-PPO<sub>70</sub>-PEO<sub>20</sub>, figure IV.17.a).

Cette approche sera qualifiée par la suite de P123/*TTAB-TiO<sub>2</sub>*.

- Utilisation d'un copolymère à blocs et d'un agent gonflant :

Cette seconde approche complète la précédente avec l'introduction dans le milieu d'un additif organique destiné à accroître la taille des micelles. Cette technique a été utilisée avec succès dans le cas de la silice<sup>[36]</sup> et peut se révéler pertinente dans le cas du titane.

Dans ce but, nous avons choisi d'utiliser le 1,3,5-triméthylbenzène (T.M.B., figure IV.17.b) comme agent gonflant des mésophases de copolymère P123.

Cette approche sera qualifiée par la suite de *P123/TMB/TTAB-TiO<sub>2</sub>*.

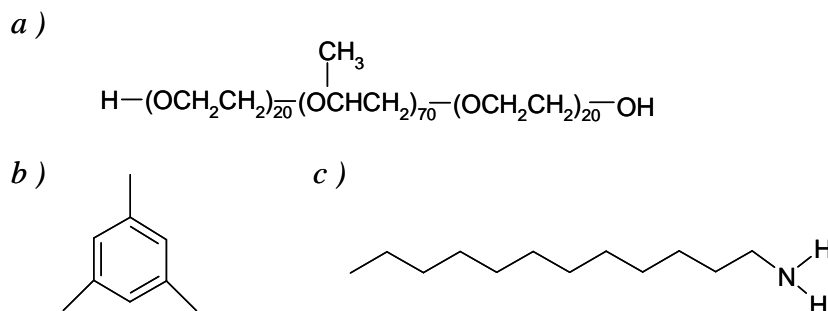
- Utilisation de la dodécylamine (D.D.A., C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>NH<sub>2</sub>, figure IV.17.c) :

Les travaux proposés par Antonelli et al. [37] concernant la synthèse de titanes mésoporeux développant des surfaces de l'ordre de 700m<sup>2</sup>/g nous ont motivé à utiliser cette molécule comme empreinte, dans des conditions semblables à celles proposées dans leur publication.

Cette approche sera qualifiée par la suite de *DDA/TTAB-TiO<sub>2</sub>*.

- Utilisation de particules de latex :

Cette dernière stratégie consiste à utiliser des particules de latex de taille nanométrique dispersées dans la phase continue comme empreinte mésoscopique. L'utilisation de ce type d'empreinte a fait l'objet d'une grande attention pour la réalisation d'objets macroporeux très calibrés (particules organisées en opale). [29] En effet cette technique revêt un caractère légèrement différent des précédentes en raison de la taille des particules utilisés (diamètre ≈ 70nm) qui va certainement générer des pores de taille supérieure aux dimensions mésoscopiques. Cette approche sera qualifiée par la suite de *Latex/TTAB-TiO<sub>2</sub>*.



**Figure IV.17 :** formules du copolymère triblocs P123 (a), du 1,3,5-triméthylbenzène (b) et de la dodécylamine (c).

Pour toutes ces stratégies, le T.T.A.B. est conservé en faible proportion pour stabiliser les interfaces.

## 4.2.2 Protocole expérimental

- Préparation des échantillons du type TTAB-TiO<sub>2</sub> :

Dans un premier temps, le tensioactif est dissout à hauteur de 0,3 mol/L (soit environ 10 wt.%) (ou 1 mol/L suivant les synthèses) en solution aqueuse acidifiée par de l'acide chlorhydrique pour atteindre une concentration de 1 mol/L. Pratiquement, la préparation de 100ml d'une telle solution nécessite : 11,3g de T.T.A.B., 8,4ml d'HCl à 37wt.% (soit 10g) et 91,6ml d'eau. Ensuite,



lorsque le milieu semble homogène, nous introduisons goutte à goutte et sous agitation l'isopropoxide de titane (13,7ml) pour atteindre une concentration 0,4 mol/L.

A ce point de la préparation, notre solution se compose d'isopropoxide de titane à 0,4 mol/L, d'acide chlorhydrique à 0,9 mol/L (pH<1) et de TTAB à 0,26 mol/L. Le mélange est laissé sous agitation pendant environ 30 min afin d'évaporer l'alcool issu de l'hydrolyse en catalyse acide puis nous réalisons le moussage. Lorsque une mousse calibrée est obtenue, nous la récupérons dans un bécher et nous catalysons la polycondensation par un mouillage avec une solution basique d'ammoniac à 20wt.% (4,3 mol/L). Typiquement, pour 100ml de mousse avec une fraction liquide de 5% en volume (5ml de liquide), nous introduisons 2,5ml de solution d'ammoniac. Ainsi, la concentration en base au sein de la phase continue est de l'ordre de 1,4 mol/L. Les contraintes d'un tel mouillage sont une modification de la fraction volumique en liquide au sein de la mousse, d'autant plus importante que la solution mouillante est diluée, et une minéralisation inhomogène si la solution est trop concentrée en catalyseur (la polycondensation sera d'autant moins catalysée si elle se développe dans les parties basses de la mousse). La concentration de la solution de catalyseur et le volume introduit ont été choisis en conséquence. Par ailleurs, nous avons essayé de catalyser la polycondensation en voie gazeuse en plaçant les mousses dans une atmosphère saturée d'ammoniac afin d'obtenir une action plus homogène mais seules les parties périphériques de la mousse ont pu être minéralisées dans ce cas.

▪ Préparation des échantillons du type DDA/TTAB-TiO<sub>2</sub> :

Dans un premier temps, la dodécylamine (D.D.A.) est dissoute dans la solution commerciale d'isopropoxide de titane pour obtenir une solution comprenant 1,17 mol/L de D.D.A. et 2,4 mol/L de titane (soit 3,2g de D.D.A. et 10g d'isopropoxide de titane). Ce mélange est ensuite introduit goutte à goutte et sous agitation à une solution aqueuse acidifiée par de l'acide chlorhydrique à 1,1 mol/L (soit 4,2ml d'HCl dans 40ml d'eau). Après agitation et évaporation de l'alcool issu de l'hydrolyse, nous introduisons 10 g (8,5ml) d'une solution aqueuse de T.T.A.B. à 15wt.%. A ce point de la préparation, le système se compose d'isopropoxide de titane à 0,5 mol/L, de T.T.A.B. à 0,06 mol/L, d'HCl à 0,8 mol/L et de D.D.A. à 0,25 mol/L. Ce mélange est maintenu sous agitation pendant environ 30 min avant de procéder au moussage.

Le protocole de catalyse post moussage est conservé à l'identique.

▪ Préparation des échantillons du type Latex/TTAB-TiO<sub>2</sub> :

Les particules de Latex ont été synthétisées au laboratoire suivant le protocole de polymérisation en émulsion proposé par Guyot et Chudej.<sup>[38]</sup> La réaction se déroule dans un ballon

de 250ml surmonté d'un réfrigérant. Avant l'introduction des premiers réactifs, l'enceinte est purgée pendant 45min par un léger courant d'azote gazeux. Tout d'abord, une solution aqueuse de molécules tensioactives préalablement préparée est introduite dans le ballon (7,5g de Triton X-405 dans 150g d'eau) puis 15g de styrène est ajouté. L'émulsion d'aspect laiteux ainsi produite est purgée pendant 5min sous un léger courant d'azote avant l'addition de l'initiateur de la réaction de polymérisation (0,234g de persulfate de sodium et 0,033g de bicarbonate de sodium). A partir de ce moment le flux d'azote est interrompu. La réaction de polymérisation est terminée après 75min. Une telle dispersion comporte environ 8 wt.% de particules de latex (détermination par extrait sec). La préparation du sol moussant débute par la préparation d'une solution de TTAB à 15wt.% acidifiée par de l'acide chlorhydrique à hauteur de 1,7 mol/L (soit typiquement 5,3g de T.T.A.B. dans une solution de 30ml d'eau et 4,2 ml d'HCl). Nous introduisons goutte à goutte et sous agitation de l'isopropoxide de titane (10g) pour obtenir une concentration de 0,9 mol/L. Une fois l'alcool évaporé, nous introduisons 18,6ml (21,4g) de la solution de latex qui aura préalablement été soumise à un traitement dans un bain à ultrasons. A ce point de la préparation, le système se compose d'isopropoxide de titane (hydrolysé) à 0,6 mol/L, de T.T.A.B. à 0,28 mol/L, d'HCl à 0,9 mol/L et de particules de latex à 30 g/L. Ce mélange est maintenu sous agitation pendant environ 30 min avant de procéder à la formulation d'une mousse calibrée. Le protocole de catalyse post moussage est conservé à l'identique.

▪ Préparation des échantillons du type P123 /TTAB-TiO<sub>2</sub> :

Dans un premier temps, le copolymère P123 est dissout à hauteur de 0,03 mol/L dans une solution aqueuse acidifiée par de l'acide chlorhydrique à 1,1 mol/L (soit typiquement 5,5g de P123 dans une solution de 30ml d'eau et 4,2 ml d'HCl). Ce mélange est homogénéisé pendant une 1h environ (le copolymère P123 est très visqueux) avant l'ajout goutte à goutte et sous agitation de l'isopropoxide de titane (10g) pour obtenir une concentration de 0,8 mol/L. Une fois l'alcool évaporé, nous introduisons 10g (8,5ml) d'une solution aqueuse de T.T.A.B. à 15wt.%. A ce point de la préparation, le système se compose d'isopropoxide de titane (hydrolysé) à 0,6 mol/L, de T.T.A.B. à 0,07 mol/L, d'HCl à 0,9 mol/L et de P123 à 0,02 mol/L. Ce mélange est maintenu sous agitation pendant environ 30 min avant de procéder à la formulation d'une mousse calibrée. Le protocole de catalyse post moussage est conservé à l'identique.

▪ Préparation des échantillons du type P123/TMB/TTAB-TiO<sub>2</sub> :

Tout d'abord, le copolymère P123 est dissout à hauteur de 0,03 mol/L dans une solution aqueuse acidifiée par de l'acide chlorhydrique à hauteur de 1,1 mol/L (soit typiquement 5,5g de

P123 dans une solution de 30ml d'eau et 4,2 ml d'HCl). Ce mélange est homogénéisé pendant une 1h environ (le copolymère P123 est très visqueux) avant l'ajout goutte à goutte et sous agitation du T.M.B. à hauteur de 0,28 mol/L (en pratique nous ajoutons 1,1g de T.M.B. à la solution précédente). Ce mélange est homogénéisé avant l'ajout goutte à goutte et sous agitation de l'isopropoxide de titane (10g) pour obtenir une concentration de 0,8 mol/L. Une fois l'alcool évaporé, nous introduisons 10 g (8,5ml) d'une solution aqueuse de T.T.A.B. à 15wt.%. A ce point de la préparation, le système se compose d'isopropoxide de titane (hydrolysé) à 0,6 mol/L, de T.T.A.B. à 0,07 mol/L, d'HCl à 0,9 mol/L, de P123 à 0,02 mol/L et de T.M.B. à 0,18 mol/L. Ce mélange est maintenu sous agitation pendant environ 30 min avant de procéder à la formulation d'une mousse calibrée.

Le protocole de catalyse post moussage est conservé à l'identique.

Le tableau IV.3 récapitule la composition de chaque système au moment où le moussage débute.

<i>Echantillons</i>	<i>Protocole</i>	[Ti(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> ] en mol/L	[T.T.A.B.] en mol/L	[HCl] en mol/L	Porogène / Concentration
TTAB-TiO <sub>2</sub>		0,45	0,26	0,9	aucun
DDA/TTAB-TiO <sub>2</sub>		0,5	0,06	0,8	D.D.A. / 0,25 M
Latex/TTAB-TiO <sub>2</sub>		0,6	0,28	0,9	Latex / 30 g/L
P123 /TTAB-TiO <sub>2</sub>		0,6	0,07	0,9	P123 / 0,02 M
P123/TMB/TTAB-TiO <sub>2</sub>		0,6	0,07	0,9	P123 et T.M.B. / 0,02 M et 0,18 M

**Tableau IV.3 :** Tableau récapitulatif des différentes stratégies de synthèse en solvant aqueux.

### 4.2.3 Caractérisations physico-chimiques

La majorité des informations relatives aux caractérisations physico-chimiques présentées dans ce paragraphe ont été signalées au paragraphe 3 du chapitre 2 et au paragraphe 3.2.3 de ce chapitre. Nous complétons ces informations en présentant les détails expérimentaux relatifs à l'analyse thermogravimétrique, la diffraction des rayons X sur poudre en température et la diffraction des électrons.

#### 4.2.3.1 Analyse thermogravimétrique (A.T.G.)

Les analyses A.T.G. ont été effectuées au laboratoire avec un appareil du type *Setaram TAG-1750* et en collaboration avec Alain Derré. Les expériences ont été réalisées sous flux d'air (5cm<sup>3</sup>/min) et avec une vitesse de montée en température de 5°C/min. Avant chaque analyse les échantillons ont été soumis à un prétraitement thermique à 30°C puis pesés. Cette première étape est destinée à normaliser les conditions de mesures par rapport aux conditions de température et d'humidité ambiante.

#### 4.2.3.2 Diffraction des rayons X sur poudre aux grands angles

Les expériences de diffraction des rayons X aux grands angles ont été effectuées à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (I.C.M.C.B.) par Eric Lebreau.

Les mesures ont été réalisées sur appareil du type *X'pert MPD Philips* utilisant la raie  $K_\alpha$  du cuivre à une intensité de 50mA. Le porte échantillon repose sur un four du type *Anton Paar*. Nous avons exploré un domaine angulaire allant de  $20^\circ$  à  $30^\circ$  en  $2\theta$  avec un pas de  $0,02^\circ$  et un temps d'exposition de 10s. Le chauffage a été effectué avec une vitesse de montée en température de  $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  et des paliers de 1h tout les  $100^\circ\text{C}$  afin de réaliser la mesure. Le domaine angulaire a été choisi de manière à visualiser simultanément les réflexions les plus intenses relatives respectivement aux plans [101] et [110] des phases anatase et rutile du titane d'après [39] et [40].

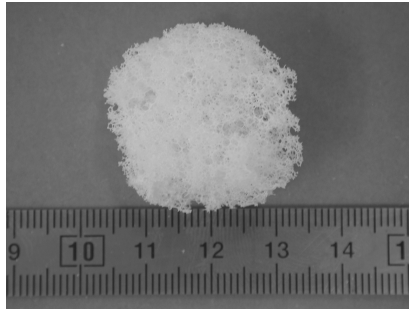
#### 4.2.3.3 Diffraction des électrons (H.E.E.D. pour *High Energy Electron Diffraction*)

Les expériences de diffraction électronique ont été réalisées avec le microscope JEOL 2000-FX par Michel Martineau au C.R.E.M.E.M. en utilisant une tension d'accélération de 200kV et une distance d'un mètre entre la source d'électrons et l'échantillon.

### 4.3 Résultats et discussion

#### 4.3.1 Observations générales

Il est possible de réaliser des mousses de  $\text{TiO}_2$  sous la forme de monolithes de taille centimétrique par le procédé mis en œuvre précédemment dans le cas de la silice. En outre, l'utilisation d'une catalyse en deux étapes (acide puis basique) permet d'accroître le rendement en objets monolithiques produits. En effet, nous observons moins de fragmentations à l'issue de l'étape de lyophilisation. Ce résultat est aussi probablement lié à la plus grande réactivité du précurseur de titane. Néanmoins, les mousses de  $\text{TiO}_2$  sont très semblables aux mousses de silice en terme de dimensions (« petits » monolithes aux contours difficiles à contrôler, figure IV.18) et de tenue mécanique (faible). Toutefois, lors des manipulations nous avons pu constater qualitativement que les matériaux étaient tout de même plus rigides, ce qui s'accorde bien avec la nature cristalline du squelette. Cependant, aucune mesure mécanique n'a pu être effectuée pour quantifier cette observation en raison du caractère non uniforme des échantillons et de leur fragilité. Il semble donc que les mousses solides issues d'une polymérisation souffrent d'une fragilité récurrente dont l'origine n'est pas seulement reliée à l'organisation microstructurale, amorphe ou cristalline. Les paragraphes suivants présentent l'ensemble des résultats obtenus dans le but de contrôler les paramètres structuraux des mousses de  $\text{TiO}_2$  aux échelles macro-, méso- et microscopiques.



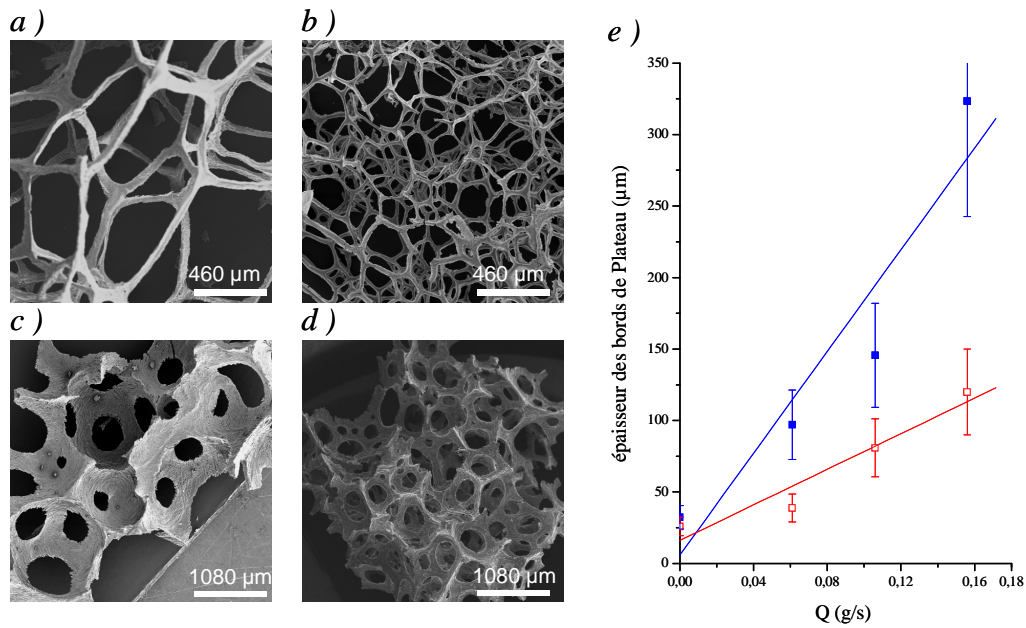
**Figure IV.18 :** photographie d'une mousse de  $TiO_2$ .

### 4.3.2 Observations à l'échelle macroscopique

Dans ce paragraphe nous reprenons la démarche mise en œuvre pour les mousses de  $SiO_2$  en faisant varier successivement et de façon indépendante la fraction liquide et la taille des bulles de gaz.

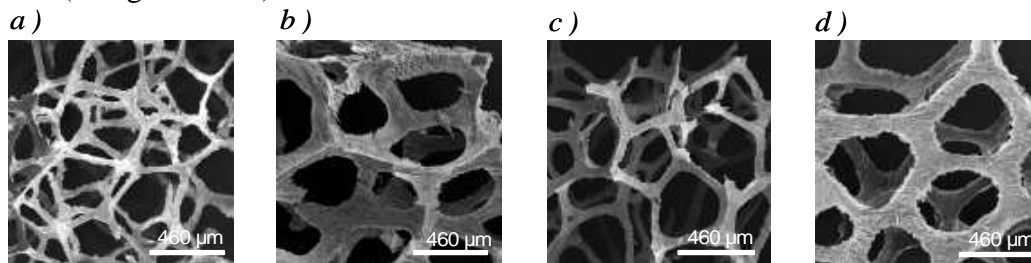
#### 4.3.2.1 Influence de la fraction liquide

Les mousses synthétisées dans cette série d'expériences ont été obtenues avec un même verre fritté de porosité centrée autour de  $130\mu m$  (de type  $P_1$ ) et pour différentes fractions liquides suivant le débit de mouillage appliqué. La composition du système et la durée moyenne d'une expérience sont demeurées inchangées d'une expérience à l'autre. Les résultats sont représentés sur la figure IV.19. En premier lieu, la comparaison des structures poreuses obtenues à faible (figures IV.19.a et IV.19.b) et forte fraction liquide (figures IV.19.c et IV.19.d) révèle la transition d'une morphologie polygonale à sphérique témoignant d'une fidèle transcription morphologique de la mousse initiale. Ensuite, la figure bilan IV.19.e montre une nouvelle fois la forte corrélation existant entre la fraction liquide (ou le débit de mouillage) et l'épaisseur des bords de Plateau dans une gamme de tailles similaire à celle rencontrée dans le cas de la silice (l'épaisseur varie entre 20 et  $120\mu m$ ). Enfin, le traitement thermique induit une densification très importante de la matrice de l'ordre de 46%. Cette variation est assez homogène quelque soit la fraction liquide mise en oeuvre hormis le cas des plus forts débits où une variation plus importante est observée. L'origine de cette densification est certainement liée à la cristallisation de la matrice (cf-paragraphe 4.3.4) comme le suggère la plus faible variation rencontrée pour la silice amorphe (environ 30%).



**Figure IV.19** : Clichés de M.E.B. relatifs à une mousse sèche ( $Q=0\text{g/s}$ ) avant (a) et après traitement thermique (b) ainsi qu'une mousse humide ( $Q=0,16\text{g/s}$ ) avant (c) et après traitement thermique (d). Ces mousses ont été préparées avec un verre fritté de type P1 ( $130\mu\text{m}$ ). Le graphique (e) est un bilan des mesures effectuées avant (symboles pleins) et après calcination (symboles évidés). Les droites correspondent à l'ajustement d'une loi linéaire sur les points expérimentaux et doit servir de guide pour les yeux.

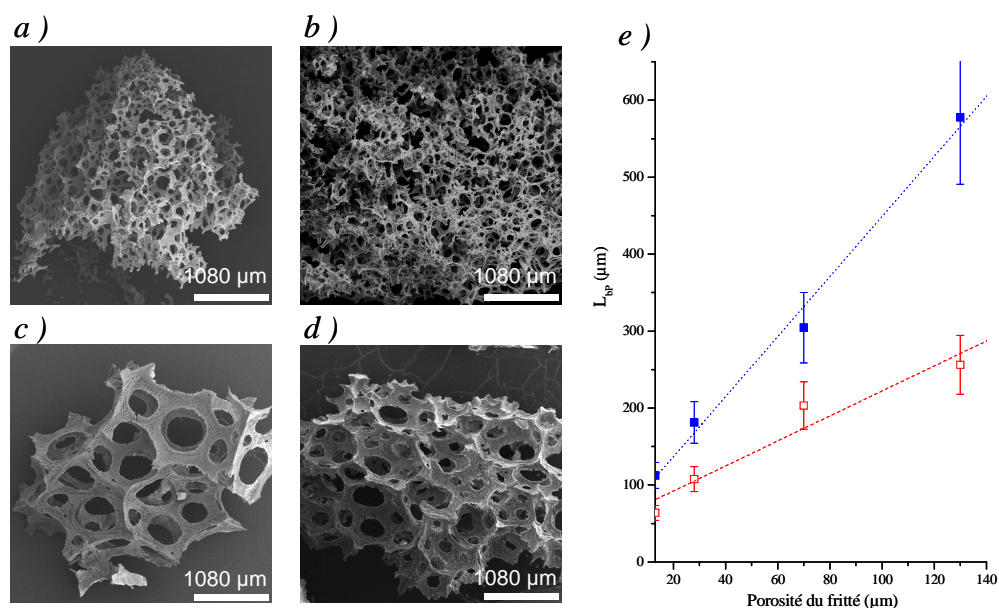
En outre, des résultats similaires ont été obtenus quelque soit la stratégie de mésostructuration mise en œuvre (cf-figure IV.20).



**Figure IV.20** : Clichés de M.E.B. relatifs à des mousses du type Latex/TTAB- $\text{TiO}_2$  préparées avec  $Q=0\text{g/s}$  (a) et  $Q=0,19\text{g/s}$  (b) ainsi qu'à une mousse du type DDA/TTAB- $\text{TiO}_2$  préparées avec  $Q=0\text{g/s}$  (c) et  $Q=0,19\text{g/s}$  (d).

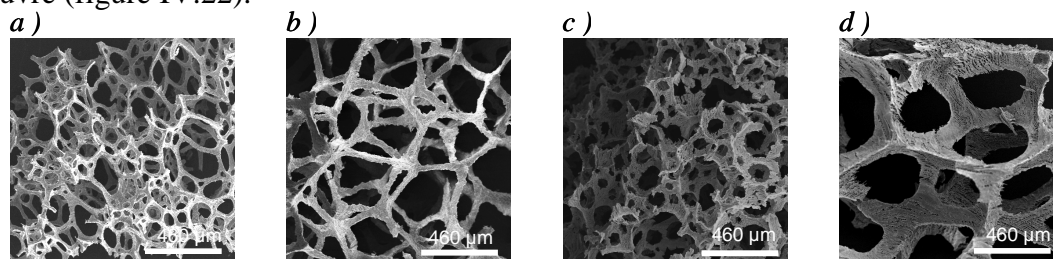
#### 4.3.2.2 Influence de la taille des bulles initiales

Les mousses synthétisées dans cette série d'expériences ont été obtenues pour un même débit de mouillage ( $Q=0,12\text{g/s}$ ) et pour des verres frittés de porosités différentes. La composition du système et la durée moyenne d'une expérience sont demeurées inchangées d'une expérience à l'autre. Les résultats sont représentés sur la figure IV.21.



**Figure IV.21 :** Clichés de M.E.B. relatifs à des mousses humides préparées avec  $Q=0,12\text{g/s}$  et des verres frittés de porosité  $P_4$  (a et b) et  $P_1$  (c et d), avant (a et c) et après (b et d) traitement thermique. Le graphique (e) est un bilan des mesures effectuées avant (symboles pleins) et après calcination (symboles évidés). Les droites en pointillés correspondent à l'ajustement d'une loi linéaire sur les points expérimentaux et doivent servir de guide pour les yeux.

Ces résultats ont été obtenus de façon semblable quelque soit la stratégie de mésostructuration mise en œuvre (figure IV.22).



**Figure IV.22 :** Clichés de M.E.B. relatifs à des mousses du type Latex/TTAB- $\text{TiO}_2$  préparées avec  $Q=0\text{g/s}$  (a et b) ou  $Q=0,19\text{g/s}$  (c et d) et deux types de porosité  $P_3$  (30 $\mu\text{m}$ ) ou  $P_1$  (130 $\mu\text{m}$ ).

#### 4.3.2.3 Bilan partiel

Cette série d'expériences permet de confirmer les résultats obtenus pour la silice malgré le fort effet de densification certainement induit par la cristallisation de la matrice.

En outre, les stratégies de mésostructuration ne perturbent pas le contrôle macrostructural.

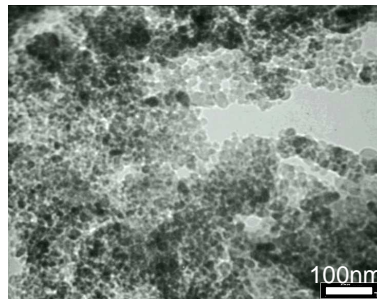
L'objet du prochain paragraphe est de déterminer si ces stratégies permettent réellement de texturer la matrice inorganique à l'échelle mésoscopique et si cet éventuel contrôle peut être associé à une microstructure de cristallinité choisie.

### 4.3.3 Observations aux échelles méso- et microscopiques

Dans ce paragraphe, nous allons tout d'abord présenter les résultats obtenus par la voie classique (celle utilisée dans le cas de la silice) en présence de T.T.A.B. puis les résultats acquis par l'usage additionnel d'un autre porogène.

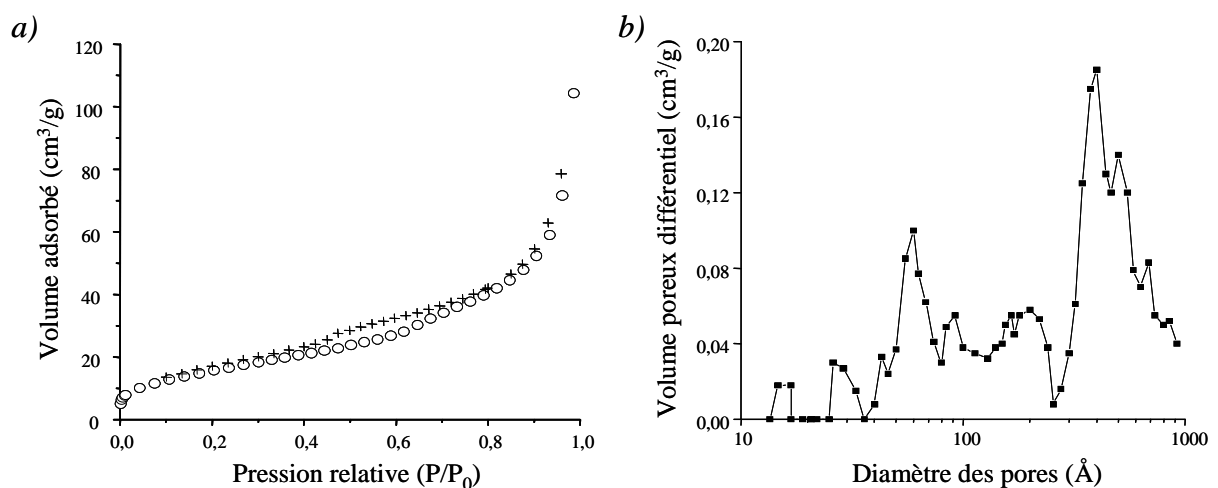
#### 4.3.3.1 Utilisation du T.T.A.B. comme seul agent mésostructurant

L'observation des parois d'une mousse de type *TTAB-TiO<sub>2</sub>* par M.E.T. (figure IV.23) révèle un caractère fortement cristallin. Dans ces conditions expérimentales, l'ensemble des échantillons est constitué de cristallites dont l'ordre de grandeur se situe autour de 15nm. Ainsi, la mésostructure de ces parois résulte de l'arrangement de ces cristallites.



**Figure IV.23** : Cliché de M.E.T. relatif à une mousse du type *TTAB-TiO<sub>2</sub>* après traitement thermique à 450°C.

Les expériences de sorption d'azote nous ont permis de compléter ces observations. L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote présenté dans la figure IV.24.a présente un caractère intermédiaire entre le type II et le type IV traduisant la présence simultanée de macropores et de mésopores.

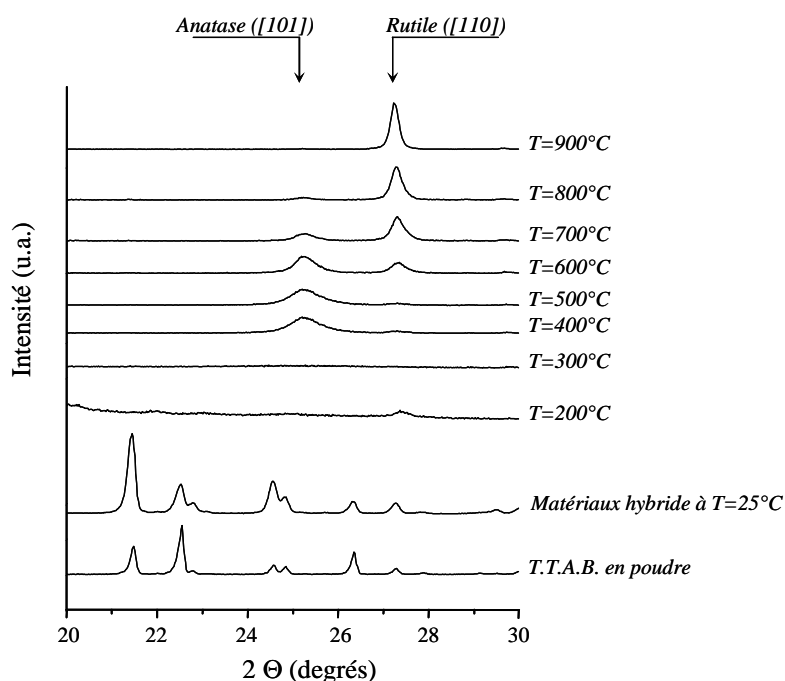


**Figure IV.24** : (a) isothermes d'adsorption (symboles : ronds) et de désorption (symboles : croix) pour un échantillon calciné, (b) Distribution granulométrique obtenue par analyse B.J.H. pour le même échantillon.



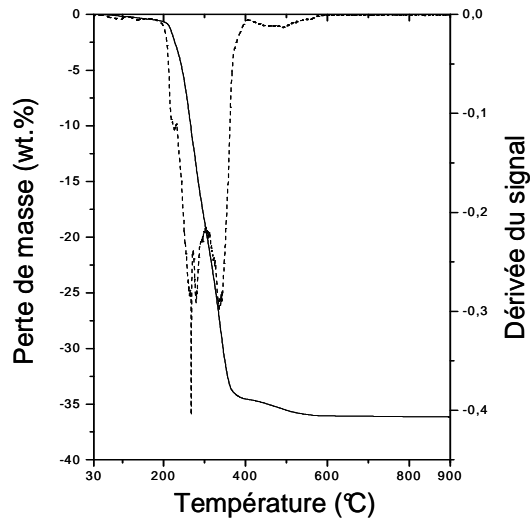
Cependant, les faibles volumes adsorbés (au maximum  $110 \text{ cm}^3/\text{g}$  à comparer avec  $850 \text{ cm}^3/\text{g}$  pour la silice) indiquent que la surface développée par cette mésostructure est très faible. La distribution des diamètres poreux déterminée par la méthode B.J.H. (figure IV.24.b) apporte peu d'informations en raison des faibles volumes poreux mis en jeu. Enfin, les surfaces B.E.T. et B.J.H. sont respectivement de l'ordre de 58 et  $67 \text{ m}^2/\text{g}$ , ce qui confirme naturellement les observations précédentes à savoir que les échantillons sont très faiblement mésoporeux et peu ou pas microporeux puisque la surface B.J.H. est quasiment identique, aux incertitudes près, à la surface B.E.T.

A l'échelle microstructurale, les expériences de diffraction des rayons X nous ont permis de déterminer les domaines d'existence des différentes variétés allotropiques du titane en fonction du traitement thermique appliqué au matériau hybride (figure IV.25). Avant traitement thermique les parois de titane présentent des pics de réflexion que nous avons pu relier aux molécules tensioactives cristallisées dans la matrice. En effet, une poudre de T.T.A.B. soumise au processus congélation/lyophilisation comporte des réflexions similaires. A partir de  $300^\circ\text{C}$ , il semble que l'ensemble des cristallites de T.T.A.B. ait disparu tandis que la matrice de  $\text{TiO}_2$  est amorphe. La phase anatase apparaît dès  $400^\circ\text{C}$ . Jusqu'à  $600^\circ\text{C}$ , on observe la coexistence de deux phases : anatase et rutile. La phase rutile monophasique est obtenue à  $900^\circ\text{C}$ . Dans ce contexte, il semble qu'un traitement thermique dans une fenêtre comprise entre  $400^\circ\text{C}$  et  $500^\circ\text{C}$  permette d'obtenir des parois de structure anatase débarrassées de tout composé organique.



**Figure IV.25 :** Diffractogrammes en température pour un échantillon du type TTAB-TiO<sub>2</sub>.

Pour s'en assurer, nous avons réalisé une analyse thermogravimétrique sur un échantillon semblable (figure IV.26).



**Figure IV.26 :** Etude de la décomposition thermique d'un échantillon du type TTAB-TiO<sub>2</sub> par ATG.

La courbe révèle une perte de masse en trois temps, avec une première partie entre 100 et 220°C que nous avons principalement associée au départ des molécules d'eau confinées (2wt.%), puis une seconde perte (32wt.%) entre 220°C et 360°C que nous avons reliée au départ des molécules tensioactives. Entre 360°C et 540°C, une faible quantité (2wt.%) de molécules très confinées est éliminée avant d'obtenir un matériau purement inorganique. Ainsi, il semble qu'une partie des molécules de T.T.A.B. (non cristallisées) demeurent dans la structure bien au-delà de 300°C. Nous devons nuancer ce résultat en rappelant que les vitesses de montée en température sont respectivement de 2°C/min et 5°C/min dans les expériences diffraction des rayons X et dans l'A.T.G..

Pour conclure, il semble qu'un traitement thermique dans un domaine de température compris entre 360°C et 500°C soit bien adapté à l'obtention d'une matrice cristalline sous une forme anatase monophasique.

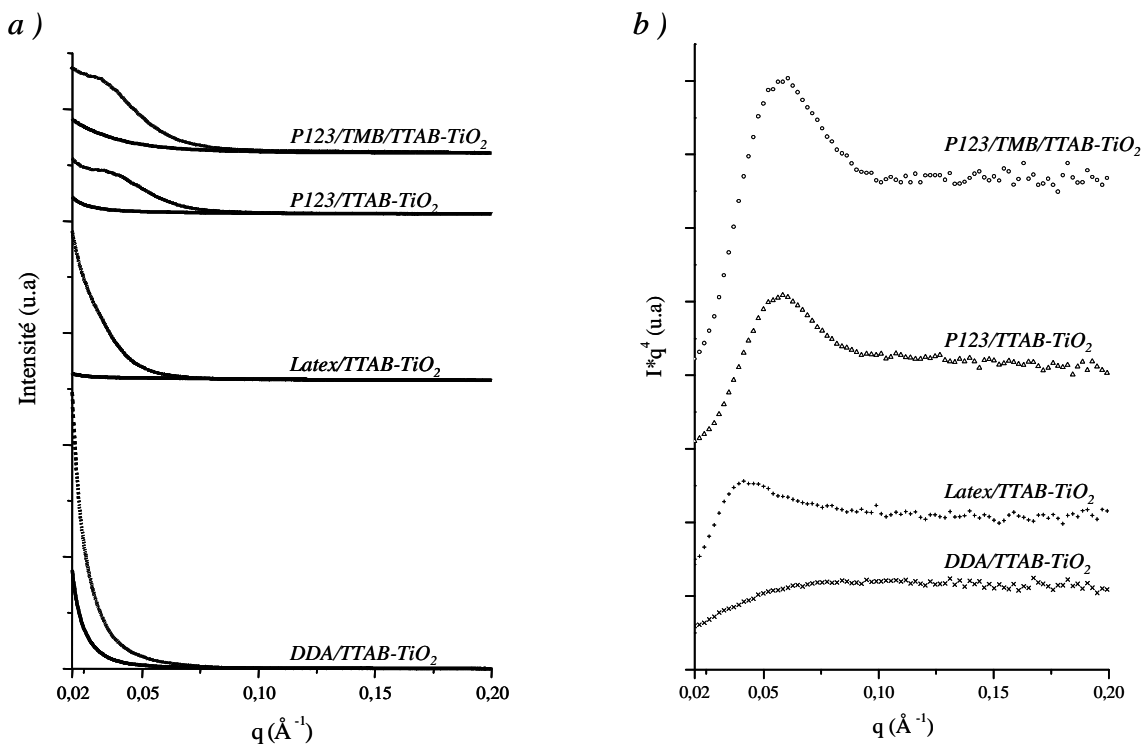
#### *Bilan Partiel :*

*L'étude de ce premier système nous a permis d'adapter le protocole mis en œuvre pour la silice (catalyse en deux étapes) de manière à réaliser des mousses de titane dont la morphologie des macropores peut être contrôlée grâce à la taille des bulles initiales et à la fraction liquide. En revanche, les molécules de T.T.A.B. ne permettent pas d'obtenir une mésostructuration de la matrice cristalline. L'objet du prochain paragraphe est de progresser sur ce point en utilisant des stratégies de mésostructuration connues dans la littérature pour leur efficacité.*

## 4.3.3.2 Mise en œuvre de différentes stratégies de mésostructuration

- Caractérisation par diffusion des rayons X aux petits angles

Nous avons tout d'abord réalisé des expériences de diffusion des rayons X aux petits angles sur des échantillons issus de chaque série de synthèse avant et après traitement thermique à 350°C (figure IV.27.a).



**Figure IV.27 :** Figures de diffusion aux petits angles relatives aux différentes stratégies de mésostructuration. Sur la figure (a) et pour chaque stratégie, les courbes du bas correspondent à l'hybride et celles du haut au TiO<sub>2</sub> traité à 350°C. Sur la figure (b), l'ordonnée correspond à l'intensité représentée sur la figure (a) multipliée par  $q^4$  car l'intensité décroît suivant une loi en  $q^{-4}$  aux petits angles.

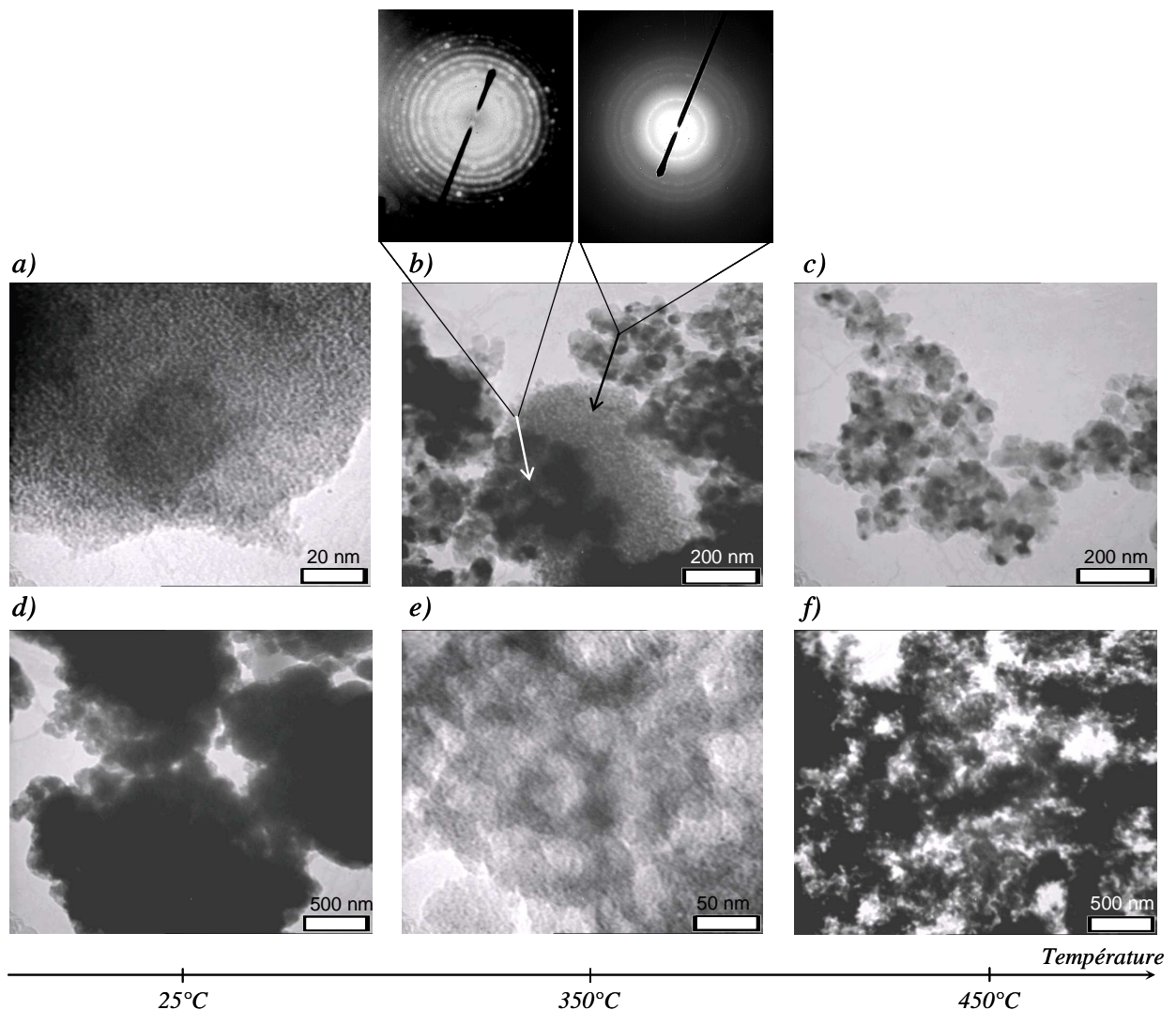
Cette température a été choisie car elle doit permettre l'élimination de la grande majorité des mésophases organiques et la conservation d'une matrice amorphe (figures IV.23 et IV.25). Ainsi, il semble que ce soit la température optimale pour observer une éventuelle texturation à l'échelle mésoscopique. Les figures de diffusion ainsi obtenues ne révèlent pas de façon nette l'existence d'une mésostructuration, néanmoins il est possible de distinguer des épaulements pour certains échantillons calcinés correspondant à l'utilisation de copolymères à blocs avec ou sans T.M.B.. Afin de quantifier ces observations, nous avons retracé les profils de diffusion en retranchant la ligne de base (figure IV.27.b). Dans ces conditions, nous pouvons préciser notre analyse et dire que les échantillons du type DDA/TTAB-TiO<sub>2</sub> ne sont pas mésostructurés à la différence des trois autres échantillons. Dans ces trois cas, les réflexions observées sont larges, faiblement intenses et sans harmoniques ce qui témoigne d'un faible degré d'organisation. Les échantillons du type

Latex/TTAB-TiO<sub>2</sub> présentent une réflexion très faiblement intense correspondant à une distance caractéristique d'environ 15nm alors que les échantillons du type P123/TTAB-TiO<sub>2</sub> et P123/TMB/TTAB-TiO<sub>2</sub> présentent une réflexion commune plus fortement intense que la précédente et correspondant à une distance caractéristique plus petite de l'ordre de 10,8nm.

Par comparaison avec les mésostructures rencontrées pour les mousses de silice, les distances caractéristiques sont beaucoup plus grandes, entre 10,8 et 15nm au lieu de 3,5nm, ce qui tend à montrer que la densité de mésopores est moins importante et/ou que la dimension des pores est plus grande. Les expériences de sorption d'azote devraient compléter notre vision sur cet aspect.

▪ Caractérisation par microscopie électronique en transmission (M.E.T.)

Nous avons complété l'étude précédente par l'observation des échantillons en M.E.T. avant traitement et après traitements thermiques à 350°C et 450°C (figure IV.28).



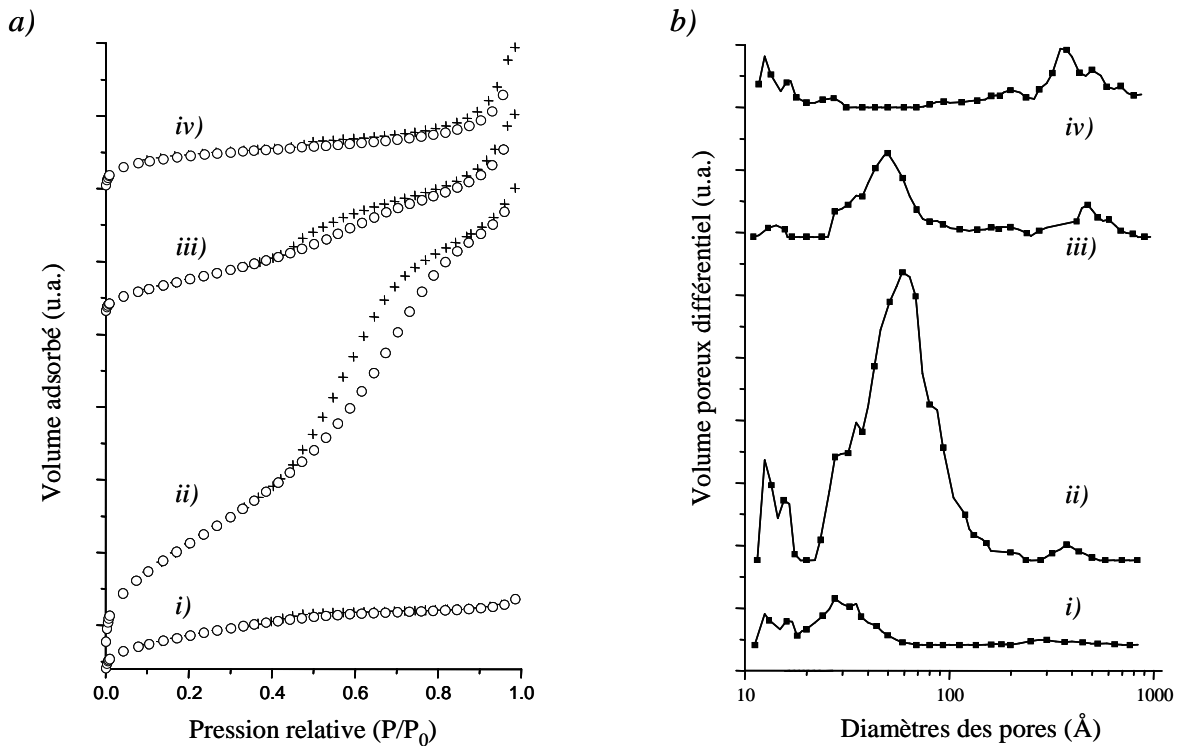
**Figure IV.28 :** clichés de M.E.T. correspondant à des échantillons de type P123/TMB/TTAB-TiO<sub>2</sub> (a, b et c) et Latex/TTAB-TiO<sub>2</sub> (d, e et f) traités à différentes températures. Les figures de diffusion électronique présentées au niveau du cliché (b) ont réellement été obtenues dans les régions désignées par les flèches.

De cette manière, nous avons pu constater que lorsque les échantillons du type P123/TTAB-TiO<sub>2</sub> et P123/TMB/TTAB-TiO<sub>2</sub> sont calcinés à 350°C, la matrice présente un caractère biphasique constitué de régions visiblement cristallines (flèche blanche) coexistant avec des régions apparemment texturées. La diffraction électronique nous permet de confirmer la présence de nanocristaux de structure anatase dans les régions correspondant à la flèche blanche alors que les régions apparemment texturées semblent être composées de cristaux de plus petites dimensions orientés aléatoirement comme en témoigne la présence d'anneaux faiblement intenses. Un traitement thermique à 450°C entraîne une cristallisation complète de la matrice (figure IV.28.c).

Les échantillons du type Latex/TTAB-TiO<sub>2</sub> se comportent de façon sensiblement différente. Avant traitement thermique, nous observons des structures compactes et épaisses assez bien discrétisées (figure IV.28.d). Ces amas sont composés d'une agglomération de particules de latex mal dispersées dans la matrice de titane. Un traitement thermique à 350°C permet une élimination partielle des particules latex laissant apparaître des zones beaucoup plus fines aux contours circulaires et dont la microstructure présente un caractère faiblement cristallin (clichés de diffraction électronique identiques à ceux désignés précédemment par la flèche noire). A 450°C, le titane cristallise et les particules de latex disparaissent en grande partie. Il est intéressant de noter que le départ simultané d'agglomérats de particules de latex semble induire localement la formation de macropores de dimensions très variables (figure IV.28.f).

▪ Caractérisation par adsorption-désorption d'azote

Nous avons complété l'étude texturale précédente par des mesures de sorption d'azote sur des échantillons calcinés à 350°C. En effet, les échantillons traités à 450°C présentent une très faible porosité que l'on peut certainement relier à la forte cristallisation de la matrice (figure IV.28.c). Les isothermes obtenues sont représentées sur la figure IV.29. Nous pouvons distinguer la présence d'isothermes de type II dans le cas des échantillons préparés par les voies DDA/TTAB-TiO<sub>2</sub> et Latex/TTAB-TiO<sub>2</sub>. Ce comportement traduit l'absence de porosité aux échelles micro- et mésoscopiques avec une présence possible de macropores compte tenu de la remontée observée aux fortes pressions relatives. Ce changement de pente semble plus important dans le cas des échantillons du type Latex/TTAB-TiO<sub>2</sub>. Les échantillons issus des voies P123/TTAB-TiO<sub>2</sub> et P123/TMB/TTAB-TiO<sub>2</sub> présentent des isothermes combinant les caractéristiques du type IV et du type II, ce qui suggère la présence de mésopores. Compte tenu du volume adsorbé et de la forte hystérèse caractérisant les échantillons de type P123/TTAB-TiO<sub>2</sub>, il semble que ces matériaux présentent une plus forte porosité que leurs homologues préparés en présence de T.M.B..



**Figure III.29 :** (a) isothermes d'adsorption (symboles : ronds) et de désorption (symboles : croix) pour des échantillons calcinés à 350°C du type : DDA/TTAB-TiO<sub>2</sub> (i), P123/TTAB-TiO<sub>2</sub> (ii), P123/TMB/TTAB-TiO<sub>2</sub> (iii) et Latex/TTAB-TiO<sub>2</sub> (iv). (b) Distribution granulométrique obtenue par analyse B.J.H. pour les mêmes échantillons suivant le même ordre.

Les distributions granulométriques obtenues par l'analyse B.J.H. confirment le caractère très peu poreux des échantillons de type DDA/TTAB-TiO<sub>2</sub> et Latex/TTAB-TiO<sub>2</sub>. Les échantillons du type P123/TTAB-TiO<sub>2</sub> et P123/TMB/TTAB-TiO<sub>2</sub> présentent chacun un massif de pores s'étalant de 2 à 10nm (le diamètre moyen donnée par l'isotherme d'adsorption B.E.T. est de 5,4nm pour l'échantillon du type P123/TTAB-TiO<sub>2</sub>). Ces valeurs sont sensiblement supérieures aux valeurs rencontrées dans la littérature (tableau IV.4).

Caractéristiques Références	Surface B.E.T. (m <sup>2</sup> /g)	Diamètre des pores* (Å)
Antonelli et al. <sup>[41]</sup>	200	32
Stone et al. <sup>[42]</sup>	300	24
Trong On <sup>[43]</sup>	310	36
Blanchard et al. <sup>[44]</sup>	340	21
Soler-Illia et al. <sup>[45]</sup>	370	20

\* valeurs estimées à partir de l'isotherme d'adsorption B.E.T. par la formule (4-V/A).

**Tableau IV.4 :** Caractéristiques de différents TiO<sub>2</sub> mésoporeux traités thermiquement.

Cet écart peut être attribué à un degré moindre de cristallisation. En effet, les micelles de copolymère P123 sont connues pour générer des mésopores dans une gamme de diamètres allant de 2 à 30nm dans le cas de la silice amorphe (cf-chapitre 1, paragraphe 3.2.2). Par ailleurs, nous remarquons que le volume poreux dégagé par l'échantillon P123/TTAB-TiO<sub>2</sub> est notablement supérieur à celui développé par l'échantillon contenant l'agent gonflant. Ce résultat associé à

l'étude S.A.X.S. précédente semble indiquer que le T.M.B. ne remplit pas son rôle et qu'au contraire il perturbe l'effet mésostructurant du copolymère P123.

<i>Echantillons</i>	<i>Modèles</i>	<i>Surface B.E.T. (m<sup>2</sup>/g)</i>	<i>Surface B.J.H. (m<sup>2</sup>/g)*</i>
TTAB-TiO <sub>2</sub>		66	75
DDA/TTAB-TiO <sub>2</sub>		150	95
P123/TTAB-TiO <sub>2</sub>		395	453
P123/TMB/TTAB-TiO <sub>2</sub>		140	162
Latex/TTAB-TiO <sub>2</sub>		151	56

\* valeurs déterminées à partir de l'isotherme de désorption.

**Tableau IV.5 :** Tableau bilan des surfaces calculées par méthodes B.E.T. et B.J.H..

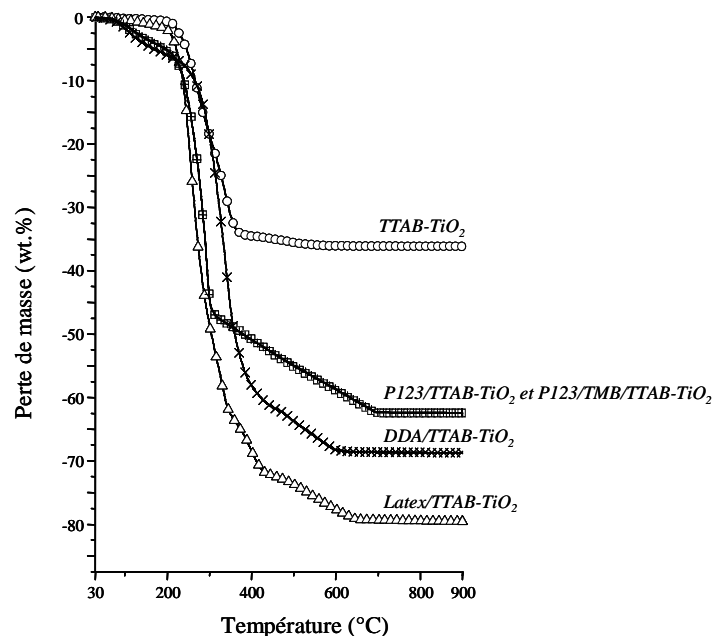
Comme toujours les surfaces calculées à partir des isothermes (tableau IV.5) sont à considérer avec précaution mais un certain nombre d'indications qualitatives peuvent être extraites. Les échantillons de type DDA/TTAB-TiO<sub>2</sub> et Latex/TTAB-TiO<sub>2</sub> présentent des surfaces B.E.T. sensiblement plus fortes que celles obtenues avec seulement du T.T.A.B. alors que les surfaces B.J.H. ne traduisent aucune véritable variation de la surface associée aux mésopores. En d'autres termes, ces stratégies n'induisent pas la formation de mésopores ce qui est en bon accord avec les précédents constats. En revanche, dans le cas des échantillons du type P123/TTAB-TiO<sub>2</sub> et P123/TMB/TTAB-TiO<sub>2</sub>, il est intéressant de noter que les surfaces B.E.T. et B.J.H. sont du même ordre de grandeur, ce qui montre que la surface est essentiellement générée par les mésopores. De plus, la comparaison des valeurs B.J.H. obtenues pour ces deux séries de mousses et pour les trois autres systèmes révèle une augmentation significative de la surface développée par les mésopores. Enfin, il semble une nouvelle fois que l'échantillon de type P123/TTAB-TiO<sub>2</sub> développe une mésoporosité plus importante que l'échantillon contenant l'agent gonflant. La surface développée dans ce cas est comparable aux surfaces rapportées dans la littérature pour des systèmes semblables (tableau IV.4).

- Caractérisation par analyse thermo-gravimétrique (A.T.G.)

Nous avons terminé cette série de caractérisations par une analyse thermo-gravimétrique destinée à sonder le degré de confinement des phases organiques.

Les résultats sont rassemblés sur la figure IV.30 en l'absence des courbes dérivées afin d'alléger la représentation. La courbe de perte de masse associée aux matériaux de type TTAB-TiO<sub>2</sub> (décrite au paragraphe 4.3.3.1.) va nous servir de référence pour la description des différentes courbes A.T.G.. Cette courbe présente une perte de masse en deux temps avec une première partie entre 100 et 220°C principalement reliée au départ des molécules d'eau confinées puis une seconde perte entre 220°C et 370°C que nous avons relié au départ des molécules tensioactives. Sur cette base, nous avons proposé une stoechiométrie approximative : TiO<sub>2</sub> (TTAB)<sub>0,13</sub>·0,12H<sub>2</sub>O. Les courbes

thermogravimétriques relatives aux échantillons P123/TTAB-TiO<sub>2</sub> et P123/TMB/TTAB-TiO<sub>2</sub> sont en tout point identiques, ce qui tend à montrer que le T.M.B. est absent des échantillons. Ce résultat est en accord avec les analyses structurales et texturales (S.A.X.S. et sorption d'azote) réalisées précédemment. Cette disparition peut être expliquée par le caractère très volatil de cette molécule qui doit certainement être en grande partie éliminée lors de l'évaporation de l'éthanol avant l'étape de moussage. Ces courbes présentent une perte de masse en trois temps. Compte tenu des résultats obtenus pour le système TTAB-TiO<sub>2</sub>, nous avons attribué les deux premières pertes au départ de l'eau (perte de 6,7% entre 100°C et 220°C) puis au départ d'un mélange de phases organiques dont les molécules de T.T.A.B. doivent être majoritaires (perte de 43% entre 220°C et 300°C). La troisième perte de masse (absente pour les échantillons du type TTAB-TiO<sub>2</sub>) a été principalement attribuée au départ des molécules de copolymère P123 (perte de 16,4% entre 300°C et 690°C). Dans ces conditions, nous pouvons établir une stœchiométrie approximative telle que : TiO<sub>2</sub>(TTAB)<sub>0,13</sub>(P123)<sub>0,013</sub>·0,58H<sub>2</sub>O. Ainsi, il apparaît que l'eau est confinée en quantité plus importante lorsque des molécules de P123 sont présentes dans le milieu. Ce résultat peut être relié au comportement hydrophile des deux blocs d'oxydes de polyéthylène. En outre, le départ des molécules de copolymère se fait à plus haute température et de façon assez lente, ce qui traduit un plus fort degré de confinement et/ou une interaction plus forte avec la matrice inorganique.



**Figure IV.30 :** Etude de la décomposition thermique des différents types d'échantillons.

Les échantillons de type Latex/TTAB-TiO<sub>2</sub> se décomposent en quatre temps. Tout d'abord, l'eau confinée est éliminée en proportion semblable au système TTAB-TiO<sub>2</sub> (perte de 2% entre 100°C et 200°C) puis les molécules de T.T.A.B. (entre 200°C et 340°C). Entre 340°C et 420°C l'échantillon



perd 10% de sa masse avant de reperdre 8% entre 420 et 650°C. Ces deux pertes sont certainement liées au départ des particules de latex (soit isolées, soit en amas). Nous déduisons de cette analyse une stoechiométrie du type :  $\text{TiO}_2(\text{TTAB})_{0,13}(\text{latex})_{0,0006} \cdot 0,15\text{H}_2\text{O}$

Les échantillons de type DDA/TTAB-TiO<sub>2</sub> se décomposent en trois temps. Tout d'abord, l'eau confinée est éliminée (perte de 6,7% entre 100°C et 220°C) puis les molécules de T.T.A.B. (entre 220°C et 400°C). Entre 400°C et 600°C l'échantillon perd encore 10% de sa masse. Cette dernière perte est probablement liée au départ des molécules de D.D.A.. Nous déduisons de cette analyse une stoechiométrie du type :  $\text{TiO}_2(\text{TTAB})_{0,13}(\text{DDA})_{0,73} \cdot 0,58\text{H}_2\text{O}$ .

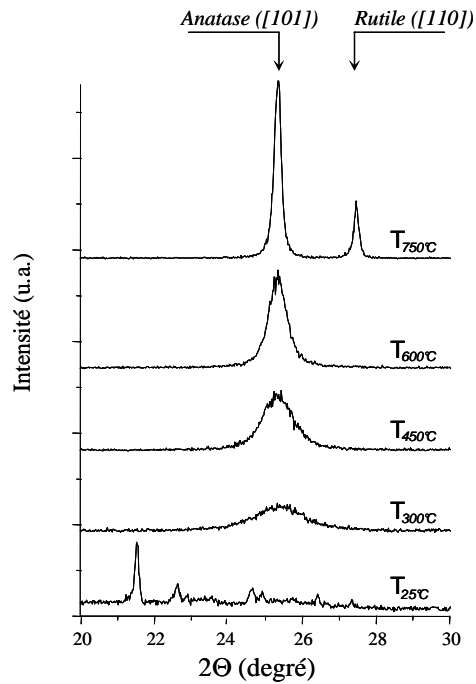
*Bilan partiel sur les stratégies de mésostructuration :*

*Les approches basées sur l'utilisation de particules de Latex ou de molécules de D.D.A. ne permettent pas de texturer les matériaux à l'échelle mésoscopique de façon significative. En revanche, les résultats obtenus par le biais du copolymère P123 autorise une texturation assez importante associée à un faible degré d'organisation. En outre, le protocole mis en place ne permet pas d'exploiter les propriétés du T.M.B. pour modifier les dimensions de la mésostructure certainement en raison de l'étape d'évaporation de l'alcool issu de l'hydrolyse des précurseurs. Enfin, nous avons pu constater que ces résultats n'étaient valables que dans la mesure où la température de calcination était suffisamment faible (350°C) pour ne pas provoquer une cristallisation trop importante de la matrice. L'objectif du prochain paragraphe est précisément de déterminer comment évolue la microstructure en fonction du traitement thermique.*

- Caractérisation de la microstructure par diffraction des rayons X.

La figure IV.31 représente les diffractogrammes obtenus pour une mousse de titane de type P123/TMB/TTAB-TiO<sub>2</sub> traitée thermiquement à quatre températures différentes.

Nous pouvons observer qu'en présence de copolymère P123, le domaine d'apparition de l'anatase monophasique s'étend au moins de 300°C à 600°C. Ce constat s'accorde bien avec les observations effectuées en M.E.T. et les analyses de T.E.D. montrant la coexistence de zones plus ou moins fortement cristallisées des 350°C. Par ailleurs, si l'on compare ce résultat avec celui obtenu en l'absence de copolymère (figure IV.25), nous constatons certains décalages dans l'apparition des phases allotropiques en fonction de la température. En effet, dans le cas des échantillons de type TTAB-TiO<sub>2</sub>, le domaine d'existence de l'anatase monophasique était restreint entre 400°C et 500°C avec une matrice amorphe à 300°C et une matrice biphasique dès 600°C. Cette différence de comportement à la cristallisation peut être analysée de différentes manières.



**Figure IV.31 :** Diffractogrammes en température pour un échantillon du type P123/TMB/TTAB-TiO<sub>2</sub>.

Tout d'abord, il est probable que la nature des molécules tensioactives mises en jeu (cationiques ou non-ioniques) influence les conditions de polymérisation. Or, la cristallisation est naturellement sensible à la cinétique de polymérisation du réseau inorganique. Dès lors, on peut envisager qu'il y ait des variations de température de cristallisation suivant les tensioactifs utilisés. De la même manière, la catalyse basique appliquée après formulation de la mousse peut avoir une action non uniforme suivant l'axe vertical de la structure. En effet, les parties hautes situées en contact immédiat avec la solution basique mouillante connaîtront des cinétiques de polymérisation certainement plus rapide que les parties basses de la mousse. Cependant, cette explication nous semble peu pertinente car les poudres étudiées mélangent indifféremment les parties supérieures et inférieures d'une même mousse.

Ensuite, les traitements thermiques utilisés pour les matériaux du type TTAB-TiO<sub>2</sub> sont appliqués localement sur le porte échantillon avec un flux d'air contrôlé alors que les échantillons du type TTAB-TiO<sub>2</sub> ont été traités dans un four de grande taille en présence d'un gradient de température non négligeable suivant la position de l'échantillon par rapport au thermocouple. Ainsi, il est possible qu'une incertitude sur la mesure de la température s'ajoute à la première hypothèse.

#### 4.4 Conclusion du paragraphe 4

A l'image du silicium, il est possible d'élaborer des mousses de titane dont les macropores ont une morphologie contrôlée (longueur et épaisseur des bords de Plateau). Cette macrostructure peut être associée à un réseau mésoporeux et une microstructure cristalline (anatase) grâce au choix

d'un agent mésostructurant adapté (copolymère Pluronic<sup>®</sup> P123) et de conditions de traitement thermique en rapport avec la dégradation des espèces organiques confinées ainsi qu'avec la phase cristalline recherchée.

Ainsi, nous sommes en présence d'un matériau poreux dont la matrice cristalline est porteuse de propriétés photo-oxydantes et dont les réseaux méso- et macroscopiques présentent des caractéristiques optimales pour l'échange de matière. Cependant, nous observons qu'un matériau dont les parois sont beaucoup moins poreuses que dans le cas de la silice aux échelles micro- (matrice cristalline) et mésoscopiques ( $S_{\text{BJH}} \approx 160\text{-}400\text{m}^2/\text{g}$  pour P123/TMB/TTAB-TiO<sub>2</sub> ou P123/TTAB-TiO<sub>2</sub> alors que  $S_{\text{BJH}} \approx 1000\text{m}^2/\text{g}$  pour SiO<sub>2</sub>) demeure extrêmement fragile sur un plan mécanique. Pour cette raison, nous n'avons pas pu exploiter les propriétés de ce matériau en photocatalyse.

## 5 Conclusion du chapitre 4

Dans ce chapitre, nous avons mis en place une méthode permettant l'élaboration de mousses solides dont l'architecture macroporeuse est contrôlée sur un plan dimensionnel. En effet, pour la première fois, le contrôle indépendant de la longueur et de l'épaisseur des bords de Plateau est rendu possible grâce au contrôle de la taille des bulles initiales et de la fraction liquide. Par ailleurs, il est possible de modifier la morphologie des pores d'une forme polygonale pour une faible fraction liquide à une forme sphérique pour une plus forte fraction liquide. Ce résultat traduit surtout le caractère fidèle de la reproduction et dégage des perspectives très intéressantes compte tenu de l'élasticité des interfaces et des résultats acquis par certaines équipes sur le contrôle structural des mousses de ferrofluides sous champ magnétique.<sup>[46]</sup> Au niveau topologique, tous les objets synthétisés présentent une porosité ouverte quelque soit la fraction liquide considérée.

Les stratégies classiques de mésostructuration ont pu être appliquées et ont permis d'accéder à une hiérarchie de pores ainsi qu'à des surfaces spécifiques élevées.

A l'échelle microscopique, nous avons débuté notre étude en considérant une réaction de polymérisation modèle (hydrolyse et condensation d'alkoxydes de silicium) menant à une microstructure amorphe sans propriété spécifique. Ensuite, nous avons présenté le cas d'un monomère beaucoup plus réactif, permettant d'accéder à une microstructure cristalline porteuse d'une fonction spécifique.

Enfin, nous avons pu constater que les mousses inorganiques obtenues par ce procédé sont extrêmement fragiles (petits monolithes difficiles à manipuler) et cela quelque soit la nature du

précurseur. Compte tenu des différences structurales entre les mousses de silice et les mousses de titane aux échelles méso- et microscopiques, il semble que ce comportement mécanique ne découle pas du type de polymérisation ou de la porosité intrinsèque des parois.

En revanche, les importantes variations dimensionnelles (30% pour SiO<sub>2</sub> et plus de 40% pour TiO<sub>2</sub>) engendrées par le traitement thermique favorisent certainement l'apparition de fractures au sein des matériaux. De plus, le drainage de la phase aqueuse a certainement une influence négative sur la construction d'un réseau inorganique homogène.

Dans ce contexte, l'objet du prochain chapitre est d'utiliser l'approche dite « nanotectonique » (cf- Chapitre1, paragraphe 3.2.3) pour accéder à un nouveau type d'architecture particulière. Ces structures plus denses devraient engendrer un comportement mécanique et thermique très différent. En outre, l'utilisation d'un système aussi bien défini qu'une dispersion colloïdale de particules de silice monodisperses, pourra être considéré comme système modèle dans l'étude des conditions de morphogenèse inorganique que nous développerons au chapitre 6, ou, en d'autres termes : comment s'écoule et comment gélifie une suspension colloïdale dans un réseau de bords de Plateau en cours de drainage.

## Références

- [1] M. Adler-Vignes, F. Graner, *Pour La Science* **2002**, 293, 48
- [2] D. Weaire, *La Recherche* **1995**, 274, 246
- [3] D. Weaire, S. Hutzler, *The Physics of Foams*, Oxford University Press, *Oxford*, **1999**
- [4] J.A.F. Plateau, *Statique expérimentale et théorique des liquides soumis aux seules forces moléculaires*, Gauthier-Villars, Trubner et Cie. Paris, **1873**
- [5] L. Kelvin, *Philos. Mag.* **1887**, 24, 503
- [6] W. Drenckhan, S. Hutzler, D. Weaire, *AIP Conference Proceedings* **2005**, 748, 22
- [7] D. Weaire, R. Phelan, *Phil. Mag. Lett.* **1994**, 69, 107
- [8] Le logiciel « *surface evolve* » est disponible à l'adresse : [www.susqu.edu/brakke/evolver](http://www.susqu.edu/brakke/evolver)
- [9] D. Weaire, S. Findlay, G. Verbist. *J. Phys. Condens. Mat.* **1995**, 7, L217
- [10] *Figure extraite du site : <http://research.yale.edu/boulder/Boulder-2002/Lectures/Durian>*
- [11] S. Hilgenfeldt, S. A. Koehler, H. A. Stone, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 86, 4704
- [12] R. Phelan, D. Weaire, E. Peters, G. Verbist, *J. Phys. Condens. Matter* **1996**, 8, L475
- [13] M. Kraynik, *MRS bull.* **2003**, April, 275
- [14] A. Colin, F. Carn, R. Backov, *International Patent : PCT FR04/01811*, **2004**
- [15] S. A. Koehler, S. Hilgenfeldt, H. A. Stone, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 82, 4232
- [16] M.J. Mac Carthy, *A.I.Ch.E.J.* **1990**, 36, 287
- [17] V. Carrier, *Thèse de l'Université Bordeaux 1*, **2001**
- [18] N.O. Clark, *Trans. Faraday. Soc.* **1948**, 44, 13
- [19] B.E. Chistyakov, V.N. Chernin, *Kolloid Zh* **1977**, 39, 1005
- [20] R. Lemlich, *J. Colloid Interface Sci.* **1978**, 64, 107
- [21] K. Agnihotri, R. Lemlich, *J. Colloid Interface Sci.* **1981**, 84, 42
- [22] D. Monin, *Thèse de l'Université Bordeaux 1*, **1999**
- [23] K. Datye, R. Lemlich, *Int. J. Multiphase Flow* **1983**, 9, 627
- [24] P. Sepulveda, J.R. Jones, L.L. Hench, *J. Biomed. Mater. Res.* 2001, 59, 340
- [25] S. de Woillemont, *Brevet Français n°2 699 925*, **1994**
- [26] M. Wu, T. Fujiu, G. L. Messing, *J.Non-Cryst. Sol.* **1990**, 121, 407
- [27] S.A. Bagshaw, *Chem. Commun.* **1999**, 767
- [28] A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, *TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Fundamentals and Applications*, édit. : BKC, Inc., Tokyo (Japon), **1999**
- [29] J.E.G.J. Wijnhoven, W.L. Vos, *Science* **1998**, 281, 802
- [30] A. Imhof, D. J. Pine, *Nature* **1997**, 389, 948
- [31] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahneman, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 69
- [32] E.L. Crepaldi, G.J. de A.A. Soler-Illia, D. Grosso, F. Cagnol, F. Ribot, C. Sanchez, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9770

- 
- [33] G.J. de A.A. Soler-Illia, E.L. Crepaldi, D. Grosso, C. Sanchez, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2003**, *8*, 109
- [34] B. Smarsly, D. Grosso, T. Brezesinski, N. Pinna, C. Boissière, M. Antonietti, C. Sanchez, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2948
- [35] G. Calleja, D.P. Serrano, R. Sanz, P. Pizarro, A. García, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*, 2485
- [36] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6024
- [37] D.M. Antonelli, *Micropor. Mesopor. Mater.* **1999**, *30*, 315
- [38] Guyot, J. Chudej, *Polymer* **1999**, *40*, 5233
- [39] Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr., **1969**, *25*, 82
- [40] Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr., **1969**, *25*, 83
- [41] D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2014
- [42] V. F. Stone, R. J. Davis, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1468
- [43] D. Trong On, *Langmuir* **1999**, *15*, 8561
- [44] J. Blanchard, F. Schüth, P. Trens, M. Hudson, *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, *39*, 163
- [45] G. J. de A. A. Soler-Illia, A. Louis, C. Sanchez, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 750
- [46] W. Drenckhan, F. Elias, S. Hutzler, D. Weaire, E. Janiaud, J.-C. Bacri, *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 10078

## Résumé du chapitre 4 :

Nous avons mis en place une méthode permettant la synthèse de mousses inorganiques sous une forme monolithique avec une porosité hiérarchisée. Sur un plan dimensionnel, pour la première fois, la longueur et l'épaisseur des parois (bords de Plateau) peuvent être contrôlées indépendamment *via* la maîtrise de la taille des bulles initiales (verre fritté de porosité donnée) et de la fraction liquide (mouillage). A l'échelle mésoscopique, les assemblages de molécules tensioactives peuvent être utilisés comme empreintes suivant les approches habituelles de mésostructuration.

Sur un plan morphologique, les pores peuvent adoptés des formes polyédriques ou sphériques suivant la fraction liquide ce qui traduit la fidélité de la transcription. Ce résultat laisse entrevoir de grandes possibilités dans le domaine morphologique compte tenu de l'élasticité caractérisant la structure d'une mousse.

Enfin, sur un plan topologique, les porosités obtenues sont toujours totalement ouvertes ce qui autorise l'exploitation des propriétés d'échange.

Ces résultats ont été acquis par polymérisation à pH acide d'un alkoxyde de silicium et d'un alkoxyde de titane ce qui montre le caractère très général de cette approche. Cependant, dans les deux cas, les propriétés mécaniques sont plus faibles que celles rencontrées pour les poly-HIPE de silice. Nous avons pu établir que cette fragilité est faiblement influencée par la porosité des parois ou par la réactivité du monomère.

## Transition :

Le contrôle structural obtenu par cette approche est très novateur et prometteur à condition de pouvoir l'associer à un squelette suffisamment résistant pour endurer un gradient de pression. Nous pensons que les paramètres clés permettant d'optimiser la tenue mécanique relèvent à la fois de la chimie (cinétique de formation d'un réseau solide interconnecté, rapport solvant/matière inorganique) et de l'hydrodynamique (quelle est l'influence de l'écoulement sur la croissance du squelette inorganique ?).

Dans le prochain chapitre, nous proposons une alternative aux limitations d'origines chimiques en générant le squelette inorganique par floculation puis gélification d'une dispersion concentrée en particules de silice (40wt.% en SiO<sub>2</sub>).

Par la suite, au chapitre 6, cette dispersion calibrée sera utilisée comme système modèle pour l'étude de l'influence des conditions hydrodynamiques sur la gélification.

# Chapitre 5 :

## Assemblages de nanoparticules isotropes de silice au sein d'une mousse

### Plan du chapitre

---

1	Concepts généraux sur les dispersions de silice colloïdale .....	178
1.1	Description générale .....	178
1.2	Description de la dispersion étudiée .....	180
1.3	Gélification d'une dispersion colloïdale en conditions « péricinétiques » .....	181
1.4	Comportement d'une dispersion colloïdale en écoulement .....	182
2	Rappels bibliographiques sur les mousses de SiO <sub>2</sub> nanostructurées .....	183
3	Expériences .....	184
3.1	Description du système .....	184
3.2	Protocole expérimental .....	184
3.3	Caractérisations physico-chimiques .....	187
4	Résultats et discussion .....	188
4.1	Observations générales .....	188
4.2	Description de l'architecture macroporeuse .....	189
4.3	Caractérisations des parois aux échelles méso- et microscopiques .....	192
5	Discussion autour du mécanisme de gélification .....	198
6	Conclusion du chapitre 5 .....	199
	Références .....	201

---

*Ce chapitre a pour objectif de définir les conditions expérimentales permettant d'obtenir des mousses de silice d'architecture contrôlée par l'assemblage de nanoparticules de silice sphériques. Ce mode de structuration du squelette inorganique devrait faire émerger des propriétés nouvelles en terme de tenue thermique, mécanique, et de distribution mésoporeuse. Dans un premier temps, nous allons décrire la dispersion utilisée et le protocole développé pour obtenir des monolithes de structure bien définie. Ensuite, nous caractériserons la structure aux différentes échelles et nous analyserons l'influence des paramètres expérimentaux sur celle-ci. L'ensemble de ces résultats sera comparé aux résultats obtenus par l'approche polymérique.*



# 1 Concepts généraux sur les dispersions de silice colloïdale

## 1.1 Description générale

Le terme dispersion colloïdale désigne l'immersion de particules solides de taille inférieure à  $1\mu\text{m}$  dans une phase continue liquide (au delà de  $1\mu\text{m}$  on parle de suspensions).<sup>[1]</sup> Dans ces systèmes, les mouvements browniens dus à l'agitation thermique ont généralement un effet plus grand que la sédimentation sous l'effet de la gravité (sauf si les particules sont très denses et le liquide très peu visqueux). Toutefois, de la même manière que les émulsions et les mousses, cet état dispersé n'est pas stable thermodynamiquement en raison de l'excès d'énergie libre découlant de la grande quantité d'interfaces générées par ces nanoparticules. En effet, les interfaces coûtent de l'énergie car la coordination des molécules qui s'y trouvent est moins favorable que celle des molécules en volume. Dans le cas contraire, les particules se dissoudraient spontanément.<sup>[2]</sup> L'abaissement de l'énergie libre peut être obtenue par la diminution du coût énergétique de l'interface (adsorption d'espèces « *tensioactives* ») et/ou par la diminution de la quantité d'interfaces (agrégation inter-particules). Pour la fabrication d'une mousse solide, il est dans un premier temps souhaitable d'utiliser le premier processus pour obtenir une dispersion « stable » et par la suite mettre à profit le second dans l'ultime étape de solidification. Dans tous les cas, il est nécessaire de connaître les interactions intervenant entre ces particules pour en tirer le meilleur avantage.

Cette présentation sera brève et certainement non exhaustive car le chapitre 4 nous a offert l'opportunité d'évoquer certaines de ces interactions (paragraphe 1.1). De plus, la littérature est dans ce domaine est assez complète : Israelachvili <sup>[3]</sup>, Evans et al. <sup>[4]</sup>.

Tout d'abord, considérons les interactions à longue portée qui en général permettent d'appréhender le caractère plus ou moins métastable d'une dispersion (modèle D.L.V.O.<sup>[5, 6]\*</sup>). Dans le cas de particules chargées, on peut distinguer les interactions électrostatiques répulsives qui sont généralement exploitées pour accroître la durée de vie des dispersions et les interactions attractives de type Van der Waals qui gouvernent l'agrégation des colloïdes.

Dans le premier cas, la répulsion découle du recouvrement des couches diffuses de contre-ions adsorbés à la surface des particules au moment de leur rapprochement. Dans notre cas, les

---

\* Ce modèle a été proposé par Deryaguin, Landau, Verveij et Overbeck. Les suspensions de silice auxquelles nous allons nous intéresser sont plus stables que les prévisions de ce modèle notamment pour les pH~2 où les forces répulsives d'hydratation « prennent le relais » des interactions électrostatiques.<sup>[7]</sup>

particules porteront une charge négative (pH~9) et les couches diffusent seront donc chargées positivement. Il est important de noter que la portée de cette interaction (définie par la longueur de Debye :  $\kappa^{-1}$ ) dépend fortement de la force ionique du système considéré suivant la relation :

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\varepsilon \cdot k_B \cdot T}{I \cdot e^2}}$$

où  $I = \frac{1}{2} \cdot \sum_i c_i \cdot z_i^2$ , désigne la force ionique ( $c_i$  représente la concentration en espèces ioniques  $i$  de charge  $z_i$ ),  $k_B \cdot T$  et  $e$  se rapportent respectivement à l'agitation thermique et à la charge d'un électron,  $\varepsilon$ , correspond à la permittivité diélectrique du solvant. Ainsi, une manière de provoquer l'agrégation des particules consiste à ajouter un sel dans une dispersion pour écranter les répulsions électrostatiques (diminution de la longueur de Debye). Les agrégats ainsi formés sont alors susceptibles de sédimenter suivant leur taille (floculation).

Dans le second cas, l'interaction découle de la nature dipolaire des particules (le plus souvent il s'agit de dipôles induits : forces de London). Le potentiel de cette interaction dépend de la distance séparant les particules et des propriétés respectives de la phase continue (densité) et des particules elles-mêmes (polarisabilité) suivant la relation d'Hamaker appliquée à un ensemble de particules sphériques de rayon  $a$  et séparées d'une distance  $D$  :

$$V_{vdw} = -\frac{A}{6} \cdot \left( \frac{2}{x^2 - 4} + \frac{2}{x^2} + \ln \left( \frac{x^2 - 4}{x^2} \right) \right)$$

avec  $x = \frac{2 \cdot a + D}{a}$  et  $A$ , la constante d'Hamaker qui dépend à la fois des propriétés diélectriques des molécules et de la densité du milieu.

A plus courte portée, il existe un grand nombre de forces dont l'importance est non négligeable lorsque les dispersions sont concentrées en objets (la distance  $D$  est alors en moyenne plus faible).

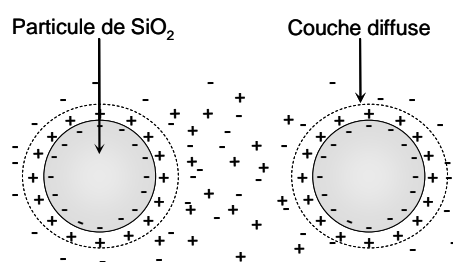
Dans le domaine des interactions répulsives, on peut principalement mentionner les interactions de natures stériques généralement liées à la présence de macromolécules (polymères, protéines, molécules de tensioactifs avec un gros groupement au niveau de leur tête polaire) adsorbées en surface des particules. Lorsque les chaînes polymériques sont suffisamment proches pour interagir, elles se repoussent pour conserver un maximum de degré de liberté (effet entropique) et éviter une surconcentration locale (effet osmotique).

Dans le domaine des interactions attractives, les interactions de déplétion entre petits objets (le terme petit est utilisé relativement à la taille des particules, dans notre cas il pourra s'agir de micelles de tensioactifs par exemple) et particules peuvent générer une floculation de la dispersion. En effet, lorsque la concentration en petits objets augmente, les particules se rapprochent et au-delà

d'une certaine concentration, la pression osmotique exercée par les petits éléments sur les particules n'est plus isotrope (la distance entre deux particules est inférieure au diamètre des plus petits objets) ce qui favorisera le regroupement des particules et leur agrégation. La raison de ce phénomène résulte du fait qu'au-delà d'une certaine concentration en petits objets, l'énergie totale du système sera dominée par leur terme entropique (l'entropie d'un objet se trouvant entre deux particules proches n'est pas minimale) en défaveur des termes entropiques et enthalpiques (les particules sont mutuellement répulsives) des particules. La portée de cette interaction dépend du diamètre des micelles et l'intensité de ce phénomène est gouvernée par la concentration en micelles.

## 1.2 Description de la dispersion étudiée

Notre travail a principalement mis en œuvre une dispersion colloïdale de silice commerciale référencée sous l'appellation : Ludox<sup>®</sup> HS-40. Ce système présente l'avantage d'être très bien définie et peu coûteux (19 euro/L). Il s'agit d'une dispersion à hauteur de 40<sub>wt.</sub>% dans l'eau de particules de silice sphériques monodisperses\* (diamètre  $\approx$  12nm). La solution est à un pH de 9,8 favorisant la présence de charges négatives ( $\text{SiO}^-$ ) en surface des particules (cette charge découle de la déprotonation des groupements silanol ( $\text{Si-OH}$ ) de surface, figure V.1). Une dispersion métastable est obtenue par la présence d'une couche périphérique de contre-ions\*\* ( $\text{Na}^+$ ) qui compensent les charges négatives et préviennent l'agrégation interparticules par la force répulsive de double couche (lorsque deux nuages se rencontrent l'énergie libre du système augmente et la pression osmotique issue de la surconcentration locale s'oppose au recouvrement des couches ioniques).



**Figure V.1 :** Représentation schématique de deux particules de silice en conditions de pH basique. Par ailleurs, nous avons synthétisé des particules d'environ 70nm et 180 nm par un protocole de type Stöber<sup>[8]</sup> dans l'intention de tester l'influence de la taille des briques élémentaires sur la

\* ces particules peuvent être utilisées comme étalon pour les granulomètres.

\*\* le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  est de 95 d'après Aldrich (référence produit : 420816).

structure de l'objet final. Les détails expérimentaux relatifs à cette synthèse seront présentés dans le paragraphe II.

D'un point de vue chimique, nous avons vu au chapitre II (paragraphe 2.3.2) que dans ces conditions de pH basique, les cinétiques de polycondensation et de solubilisation de la silice sont favorisées ce qui doit participer à la déstabilisation de la dispersion. Cependant, le fait que les amas polymériques soient fortement ionisés favorise la formation lente d'une dispersion métastable d'objets denses et assez monodisperses par un mode de croissance monomère-amas.

*La formulation de ce type de dispersion métastable fortement concentrée en particules sous la forme d'une solution aqueuse faiblement visqueuse doit permettre l'élaboration d'une mousse calibrée par le procédé introduit au chapitre 4. La transition rapide vers l'état gélifié pourra être obtenue en modulant les interactions physiques entre les colloïdes chargés. Les représentations théoriques du processus de floculation font intervenir d'une part le transport des particules qui conduit à leur collision et d'autre part les forces d'interaction à faible distance qui permettent l'agrégation. Suivant cette démarche, Thomas et al. <sup>[9]</sup> ont ainsi proposé de distinguer les conditions « péricinétiques » où la rencontre des particules est gouvernée par l'agitation brownienne et les conditions « orthocinétiques » où l'écoulement hydrodynamique domine le transport initial des particules. Les deux prochains paragraphes abordent successivement ces deux aspects de la déstabilisation « physique » auxquels nous serons confrontés par la suite.*

### 1.3 Gélification d'une dispersion colloïdale en conditions « péricinétiques »

La cinétique de gélification est reliée à la fréquence des collisions entre colloïdes et à l'efficacité de ces collisions en terme d'agrégation réversible ou non. Dans notre cas, la charge de surface portée par les colloïdes contrôle en grande partie la fréquence des collisions puisque le terme répulsif dominant, à longue portée, met en jeu des interactions de nature électrostatique. Ainsi, les phénomènes permettant d'abaisser les forces de répulsions (coagulation) entre colloïdes peuvent promouvoir l'agrégation ou la floculation des particules. Il peut s'agir de phénomènes tels qu'une variation du pH ou une augmentation de la force ionique.

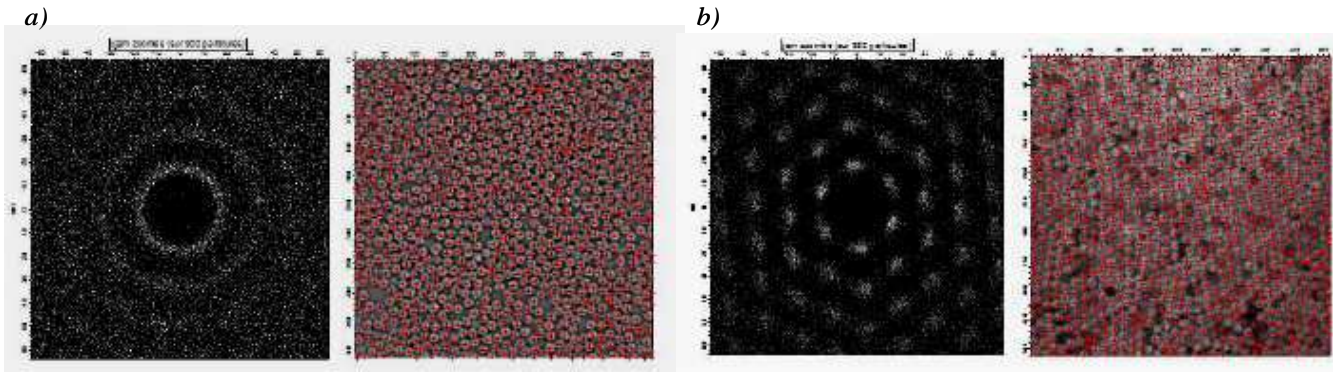
Dans le premier cas, si le pH est abaissé dans une zone voisine du point de charge nulle (pH~2-3) alors la répulsion électrostatique à longue portée sera moins grande et la fréquence de collision importante. Par un mécanisme différent (augmentation de la force ionique), si le pH est très élevé (pH>12) ou très bas (pH<2), la floculation découlera d'un écrantage des charges par les ions.<sup>[10, 11]</sup>

De la même manière, il est possible d'obtenir cet effet d'écrantage par l'ajout d'un sel dans le milieu. La richesse de cette approche réside dans l'opportunité de pouvoir moduler la structure des floccs formés suivant : la concentration en colloïdes, la concentration, la taille et la valence du cation utilisé. On peut ainsi distinguer l'influence d'un ion multivalent ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  par exemple) qui va agir par pontage entre les colloïdes chargés et l'action d'un ion monovalent qui va favoriser le contact direct et la formation d'un pont siloxane.<sup>[11]</sup> Toutefois, il est aventureux de dire que l'on peut contrôler précisément la structure des floccs tant les paramètres influençant les processus de floculation sont nombreux (effets coopératifs) et les mécanismes toujours sujet à discussion. Les gels « particuliers » obtenus dans ces conditions de forte force ionique (suite à la croissance et à l'agrégation des différents flocculats) présentent une structure fractale dont la dimension caractéristique dépend du mode de croissance (modèle d'agrégation réversible limité par la cinétique réactionnelle ou modèle d'agrégation irréversible limité par la diffusion, cf-Chapitre 2 paragraphe 2.3.2) à l'image des gels polymériques. On peut aussi mentionner qu'il est possible d'accroître la fréquence de collision en augmentant progressivement la concentration en colloïdes dans le milieu (ainsi on diminue la distance moyenne séparant deux objets) par évaporation du solvant par exemple. Sur un plan morphologique, plus une solution sera concentrée, plus la dimension fractale du gel formé sera grande (et réciproquement).

Enfin, le paramètre température n'est évoqué que brièvement parce qu'il semble peut adapter à notre stratégie de formulation. En effet, l'augmentation de la température peut simultanément déstabiliser la dispersion et la mousse elle-même.

## 1.4 Comportement d'une dispersion colloïdale en écoulement : conditions « orthocinétiques »

L'influence du cisaillement sur l'organisation de particules au sein d'une dispersion ou d'une suspension concentrée (%vol. en particules > 30%) peut être révélée par le phénomène de rhéofluidification (diminution de la viscosité relative). En effet, plusieurs études ont montré que la diminution de la viscosité pouvait être attribuée à une organisation des particules sous forme de couches glissant les unes sur les autres.<sup>[13, 14, 15]</sup> La figure V.2 extraite des travaux de Lootens<sup>[12]</sup> illustre un tel comportement dans le cas de particules de silice monodisperses ( $\varnothing \approx 2\mu\text{m}$ ). Ce type d'observations se limite aux milieux concentrés en particules et n'apparaissent que lorsque les forces de cisaillement (mouvements convectifs) dominent les forces browniennes (mouvements diffusifs) soit, lorsque le nombre de Péclet ( $Pe$ ), traduisant le rapport des temps caractéristiques de ces deux modes de transport, est supérieur à 1.



**Figure V.2 :** Images de microscopie confocale (à droite et en couleur) et transformée de Fourier correspondante (noir et blanc) dans le cas d'une assemblée de particules de silice monodisperses ( $\varnothing \approx 2\mu\text{m}$ ) avant (a) et après (b) cisaillement. Cette figure est extraite de la référence [12].

## 2 Rappels bibliographiques sur les mousses de $\text{SiO}_2$ nanostructurées

L'approche nanotectonique a été largement exploitée pour la réalisation d'objets mésoporeux par des stratégies transcriptives ou coopératives semblables à celles rencontrées pour la mésostructuration d'un gel polymérique.<sup>[16]</sup> En revanche, à notre connaissance, peu d'études se rapportent à l'élaboration d'objets macroporeux et particulièrement en silice. Le tableau V.1 présente certains de ces travaux.

Références	Pine et al. <sup>[17]</sup>	Chandrappa et al. <sup>[18]</sup>	Binks <sup>[19]</sup>	Chaput et al. <sup>[20]</sup>
Empreintes	Opale de latex	mousse	émulsion	aérogel
Unités de base	Particules de $\text{TiO}_2$ (anatase)	Rubans de $\text{V}_2\text{O}_5$	Particules de $\text{SiO}_2$ fonctionnalisées	Rubans de $\text{V}_2\text{O}_5$

**Tableau V.1 :** Exemples de matériaux macroporeux réalisés par l'approche nanotectonique.

L'une des raisons motivant le recours à une matrice nanostructurée se rapporte à la meilleure tenue thermique de ces matériaux par rapport à leurs homologues polymériques. En effet, les variations volumiques associées au frittage de la matrice sont fortement diminuées lorsque le squelette se compose d'objets discrets et de grande dimension. Ainsi, l'information structurale est mieux conservée et le risque d'apparition de fractures au cours du séchage diminue. En outre, les objets élémentaires formant la matrice peuvent être synthétisés de manière à porter une fonction spécifique en rapport avec l'application finale. Cependant, les surfaces spécifiques dégagées par ces matériaux sont plus faibles que celles rencontrées chez leur homologue issue d'une voie polymérique ce qui nourrit une réflexion sur la maîtrise de la porosité inter-particulaire (elle peut être de taille méso- ou macroscopique suivant la dimension des briques élémentaires)<sup>[21]</sup> et l'utilisation de particules microporeuses (zéolithes par exemple).<sup>[22]</sup>

Dans ce contexte, notre approche revêt une nouvelle fois un caractère novateur en terme de contrôle structural et devrait nous permettre d'identifier des comportements nouveaux, car à notre connaissance, aucune mousse nanostructurée à base de particules de silice n'a été obtenue à ce jour.

## 3 Expériences

### 3.1 Description du système

Notre système d'étude s'organise autour de la dispersion commerciale de Ludox décrite précédemment. La faible viscosité de cette solution permet la réalisation d'une mousse « stable » sans difficulté. De plus, la fraction massique en silice a été suffisante pour solidifier les structures si bien que nous n'avons pas fait varier ce paramètre.

Nous avons aussi synthétisé des dispersions de particules de silice de diamètre plus élevé (70nm et 180nm) afin de sonder l'influence de la taille des briques élémentaires sur la porosité inter-particulaire.

Nous avons choisi de stabiliser les mousses avec le *bromure de triméthyl tétradécyl ammonium* (T.T.A.B.) en forte concentration :  $3,6 \cdot 10^{-2}$  mol/L soit 10 C.M.C. ( $M_{T.T.A.B.} = 336,41$  g/mol et  $C.M.C._{T.T.A.B.} = 3,6 \cdot 10^{-3}$  mol/L). Cette fois, le choix de la concentration et de la charge n'est pas gouverné par la volonté de générer des assemblages de molécules tensioactives comme empreintes mésostructurales mais est seulement relié à la stabilisation des interfaces dans le but d'éviter de faire flocculer la dispersion par accroissement de la force ionique.

Aucun signe d'instabilité n'est apparu au niveau de l'interface liquide/gaz dans le cas de ce système. Le pH réactionnel est maintenu à 9,8 dans toutes les expériences. La gélification a donc été obtenue soit en l'absence de sel, soit par mouillage avec différentes solutions salines (NaCl ou  $AlCl_3$ ) dont les concentrations ont été fixées à 0,1 mol/L de manière à obtenir des cinétiques de floculation suffisamment lentes pour permettre la diffusion de la solution dans l'ensemble de la mousse.

### 3.2 Protocole expérimental

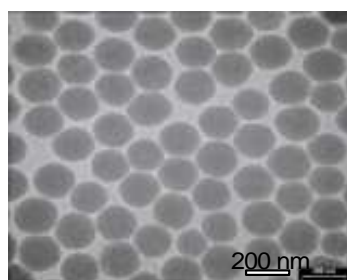
#### 3.2.1 Synthèse de particules de plus grand diamètre : 70 et 180nm

Nous avons synthétisé des particules de silice d'environ 70 et 180 nm en nous basant sur un protocole très analogue à celui proposé par Stöber et al.<sup>[8]</sup> Ce procédé consiste à réaliser l'hydrolyse et la poly-condensation de la silice en solvant alcoolique et à pH basique pour favoriser

la formation d'objets denses et monodisperses. En pratique, nous avons réalisé des particules de 180 nm en introduisant successivement dans un ballon les composés suivant :

- 1 L d'éthanol
- 75 mL d'une solution aqueuse d'ammoniaque dont le pourcentage massique en  $\text{NH}_3$  est de l'ordre de 28%
- 30 mL de T.E.O.S.

Il faut noter que le mélange réactionnel est vivement agité avant l'ajout du précurseur inorganique (homogénéisation) et que la suite de l'expérience se déroule sous une agitation contrôlée (~400 tours/min) et à température ambiante. Le milieu réactionnel initialement incolore et transparent devient turbide au bout de 15 min ce qui traduit la présence d'éléments (particules) diffusant la lumière. Le solution est maintenu sous agitation pendant au moins douze heures avant d'obtenir une solution blanche et opaque. A l'issue de cette synthèse, nous obtenons des particules de silice relativement monodisperses autour de 180 nm de diamètre. Le cliché de M.E.T. réalisé à partir d'un prélèvement effectué en fin de réaction et présenté sur la figure V.3 permet de s'en convaincre.



**Figure V.3 :** cliché de M.E.T. relatif à un prélèvement à l'issue de la synthèse de particules de 180 nm par un procédé de type Stöber.

L'éthanol étant un élément déstabilisant la mousse, nous avons soumis ces dispersions à une forte centrifugation (9000 tours/min pendant 45 min) afin de pouvoir disperser les particules en solvant aqueux.

### 3.2.2 L'élaboration d'une mousse solide nanostructurée

Le principe général d'élaboration des mousses nanostructurées est très semblable à celui décrit au paragraphe 2 du chapitre 4. Les trois principales différences concernent la colonne utilisée, le procédé de déstabilisation de la dispersion et les conditions de séchage.

L'usage intensif de solutions acides ou basiques et de différents types d'alkoxydes a un effet relativement destructeur sur la colonne équipée d'électrodes d'autant que l'usage de solvant tels que l'alcool ou l'acétone est prescrit sous peine de fortement endommagé le Plexiglass<sup>®</sup>. De plus, le nettoyage de cette enceinte est particulièrement fastidieux en raison du grand nombre de points



de vissage. Pour ces raisons, nous avons fait réaliser à l'atelier mécanique du laboratoire une colonne plus simple d'emploi et de nettoyage plus aisé. Elle est simplement constituée d'une base cylindrique dont le contour présente un pas de vis sur lequel le corps supérieur de la colonne peut être vissé. La base cylindrique est trouée afin d'autoriser la fixation rapide d'un verre fritté (les contours de ce verre fritté sont étanchéifiés à l'aide de silicone). Cette colonne n'est pas équipée d'électrodes ce qui n'a pas permis la mesure de la fraction liquide en fonction du débit de mouillage pour ce système. Toutefois, les observations réalisées sur le matériau final et l'expérience acquise sur les systèmes présentés au chapitre 4 permettent de se convaincre que l'augmentation du débit de mouillage engendre bien l'accroissement de la fraction liquide. Les sols moussant ont été réalisés par addition de molécules tensioactives dans la dispersion sous vive agitation. Après 30 min d'agitation, nous obtenons une solution blanche partiellement floculée mais dont la vitesse de sédimentation est lente relativement à la durée d'une expérience. De plus, la solution est maintenue sous constante agitation ce qui contribue à limiter la croissance des floes. Il est important de noter qu'une augmentation de la concentration en tensioactifs aurait certainement pu permettre d'éviter la formation de ces agrégats par formation d'une double autour des particules. Pour des raisons de temps et parce que des matériaux solides ont ainsi pu être obtenus, nous n'avons pas approfondi cet aspect. Le sol moussant ainsi préparé est placé au bas de la colonne et directement soumis à l'injection d'azote saturé en perfluorohexane pour réaliser une mousse dont la fraction liquide est modulée en fonction du débit de mouillage ( $Q$ ). Lorsqu'une mousse calibrée est obtenue nous la plaçons dans un bécher. La gélification et la solidification de la phase continue sont alors obtenues en conditions de drainage libre après une période de vieillissement et de séchage d'environ 48h. Nous avons ainsi pu réaliser des objets solides en conditions ambiantes en l'absence des étapes de congélation et de lyophilisation. L'utilisation d'une chambre climatique (de type Binder *KBF 115*) nous a permis de réaliser des essais de séchage en conditions d'humidité (20%) et de température (60°C) contrôlées dans le but d'optimiser la vitesse de séchage. En outre, une série d'expériences a eu pour but de modifier la morphologie du gel formé en déclenchant la floculation de la dispersion confinée dans la mousse par un mouillage avec des solutions salines suivant un protocole semblable à celui présenté dans le cas du titane. Comme nous l'avons signalé au paragraphe 1.3, la combinaison entre valeur du pH, nature et concentration de la solution saline sont des paramètres extrêmement importants pour le contrôle de la structure du gel et de son uniformité suivant l'axe vertical de mouillage par l'agent floculant. Pour des raisons de temps, nous avons seulement fait varier la nature du sel (la valence du cation) en utilisant deux solutions de NaCl et de AlCl<sub>3</sub>.

Dans un dernier temps, la mousse hybride ainsi obtenue est traitée thermiquement dans des conditions similaires à celles utilisées dans le cas de la silice « polymérique » (traitement à 650°C en deux étapes).

### 3.3 Caractérisations physico-chimiques

La grande majorité des techniques de caractérisation et des conditions de mesure mises en œuvre dans cette étude ont été présentées dans le paragraphe 3 du chapitre 2 et au paragraphe 3.2.3 du chapitre 4. Le seul élément nouveaux concerne l'utilisation d'un microscope à force atomique (A.F.M.) pour caractériser l'organisation des particules au niveau des films de mousses (l'organisation des particules au sein des bords de Plateau est plus difficile d'accès à cause de la faible épaisseur de ces objets et du fort rapport d'aspect qui les caractérise). Ces expériences ont été réalisées par le Dr. Hassan Saadaoui (C.R.P.P.) sur un microscope du type Nanoscope IIIa de la marque « Veeco Instruments » en mode contact. Le principe de ce type de mesure repose sur l'interaction entre les nuages électroniques des atomes composant la pointe en silicium située à l'extrémité d'un microlevier et les nuages électroniques des atomes situés en surface de la zone analysée : l'interaction entre ces nuages crée une force répulsive. La détection de ces forces est obtenue à pression variable de manière à ce que la pointe, en contact avec l'objet, puisse suivre les aspérités de surfaces en faisant fléchir le microlevier. La position verticale de celui-ci constitue le signal enregistré. Cet appareil est muni d'une extension électronique permettant la détection simultanée de la phase, de l'amplitude et de la hauteur de l'image. Les pointes utilisées sont en silicium avec une fréquence de résonance de 280 kHz et une vitesse de balayage de 0,2Hz. L'amplitude de libre oscillation ( $A_0$ ) du cantilever était d'environ 30 nm. La partie critique de ces mesures concerne la préparation des échantillons. En effet, les films de mousse sont fragiles et ont une forte tendance à vibrer lorsqu'il ne sont pas correctement fixés à la surface de mica (leur forme légèrement incurvé ne facilite pas cette tâche). Pour remédier à cela nous avons effectué les mesures sur des films « épais » (mousses préparées avec une forte fraction liquide) et de grande dimension (diamètre  $\approx$  2mm). Ces films ont ensuite été déposés sur une goutte de colle de type époxy ayant commencé à sécher de manière à ce que la viscosité soit trop importante pour permettre l'ascension capillaire au travers du film de silice et de façon à limiter les effets du retrait au séchage. La forme de la goutte permet d'épouser la courbure du film de mousse (figure V.4).

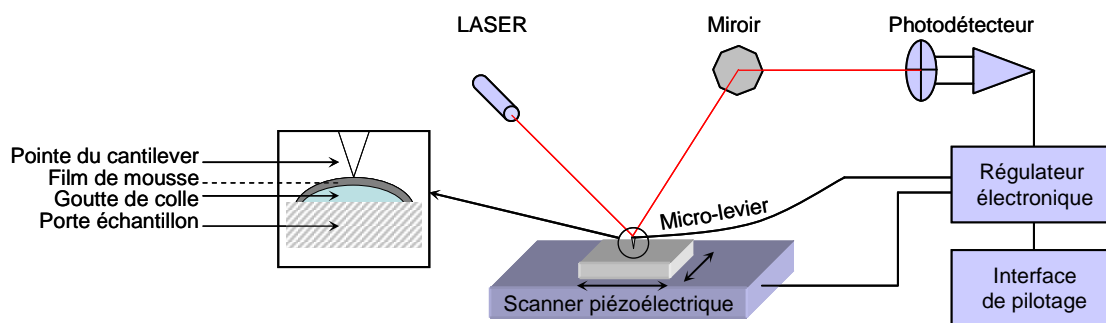


Figure V.4 : Représentation schématique du montage d'A.F.M. utilisé.

## 4 Résultats et discussion

### 4.1 Observations générales

Cette approche permet d'obtenir des monolithes de petite dimension (figure V.5) dont la tenue mécanique est supérieure à celle des mousses de  $\text{TiO}_2$ . Cette estimation est liée à la manipulation des objets et demeure très qualitative. De plus, le rendement en terme de monolithes formés est supérieur à celui obtenu *via* l'approche polymérique. Ce résultat s'accorde avec la possibilité d'obtenir un matériau solide sans recourir à une lyophilisation de l'échantillon. En outre, la forme générale de ces matériaux demeure difficile à contrôler ce qui limite la réalisation de mesures mécaniques quantitatives sur ce type de structure. Par ailleurs, nous avons pu constater que les mousses solides ainsi synthétisées subissent une variation volumique très faible lors du traitement thermique destiné à éliminer les molécules tensioactives (figure V.5).

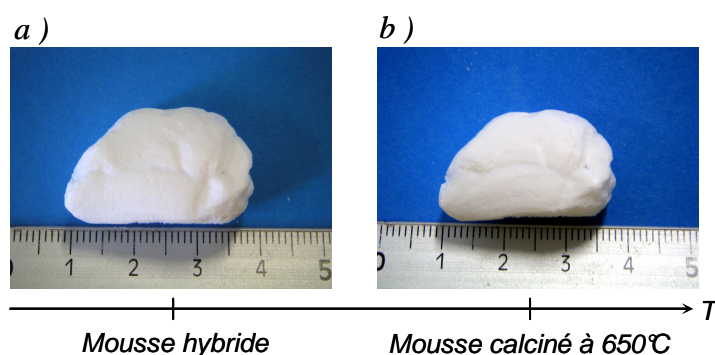
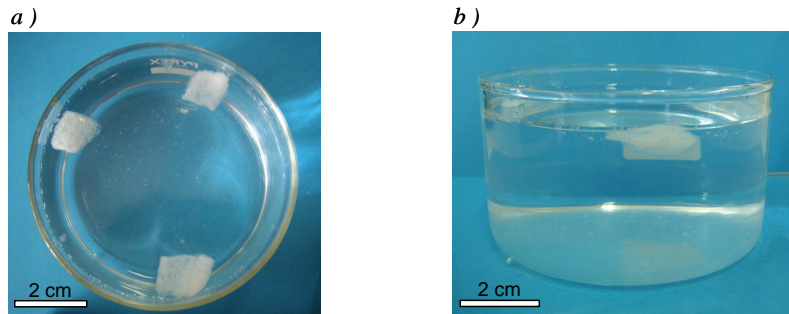


Figure V.5 : Photographie d'une même mousse de silice nanostructurée avant (a) et après traitement thermique (b).

Cette variation a pu être estimée à environ 7%, ce qui traduit une diminution drastique en comparaison des variations observées pour les mousses de silice obtenues par polymérisation ( $\Delta V \approx 30\%$ ). Ce résultat était en partie attendu car il est connu que l'effet de frittage est sensible à la taille ainsi qu'à l'organisation des objets constituant la microstructure. De plus, Pine et al. ont relaté des variations volumiques du même ordre de grandeur dans le cas d'émulsions solides

nanostructurées par des particules de titane.<sup>[17]</sup> Cette observation peut aussi être corrélée avec l'élaboration plus régulière d'objets monolithiques. En effet, une plus faible variation volumique diminue la probabilité d'apparition de fractures au sein de la matrice. La nature nanostructurée constitue sans doute aussi une barrière à la propagation de la fracture.

Enfin, nous avons pu constater que ces mousses présentent une bonne résistance structurale vis-à-vis de l'humidité. Nous avons ainsi pu immerger l'une de ces mousses dans un bain d'eau distillée pendant 1 semaine et ne pas constater de dégradations structurales (figure V.6).



**Figure V.6 :** Photographie vue de dessus (a) et de côté (b) d'une mousse de silice nanostructurée à l'issue d'une semaine en suspension dans l'eau distillée.

*L'étude structurale aux échelles macro- et mésoscopiques présentée dans les deux prochains paragraphes devrait permettre d'éclaircir certains de ces points.*

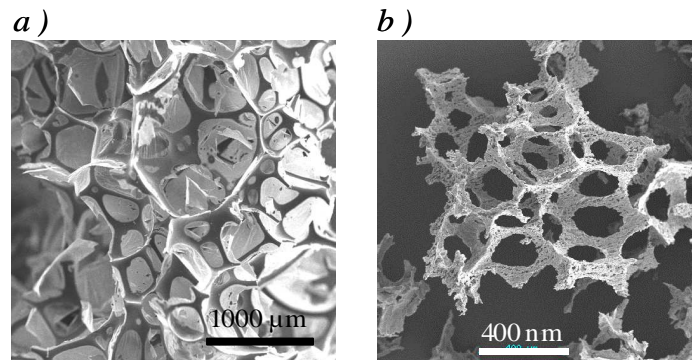
## 4.2 Description de l'architecture macroporeuse

L'ensemble des matériaux étudiés dans ce paragraphe a été obtenu avec des particules de silice de type Ludox<sup>®</sup> et en l'absence de mouillage par une solution saline. En d'autres termes, une fois les mousses formulées, elles sont laissées en condition de drainage libre à température / pression / humidité ambiantes pendant environ 48 heures.

### 4.2.1 Observations topologiques

La première observation remarquable en microscopie électronique concerne le caractère semi-fermé (i.e. semi-ouvert) de la porosité. Ainsi, la topologie du réseau macroporeux diffère fortement entre un système nanostructuré et un système polymérique où des réseaux totalement ouverts ont toujours été observés (figure V.7). Ce premier point apporte un élément de réponse au comportement observé vis-à-vis de l'imbibition de l'eau. En l'absence d'un réseau macroporeux ouvert, l'eau doit emprunter des chemins de très faible section (mésopores et/ou micropores) où son déplacement est gouverné par des mécanismes de transport beaucoup plus lents que la convection à savoir la capillarité et la diffusion. De plus, il est probable qu'une certaine quantité d'air soit

emprisonnée dans la structure ce qui faciliterai naturellement la flottaison (c'est l'exemple d'un bouchon de liège).



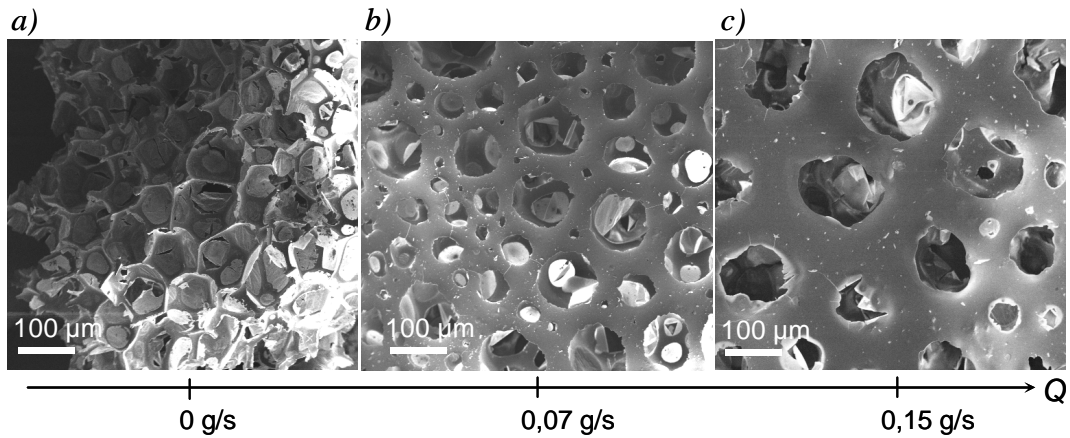
**Figure V.7 :** Clichés de M.E.B. d'une mousse de silice nanostructurée (a) et d'une mousse de silice obtenue par polymérisation d'un alkoxyde de silicium (b).

Par ailleurs, les modèles théoriques décrivant le drainage dans une mousse s'affranchissent de la participation des films tant les volumes mis en jeu sont faibles. Les résultats obtenus à partir d'alkoxydes de silicium s'accordent bien avec cette analyse. En revanche, dans le cas d'une dispersion, il semble que même à très faible débit de mouillage un écoulement prenne place dans ces zones. Nous pouvons analyser ce résultat en terme d'interactions électrostatiques plus ou moins favorables. En effet, dans tous les cas étudiés jusqu'ici (alkoxydes ou particules), les interfaces sont tapissées de charges positives (T.T.A.B.). Or, lorsque les éléments inorganiques portent une charge négative (c'est le cas au chapitre 4), les films ne sont pas minéralisés alors que le résultat inverse est acquis en présence de particules chargées positivement. En outre, Zoubida Saadi a pu montrer lors de son stage de maîtrise qu'une mousse à porosité semi-fermée pouvait être obtenue à partir d'alkoxyde de silicium (T.E.O.S.) polymérisant dans des conditions de pH proche du point isoélectrique de  $\text{SiO}_2$ .

#### 4.2.2 Influence de la fraction liquide

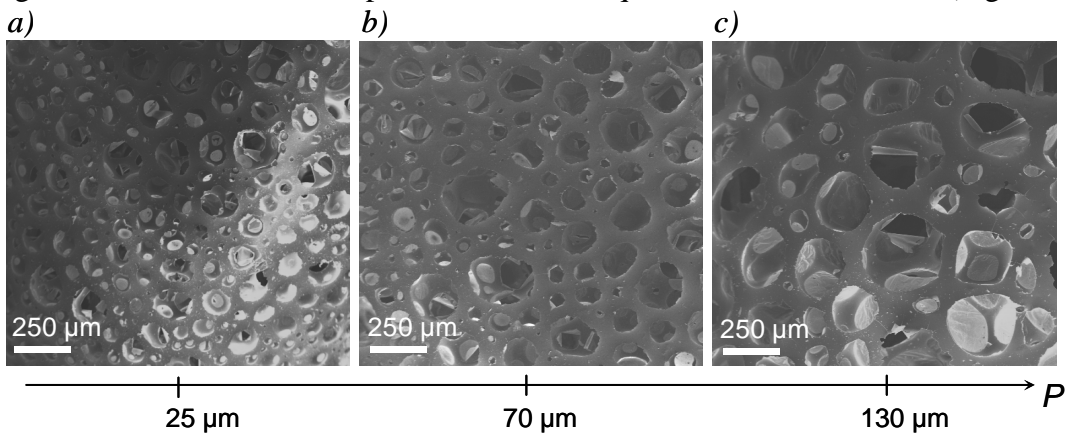
La figure V.8 illustre l'influence du débit de mouillage (la fraction liquide) sur l'architecture macroporeuse. Nous retrouvons la corrélation déjà observée dans le cas des mousses polymériques entre l'épaisseur des bords de Plateau et le débit de mouillage. Nous pouvons aussi noter que la modification de morphologie poreuse (forme polyédrique et sphérique) apparaît bien au-delà d'une certaine fraction liquide (figures V.8.a et V.8.b). Par ailleurs, l'observation des clichés choisis pour illustrer l'effet de la fraction liquide pourrait laisser penser que la porosité tend à s'ouvrir lorsque le débit de mouillage appliqué augmente. Il est important de signaler que des contre-exemples

existent et qu'une série d'observations plus conséquente est nécessaire pour confirmer ou infirmer cette impression.



**Figure V.8 :** Clichés de M.E.B. relatifs à trois mousses traitées thermiquement et préparées avec trois débits de mouillage différents : aucun mouillage (a),  $Q=0,07$  g/s (b) et  $Q=0,15$  g/s (c).

Comme précédemment, nous pouvons confirmer l'influence de la taille des bulles initiales sur la longueur des bords de Plateau pour une fraction liquide maintenue constante (Figure V.9).



**Figure V.9 :** Clichés de M.E.B. relatifs à trois mousses traitées thermiquement et préparées avec trois verres frittés de porosité différentes :  $P=25$  µm (a),  $P=70$  µm (b) et  $P=130$  µm (c).

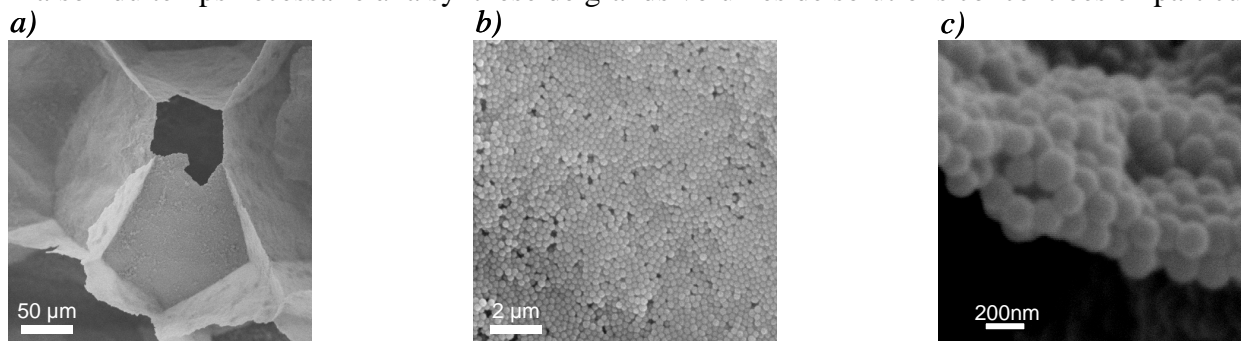
*Bilan partiel sur l'architecture macroporeuse :*

Cette série d'expériences, nous indique qu'il est possible d'obtenir des matériaux poreux dont l'architecture macroporeuse peut être contrôlée par les méthodes introduites au chapitre 4 et cela malgré une solidification obtenue en conditions relativement peu contrôlées (drainage libre en conditions ambiantes). En outre, nous avons pu constater que suivant la charge de surface et la taille des briques élémentaires utilisées il est possible d'accéder à des topologies semi-fermées ce qui constitue une étape importante pour le contrôle structural.

A présent, nous allons nous intéresser à l'organisation des particules à l'échelle mésoscopique. Cet aspect revêt une importance considérable car un grand nombre de propriétés macroscopiques (tenue thermique, comportement mécanique, porosité et surface spécifique, mouillabilité interfaciale) dépendent de l'agencement de ces objets.

### 4.3 Caractérisations des parois aux échelles méso- et microscopiques

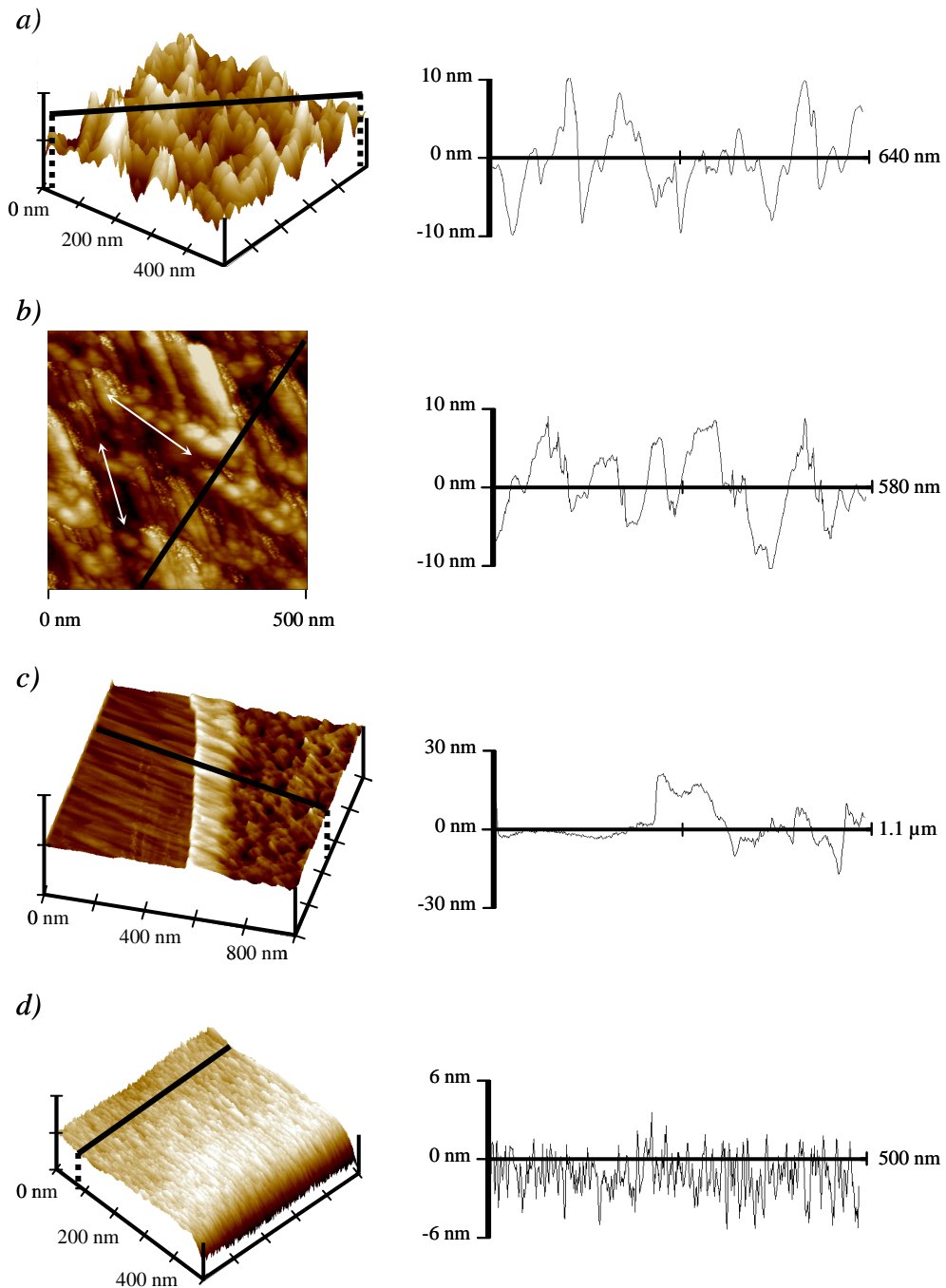
Les premières observations effectuées en M.E.B. se sont révélées peu concluantes pour les échantillons préparés avec des particules Ludox<sup>®</sup> en raison de leur faible diamètre (12nm). L'utilisation de particules de plus grand diamètre (180nm) nous a permis de constater que les particules étaient organisées de façon compacte au sein des films tout en restant bien discernables (figure V.10). On remarque aussi que les films se présentent sous forme de couches plus ou moins uniformes (figure V.10.c). Cependant, nous n'avons pas pu mener une large étude en microscopie électronique car les échantillons réalisés à partir de particules de 180nm sont peu nombreux en raison du temps nécessaire à la synthèse de grands volumes de solutions concentrées en particules.



**Figure V.10 :** Clichés de M.E.B. d'une mousse de silice nanostructurée avec des particules d'environ 180nm à différents grossissements. Le cliché (b) se rapporte à un film vu de dessus et le cliché (c) se rapporte à un film vu de côté.

Pour compléter ces observations préliminaires, nous avons décidé de procéder à une analyse par A.F.M. de la surface des films obtenus avec des particules de Ludox<sup>®</sup> (il s'agit de la grande majorité de nos échantillons). Cette approche nous permettra de sonder l'organisation superficielle et la rugosité de ces surfaces. Cette étude a porté sur une dizaine de films correspondant à autant de mousses différentes. La figure V.11 présente des résultats généraux observés de façon récurrente. L'ensemble de ces films est caractérisé par un fort degré d'hétérogénéité en terme de rugosité et d'organisation. Si l'on considère la rugosité, alors on peut distinguer de façon nette des régions de grande dimension devant la taille des particules où la rugosité est de l'ordre de  $\pm 10\text{nm}$  (soit 2 épaisseurs de particules, figures V.11.a et V.11.b) et des régions tout aussi étendues affectées d'un

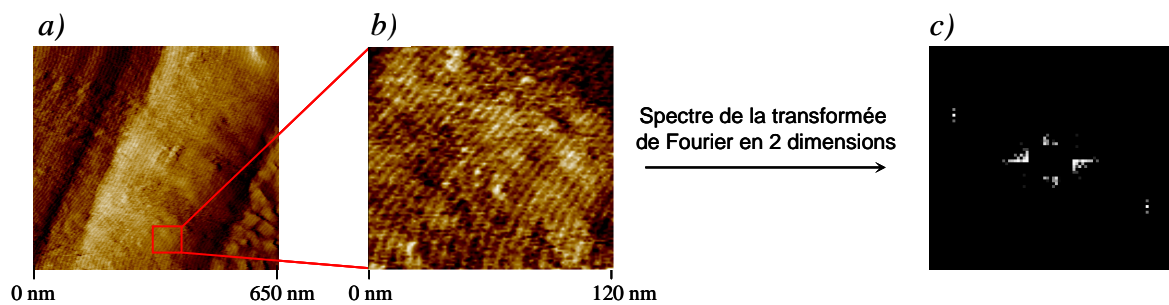
caractère très lisse (figure V.11.d). Ces régions sont d'autant plus aisées à distinguer que la transition de l'une à l'autre est brutale comme le montre la figure V.11.c. Sur un plan organisationnel, nous avons observé que les régions rugueuses sont soit très désordonnées (figure V.11.a), soit caractérisées par des directions préférentielles qui se croisent (flèches blanches sur la figure V.11.b). Les régions lisses présentent quant à elles, une seule direction privilégiée facilement décelable (figure V.11.d).



**Figure V.11 :** La partie gauche présente des images à deux (b) ou trois dimensions (a, c et d) obtenus par A.F.M. sur des films de mousses constitués de particules de 12nm de diamètre. La partie droite représente les profils des sections représentées par un trait noir sur les différentes images de gauche.



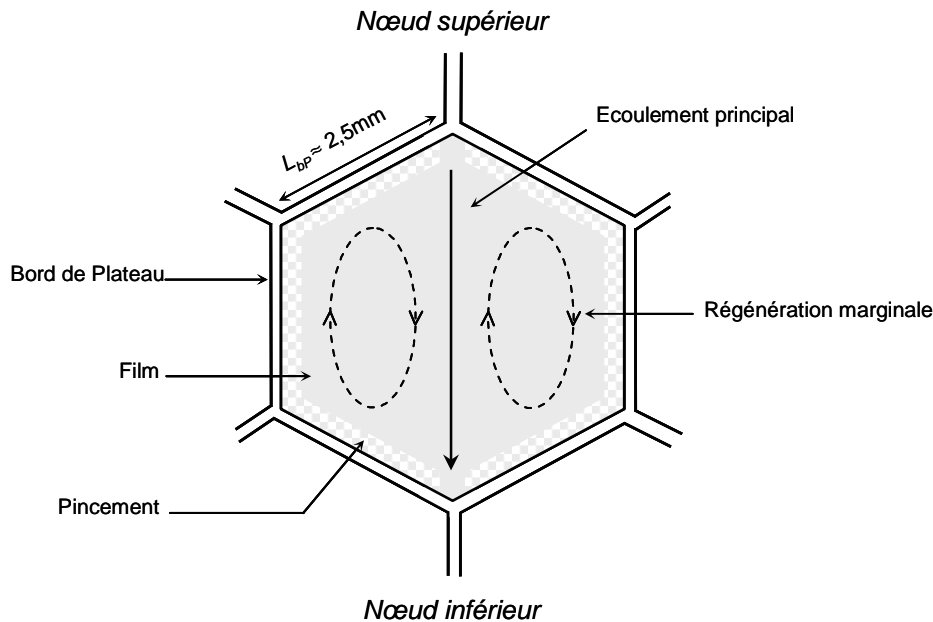
Nous avons pu compléter cette étude en nous intéressant à l'organisation des nanoparticules dans une zone faiblement rugueuse (figure V.12). L'image d'A.F.M. à deux dimensions et sa transformée de Fourier révèlent que les briques élémentaires sont assemblées de manière très compacte sur de larges régions avec une périodicité de l'ordre de grandeur des particules (soit  $\sim 13\text{nm}$ ). L'organisation ne présente pas un ordre cristallin parfait mais révèle l'existence d'une direction privilégiée d'organisation (visible à l'œil nu sur le cliché central). Ces résultats doivent certainement beaucoup au caractère très monodisperse des particules et expliquent en partie les faibles effets de densification observés lors du traitement thermique.



**Figure V.12 :** Images d'A.F.M. à deux dimensions (a et b) de la surface d'un film de mousse solide. La figure (c) représente la transformée de Fourier de l'image (b).

Comme nous l'avons rappelé au paragraphe 1.1.4, les conditions d'écoulement hydrodynamique ( $Pe > 1$ ) peuvent avoir une influence sur l'organisation d'une assemblée d'objets fortement concentrés. Si l'on analyse les morphologies présentées précédemment sous cet angle, alors il apparaît que les films sont des lieux où coexistent des régions de forts écoulements, des zones plus faiblement cisailées et des zones soumises à des écoulements « croisés ». Ce type de description nous permet de faire une analogie avec les travaux de Carrier et al. <sup>[23]</sup> sur la contribution des films au drainage au sein d'une mousse. Dans cette étude, les auteurs montrent que dans certaines conditions de fraction liquide et de taille de films ceux-ci peuvent participer de façon non négligeable à l'écoulement du liquide. Par ailleurs, ils précisent que l'écoulement peut adopter différentes formes suivant les caractéristiques physico-chimiques de la phase continue et à priori suivant la force de disjonction régnant au sein des films. Par exemple, ils ont observé l'écoulement au sein d'un film situé dans une mousse soumise à des conditions de drainage forcé. Ils ont pu constater que dans certains cas où les films sont de grande dimension ( $L_{bp} \approx 2,5\text{mm}$ ), les contours peuvent présenter des « pincements » (effet de « *dimple* », représenté par une zone en damier sur la figure V.13) empêchant le liquide de s'écouler ce qui induit un important gonflement (épaisseur  $\approx 2\mu\text{m}$ ). Dans ces conditions, ils ont observé une zone d'écoulement principale située au centre du film entre les nœuds supérieurs et inférieurs (figure V.13). Sur les cotés, on peut distinguer deux

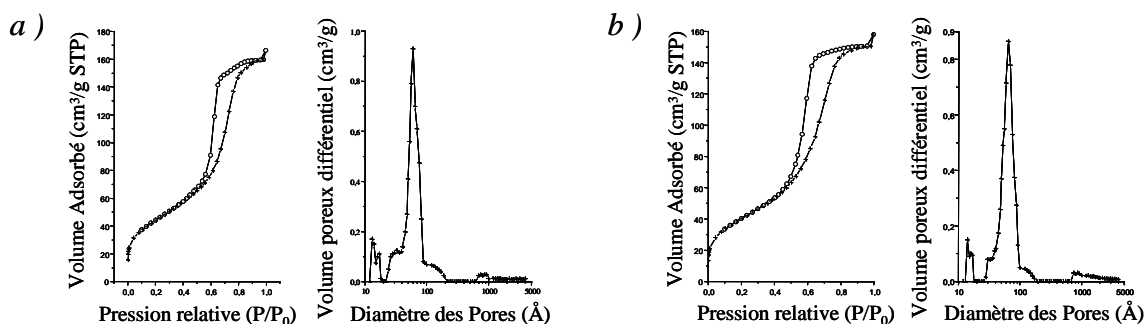
zones instables (tourbillonnaires) que les auteurs assimilent à des mouvements de régénération marginale dont l'origine est certainement liée à des gradients de tension de surface (courants de Marangoni). Dans ce contexte, nos observations semblent aller dans le sens d'une participation des films à l'écoulement. De plus, il semble plausible que l'écoulement se déroule avec des gradients de vitesse important (d'où la coexistence de régions plus ou moins cisailées) et suivant des directions variables. Pour aller plus loin dans cette analyse, il eu été utile de cartographier l'ensemble de la surface d'un film pour sonder des effets à plus grande échelle. Ce travail représente une grande difficulté expérimentale car les films sont souvent cassés (soit avant la manipulation, soit pendant) et parce qu'ils présentent une courbure qui restreint l'observation à de petites régions planes (le porte échantillon ne se déplace que dans deux dimensions). Ce type d'analyse pourra prochainement être effectuée grâce à un microscope électronique à haute résolution.



**Figure V.13 :** Représentation schématique de l'écoulement au sein d'un film de mousse d'après Carrier et al.<sup>[23]</sup>

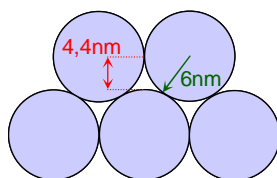
Pour compléter cette étude mésostructurale, nous avons réalisé des expériences de sorption d'azote. Celles-ci doivent nous permettre d'évaluer la surface spécifique de ces mousses et d'appréhender de façon indirecte le degré d'organisation des particules en volume par l'intermédiaire de la porosité inter-particulaire. Dans un premier temps, nous avons caractérisé des échantillons obtenus en l'absence de d'agents floculants (solutions salines) et pour des tailles de particules de l'ordre de 12nm. Le seul paramètre variable concerne les conditions de séchage de la mousse : conditions ambiantes (figure V.14.a) ou conditions contrôlées (60°C / 20% d'humidité, figure V.14.b). Les deux systèmes présentent les mêmes caractéristiques ce qui tend à montrer le caractère reproductible des mesures et l'absence d'effet des conditions de séchage mises en œuvre sur la

mésostructure. Dans les deux cas les isothermes d'adsorption présentent une forme du type IV associée à une hystérèse de type H<sub>1</sub> (figure V.14). Ce type de comportement est caractéristique d'un matériau mésoporeux avec une distribution très étroite de mésopores.



**Figure V.14 :** Isothermes de sorption d'azote et distribution B.J.H. pour des échantillons préparés avec des particules de type Ludox<sup>®</sup> en l'absence d'agents flocculants et pour des conditions de séchage non contrôlées (a) ou contrôlées (60°C / 20% d'humidité).

Ce résultat est bien confirmé par la distribution des diamètres de pores qui se présente dans les deux cas sous la forme d'un pic étroit centré à 7nm. Si l'on considère un empilement de sphères quasiment monodisperses (de rayon 6nm) alors les lacunes de ce réseau sont caractérisée par deux distances caractéristiques 4,4nm (suivant la tranche) et 8,8nm (suivant la profondeur de la lacune, figure V.15). Sur la base de cette analyse qualitative et compte tenu de la finesse du pic, nous pouvons dire que la valeur de 7nm est de l'ordre de grandeur de la distance interparticulaire moyenne ( $\frac{8,8+4,4}{2} = 6,6$ ) d'un réseau compact de sphères monodisperses de rayon 6nm.



**Figure V.15 :** Représentation schématique d'un empilement compact de sphères monodisperses.

La surface spécifique (B.E.T.) développée par les deux échantillons est de l'ordre de 158m<sup>2</sup>/g (Tableau V.2) avec une forte contribution de la mésoporosité (S<sub>B.J.H.</sub> ≈ 184m<sup>2</sup>/g)\*.

Echantillons Modèles	∅ <sub>part.</sub> =12nm (25°C)	∅ <sub>part.</sub> =12nm (60°C)	∅ <sub>part.</sub> =12nm (25°C+NaCl)	∅ <sub>part.</sub> =12nm (25°C+AlCl <sub>3</sub> )	∅ <sub>part.</sub> =70nm (25°C)	∅ <sub>part.</sub> =180nm (25°C)
Surface B.E.T. (m <sup>2</sup> /g)	158	146	152	188	22	23
Surface B.J.H. (m <sup>2</sup> /g)	184	200	187	221	18	17

\* surface calculée à partir de la courbe de désorption.

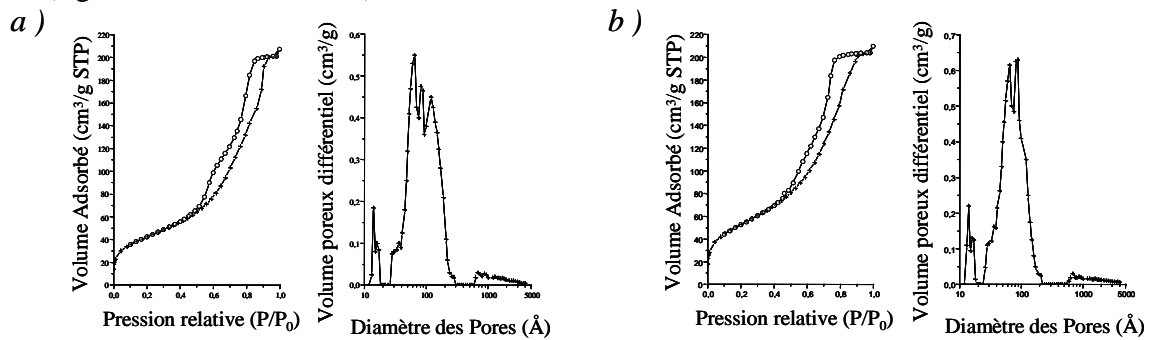
**Tableau V.2 :** Mesures des surfaces B.E.T. et B.J.H. pour les différents échantillons étudiés.

\* Le décalage entre ces deux valeurs révèle une nouvelle fois l'incertitude sur les mesures B.E.T. et B.J.H.

Ces valeurs sont faibles et induites par la porosité intrinsèque des particules de Ludox<sup>®</sup> ( $S_{B.E.T.} \approx 230 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

Dans un second temps, nous avons fait varier la force ionique de la phase continue dans le but de modifier la morphologie du gel formé et donc la porosité du squelette nanostructuré. Une première série d'expériences a porté sur l'utilisation de solutions riches en agents flocculants de différentes valences (NaCl et  $\text{AlCl}_3$ ). Ces solutions ont été appliquées par mouillages sur des mousses calibrées contenant la même dispersion que précédemment (Ludox<sup>®</sup> HS 40). Les résultats sont présentés sur la figure V.16.

Dans les deux cas, les isothermes de sorption conservent les caractéristiques d'un matériau mésoporeux (isothermes de type IV et hystérèse de forme  $H_1$ ) et les distribution de taille de pore s'élargissent dans un domaine allant de 4 à 20nm. Ainsi, la valence du cation utilisé pour accroître la force ionique ne semble pas affecter la mésostructure du point de vue des mesures de sorption d'azote (figures V.16.a et V.16.b).



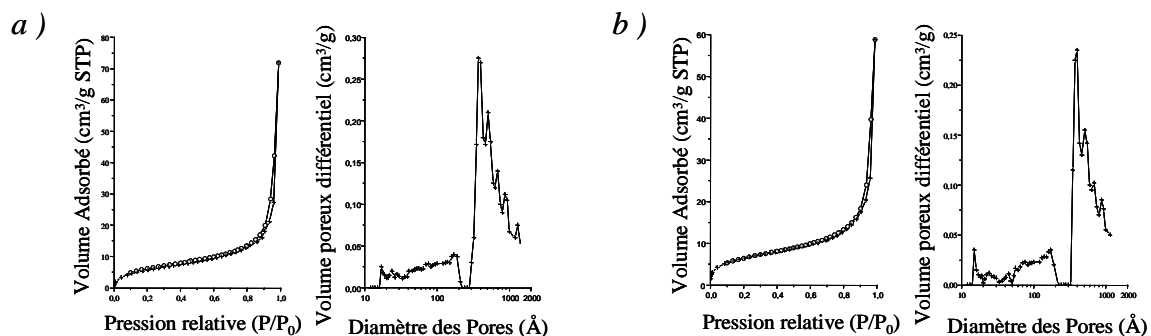
**Figure V.16 :** Isothermes de sorption d'azote et distribution B.J.H. pour des échantillons préparés avec des particules de type Ludox<sup>®</sup> en condition ambiante et mouillées avec une solution de NaCl (a) ou de  $\text{AlCl}_3$  (b).

En revanche, la comparaison des figures V.14 et V.16, nous permet de constater que l'ajout d'un agent flocculant induit un élargissement de la distribution poreuse. Nous pouvons analyser cette évolution morphologique en terme de cinétique de floculation plus rapide et de diminution de la dimension fractale du gel (agrégation de type amas-amas). En revanche, les surface B.E.T. et B.J.H. de ces mousses restent du même ordre de grandeur quelque soit le mécanisme de floculation mis en jeu. Cela confirme le rôle dominant joué par la porosité intrinsèque des particules. Dans un dernier temps, nous avons modifié la taille des particules dispersées ( $\varnothing \approx 70 \text{ nm}$  (figures V.17.a) et  $\varnothing \approx 180 \text{ nm}$  (figures V.17.b)). La gélification a été obtenue en l'absence d'agents flocculants et en conditions ambiantes de séchage pendant 48h.

Les isothermes de sorption de type II présentés sur la figure V.17 traduisent l'absence de mésopores et l'existence d'une macroporosité. Ce constat est confirmé par la distribution B.J.H.

qui révèle l'existence de pores dont le diamètre s'étend de 30 à 150nm. Cette évolution de la porosité est en accord avec l'augmentation de la taille des particules et de la porosité inter-particulaire. En revanche, nous ne constatons pas de différences significatives entre les échantillons préparés avec des particules de 70nm ou 180nm. Ce résultat est à considérer avec précaution car les techniques de sorption d'azote sont peu adaptées à l'étude des macropores.

Ces matériaux développent des surfaces spécifiques extrêmement faibles ( $S_{B.E.T.} \approx 20 \text{ m}^2/\text{g}$ , tableau V.2) que l'on peut associer à la nature peu poreuse des particules utilisées ainsi qu'à la disparition d'une grande partie des mésopores.



**Figure V.17 :** Isothermes de sorption d'azote et distribution B.J.H. pour des échantillons préparés avec des particules 70nm (a) ou 180nm (b) en l'absence d'agents flocculants et pour des conditions de séchage ambiante.

*Bilan partiel sur l'architecture mésoscopique :*

*L'architecture mésoscopique est caractérisée par un haut degré d'organisation en surface (A.F.M.) et en volume (sorption d'azote). Cette grande compacité de la nanostructure peut être reliée aux faibles variations volumiques observées lors des traitements thermiques. Nous avons montré que la distribution de cette porosité inter-particulaire pouvait être modifiée par une modification des conditions de floculation (force ionique) ou de la taille des particules mises en œuvre. Enfin, il semble que les films soient une région d'écoulement hydrodynamique et que la rugosité de surface des films y soit sensible.*

## 5 Discussion autour du mécanisme de gélification

Il est légitime de se demander comment un matériau monolithique peut résulter d'une telle procédure de drainage libre. En effet, dans des conditions similaires les mousses polymériques subissent une séparation de phase rapide, où en moins de 2h, la mousse initiale se plie aux lois de la thermodynamique : l'azote est dispersé dans l'atmosphère, l'eau et le polymère demeurent dans le bûcher dont le fond est décoré de fragments solides correspondant aux parties supérieures de la

mousses (il s'agit des zones séchant en premier). Dans le cas des mousses de nanoparticules, le mécanisme est différent puisque au-delà de dix heures, le bûcher contient une mousse pratiquement solide (dans la partie supérieure) et d'un liquide opalescent (dans la partie inférieure). Compte tenu de ces observations, nous pouvons simplement dire qu'une dispersion de nanoparticules draine moins vite qu'une phase continue en cours de polymérisation par un alkoxyde (silicium ou titane). De plus, il est très probable que cette différence de cinétique puisse être corrélée au fait que la déstabilisation de la dispersion se déroule principalement au sein de la mousse puisque au terme des 48 h, la phase liquide ayant parvenu à drainer comporte peu ou pas de précipité. Compte tenu des observations dont nous disposons, il est difficile d'aller plus loin dans l'explication. Le prochain chapitre a pour but d'éclairer cette discussion en étudiant d'un point de vue macroscopique puis local l'écoulement de ce type de dispersion.

## 6 Conclusion du chapitre 5

Au cours de ce chapitre, nous avons adapté le protocole introduit dans le chapitre 4 au cas d'une approche nanotectonique. Les résultats obtenus indiquent que cette approche est plus appropriée à la solidification d'une mousse. En effet, les structures ainsi formées peuvent être contrôlées de la même manière, en agissant sur la taille des bulles initiales et sur la fraction liquide, mais cette fois, l'étape de lyophilisation n'est plus nécessaire et peut être remplacée par un simple séchage en condition ambiante. Ce résultat simplifie grandement le protocole initialement développé pour l'approche polymérique. Sur un plan topologique, le réseau poreux présente la particularité d'être semi-fermé. Nous pensons que les conditions de minéralisation des films dépendent principalement des interactions électrostatiques entre interface et précurseur inorganique. En effet, les approches polymériques du type «  $S^+T$  » ont toujours mené à des porosités ouvertes, alors que les conditions «  $S^+T^+$  » (approche nanotectonique) ou «  $S^+T^0$  » (approche polymérique à  $\text{pH}\approx 2$ ) ont permis l'obtention de porosités semi-fermées. Il est probable que les particules de silice induisent un effet stérique supplémentaire mais des expériences complémentaires restent à faire pour l'établir. Au niveau des propriétés macroscopiques, les mousses nanostructurées connaissent une bonne stabilité thermique ( $\Delta V\approx 7\%$  après traitement à  $650^\circ\text{C}$ ) ce qui permet d'accéder de façon plus régulière à des objets monolithiques. Néanmoins, la tenue mécanique de ces objets reste faible. A l'échelle mésoscopique, la monodispersité des particules favorise une organisation compacte, mise en évidence par une distribution mésoporeuse étroite. Nous avons montré que cette distribution pouvait être élargie en modifiant les conditions de floculation et/ou la taille des particules. Par ailleurs, une étude A.F.M. menée sur les films a permis

de confirmer la bonne organisation des particules. De plus, l'analyse de la rugosité de surface des films nous a permis de mettre en évidence de fortes hétérogénéités entre des régions planes orientées suivant une direction privilégiée. semble indiquer qu'un écoulement s'y développe avec une influence sur la rugosité.

A présent, il nous faut comprendre l'origine des différences d'écoulement observées dans les approches polymériques et colloïdales. Notamment, en conditions de drainage libre où les différences sont les plus flagrantes avec dans un cas une déstabilisation rapide et dans l'autre, une solidification. En outre, il semble que la question de la fragilité mécanique associée aux mousses polymériques et dans une moindre mesure aux mousses particulières soit principalement contrôlée par l'écoulement au sein de la mousse.

## Références

- [1] B. Cabane, *Formulation des Dispersions*, Techniques de l'Ingénieur, *J 2 185*, **2003**
- [2] J.P. Jolivet, *De la solution à l'oxyde*, C.N.R.S. Editions, E.D.P. Sciences, *Paris*, **1994**
- [3] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, *London*, **1991**
- [4] D.F. Evans, H. Wennerström, *The Colloidal Domain*, Wiley, *New York*, **1994**
- [5] B.W. Derjagin, L. Landau, *Acta Physiochim. URSS* **1941**, *14*, 633
- [6] E.J.W. Verwey, J.G. Overbeek, *Theory of the stability of lyophobic colloids*, Elsevier, *Amsterdam*, **1948**
- [7] H. Yotsumoto, R.H. Yoon, *J. Colloid Interface Sci.* **1993**, *157*, 434
- [8] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62
- [9] D.N. Thomas, S.J. Judd, N. Fawcett, *Water Res.* **1999**, *33*, 1579
- [10] R.K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley, *New York*, **1979**
- [11] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press, *San Diego*, **1990**
- [12] D. Lootens, *Thèse de l'Université Paris VI*, **2004**
- [13] R. Hoffman, *J. Rheol.* **1998**, *42*, 111
- [14] H. Laun, *J. Rheol.* **1992**, *36*, 743
- [15] C. Voltz, M. Nitschke, L. Heymann, I. Rehberg, *Phys. Rev. E* **2002**, *65*, 051402
- [16] C. Sanchez, G. J. de A. A. Soler-Illia, F. Ribot, T. Lalot, C. R. Mayer, V. Cabuil, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3061
- [17] G. Subramanian, V. N. Manoharan, J. D. Thorne, D. J. Pine, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1261
- [18] G. T. Chandrappa, N. Steunou, J. Livage, *Nature* **2002**, *416*, 702
- [19] B.P. Binks, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1824
- [20] F. Chaput, B. Dunn, P. Fuqua, K. Salloux, *J. Non-Cryst. Sol.* **1995**, *188*, 11
- [21] D.R.E. Snoswell, T.J. Rogers, A.M. Howe, B. Vincent, *Langmuir* **2005**, *21*, 11439
- [22] B. Zhang, S.A. Davis, S. Mann, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1369
- [23] V. Carrier, S. Destouesse, A. Colin, *Phys. Rev. E* **2002**, *65*, 061404



## **Résumé du chapitre 5 :**

Dans ce chapitre, nous montrons que le protocole de synthèse introduit au chapitre 4 peut être aisément adapté à une approche nanotectonique. En outre, il semble que cette approche soit plus adaptée à la transcription de ce type d'empreinte. En effet, il est possible d'éliminer le solvant par séchage en conditions ambiantes au lieu d'une étape de lyophilisation lourde à mettre en place. Au niveau macrostructural, le contrôle dimensionnel et morphologique est obtenu dans des conditions similaires à l'approche polymérique. En revanche, nous montrons que des topologies semi-fermées sont accessibles par l'emploi de particules de charge négative et de molécules tensioactives chargées positivement. Nous avons associé ce résultat à la taille des objets induisant des répulsions stériques ainsi qu'à leur charge. En effet, des films ont pu être minéralisés par polymérisation d'un alkoxyde de silicium à un pH proche du point isoélectrique. A l'échelle mésoscopique, les particules sont organisées de façon compacte ce qui favorise certainement la bonne tenue thermique observée ( $\Delta V \approx 7\%$  après traitement à  $650^\circ\text{C}$ ). Cependant, la surface spécifique ainsi développée est faible et est associée à une porosité relativement monodisperse. Nous montrons qu'il est possible de modifier cette distribution en agissant sur les conditions de floculation ainsi que sur la taille des particules.

## **Transition :**

Les approches polymériques et nanotectoniques présentent de fortes singularités au niveau du séchage en condition ambiante. En revanche, dans les deux cas, les matériaux finalement obtenus sont caractérisés par une fragilité mécanique. Il est fortement probable que le drainage siègeant au sein de la mousse joue une part importante dans ces résultats. L'objet du prochain chapitre est d'étudier cette relation.

# Chapitre 6 :

## Etude des mécanismes de morphogenèse inorganique au sein d'une mousse

### Plan du chapitre

---

1 Concepts généraux sur le drainage .....	204
1.1 L'étude du drainage .....	204
1.2 Equation générale du drainage .....	205
2 Expériences.....	219
2.1 Système étudié.....	219
2.2 Etude expérimentale du drainage.....	219
3 Résultats et discussion .....	220
3.1 Caractérisation du système étudié.....	221
3.2 Etude du système de référence : eau/tensioactif.....	225
3.3 Ecoulement d'une dispersion eau/tensioactif/nanoparticules .....	232
3.4 Etude de l'écoulement à l'échelle d'un bord de Plateau .....	245
4 Conclusion du chapitre 6.....	252
Références.....	254
Annexe	

---

*L'écoulement siégeant au sein d'une mousse constitue pour nous un outil de contrôle structural à la fois original et efficace. Toutefois, il est probable que ce drainage ait une forte influence sur la polymérisation ou la floculation des différents précurseurs et dont une conséquence directe serait la fragilité des échantillons. De plus, il serait intéressant de comprendre pourquoi la lyophilisation est nécessaire lorsqu'une polymérisation est mise en œuvre et inutile dans le cas d'une floculation. Pour totalement maîtriser cet aspect du procédé, il nous faut comprendre comment s'écoulent les dispersions au sein de la phase continue et comment se développe la phase solide dans ces zones mouvementées.*

*De façon plus générale, l'étude de l'écoulement d'une dispersion de nanoparticules au sein d'une mousse intéresse un grand nombre de domaines allant de la formulation cosmétique ou agroalimentaire à la séparation de particules minérales par flottation.*

*Dans ce chapitre, nous proposons une étude macroscopique et locale (à l'échelle d'un bord de Plateau) de l'écoulement d'une dispersion aqueuse de nanoparticules de silice et de molécules tensioactives. Ce système présente le double avantage d'être suffisamment calibré pour obtenir des informations générales, tout en restant proche des formulations de mousses solides présentées dans les chapitres précédents.*

# 1 Concepts généraux sur le drainage

## 1.1 L'étude du drainage

Le drainage désigne l'écoulement de la phase liquide au sein d'une mousse sous les effets antagonistes de la gravité et de la capillarité.

Au premier abord, la description de ce phénomène hydrodynamique se rapproche de l'écoulement dans un milieu poreux solide succinctement introduit dans le chapitre 1. Cependant, le problème est plus complexe car la nature élastique des parois induit des déformations sous l'effet de l'écoulement et des forces capillaires associées.<sup>[1]</sup>

L'étude empirique de ce processus de retour à l'équilibre thermodynamique a débuté dans les années 1945 avec les travaux de Miles et al.<sup>[2]</sup> pour des mousses simplement constituées d'eau et de molécules tensioactives. Compte tenu de l'importance croissante des mousses dans de très nombreux domaines d'activités et de l'exigence de compréhension associée à cet usage intensif, les études se sont considérablement affinées pour aboutir au développement des premiers modèles théoriques, en 1965, sous l'impulsion de Lemlich et al.<sup>[3]</sup>. L'objet de ces approches théoriques est de décrire par une équation l'évolution spatiale et temporelle de la fraction liquide dans la mousse. Pour ce faire, les équations classiques régissant l'écoulement d'un fluide (équation de Navier-Stokes) sont mises en œuvre. La première équation proposée n'étant pas facilement exploitable hormis les cas où la tension de surface est négligeable,<sup>[4]</sup> une autre formulation est avancée par Goldfarb et al.<sup>[5]</sup> puis par Weaire et al.<sup>[6]</sup> sous la forme d'une équation différentielle non linéaire. Cette nouvelle modélisation sera confrontée à un grand nombre de résultats expérimentaux révélant des comportements limites non pris en compte, tels que : le cas d'une dissipation visqueuse siégeant principalement dans les nœuds<sup>[7]</sup> ou dans les bords de Plateau<sup>[8]</sup>, l'influence de la viscosité de surface<sup>[9]</sup>. Pour harmoniser l'ensemble de ces résultats, une équation du drainage dite : « généralisée » voit le jour en 2000 suite à une contribution de Koehler et al..<sup>[9]</sup>

Depuis 6 ans, certaines hypothèses de base ont été discutées<sup>[10]</sup> et l'étude expérimentale du drainage s'est particulièrement développée à l'échelle locale d'un bord de Plateau notamment grâce à des techniques optiques<sup>[11]</sup> ou de fluorescence<sup>[12, 13]</sup>. Toutefois, l'équation conserve son caractère général car elle permet de rendre compte d'un grand nombre de résultats expérimentaux.

L'existence de cette base théorique relativement robuste permet de progresser vers l'étude de systèmes plus complexes et comparables à ceux existant dans l'industrie : fluides visco élastiques,<sup>[14]</sup> suspensions de particules,<sup>[15]</sup> métal en fusion,<sup>[16]</sup> etc...

Dans la partie suivante, nous allons développer les éléments essentiels de cette théorie pour aboutir à une équation générale qui sera par la suite mise en œuvre lors de l'exploitation de nos résultats. Ensuite, nous évoquerons les résultats relatifs au drainage de nanoparticules dispersées dans un système eau-tensioactif.

## 1.2 Equation générale du drainage

Dans le paragraphe précédent, nous avons souligné l'analogie entre une mousse et un milieu poreux. En effet, l'étude du drainage comme l'étude des propriétés de transport macroscopiques au sein d'un milieu poreux a pour but d'établir une expression du débit de liquide s'écoulant au sein de la structure en fonction de paramètres géométriques propres à celle-ci et des forces mises en jeu pour générer l'écoulement. Cette relation est qualifiée d'équation générale du drainage. Pour y parvenir, la majorité des approches théoriques sont basées sur la description de l'écoulement au sein d'un volume élémentaire représentatif puis sur une moyenne à l'échelle globale de la mousse. La première étape consiste donc à définir cette unité structurale élémentaire.

### 1.2.1 Structure en « os de chien »

Une mousse est constituée de trois éléments structuraux : films, bords de Plateau (notés  $bp$ ) et nœuds. La première hypothèse simplificatrice suggérée au chapitre 4 est que les films en raison de leurs dimensions ne contiennent qu'un très faible volume d'eau et participent de façon négligeable à l'écoulement. Pour appuyer cette hypothèse, il faut considérer une mousse à « l'équilibre », c'est-à-dire relativement sèche ( $\varepsilon < 0,1\%$ ) et que l'on peut idéalisée sous la forme d'un empilement de bulles ayant la forme des cellules de Kelvin (chapitre 4, paragraphe 1.1) et déterminer le volume associé à chaque élément. Ainsi, pour une cellule de Kelvin, on peut montrer que :

$$V_{films} = \frac{1}{2} \cdot \left( 8 \cdot \frac{3\sqrt{3}}{2} \cdot l^2 + 6l^2 \right) \cdot h \approx 13,39 \cdot h \cdot l^2$$

$$V_{bp} \approx 12 \cdot \delta_a \cdot r^2 \cdot l \approx 1,93 \cdot r^2 \cdot l$$

$$V_{noeuds} = 6 \cdot \delta_n \cdot r^3$$

avec  $h$ , l'épaisseur des films ;  $l$ , la longueur d'une arête de la cellule de Kelvin ;  $r$ , le rayon de courbure d'un bords de Plateau ;  $\delta_a \cdot r^2$ , l'aire située entre trois cercles de même rayon  $r$

( $\delta_a = \sqrt{3} - \pi/2$ ) et  $\delta_n \approx 0,31$  un préfacteur relatif à la forme des nœuds dans l'hypothèse où ils résultent d'un empilement compact (taux d'empilement = 0,74) de bulles sphériques (cas d'une mousse humide).

Dans ce cas de figure, l'épaisseur ( $h$ ) des films ne dépasse pas 100nm (films noirs) et le volume de ceux-ci ne constitue qu'une fraction négligeable du volume liquide total ( $V_{films} + V_{bP} + V_{noeuds}$ ).

En conséquence, il est proposé de reconstruire le réseau interconnecté de nœuds et de bords de Plateau à partir d'une structure de base en forme « *d'os de chien* » (terme introduit par Koehler et al.<sup>[9]</sup>). On peut distinguer deux composantes au sein de ce volume élémentaire (figure VI.1) :

- une partie centrale se présentant comme un segment droit et que l'on qualifiera de bord de Plateau. Cet élément est défini par sa longueur  $L_{bP}$  et sa section  $a$ , tels que :

$$L_{bP} = L - \alpha \cdot r \text{ et } a = \delta_a \cdot r^2$$

où  $L$ , désigne la longueur de l'os de chien,  $\alpha$  et  $\delta_a$  sont des constantes géométriques telles que :

$$(\alpha = 4 \cdot \cos(109^\circ 28' / 2)) \text{ et } \delta_a = \sqrt{3} - \pi/2$$

- deux extrémités correspondant à des quarts de nœuds dont le volume évolue comme  $r^3$  ( $V_{noeuds} = 6 \cdot \delta_n \cdot r^3$ ).

*Par commodité de lecture, nous allons à présent redéfinir (cf-chapitre 4, paragraphe I.2) la notion de fraction liquide qui nous sera nécessaire par la suite et la manière dont elle est évaluée par conductimétrie.*

## 1.2.2 Fraction liquide

La fraction liquide d'une mousse ( $\varepsilon$ ) désigne le rapport volumique entre la phase continue liquide et la mousse dans son ensemble (phase continue et phase dispersée), telle que :

$$\varepsilon = V_{liquide} / V_{total} .$$

Il est possible d'établir une relation entre la fraction liquide et les dimensions caractéristiques de la structure dans l'hypothèse où la mousse est monodisperse et où l'on peut assimiler une bulle à une cellule de Kelvin. Dans ce cadre, on peut raisonner à l'échelle d'une seule cellule et écrire les relations suivantes :

$$\varepsilon = \frac{V_{liquide}}{V_{total}} = \frac{V_{bP} + V_{noeuds} + V_{films}}{V_{cellule \ de \ Kelvin}} \approx \frac{12 \times (0,161 \cdot r^2 \cdot L_{bP} + 0,241 \cdot r^3) + \frac{h}{2} \times 27 \cdot L_{bP}^2 \cdot (1 - 1,52\sqrt{\varepsilon})^2}{8\sqrt{2} \cdot L_{bP}^3}$$

$$\varepsilon \approx 0,171 \cdot \left(\frac{r}{L_{bP}}\right)^2 + 0,256 \cdot \left(\frac{r}{L_{bP}}\right)^3 + 1,19 \cdot \left(\frac{h}{L_{bP}}\right) \cdot (1 - 1,52\sqrt{\varepsilon})^2$$

avec :

- $V_{\text{cellule de Kelvin}} = 8\sqrt{2} \cdot L_{bP}^3$
- $V_{\text{films}} = \frac{h}{2} \times \text{Aire}_{\text{film}} \approx \frac{h}{2} \times 27 \cdot L_{bP}^2 \cdot (1 - 1,52\sqrt{\varepsilon})^2$  d'après Stone et al.<sup>[17]</sup>
- $V_{bP} + V_{\text{noeuds}} = 12 \cdot (0,161 \cdot r^2 \cdot l + 0,241 \cdot r^3)$  suivant les simulations numériques effectuées par Phelan et al.<sup>[18]</sup>

Dans l'hypothèse où les films participent de façon négligeable à la fraction liquide globale, on peut simplement exprimer  $\varepsilon$  en fonction de  $a$  et  $L_{bP}$ , telle que :

$$\varepsilon \approx 0,171 \cdot \left(\frac{r}{L_{bP}}\right)^2 + 0,256 \cdot \left(\frac{r}{L_{bP}}\right)^3 \approx \frac{a}{L_{bP}^2} \cdot \left(1 + 3,98 \sqrt{\frac{a}{L_{bP}^2}}\right)$$

avec  $a = \delta_a \cdot r^2 = (\sqrt{3} - \pi/2) \cdot r^2$

La fraction liquide est déterminée par conductimétrie en considérant la mousse comme un circuit électrique constitué de parties isolantes et conductrices (cf-chapitre 4, paragraphe 2.2.2.1). En effet, Phelan et al. ont montré que le rapport  $a/L^2$  pouvait être déterminé à partir de la conductivité ( $K$ ) de la mousse par la relation suivante :

$$\sqrt{\frac{a}{L^2}} \approx \sqrt{2} \cdot \left[ \sqrt{(3,17 \cdot K)^2 + K\sqrt{2}} - 3,17 \cdot K \right]$$

Là encore, cette approche est appliquée dans la limite où la contribution des films est négligée. Ainsi, il est important de garder en mémoire que la fraction liquide mesurée par conductimétrie nécessite à deux reprises des hypothèses structurales assez fortes : monodispersité et contribution négligeable des films à l'écoulement.

### 1.2.3 Ecoulement au sein de « l'os de chien »

L'objet de ce paragraphe est de formuler l'équation du drainage. La démonstration que nous vous proposons a été introduite en 2002 par Carrier et al.<sup>[10]</sup> à partir d'un travail de synthèse autour des développements théoriques les plus récents du moment et qui le demeurent. Ainsi, par construction, l'expression du débit à laquelle nous aboutirons sera très générale et nous permettra d'exploiter nos résultats expérimentaux.

Nous voulons exprimer un débit vertical ( $Q$ , en m<sup>3</sup>/s) de liquide s'écoulant à une vitesse  $V$  (en m/s) au sein d'une portion de mousse de section  $S$  (en m<sup>2</sup>), tel que :  $Q = V \cdot S$

Sachant que la portion de mousse est constituée d'un réseau d'os de chien orientés aléatoirement autour de la verticale et faisant avec celle-ci un angle  $\theta$ , il nous faut introduire une expression plus réaliste du débit, telle que :

$$Q = \int_0^{\pi/2} v_\theta \cdot \bar{a} \cdot n(\theta) d\theta \quad \text{VI.1}$$

où  $v_\theta$ , désigne la vitesse locale d'écoulement au sein d'un « os de chien » incliné d'un angle  $\theta$  par rapport à la verticale,  $\bar{a}$  désigne la section moyenne d'un « os de chien » et  $n(\theta)$  exprime le nombre de bords de Plateau inclinés d'un angle  $\theta$  par rapport à la verticale et coupant le plan horizontal de surface  $S$ .

L'objet des trois prochains paragraphes est de définir l'expression de chacun de ces termes :  $\bar{a}$ ,  $n(\theta)$  et  $v_\theta$ .

### 1.2.3.1 Détermination de $\bar{a}$

$$\bar{a} = \frac{\text{Volume d'un os de chien}}{\text{Longueur d'un os de chien}} = \frac{V_{bP} + (1/2) \cdot V_N}{L_{bP}} \quad \text{VI.2}$$

avec  $V_{bP}$ , le volume d'un bord de Plateau,  $V_N$ , le volume d'un nœud entier et  $L_{bP}$ , la longueur de l'os de chien.

### 1.2.3.2 Détermination de $n(\theta)$

La grandeur  $n(\theta)$  peut être définie comme le produit du nombre total d'os de chien dans la portion de mousse par la probabilité qu'un os de chien soit incliné d'un angle  $\theta$  et par la probabilité qu'un os de chien d'inclinaison  $\theta$  coupe le plan horizontal.

- le nombre total d'os de chien dans la portion de mousse :

Sachant qu'il y a 12 os de chien par bulle (cellule de Kelvin) et que l'on considère une portion de mousse de hauteur  $H$  et de section  $S$ , on a :

$$N_{bulles} = \frac{\text{Volume de mousse}}{\text{Volume d'une cellule de Kelvin}} = \frac{H \cdot S}{L_{bP}^3 \cdot 8\sqrt{2}} \quad \text{et} \quad N_{os \text{ de chien}} = 12 \cdot N_{bulles} = \frac{3}{2\sqrt{2}} \cdot \frac{H \cdot S}{L_{bP}^3}$$

- la probabilité qu'un os de chien soit incliné d'un angle  $\theta$  est :  $\sin(\theta)$
- la probabilité qu'un os de chien incliné d'un angle  $\theta$  coupe le plan horizontal est :

$$\frac{L_{bP} \cdot \cos(\theta)}{H}$$

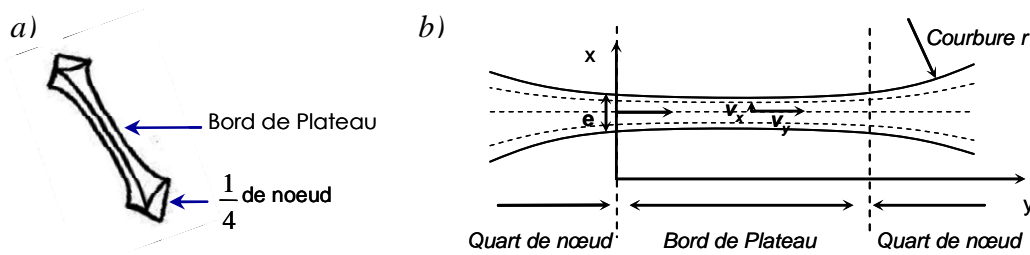
$$\text{Par suite : } n(\theta) = \frac{3}{2\sqrt{2}} \cdot \frac{S}{L_{bP}^2} \cdot \cos(\theta) \cdot \sin(\theta) \quad \text{VI.3}$$

### 1.2.3.3 Détermination de $v_\theta$

Il nous faut déterminer la vitesse locale d'écoulement au sein d'un os de chien incliné d'un angle  $\theta$  par rapport à la verticale ( $v_\theta$ ). Cette étape fait appel à l'équation de Navier-Stokes introduite au chapitre 1 (paragraphe 2.1.1). Afin d'obtenir une solution analytique à cette équation, il est nécessaire de réaliser un certain nombre d'hypothèses sur le fluide et son écoulement.

Nous allons considérer un écoulement à faible nombre de Reynolds (laminaire) d'un liquide Newtonien et incompressible saturant le volume interne de l'os de chien.

Le profil du champ de vitesse est de type Poiseuille (vitesse nulle à proximité immédiate des parois). De plus, nous considérons un écoulement unidimensionnel où les pressions de Laplace au sein du bord de Plateau ( $P$ ) sont équilibrées dans le plan horizontal car la mousse est homogène et la pression dans chaque bulle est identique ( $P = P_0 - \gamma/r$  avec  $P_0$ , la pression dans les bulles adjacentes au bord de Plateau considéré,  $\gamma$ , la tension de surface et  $r$ , le rayon de courbure du bord de Plateau). La structure en os de chien est fortement anisotrope. En conséquence, les distances caractéristiques de variation des vitesses locales parallèlement aux parois sont beaucoup plus grandes ( $\sim 1\text{cm}$  [10]) que les distances associées aux variations de vitesse suivant l'axe normal à l'écoulement (épaisseur faible, cf-figure VI.1.b).



**Figure VI.1** : Représentation schématique d'un os de chien [19] (a) et des champs de vitesse au sein d'un os de chien vu en coupe [20] (b).

Dans ces conditions, l'approximation de lubrification peut-être appliquée [20] et l'équation de Navier-Stokes peut s'écrire localement (à l'échelle d'un élément de fluide au sein d'un os de chien) sous une forme simplifiée où les termes inertiels (non-linéaires) sont négligés :

$$-\overrightarrow{\text{grad}}P + \rho \vec{g} = -\eta \Delta \vec{v} \quad \text{VI.4}$$

avec  $\vec{v}$ , la vitesse locale de l'élément de fluide considéré,  $P$ , la pression au sein du liquide,  $\rho$ , la densité du fluide et  $\eta$  sa viscosité dynamique (locale),  $\vec{g}$  désigne le champ de pesanteur.



Pour obtenir une équation macroscopique, il faut intégrer la relation locale VI.4 sur une tranche horizontale de mousse occupant toute la largeur du contenant afin que l'épaisseur soit grande devant la taille des bulles mais assez faible pour pouvoir moyennner sans perte d'informations.

$$\int_V \left( -\overrightarrow{\text{grad}P} + \rho \vec{g} \right) dV = -\int_V \left( \eta \Delta \vec{v} \right) dV \quad \text{VI.5}$$

Ici,  $V$ , désigne le volume de fluide dans la tranche considérée et  $P$ , est une grandeur macroscopique moyennée sur l'échelle de la bulle.

De façon plus précise, la dissipation visqueuse (terme de droite dans l'expression VI.5) peut se produire dans les bords de Plateau ou dans les nœuds (les films étant supposés ne pas participer à l'écoulement), dès lors, on peut décomposer le volume en deux parties ( $V_{bP}$  : le volume de la partie centrale de l'os de chien et  $V_N$ , le volume d'un demi-nœud ( $2 \cdot (1/4)$ ) afin de distinguer ces deux contributions.

La relation VI.5 devient :

$$\int_{V_{bP}+V_N} \left( -\overrightarrow{\text{grad}P} + \rho \vec{g} \right) dV = -\eta \left( \int_{V_{bP}} \left( \Delta \vec{v} \right) dV + \int_{V_N} \left( \Delta \vec{v} \right) dV \right) \quad \text{VI.6}$$

A présent, nous allons exprimer la vitesse locale d'écoulement ( $v_\theta$ ) au sein d'un os de chien incliné d'un angle  $\theta$  par rapport à la verticale et dont la direction est matérialisée par le vecteur :  $\overrightarrow{u_{bP}}$ .

$$\left( -\overrightarrow{\text{grad}P} + \rho \vec{g} \right) \cdot \overrightarrow{u_{bP}} \cdot (V_{bP} + V_N) = -\eta \cdot v_\theta \cdot \left( \int_{V_{bP}} \left( \Delta \frac{\vec{v}}{v_\theta} \right) \cdot \overrightarrow{u_{bP}} dV + \int_{V_N} \left( \Delta \frac{\vec{v}}{v_\theta} \right) \cdot \overrightarrow{u_{bP}} dV \right) \quad \text{VI.7}$$

La seconde étape consiste à séparer les contributions longitudinales et transverses à la dissipation visqueuse puis à adimensionner l'équation :

$$\left( -\left| \overrightarrow{\text{grad}P} \right| + \rho g \right) \cdot \cos(\theta) \cdot (V_{bP} + V_N) = \eta \cdot v_\theta \cdot \left( \frac{r^2 \cdot (L_{bP} - \alpha r)}{r^2} \left| \int_{V_{bP}} \left( \Delta_\perp \frac{\vec{v}}{v_\theta} \right) \cdot \overrightarrow{u_{bP}} dV \right| + \frac{r^2 \cdot (L_{bP} - \alpha r)}{(L_{bP} - \alpha r)^2} \left| \int_{V_{bP}} \left( \Delta_\parallel \frac{\vec{v}}{v_\theta} \right) \cdot \overrightarrow{u_{bP}} dV \right| + \frac{r^3}{r^2} \left| \int_{V_N} \left( \Delta \frac{\vec{v}}{v_\theta} \right) \cdot \overrightarrow{u_{bP}} dV \right| \right) \quad \text{VI.8}$$

Ensuite, nous pouvons extraire l'expression de  $v_\theta$  en fonction des trois intégrales adimensionnées que nous noterons respectivement  $I_{bP\perp}$ ,  $I_{bP\parallel}$  et  $I_N$  pour alléger l'écriture :

$$v_{\theta} = \frac{\left(-|\overrightarrow{\text{grad}P} + \rho g\right)}{\eta \cdot (L_{bP} - \alpha r) \cdot \left(I_{bP\perp} + \frac{r^2}{(L_{bP} - \alpha r)^2} \cdot I_{bPII} + \frac{r}{(L_{bP} - \alpha r)} \cdot I_N\right)} \cdot \cos(\theta) \cdot (V_{bP} + V_N) \quad \text{VI.9}$$

Enfin, nous pouvons exprimer  $v_{\theta}$  en fonction de la fraction liquide volumique ( $\varepsilon$ ) et de l'aire du bords de Plateau ( $a_{bP}$ ) :

$$v_{\theta} = \frac{2\sqrt{2}}{3} \cdot \frac{\left(-|\overrightarrow{\text{grad}P} + \rho g\right) \cdot L_{bP}^2 \cdot \varepsilon}{\eta \cdot \left(I_{bP\perp} \cdot \left(1 - \alpha' \sqrt{\frac{a_{bP}}{L_{bP}^2}}\right) + \sqrt{\frac{a_{bP}}{L_{bP}^2}} \cdot I'_N + \left(1 - \alpha' \sqrt{\frac{a_{bP}}{L_{bP}^2}}\right) \cdot I'_{bPII}\right)} \cdot \cos(\theta) \quad \text{VI.10}$$

avec  $\varepsilon = \frac{12 \cdot (V_{bP} + V_N)}{8\sqrt{2} \cdot L_{bP}^3}$ ,  $I'_N = \frac{I_N}{\sqrt{\delta_a}}$ ,  $I'_{bPII} = \frac{I_{bPII}}{\delta_a}$  et  $\alpha' = \text{constante géométrique} = \frac{\alpha}{\sqrt{\delta_a}} \approx 5,8$

A ce point de la démonstration, il nous reste à définir chacune des contributions à la dissipation visqueuse ainsi que le gradient de pression. Il s'agit de l'objectif fixé aux deux prochains sous paragraphes.

- Les intégrales  $I_{bP\perp}$ ,  $I_{bPII}$  et  $I_N$

- la contribution suivant l'axe normal à l'écoulement,  $I_{bP\perp}$  :

En 1995, il a été proposé de déterminer la valeur de cette intégrale en considérant un cas limite où l'écoulement se fait très majoritairement dans les bords de Plateau (pratiquement c'est le cas d'une mousse très sèche) et où la vitesse d'écoulement à proximité des interfaces est nulle (écoulement de Poiseuille). Ainsi Peters et al. trouvent numériquement <sup>[21]</sup> :

$$I_{bP\perp} = 49,699 = K$$

Cependant, dès 1965, Leonard et Lemlich <sup>[3]</sup> ont signalé l'importance de la viscosité de cisaillement de surface (imposée par la nature du tensioactif utilisé) sur l'écoulement au sein d'un bord de Plateau au même titre que la viscosité de volume. Ils introduisirent le rapport sans dimension  $(\eta \cdot r)/\eta_s$  (où  $\eta$  et  $\eta_s$  désignent respectivement la viscosité en volume et en surface) et montrèrent la dépendance existant entre celui-ci et le champ de vitesse. Plus la valeur du rapport augmente, plus les parois deviennent « fluides » (vitesse non nulle à proximité des parois) et plus l'écoulement moyen est accéléré.

Plus tard, Desai et Kumar évaluèrent numériquement ce coefficient d'accélération (noté  $\beta(a)$ ) <sup>[22]</sup> en fonction du rapport  $(\eta \cdot \sqrt{a})/\eta_s$  (nous rappelons que :  $a = \delta_a \cdot r^2$ ). Enfin, Carrier et al. ont

suggéré une expression analytique de ce coefficient en accord avec les développements numériques précédents.<sup>[10]</sup>

$$\beta(a) = 1 + 10.9 \cdot \frac{\eta}{\eta_s} \cdot \sqrt{a} + 6.2 \cdot \left( \frac{\eta}{\eta_s} \right)^{4/3} \cdot a^{2/3} - 12.5 \cdot \left( \frac{\eta}{\eta_s} \right)^{5/4} \cdot a^{5/8} \quad \text{VI.11}$$

Ainsi, nous obtenons une expression générale pour  $I_{bP\perp}$  :

$$I_{bP\perp} = \frac{K}{\beta(a)} \quad \text{VI.12}$$

- la contribution suivant l'axe de l'écoulement,  $I_{bPII}$  :

D'un point de vue expérimental l'existence de cette dissipation n'a jamais été révélée. Fort de ce constat, elle est toujours négligée et d'un point de vue théorique cette intégrale n'a jamais été évaluée. De plus, dans notre cas, les gradients s'expriment principalement suivant l'axe perpendiculaire à l'écoulement et de façon négligeable dans le sens de l'écoulement.

- la contribution des nœuds,  $I_N$  :

Cox et al.<sup>[23]</sup> ont évalué numériquement cette intégrale pour deux cas limites : pour  $\eta_s \rightarrow \infty$ ,  $I'_N = 121$  et pour  $\eta_s = 0$  alors  $I'_N = 250 \pm 25$ . Expérimentalement, les valeurs obtenues par Koehler et al.<sup>[7]</sup> sont comprises entre 100 et 300.

A présent, nous sommes en mesure de reconsidérer l'équation initiale du débit (relation VI.1) et d'en donner une expression développée :

$$Q = \int_0^{\pi/2} v_\theta \cdot \bar{a} \cdot n(\theta) d\theta = \frac{2\sqrt{2}}{3} \cdot \frac{\left( -\overrightarrow{\text{grad}P} + \rho g \right) \cdot L_{bP}^2 \cdot S \cdot \varepsilon^2}{3 \cdot \eta \cdot \left( I_{bP\perp} \cdot \left( 1 - \alpha' \sqrt{\frac{a_{bP}}{L_{bP}^2}} \right) + \sqrt{\frac{a_{bP}}{L_{bP}^2}} \cdot I'_N + \frac{a_{bP}/L_{bP}^2}{\left( 1 - \alpha' \sqrt{a_{bP}/L_{bP}^2} \right)} \cdot I'_{bPII} \right)} \quad \text{soit,}$$

en injectant l'expression de  $I_{bP\perp}$  et en négligeant  $I_{bPII}$  :

$$Q = \frac{2\sqrt{2}}{3} \cdot \frac{\left( -\overrightarrow{\text{grad}P} + \rho g \right) \cdot L_{bP}^2 \cdot S \cdot \varepsilon^2}{3 \cdot \eta \cdot \left( \frac{K}{\beta(a)} \cdot \left( 1 - \alpha' \sqrt{\frac{a_{bP}}{L_{bP}^2}} \right) + \sqrt{\frac{a_{bP}}{L_{bP}^2}} \cdot I'_N \right)} \quad \text{VI.13}$$

- Expression du gradient de pression

Par hypothèse, la mousse étudiée est monodisperse, par suite, la pression au sein des parois liquides est équilibrée dans le plan horizontal. De plus, l'écoulement étant considéré comme

unidirectionnel, on peut dire que le gradient de pression est purement vertical (suivant l'axe  $z$ ). Ce gradient de pression résulte du fait qu'une portion de mousse supporte le poids des portions supérieures. La portion se trouvant au sommet de la mousse est à la pression atmosphérique. En conséquence, pour une colonne (de hauteur  $h$ ) remplie de mousse, la pression au sein des bulles augmente en allant vers le bas de la colonne. Ce phénomène s'atténue lorsque la fraction liquide diminue. En dessous d'une fraction liquide ( $\varepsilon$ ) de  $\sim 5\%$  la mousse s'accroche aux parois et le gradient de pression diminue fortement jusqu'à être négligeable lorsque  $\varepsilon$  est inférieur à  $\sim 0,1\%$ .<sup>[19]</sup> A présent, nous allons traduire cette relation entre pression et hauteur de manière analytique.

D'une part, la relation de Laplace nous permet d'accéder à la pression au sein des parois liquides à une position verticale  $z$  (notée :  $P_{liq}(z)$ ) en fonction de la pression au sein des bulles environnantes (notée :  $P_{gaz}(z)$ ) et des forces capillaires, par la relation suivante :

$$P_{liq}(z) = P_{gaz}(z) - \frac{\sigma}{r(z)}$$

D'autre part, on peut rendre compte du gradient de pression régnant au sein des bulles de gaz en fonction de la hauteur  $z$  par l'expression suivante :

$$P_{gaz}(z) = P_0 + \rho \cdot g \cdot \int_z^H \varepsilon(\xi) d\xi$$

où  $P_0$  est la pression au sein de la bulle située au sommet de la colonne ( $P_0 \approx P_{atm} - 2\sigma/R$ ) et où le second terme est une contribution associée : à la fraction liquide ( $\varepsilon$ ), à la densité du liquide ( $\rho$ ) ainsi qu'à la gravité. Cette dernière contribution augmente lorsque la hauteur considérée diminue.

Si l'on injecte cette dernière expression dans la relation relative à  $P_{liq}(z)$ , on obtient :

$$P_{gaz}(z) = P_0 + \rho \cdot g \cdot \int_z^H \varepsilon(\xi) d\xi - (\sigma/r(z)) = P_0 + \rho \cdot g \cdot \int_z^H \varepsilon(\xi) d\xi - (\sigma \sqrt{\delta_a} / \sqrt{a(z)})$$

Par suite :  $\overrightarrow{grad} P_{liq}(z) = (-\rho \cdot g \cdot \varepsilon(z) + (\frac{\sigma \sqrt{\delta_a}}{2a^{3/2}} \cdot \frac{da}{dz}) - (\sigma/r(z))) \cdot \vec{u}(z)$

avec  $\vec{u}(z)$ , le vecteur unitaire vertical.

### 1.2.3.4 Equation générale du drainage

Désormais, nous pouvons intégrer cette expression du gradient de pression dans la relation VI.13 et ainsi accéder à une écriture complète du débit  $Q$  :

$$Q = \frac{2\sqrt{2}}{3} \cdot \frac{\left( \rho \cdot g \cdot (1 - \varepsilon) + \left( \frac{\sigma \sqrt{\delta_a}}{2a^{3/2}} \cdot \frac{da}{dz} \right) \cdot L_{bp}^2 \cdot S \cdot \varepsilon^2 \right)}{3 \cdot \eta \cdot \left( \frac{K}{\beta(a)} \cdot \left( 1 - \alpha' \sqrt{\frac{a_{bp}}{L_{bp}^2}} \right) + \sqrt{\frac{a_{bp}}{L_{bp}^2}} \cdot I'_N \right)} \quad \text{VI.14}$$

Comme nous l'avons indiqué dans le premier paragraphe, cette relation a le mérite de relier différents cas limites en terme de dissipation visqueuse. Nous allons présenter chacun de ces cas dans le prochain paragraphe.

## 1.2.4 Les deux régimes limites

### 1.2.4.1 Pour les faibles fractions liquides : modèle des canaux

Ce cas de figure correspond à un grand nombre de cas pratiques où la mousse se trouve dans un état « d'équilibre » à la suite d'une période de drainage libre.

Dans ces conditions, la dissipation visqueuse se développe majoritairement dans les bords de Plateau ( $L_{os \text{ de chien}} = L_{bp}$  car  $\alpha$  (et donc  $\alpha'$ ) est nul) et le gradient de pression du gaz au sein des bulles est nul. Ainsi, en négligeant la contribution des nœuds et le gradient de pression, on obtient :

$$Q = \frac{2\sqrt{2}}{3} \cdot \frac{\rho \cdot g \cdot L_{bp}^2 \cdot S}{3 \cdot \eta \cdot K} \cdot \beta(a) \cdot \varepsilon^2 \quad \text{VI.15}$$

Si l'on examine les conditions de glissement aux parois nous pouvons distinguer deux autres cas limites.

- *Le modèle des canaux rigides*

Dans le cas où les interfaces sont constituées de monocouches « rigides » de tensioactifs, la viscosité interfaciale est grande et la vitesse à proximité des parois s'annule ( $\eta_S \rightarrow \infty$  par suite  $\beta(a) \rightarrow 1$  et  $v_{\text{parois}} \approx 0 \text{ m.s}^{-1}$ ).

L'expression du débit devient :

$$Q = \frac{2\sqrt{2}}{3} \cdot \frac{\rho \cdot g \cdot L_{bp}^2 \cdot S}{3 \cdot \eta \cdot K} \cdot \varepsilon^2 \quad \text{VI.16}$$

Le profil du champ de vitesse se rapproche d'un écoulement de type Poiseuille.

▪ *Le modèle des canaux mobiles*

Dans l'hypothèse intermédiaire d'une monocouche « mobile » de tensioactifs aux parois, la viscosité de surface diminue et intervient comme un paramètre ajustable (par le biais de  $\beta(a)$ ) dans l'expression du débit :

$$Q = \frac{2\sqrt{2}}{3} \cdot \frac{\rho \cdot g \cdot L_{bP}^2 \cdot S}{3 \cdot \eta \cdot K} \cdot \beta(a) \cdot \varepsilon^2 \quad \text{VI.17}$$

Le profil du champ de vitesse se rapproche d'un écoulement de type Bouchon.

### 1.2.4.2 Pour les fortes fractions liquides : modèle des nœuds

De façon réciproque, si l'on considère une mousse avec une forte fraction liquide alors la contribution des nœuds est prépondérante sur celle des bords de Plateau et l'expression du débit devient :

$$Q = \frac{2\sqrt{2}}{3} \cdot \frac{\left( \rho \cdot g \cdot (1 - \varepsilon) + \left( \frac{\sigma \sqrt{\delta_a}}{2a^{3/2}} \cdot \frac{da}{dz} \right) \cdot L_{bP}^2 \cdot S \right)}{3 \cdot \eta \cdot \Gamma'_N} \cdot \frac{\varepsilon^2}{\sqrt{a_{bP}/L_{bP}^2}} \quad \text{VI.18}$$

*Dans l'hypothèse où les contributions capillaires sont négligeables, cette expression devient :*

$$Q = \frac{2\sqrt{2}}{3} \cdot \frac{\rho \cdot g \cdot L_{bP}^2 \cdot S}{3 \cdot \eta \cdot \Gamma'_N} \cdot \frac{\varepsilon^2}{\sqrt{a_{bP}/L_{bP}^2}} \quad \text{VI.19}$$

## 1.2.5 Etude expérimentale du drainage

### 1.2.5.1 Drainage forcé

Nous avons pu constater l'intérêt d'un mouillage continu pour la formulation contrôlée d'objets poreux. Cette approche expérimentale est aussi et surtout un outil largement exploité pour l'étude des régimes d'écoulement au sein des mousses.<sup>[18]</sup>

Dans ce contexte, la méthode générale consiste à faire évoluer la fraction liquide en fonction du débit de mouillage et d'analyser cette évolution en 1 point (1 électrode située au centre de la colonne) en traçant l'évolution de la fraction liquide ou du rapport  $a/L^2$  en fonction du débit appliqué.

Pratiquement, la mousse initialement sèche est mouillée suivant un cycle qui va d'abord dans le sens d'une augmentation des débits puis un retour à l'identique mais dans un sens décroissant. Pour chaque débit, un palier d'environ 15 min est pratiqué afin de s'assurer du caractère stationnaire de l'impédance mesurée. La comparaison des impédances mesurées sur une électrode au cours du cycle aller/retour permet de s'assurer de la reproductibilité des résultats et de sonder l'influence de la coalescence. Cette dernière peut induire une augmentation de l'impédance mesurée en raison d'un nombre décroissant de bords de Plateau.<sup>[24]</sup>

Cette méthode présente l'avantage de donner accès à des mesures précises sur de petits volumes (taille d'une électrode) et d'autoriser des comparaisons en raison de sa large utilisation. Néanmoins, l'hypothèse structurale d'une mousse homogène et monodisperse revêt une importance particulière car elle conditionne à la fois la validité du modèle de passage de l'impédance au rapport  $a/L^2$  comme celui du passage de  $a/L^2$  à la fraction liquide ainsi que la pertinence de la mesure qui sonde principalement le volume suivant le champ horizontal.

### 1.2.5.2 Drainage libre

Le drainage libre correspond à l'évolution naturelle de la fraction liquide au sein d'une mousse. En effet, cette technique consiste à fixer une fraction liquide initiale ( $\varepsilon_0$ ) assez élevée et homogène au sein de la mousse par une période de drainage forcé, puis, à laisser la fraction liquide évoluer librement au cours du temps. A partir de l'instant  $t_0$  où le mouillage est interrompu, « *un front sec* » apparaît au sommet de la mousse et on suit l'évolution temporelle du profil de fraction liquide en continu en un point central de la colonne (situé à une hauteur  $z$ ) jusqu'à ce qu'il atteigne un état stationnaire où les forces capillaires compensent l'effet de la gravité. La mesure des diamètres de bulles au cours de l'expérience permet d'appréhender l'existence de coalescence ou de mûrissement.

D'un point de vue analytique, la résolution de la loi de conservation de la matière suivant l'axe  $z$  (écoulement unidimensionnel) permet de retrouver l'évolution de la fraction liquide en fonction du temps suivant une loi de puissance décroissante.<sup>[24]</sup> Pour parvenir à un tel résultat, il est d'abord nécessaire de négliger les phénomènes capillaires (sauf au sommet de la mousse où ils conditionnent l'équilibre des forces) ainsi que la coalescence. En effet, la rupture de films situés dans les parties supérieures au point de mesure pourrait générer un relargage de solution modifiant les conditions d'écoulement. Enfin, il faut se doter de conditions aux limites réalistes, telles qu'à l'instant  $t_0$  :

- au sommet de la mousse ( $z=H$ ) : le flux est nul et les forces capillaires compensent l'effet de

la gravité (situation stationnaire).

- au bas de la mousse ( $z=0$ ) : la mousse est humide (bulles sphériques) et les bulles sont en empilement compact tel que  $\varepsilon=0,26$ .

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \frac{\partial(Q/S)}{\partial z} = 0 \quad \text{VI.20}$$

Dans ces conditions, il a été montré que la fraction liquide suivait une loi du type <sup>[19]</sup> :

$$\varepsilon \propto t^{\frac{-1}{\chi-1}} \quad \text{VI.21}$$

où la puissance  $\chi$  peut varier entre deux valeurs limites :

- $\chi = 1,5$  pour une mousse présentant une fraction liquide élevée dans laquelle la dissipation visqueuse se fait principalement au niveau des nœuds ( $I_N$  grand).
- $\chi = 2$  pour une mousse sèche dans laquelle la dissipation visqueuse se fait principalement au niveau des bords de Plateau ( $I_N$  petit).

### 1.2.5.3 Drainage par front

Dans cette approche, une fraction liquide initiale ( $\varepsilon_1$ ) est imposée de façon homogène par le biais d'un drainage forcé à un débit  $Q_1$  puis, à un instant donné, le débit de mouillage est augmenté ( $Q_2$ ) et un front de liquide ( $\varepsilon_2$ ) apparaît traversant la mousse de haut en bas à vitesse constante. La propagation du front liquide ainsi généré est alors suivie par l'intermédiaire des mesures d'impédance sur l'ensemble des électrodes en fonction du temps. La mesure de la vitesse de propagation du front ( $v_f$ ) et sa comparaison avec le débit appliqué ( $Q_2$ ) permet de déterminer la fraction liquide ( $\varepsilon_2$ ).

Pour ce faire, le système doit satisfaire trois hypothèses :

- tout le fluide doit participer à l'écoulement (on néglige la contribution du liquide contenu dans les films) afin de pouvoir écrire que :

$$v_s = \frac{Q}{S} = \varepsilon \cdot v_f \quad \text{VI. 22}$$

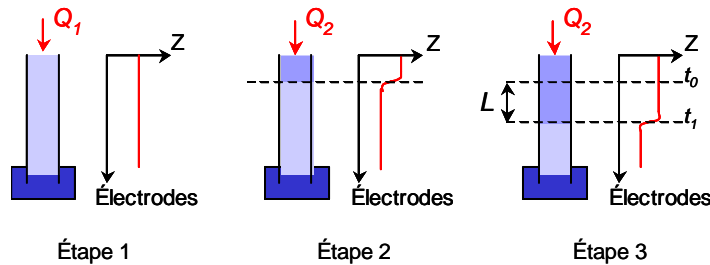
- le front doit être horizontal et plat sur toute la section de colonne, de plus, il ne doit pas se déformer au cours du temps.
- le gradient de liquide généré ne doit pas intervenir sur l'écoulement

La vitesse du front entre deux électrodes séparées d'une distance donnée (centre à centre) est alors déterminée en mesurant le temps (acquisition continue) nécessaire au passage du front de l'une à



l'autre. Le front n'étant pas parfaitement horizontal, la position du front est prise à mi-distance entre l'impédance maximale et l'impédance minimale (figure VI.2).

La vitesse est évaluée entre plusieurs électrodes dont la plus basse est située à ~15cm au dessus de la solution moussante afin d'éviter les erreurs de mesure liées à la remontée capillaire au contact de la solution (bas de colonne).



**Figure VI.2 :** Représentation schématique d'une expérience de drainage par front où  $Q_2 > Q_1$ . Adaptée de [25].

La vitesse de front ainsi mesurée, il est possible d'accéder à la fraction liquide par deux méthodes. Quelque soit la fraction liquide initiale ( $\varepsilon_1$ ) et finale ( $\varepsilon_2$ ), il a été montré [7] que la vitesse de front ( $v_f$ ) pouvait leur être reliée par l'expression suivante :

$$v_f = \frac{\varepsilon_2^\chi - \varepsilon_1^\chi}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}$$

Dans la limite où  $Q_2 \gg Q_1$  alors  $\varepsilon_2 \gg \varepsilon_1$ , il est possible de faire l'approximation que :

$$v_f = v_2 = \text{vitesse de l'écoulement au débit } Q_2 \text{ et dans ces conditions : } \varepsilon_2 = Q_2/v_f = Q_2/v_2 .$$

L'hypothèse initiale ( $\varepsilon_2 \gg \varepsilon_1$ ) limite l'utilisation de cette technique aux grandes fractions liquides. De plus, la mesure peut être faussée par des effets dissipatifs liés à un trop fort gradient de fraction liquide entre  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$ .<sup>[19]</sup>

Pour cette raison, une variante basée sur l'application de faibles gradients de fraction liquide (« petits fronts ») a été proposée.<sup>[19]</sup>

Cette approche consiste à appliquer des gradients de mouillage avec un rapport  $a=Q_2/Q_1$  constant et assez proche de 1 (typiquement 1,5).

Dans l'hypothèse où  $Q \propto \varepsilon^\chi$ , alors :

$$v_f = \frac{a-1}{a-a^{1-1/\chi}} \cdot v_2 = \frac{a-1}{a^{1/\chi}-a} \cdot v_1$$

Pratiquement, l'exposant  $\chi$  peut être déterminé en traçant  $Q_2$  (ou  $Q_1$ ) en fonction de  $Q_2/v_f$  (ou  $Q_1/v_f$ ) et en utilisant l'hypothèse que  $Q \propto \varepsilon^\chi$ . Connaissant  $v_f$  et  $\chi$ , il est possible d'obtenir  $v_2$  ou  $v_1$  par la relation précédente et d'en déduire les fractions liquides grâce à :

$$\varepsilon_1 = Q_1/v_1 \text{ et } \varepsilon_2 = Q_2/v_2$$

Ces méthodes présentent l'avantage de donner accès à une information volumique (la vitesse est mesurée entre deux points plus ou moins éloignés) complémentaire de l'information locale suivant le plan horizontal obtenue par l'étude de la fraction liquide en un point de la mousse. De plus, cette technique permet de s'affranchir du modèle de passage entre impédance et fraction liquide puisque la mesure d'impédance a pour seul rôle de permettre la détection du passage du front.

## 2 Expériences

### 2.1 Système étudié

Une nouvelle fois, nous avons utilisé le bromure de tétradécyl triméthyl ammonium (T.T.A.B.) comme molécule tensioactive pour l'ensemble de ces expériences. Ce tensioactif est à la fois couramment utilisé dans les stratégies de mésostructuration inorganique ainsi que dans les études expérimentales du drainage.

Cette molécule a été utilisée sans purification (pureté  $\geq 99\%$ ). Les solutions sont préparées par dissolution du T.T.A.B. dans de l'eau déminéralisée pour atteindre des concentrations de 10 fois la C.M.C. soit  $3,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$  ( $M_{T.T.A.B.} = 336,41 \text{ g/mol}$  et  $C.M.C._{T.T.A.B.} = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ ).

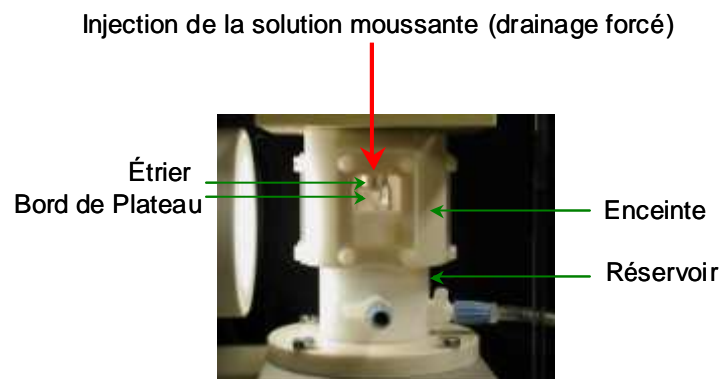
Les nanoparticules de silice ont été achetées (Sigma-Aldrich, *Ludox<sup>®</sup> HS 40*) sous la forme d'une dispersion en phase aqueuse à pH=9,8 (charge de surface négative) stabilisée par des contre ions (sodium). Le diamètre des colloïdes est  $\sim 12 \text{ nm}$  avec un pourcentage massique de 40% en solution. La solution présente une densité de 1,3 à 25°C (densité de la silice =2,27). Les dispersions eau/tensioactif/nanoparticules sont réalisées en deux temps. En premier lieu, une solution eau/tensioactif à 10 fois la C.M.C. et de pH proche de 9,8 est préparée. Lorsque les molécules tensioactives sont totalement dissoutes, la quantité nécessaire de dispersion *Ludox<sup>®</sup>* est introduite goutte à goutte sous agitation et à température ambiante. De façon générale, la suspension ainsi préparée est mise en œuvre après 30 min d'agitation.

### 2.2 Etude expérimentale du drainage

Les expériences de drainage en trois dimensions ont été réalisées par la méthode de conductimétrie présentée au chapitre 4 (paragraphe 2.2) sans modification particulière.

L'étude du drainage à l'échelle locale a été effectuée grâce à un montage réalisé par Olivier Pitois (Laboratoire de Physique des Matériaux Divisés et des Interfaces, Université de Marne-la-Vallée) avec son assistance ainsi que celle de Christèle Fritz (étudiante en thèse).

Le principe de cette méthode consiste à former un bord de Plateau en plongeant un étrier constitué de trois tubes métalliques d'environ 1 mm de diamètre et faisant un angle de  $120^\circ$  entre eux, dans une boîte circulaire (le réservoir) contenant la solution moussante. L'ensemble étrier / réservoir est situé au sein d'une enceinte (comprenant des fenêtres en verre) assurant l'isolation du dispositif et permettant de faciliter la formation du bord de Plateau en autorisant une saturation rapide de l'atmosphère en humidité. Un tube connecté à un ensemble seringue / pousse seringue permet d'injecter le liquide au-dessus du bord de Plateau (la partie centrale de l'étrier est percée) pour reproduire des conditions de drainage forcé. Enfin, il est possible de placer une bulle à la base du bord de Plateau (grâce à une seringue) pour simuler la présence d'un nœud. Deux caméras C.C.D. placées au-dessous et sur le côté du dispositif permettent de visualiser la section et le profil du bord de Plateau. L'espérance de vie d'un bord de Plateau ainsi formé dépend naturellement de la solution moussante et pouvait varier entre 30min et 1h dans notre cas. La figure VI.3 propose une photo numérique de l'ensemble réservoir / étrier / enceinte alors qu'un schéma plus complet est présenté en annexe.



**Figure VI.3 :** Photographie de l'ensemble étrier / enceinte / réservoir permettant l'étude locale de l'écoulement au sein d'un seul bord de Plateau.

### 3 Résultats et discussion

Ce paragraphe s'articule en 4 parties au cours desquelles nous caractériserons le système qui constituera la phase continue de la mousse sur le plan de ses propriétés interfaciales et volumiques (comportement rhéologique) (*partie 1*), ensuite nous débiterons l'étude du drainage au sein d'une mousse par conductimétrie sur un système eau / tensioactif qui nous servira de référence et de point de comparaison avec la littérature (*partie 2*). Dans un troisième temps, nous aborderons réellement l'étude du drainage des suspensions pour différentes concentrations en particules (*partie 3*), puis, nous étudierons ces écoulements à l'échelle locale (*partie 4*), avant de conclure.

## 3.1 Caractérisation du système étudié

Comme le montre l'équation générale du drainage (relation VI.14) l'écoulement est à la fois contrôlé par les paramètres de structure ( $a$ ,  $L$ ) que nous tenterons de calibrer et par les propriétés intrinsèques de la phase continue vis-à-vis de l'interface ( $\gamma$ ,  $\eta_s$ ) et en volume ( $\eta$ ). L'objet de cette première partie est de caractériser ces propriétés pour permettre l'interprétation ultérieure des courbes d'écoulement.

### 3.1.1 Propriétés de surface

Le comportement de nanoparticules chargées dans une solution de molécules tensioactives peut être rapproché de celui d'un polyélectrolyte. Dans ce contexte, même si l'adsorption directe des nanoparticules à l'interface est peu probable en raison de leur faible mobilité (grande taille relativement aux tensioactifs) et de leur faible caractère amphiphile, les effets envisageables sont nombreux et complexes à prévoir :

- pour une concentration fixée en particules, des complexes particules / tensioactifs peuvent se former au delà d'une concentration en tensioactifs appelée la Concentration d'Agrégation Critique (C.A.C.).<sup>[26]</sup> Ainsi, le sol de particules peut être « déstabilisé » et précipiter prématurément en fixant une certaine quantité de tensioactifs.
- les particules peuvent induire un effet d'écrantage entre têtes polaires tendant à réduire les répulsions et ainsi accroître l'adsorption de molécules tensioactives. En conséquence, l'aire d'interface par tête polaire doit diminuer (la monocouche présente une plus grande compacité).
- si les particules sont en excès alors les effets peuvent être opposés aux précédents et peuvent engendrer la rupture des films par écrantage des répulsions électrostatiques stabilisant les films noirs. De plus, on peut attendre une rigidification de l'interface associée à une concentration importante de particules à proximité de celle-ci (bonne affinité électrostatique).

Dans ce premier paragraphe, nous allons principalement sonder les effets mentionnés dans les deux premiers points grâce à des mesures de tension superficielle en condition statique. La stabilité et le caractère plus ou moins mobile de l'interface pourront être appréhendés indirectement à travers l'étude du drainage.

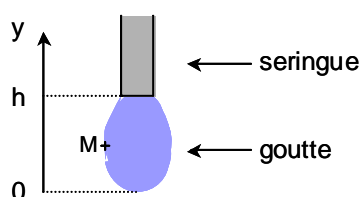
#### 3.1.1.1 Méthode de la goutte pendante

Cette méthode a été choisie car elle est bien adaptée à la mesure de tensions interfaciales relativement élevées ( $\sim 40 \text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ) et donc aussi pour sa large utilisation.

En pratique, une goutte de liquide est formée à l'extrémité d'une aiguille. La forme de cette goutte est déterminée par la compétition entre les forces de pesanteur et les forces capillaires. Le contour de la goutte en tout point  $M$  d'ordonnée  $y$  (figure VI.4) est décrit par l'équation de Laplace :

$$\gamma \cdot \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \Delta\rho \cdot g \cdot (y - h) + \frac{2 \cdot \gamma}{b}$$

où  $h$  et  $b$  sont respectivement l'ordonnée et le rayon de courbure au sommet de la goutte,  $R_1$  et  $R_2$  sont les deux rayons de courbure principaux au point considéré et  $\Delta\rho$  est la différence de densité entre les deux liquides.



**Figure VI.4 :** Profil d'une goutte lors d'une mesure de tension de surface.

Il est donc possible, en déterminant le profil de la goutte à l'équilibre (par numérisation d'image), de calculer la valeur de la tension interfaciale ( $\gamma$ ). Cette mesure est d'autant plus précise que la goutte formée est volumineuse.

### 3.1.1.2 Résultats et discussion

Le tableau VI. 1 indique les valeurs de tension interfaciale obtenues pour des solutions de T.T.A.B. à 10 C.M.C. présentant des concentrations croissantes en nanoparticules de silice à pH = 9,8 (fixé pour toutes les expériences). Aux incertitudes près, on remarque que la tension interfaciale à l'équilibre n'est pas affectée par la présence de nanoparticules jusqu'à 3 wt.%.

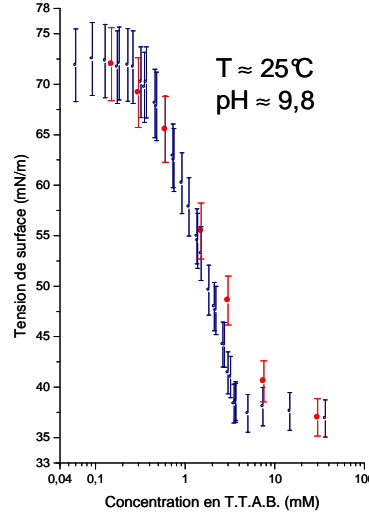
wt.% particules	0	0,1	2	3
$\gamma$ (mN/m)	$37,5 \pm 1,9$	$38,5 \pm 1,9$	$37,6 \pm 1,9$	$37,5 \pm 1,9$

**Tableau VI.1 :** Valeurs de la tension de surface ( $\gamma$ ) mesurées à 25°C pour des solutions de T.T.A.B. à dix fois la C.M.C. présentant des concentrations croissantes en particules.

Lorsque l'on compare l'allure des isothermes de tension de surface (figure VI.5), on constate que la quantité de tensioactifs adsorbés par unité de surface en fonction de la concentration volumique est très similaire :

- la rupture de pente intervient pour les mêmes valeurs, ce qui indique que la concentration micellaire critique n'est pas modifiée.

- la pente des isothermes ( $\frac{d\gamma}{d \ln C}$ ) est identique, ce qui traduit le fait que l'aire par têtes polaires ( $a$ ), ainsi que l'élasticité de Gibbs dans la limite d'échanges diffusionnels volume/interface très lent, ne varient pas (pas de coadsorption).



**Figure VI.5 :** Evolution de la tension de surface en fonction de la concentration en T.T.A.B. pour une solution présentant 0 wt.% (en bleu) et 3wt.% (en rouge) de particules.

En conclusion, aucun effet de synergie entre molécules tensioactives et nanoparticules n'est détecté au niveau des propriétés statiques de l'interface. Cette absence d'effet coopératif de surface peut être attribuée aux faibles concentrations en nanoparticules mises en œuvre ainsi qu'à la forte différence dimensionnelle entre les tensioactifs (dont la surface équatoriale de la tête polaire  $S_{\text{éq.}}$  est voisine de  $4 \text{ nm}^2$ ) et les nanoparticules ( $S_{\text{éq.}} \approx 450 \text{ nm}^2$ ). Au regard de ce dernier point, on comprend intuitivement que les nanoparticules peuvent difficilement se substituer aux contre-ions des tensioactifs pour écranter les répulsions latérales entre têtes polaires.

### 3.1.2 Propriétés rhéologiques en volume

Le principe général d'une mesure rhéologique linéaire consiste à mettre en mouvement un fluide entre deux plans parallèles infinis (définissant une épaisseur  $e$ ) dont l'un est immobile et l'autre se déplace à une vitesse uniforme  $v_0$ . La connaissance de la contrainte ( $\sigma$  exprimée en Pa) appliquée à la plaque mobile et la mesure de la vitesse induite  $v_0$  permet de déterminer la viscosité dynamique du fluide ( $\eta$  exprimée en Pa.s ou en cP avec  $1\text{cP}=10\text{mPa.s}$ ). Dans le cas d'un fluide simple en écoulement laminaire (faible nombre de Reynolds) et sans glissement à proximité des deux plans (la contrainte est intégralement transmise au fluide), il est possible de déterminer la viscosité du fluide par une relation de proportionnalité, appelée loi de Newton, telle que :

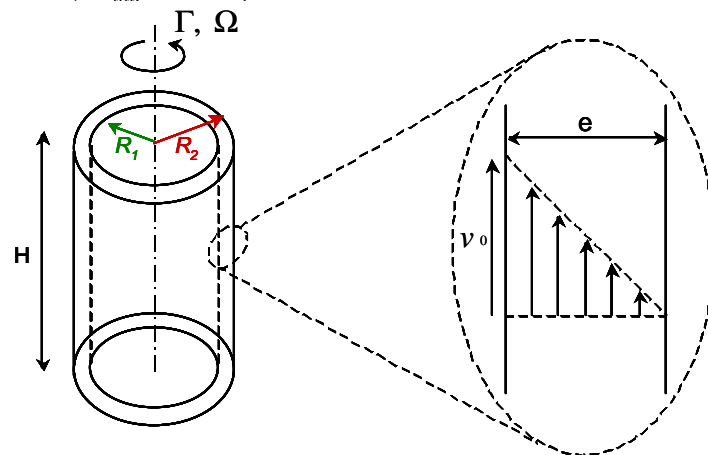
$$\sigma = \eta \cdot \dot{\gamma} = \eta \cdot v_0 \cdot \frac{y}{e}$$

où le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  ( $s^{-1}$ ) est un terme relatif au champ de vitesse suivant l'axe  $y$  perpendiculaire aux deux plans.

Les fluides vérifiant cette relation sont qualifiés de « *Newtoniens* ». Une manière de reproduire ces conditions de cisaillement entre deux plans « *infinis* » consiste à utiliser une cellule de Couette.

### 3.1.2.1 Mesures en géométrie couette

La géométrie couette est constituée par deux cylindres coaxiaux de rayons respectifs  $R_1$  et  $R_2$ . Le cylindre intérieur de rayon  $R_1$  est mobile (rotor) et tourne avec une vitesse de rotation (notée  $\Omega$ ) induite par l'application d'un couple de rotation ( $\Gamma$ ) alors que le cylindre extérieur de rayon  $R_2$  est fixe (stator). Le fluide est confiné dans l'entrefer d'épaisseur (notée  $e$ ) faible devant  $R_1$  (figure VI.6). Dans notre cas, le rhéomètre est un *Rheometrics* de type *fluids spectrometer RFS II* fonctionnant avec une géométrie double couette comprenant un stator ( $\varnothing_{ext.}=32\text{mm}$ ,  $\varnothing_{int.}=29,5\text{mm}$ ) et un rotor ( $\varnothing_{ext.}=34\text{mm}$ ,  $\varnothing_{int.}=28\text{mm}$ ).



**Figure VI.6 :** Représentation schématique d'une cellule de couette de profil et de l'écoulement au sein de l'entrefer vu de dessus (encart).

Dans le cas d'une géométrie simple couette, les contraintes et cisaillements moyens sont respectivement définis par les relations suivantes :

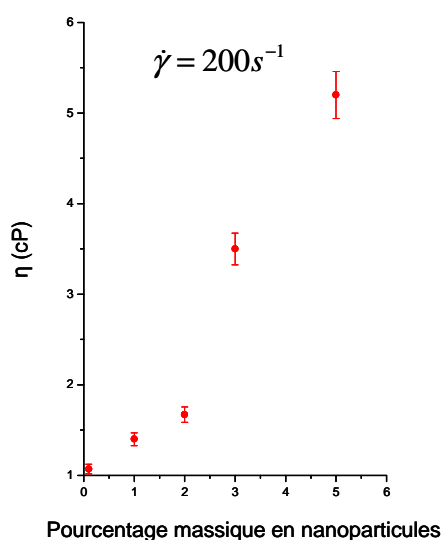
$$\sigma = \frac{R_1^2 + R_2^2}{4 \cdot \pi \cdot H \cdot R_1^2 \cdot R_2^2} \cdot \Gamma$$

$$\dot{\gamma} = \frac{R_1^2 + R_2^2}{R_1^2 - R_2^2} \cdot \Omega$$

Les mesures rhéologiques auraient pu être effectuées dans d'autres géométries (plan/plan ou cône/plan) mais la nature faiblement visqueuse ainsi que la lente cinétique de sédimentation de nos suspensions nous ont portés vers ce choix.

### 3.1.2.2 Résultats et discussion

La figure VI.7 présente l'évolution de la viscosité mesurée pour un taux de cisaillement constant ( $\dot{\gamma} = 200s^{-1}$ ) en fonction de la concentration massique en particules (échelonnées entre 0,1 wt.% et 5 wt.%). La viscosité augmente de façon continue avec la concentration en particules dans une gamme allant de  $\sim 1cP$  (eau et T.T.A.B. à 10 C.M.C.) à 5,2cP pour une suspension à 5 wt.% d'objets. Ce comportement rhéologique a été évalué pour des gradients de cisaillement allant de 1 à  $300 s^{-1}$ . Dans ce domaine, les suspensions ont un comportement linéaire traduisant leur nature Newtonienne. De plus, lorsqu'un taux de cisaillement constant est appliqué, la viscosité mesurée présente un comportement stationnaire au cours du temps (au moins sur 2 min) ce qui est compatible avec le caractère relativement stable du système sur de courtes périodes.



**Figure VI.7 :** Evolution de la viscosité en fonction de la concentration en particules pour un taux de cisaillement constant ( $\dot{\gamma} = 200s^{-1}$ ).

## 3.2 Etude du système de référence : eau/tensioactif

Cette première série de mesures concerne un système de référence composé d'eau distillée et de T.T.A.B. à 10 fois la C.M.C.. L'objectif est de valider la démarche expérimentale et d'obtenir un point de comparaison pour nos mesures ultérieures. Les systèmes étudiés sont des mousses monodisperses présentant trois tailles de bulle différentes (soit en terme de longueur de bords de Plateau pariétaux (bulles situées contre la paroi) :  $L_{bPp} = 1,45 ; 0,35$  et  $0,20mm$ ). L'écoulement de la phase continue est analysé suivant différentes méthodes complémentaires (cf-I.2.5) : drainage forcé, vitesse de front et drainage libre. Les résultats ainsi obtenus ont été comparés aux modèles

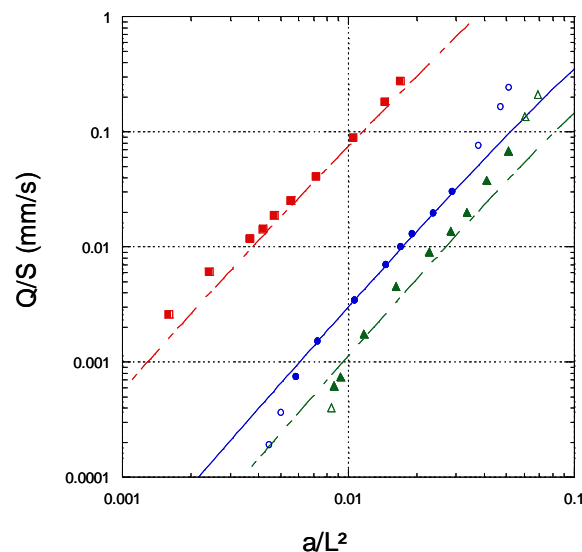


théoriques introduits au cours du premier paragraphe ainsi qu'à différentes contributions expérimentales issues de la littérature.

### 3.2.1 Drainage forcé

#### 3.2.1.1 Equation générale du drainage

La figure VI.8 représente l'évolution du débit surfacique imposé (débit normalisé par la section de la colonne,  $Q/S$ ) en fonction du rapport  $a/L^2$  déterminé à partir des mesures de conductivité. Tout d'abord, nous pouvons faire deux remarques préliminaires sur l'allure de ces courbes. Pour les faibles fractions liquides (ou les faibles valeurs du rapport  $a/L^2$ ) les forces capillaires peuvent perturber l'écoulement de façon non négligeable, ce qui se traduit par un écart à la loi de puissance. Aussi, l'application de forts débits de mouillage peut induire des réorganisations structurelles à plus ou moins grande échelle pouvant perturber la mesure. Afin de pouvoir appliquer l'équation générale du drainage dans de bonnes conditions (relation VI.14), nous ne considérerons pas les points concernés par ces deux limitations et qui sont signalés sur le graphe par des symboles évidés.



**Figure VI.8 :** Evolution du débit surfacique en fonction du rapport  $a/L^2$  déterminé par mesure d'impédance en condition de drainage forcé pour des solutions identiques ( $10 \times C.M.C.$ ) et différentes longueurs de bords de Plateau pariétaux ( $L_{bPp}$ ): 0,20mm (triangles verts), 0,35mm (ronds bleus) et 1,45mm (carrés rouges). Les courbes représentent l'ajustement de l'équation générale du drainage.

La courbe en trait plein représente l'ajustement de l'équation générale avec deux paramètres libres (la viscosité de surface ( $\eta_s$ ) et l'intégrale sur les nœuds ( $I_N$ )) sur les points expérimentaux obtenus pour une mousse dont les bulles sont telles que  $L_{bPp}=0,35$ mm. Le meilleur paramétrage est obtenu lorsque  $\eta_s=0,0062$ g/s et  $I_N=340$ . Ces valeurs s'accordent assez bien avec la littérature puisqu'une

valeur de  $\eta_S \approx 5 \cdot 10^{-3}$  g/s a été obtenue sur le même système <sup>[27]</sup> et que la valeur de  $I_N$  est attendue entre 100 et 300. <sup>[7, 23]</sup>

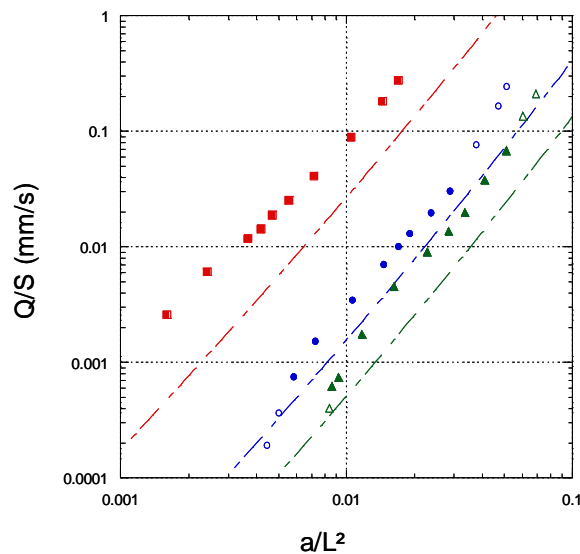
Une fois ces paramètres obtenus, nous les avons injectés dans l'équation générale pour paramétrer les deux courbes expérimentales restantes (courbes en pointillés). Cette modélisation semble globalement acceptable hormis certains points extrêmes correspondant aux faibles fractions liquides associées aux grandes bulles et les fortes fractions liquides associées aux petites bulles.

Ces divergences entre expériences et théorie ont déjà été signalées et étudiées par Carrier et al. pour des systèmes eau/tensioactifs anioniques à chaîne courte (sodium dodecylbenzenesulfonate ou S.D.B.S.) comparables au nôtre. Ils ont ainsi remis en cause la pertinence de certaines hypothèses relatives au rôle des films dans le drainage ou à l'influence des parois de la colonne sur les mesures effectuées.

### 3.2.1.2 Modèles limites

- Modèle des canaux à parois rigides (écoulement de type Poiseuille)

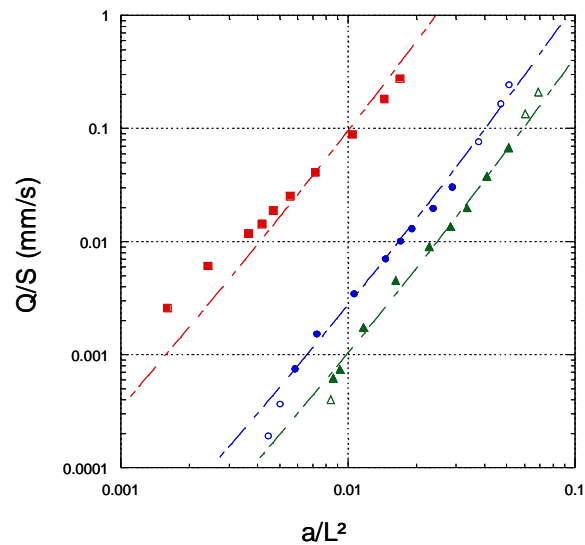
La figure VI.9 représente une comparaison entre les points expérimentaux et le modèle des canaux à parois rigides.



**Figure VI.9 :** Données identiques à la figure VI.8. Les courbes en pointillés représentent l'ajustement du modèle des canaux à parois rigides.

De façon très claire, on constate que pour un rapport  $a/L^2$  donné, le débit prévu par la théorie est beaucoup plus faible que celui réellement observé. Ce décalage traduit le fait que les interfaces ralentissent beaucoup moins l'écoulement que prévu. Autrement dit, la viscosité de surface est assez faible pour autoriser la mobilité des parois.

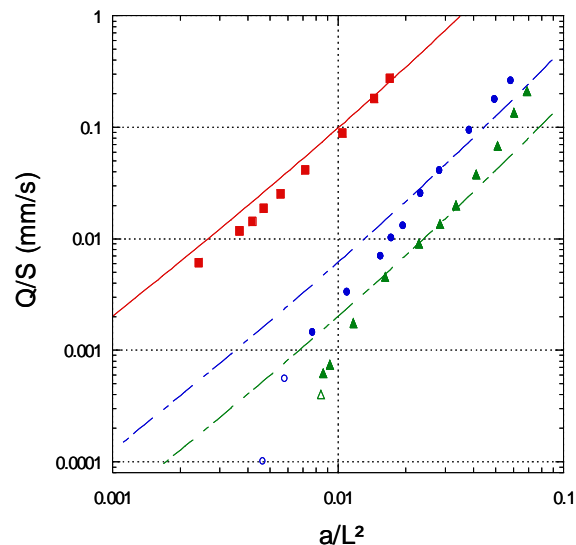
- Modèle des canaux à parois mobiles (écoulement de type « bouchon »)



**Figure VI.10 :** Données identiques à la figure VI.8. Les courbes représentent l'ajustement du modèle des canaux à parois mobiles.

La prise en compte de  $\eta_s$  par le biais du facteur d'accélération ( $\beta(a)$ ) permet une amélioration significative de la prédiction théorique (courbes en pointillés sur la figure VI.10). Toutefois, le paramétrage optimal pour la courbe des petites bulles ( $L_{bPp}=0,20\text{mm}$ ) est obtenu pour une valeur de la viscosité de surface d'un ordre de grandeur plus grand que celui attendu ( $\eta_s=0,0305\text{g/s}$ ). Ce dernier point relativise fortement la pertinence de ce modèle.

- Modèle des nœuds (dissipation visqueuse principalement dans les nœuds : forte fraction liquide)



**Figure VI.11 :** Données identiques à la figure VI.8. Les courbes représentent l'ajustement du modèle des nœuds.

La figure VI.11 représente le paramétrage des points associés à  $L_{bPp}=1,45\text{mm}$  par le modèle des nœuds dans l'hypothèse où le terme capillaire est négligeable (cf-I.2.4.2). La convergence est

obtenue pour une valeur réaliste de  $I_N$  :  $I_N=195$ , par contre, lorsque ce modèle est appliqué aux plus petites tailles de bulles, on observe une sous estimation assez forte de la vitesse d'écoulement.

*Bilan partiel :*

*Le modèle généralisé rend assez bien compte de l'écoulement d'une solution eau/tensioactifs et permet d'évaluer  $\eta_S=0,006\text{g/s}$  et  $I_N=340$  ce qui traduit une certaine fluidité des parois. En revanche les modèles limites ne rendent pas compte de façon satisfaisante de cette écoulement. L'ensemble de ces résultats corrobore les observations faites sur d'autres systèmes et tend à valider notre démarche expérimentale. Afin, de poursuivre dans ce sens, nous allons successivement mettre en œuvre deux autres approches : le drainage libre et le drainage par front.*

## 3.2.2 Drainage libre

### 3.2.2.1 Préambule

Sur le plan des conditions opératoires, nous avons essayé de limiter les phénomènes d'évaporation et de mûrissement d'Ostwald en travaillant dans une salle climatisée ( $\sim 22^\circ\text{C}$ ) avec une colonne fermée sur le haut et avec un mélange gazeux d'azote et de perfluorohexane. Ainsi, nous nous plaçons dans des conditions de travail comparables à celles généralement rencontrées dans la littérature.

Le comportement attendu se décompose en deux temps. A partir du moment où le drainage forcé est arrêté, la fraction liquide décroît en fonction du temps suivant une loi de puissance en  $1/t$  (cf- I.2.4.3) puis la cinétique de drainage est ralentie et les ruptures de films liées à la coalescence prennent place de façon soudaine mais facilement détectable expérimentalement puisque la fraction liquide tend alors brusquement vers 0.

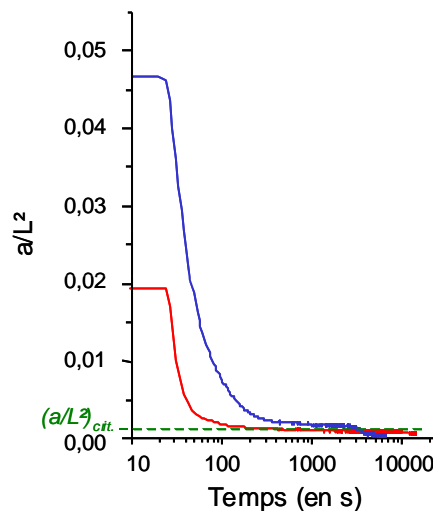
Carrier et al. ont montré que pour un système eau/tensioactif donné, l'accélération des évènements de coalescence pouvait être reliée à une fraction liquide critique indépendante de la longueur des bords de Plateau ou de la fraction liquide initiale mais influencée par la nature du tensioactif mis en jeu et par sa concentration lorsqu'elle est inférieure à la C.M.C.. Pour un système donné, la fraction liquide critique sera d'autant plus vite atteinte que la longueur des bords de Plateau est grande en raison du rôle prépondérant joué par le drainage au cours des premiers temps.

Le mécanisme de rupture supposé prendre place ensuite, met en jeu des processus de réarrangement structuraux (type T1) gouvernés par la minimisation de surface et dont la prédominance croît lorsque les mousses s'assèchent ( $\epsilon < 0,3\%$ ). La rupture des films serait alors

induite par le fait que la cinétique d'adsorption des tensioactifs est trop lente pour permettre le recouvrement des interfaces nouvelles issues du réarrangement.<sup>[28]</sup>

### 3.2.2.2 Résultats

La figure VI.12 représente les résultats obtenus pour les deux tailles de bulles ( $L_{bPp}=1,45\text{mm}$  et  $L_{bPp}=0,35\text{mm}$ ). Tout d'abord, ces deux courbes confirment bien le fait que pour un système donné la fraction liquide critique (notée  $(a/L^2)_{crit.}$  sur le graphe) ne dépend pas de la longueur des bords de Plateau. Pour les deux courbes nous avons :  $(a/L^2)_{crit.}\approx 1,3\cdot 10^{-3}\pm 1\cdot 10^{-4}$  soit  $\varepsilon_{crit.}\approx 1,5\cdot 10^{-3}\pm 1\cdot 10^{-4}$ . Ces valeurs ont pu être comparées avec la littérature <sup>[28]</sup> dans le cas d'une solution de TTAB à 1 fois la C.M.C. où il est rapporté que  $\varepsilon_{crit.}\approx 8\cdot 10^{-4}\pm 1\cdot 10^{-4}$ . La différence entre ces deux valeurs ne peut être expliquée en terme de différence de concentration en molécules tensioactives étant donné que  $\varepsilon_{crit.}$  est indépendant de la concentration en tensioactif lorsque celle-ci est supérieure à la C.M.C.<sup>[28]</sup>.



**Figure VI.12 :** Evolution du rapport  $a/L^2$  en fonction du temps en conditions de drainage libre. L'expérience concerne des solutions de TTAB (10 x C.M.C.) et deux longueurs de bords de Plateau pariétaux ( $L_{bPp}$ ) : 0,35mm (en trait plein bleu) et 1,45mm (en pointillés rouges).

Ensuite, nous avons extrait les exposants associés à la décroissance de la fraction liquide en fonction du temps (tableau VI.2) suivant la relation :

$$\varepsilon \propto t^{\frac{-1}{\chi-1}}$$

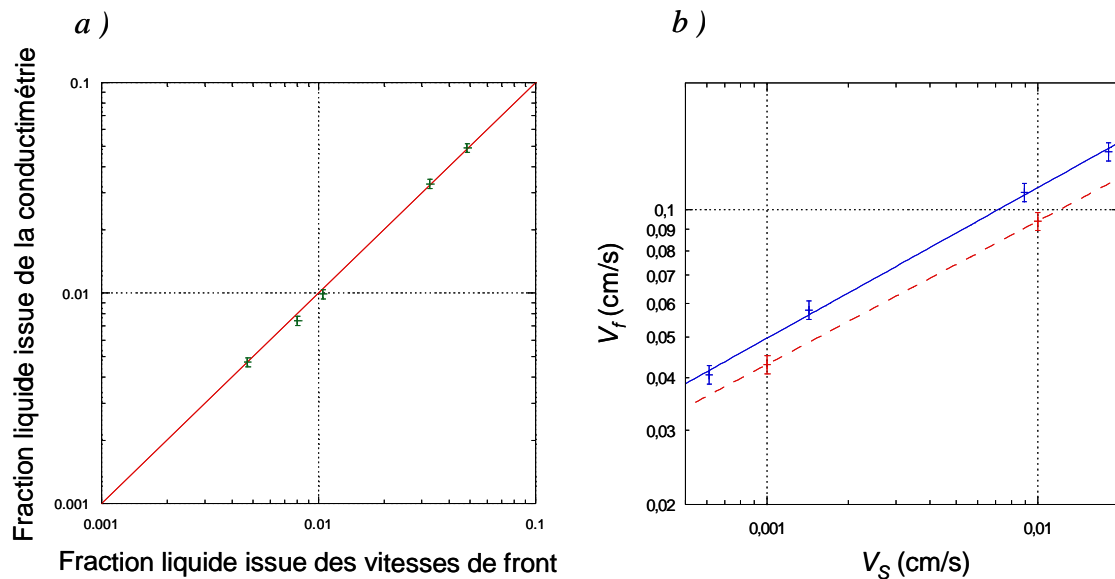
Ces exposants paraissent très comparables ce qui semble créditer les deux approches et indiquer que l'information issue des mesures en drainage forcé n'est pas faussée par des réorganisations structurales induites par l'application d'un mouillage.

$L_{bPp}$	1,45mm	0,35mm
Drainage libre	1,3	1,8
Drainage forcé	1,0	1,6

**Tableau VI.2 :** Valeurs de  $\chi$  déterminées à partir de la fraction liquide en drainage forcé et en drainage libre pour une solution de TTAB à 10 C.M.C. et pour deux tailles de bulle.

### 3.2.3 Drainage par front

Cette dernière méthode fait de nouveau appel à des conditions de drainage forcé mais l'information retirée porte sur un volume beaucoup plus grand que dans le cas d'une mesure de conductimétrie en un point. De plus, cette technique s'affranchit des hypothèses structurales associées à l'évaluation de la fraction liquide par conductimétrie. Dans un premier temps, nous avons comparé les fractions liquides respectivement mesurées par conductimétrie en un point et par vitesse de front pour différents débits de mouillage (figure VI.13.a).



**Figure VI.13 :** (a) Comparaison des fractions liquides déterminées par conductimétrie et par vitesse de front. (b) Evolution de la vitesse de front en fonction du débit surfacique pour des solutions de T.T.A.B. (10 x C.M.C.) et différentes longueurs de bords de Plateau pariétaux ( $L_{bPp}$ ) de 1 mm (en pointillés rouges, résultat extrait de [27]) et de 1,45mm (en trait plein bleu).

La concordance entre les deux informations est très claire, ce qui nous permet d'aller plus loin et d'analyser l'évolution de la vitesse du front de mouillage en fonction de la vitesse surfacique ( $V_s=Q/S$ ) imposée.

Le résultat est présenté sur la figure VI.13.b. Le comportement observé est bien celui d'une loi de puissance dont l'exposant est d'environ 0,36. Cette valeur a pu être comparée avec les travaux de Mahassine Safouane <sup>[27]</sup> (loi de puissance en pointillés rouges) qui obtient un exposant d'environ 0,34 pour une même solution de TTAB à 10 C.M.C. mais pour des bulles plus petites ( $1\text{mm}\pm 0,1$ ). Ce dernier point peut expliquer le décalage existant entre les deux lois de puissances.

### 3.2.4 Bilan du paragraphe 3.2

Au cours de ce paragraphe nous avons caractérisé l'écoulement d'une solution eau/tensioactif par trois techniques. Nous avons montré que l'ensemble des données obtenues était globalement homogène et cohérent vis-à-vis de la littérature. La démarche expérimentale est donc validée.

La comparaison des résultats issus du drainage forcé avec la théorie indique que le système s'écoule suivant un régime intermédiaire où les parois sont plutôt fluides ( $\eta_s$  faible et  $I_N$  grand) mais où la dissipation visqueuse est partagée entre les bords de Plateau et les nœuds si l'on se réfère aux résultats issus des différents modèles limites.

Ces observations concordent avec les mesures de vitesse de front qui attestent ce caractère fluide de la même manière que la loi de puissance observée en drainage libre ( $\chi$  est en moyenne assez proche de 1,5).

## 3.3 Ecoulement d'une dispersion eau/tensioactif/nanoparticules

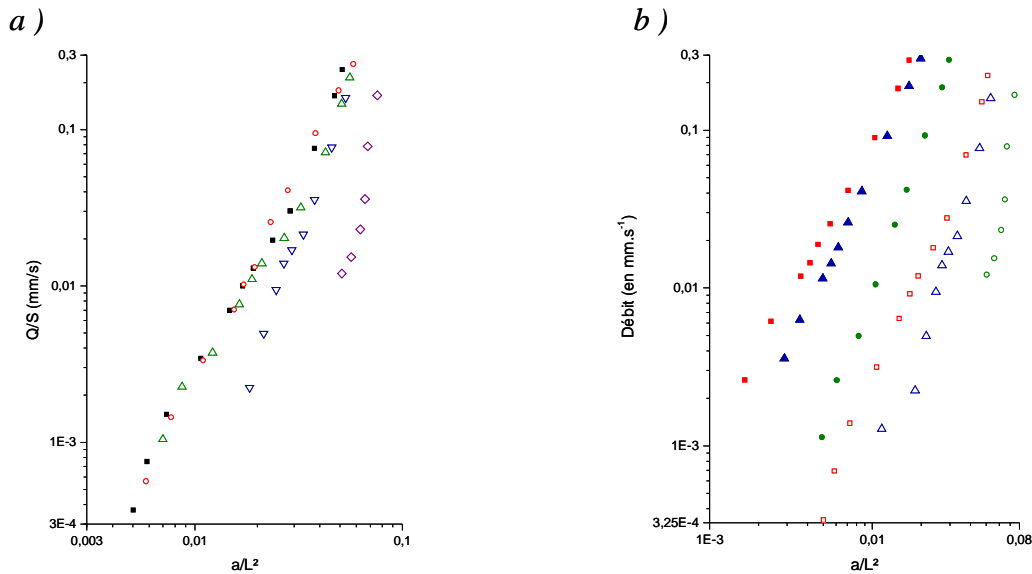
### 3.3.1 Drainage forcé

#### 3.3.1.1 Equation générale du drainage

La figure VI.14.a représente l'évolution des courbes de drainage forcé pour une même dimension de bulles et pour des concentrations croissantes en nanoparticules de silice : 0<sub>wt.%</sub>, 0,1<sub>wt.%</sub>, 1<sub>wt.%</sub>, 2<sub>wt.%</sub> et 3<sub>wt.%</sub>.

Il semble que l'écoulement ne soit pas perturbé pour des concentrations inférieures ou égales à 1<sub>wt.%</sub> alors qu'au-delà, les vitesses d'écoulement sont considérablement ralenties et la pente des courbes augmente de façon progressive. Au delà de 3<sub>wt.%</sub>, il nous est difficile de réaliser des expériences de drainage forcé dans des conditions reproductibles en raison d'une forte tendance du système eau/T.T.A.B./particules à la floculation. La figure VI.14.b illustre l'effet de la taille des bulles sur l'écoulement dans les mêmes conditions opératoires. Au-delà de l'effet de taille de bulle,

les observations sont identiques aux précédentes, ce qui tend à montrer la nature reproductible de ce type de comportement.

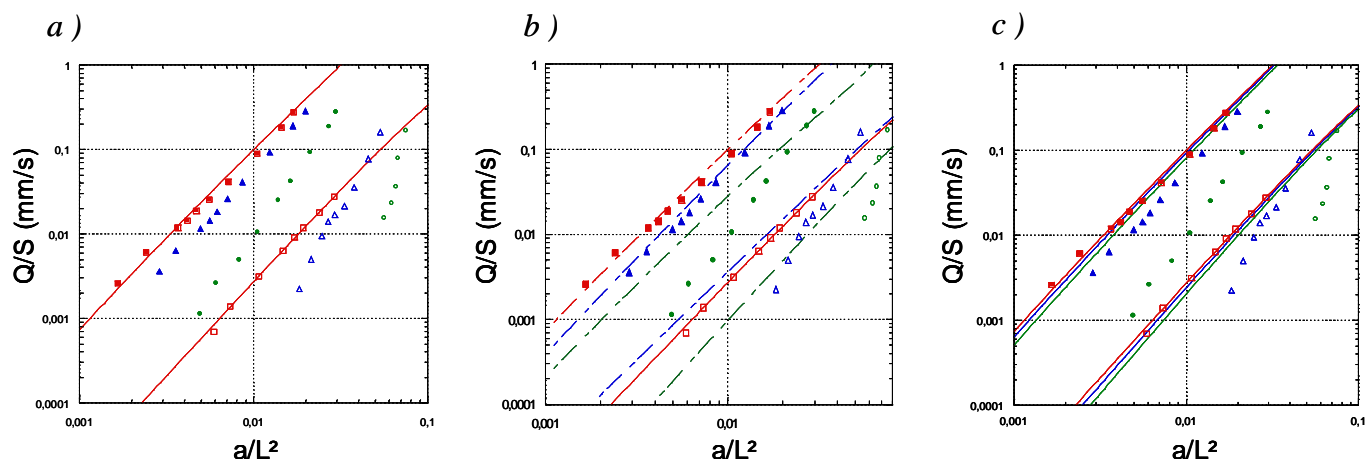


**Figure VI.14 :** (a) Evolution du débit surfacique en fonction du rapport  $a/L^2$  pour des mousses telles que  $L_{bP}=0,35\text{mm}$  et des solutions à  $10 \times \text{C.M.C.}$  en T.T.A.B. présentant des concentrations croissantes en particules : 0 wt.% (ronds rouges), 0,1 wt.% (triangles verts), 1 wt.% (carrés noirs), 2 wt.% (triangles bleus orientés vers le bas), 3 wt.% (losanges roses), (b) Evolution du débit surfacique en fonction du rapport  $a/L^2$  pour des mousses telles que  $L_{bP}=0,35\text{mm}$  (symboles évidés) et  $L_{bP}=1,45\text{mm}$  (symboles pleins) et des solutions à  $10 \times \text{C.M.C.}$  en T.T.A.B. présentant des concentrations croissantes en particules : 1 wt.% (carrés rouges), 2 wt.% (triangles bleus), 3 wt.% (losanges verts).

Il faut noter que des comportements similaires ont déjà été mentionnés pour d'autres systèmes à base de protéines présentes dans le lactosérum et donc très utilisées dans le cadre des mousses alimentaires comme la  $\beta$ -lactoglobuline<sup>[19]</sup> mais peu d'études se sont portées sur la compréhension de ces phénomènes. A présent, nous allons confronter ces résultats (les courbes à 1, 2 et 3 wt.% pour les deux tailles de  $L_{bP}$ ) aux différents modèles existants et tout d'abord à l'équation générale du drainage. Dans un premier temps, nous avons ajusté l'équation générale avec deux paramètres libres sur la courbe relative au système comportant 1 wt.% de particules et  $L_{bP}=0,35\text{mm}$  (figure VI.15.a).

Une bonne convergence est acquise pour  $\eta_S=0,008 \text{ g/s}$  et  $I_N=350$  ce qui traduit une légère différence par rapport au système équivalent sans particule ( $\eta_S=0,006 \text{ g/s}$  et  $I_N=340$ ) mais dans une proportion acceptable. Ces valeurs connues, nous avons appliqué le modèle sans paramètres libres aux autres points expérimentaux (courbes en pointillés). Dans ces conditions, seul le comportement des points expérimentaux relatifs au système comportant 1 wt.% de particules et  $L_{bP}=1,45 \text{ mm}$  a pu être retranscrit de façon correcte par la théorie. Ce résultat n'est pas anormal compte tenu de l'évolution de la viscosité en volume constatée pour les solutions de concentration 2 et 3 wt.%.





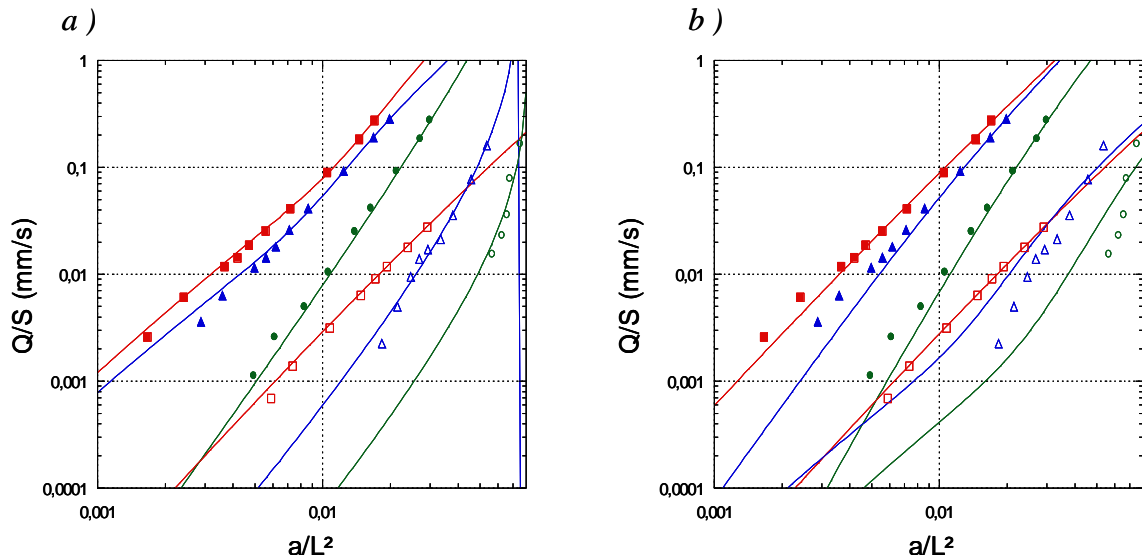
**Figure VI.15 :** Données identiques à la figure VI.14.b. Les courbes représentent : (a) l'ajustement de l'équation générale avec deux paramètres libres :  $\eta$  et  $\eta_s$ , (b) l'ajustement de l'équation générale avec un seul paramètre libre :  $\eta$  et  $\eta_s=0,008$  g/s, (c) l'ajustement de l'équation générale en fixant les viscosités volumiques aux valeurs obtenus en géométrie double couette (paragraphe 3.1.2.2) et en fixant la viscosité de surface à 0,008 g/s.

Afin de rendre compte de cette évolution, nous avons fixé la valeur de  $\eta_s$  obtenue précédemment et qui ne devrait pas avoir changé eu égard aux résultats de mesure de tension superficielle (paragraphe 3.1.1.2) et laissé varier librement la valeur de la viscosité volumique. La figure VI.15.b représente le résultat de cette modélisation. On constate de façon nette que le comportement des points expérimentaux ne peut être expliqué par l'équation générale seulement en terme de variation de la viscosité volumique. La courbe relative au système comportant 2<sub>wt.</sub>% de particules et  $L_{bPp}=1,45$  mm semble pouvoir être paramétrée mais pour une viscosité volumique sensiblement supérieure à celle mesurée en double couette soit  $7,4 \pm 0,7$  cP contre  $3,5 \pm 0,2$  cP.

Finalement, nous avons réalisé un ajustement sans paramètre libre, en faisant intervenir la valeur de  $\eta_s$  obtenue au départ ( $\eta_s=0,008$  g/s ) et les viscosités volumiques mesurées en double couette pour chaque système. Le résultat est présenté sur la figure VI.15.c. On peut constater que le principal effet de l'augmentation de viscosité volumique est un accroissement progressif de la pente mais dans une proportion beaucoup plus faible que celle observée expérimentalement.

A ce point de la discussion et dans le cadre de l'équation générale du drainage, il est clair que la viscosité volumique seule ne permet pas d'expliquer l'important changement de pente observé. Naturellement, nous avons alors essayé de sonder l'effet de la viscosité de surface sur ces résultats. La figure VI.16.a montre le résultat de l'ajustement de l'équation générale avec trois paramètres libres :  $I_N$ ,  $\eta$  et  $\eta_s$  sur chacune des courbes. Dans ces conditions peu restrictives, le modèle rend bien compte des effets de taille des bords de Plateau ainsi que de concentration en particules. Toutefois, cette bonne convergence est acquise pour des valeurs aberrantes des différents paramètres libres ( $I_N$  négatif par exemple), ce qui invalide cette approche. Pour améliorer cet

aspect, nous avons réalisé une dernière simulation en fixant la valeur de  $I_N$  à 350 (valeur obtenue au départ sur les courbes à 1wt.%) et en laissant varier  $\eta$  et  $\eta_S$ . Le résultat est présenté sur la figure VI.16.b. Dans ces conditions, on parvient logiquement à modéliser le comportement des solutions les moins concentrées mais la pertinence du paramétrage se dégrade avec l'augmentation de la concentration en particules. On peut simplement noter de façon qualitative que la variation simultanée de  $\eta$  et  $\eta_S$  peut induire de forts changements de pente tels que ceux observés en augmentant la concentration en particules.

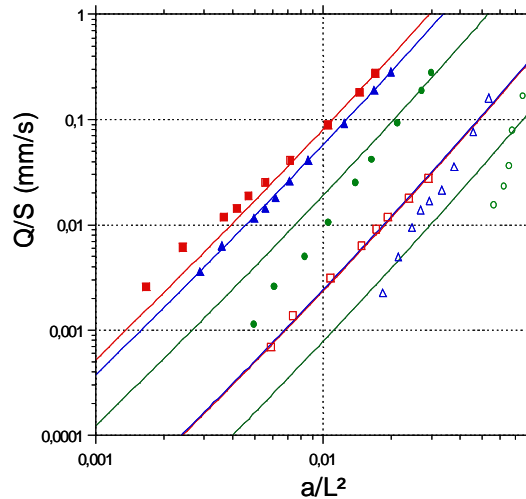


**Figure VI.16:** Données identiques à la figure VI.14.b. Les courbes représentent : (a) l'ajustement de l'équation générale avec trois paramètres libres :  $I_N$ ,  $\eta$  et  $\eta_S$ , (b) l'ajustement de l'équation générale avec deux paramètres libres :  $\eta$  et  $\eta_S$  alors que  $I_N$  est fixé à 350.

### 3.3.1.2 Modèles limites

- Modèle des canaux à parois rigides (écoulement de type Poiseuille)

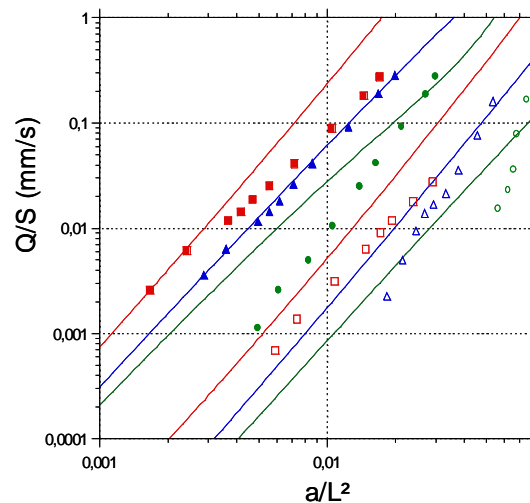
La figure VI.17 représente une comparaison entre les points expérimentaux et le modèle des canaux à parois rigides. De façon très claire, ce modèle ne permet pas de rendre compte de la situation expérimentale. Si l'on examine les résultats courbe par courbe on constate que la divergence est d'autant plus grande que la concentration en particule est importante. Dans les cas où la concentration est de 1wt.%, le paramétrage est assez raisonnable relativement aux résultats acquis pour un système sans particule et pour lequel les vitesses d'écoulement étaient assez largement sous estimées (cf-III.2.1.2). Ceci peut traduire une éventuelle rigidification des interfaces. Au delà de 1wt.%, il paraît aventureux de vouloir interpréter les courbes théoriques tant le décalage est flagrant.



**Figure VI.17 :** Données identiques à la figure VI.14.b. Les courbes représentent l'ajustement du modèle des parois rigides.

- Modèle des canaux à parois mobiles (écoulement de type « bouchon »)

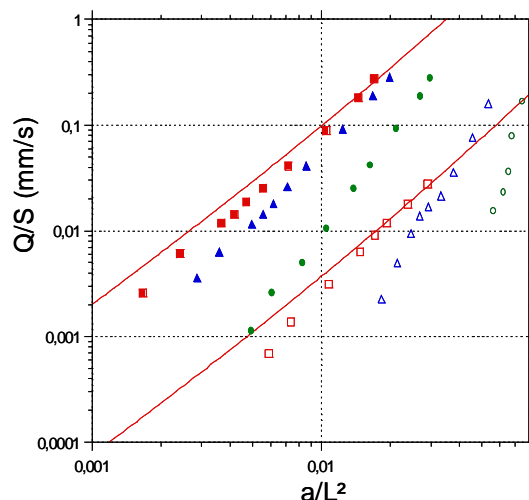
L'observation des courbes relatives aux concentrations en particules de 1<sub>wt.</sub>% (figure VI.18), nous permet de constater que les vitesses prévues par la théorie sont plus grandes que celles observées alors que dans les cas où il n'y avait pas de particule nous obtenions le contraire. Cet aspect est en accord avec l'idée d'une rigidification des parois dès 1<sub>wt.</sub>% en particules.



**Figure VI.18 :** Données identiques à la figure VI.14.b. Les courbes représentent l'ajustement du modèle des parois mobiles.

- Modèle des nœuds (dissipation visqueuse principalement dans les nœuds : forte fraction liquide)

La figure VI.19 représente les meilleurs ajustements du modèle des nœuds pour chaque courbe à 1<sub>wt.</sub>% en particules.



**Figure VI.19 :** Données identiques à la figure VI.14.b. Les courbes représentent l'ajustement du modèle des nœuds.

*Bilan sur les expériences de drainage forcé en présence de particules :*

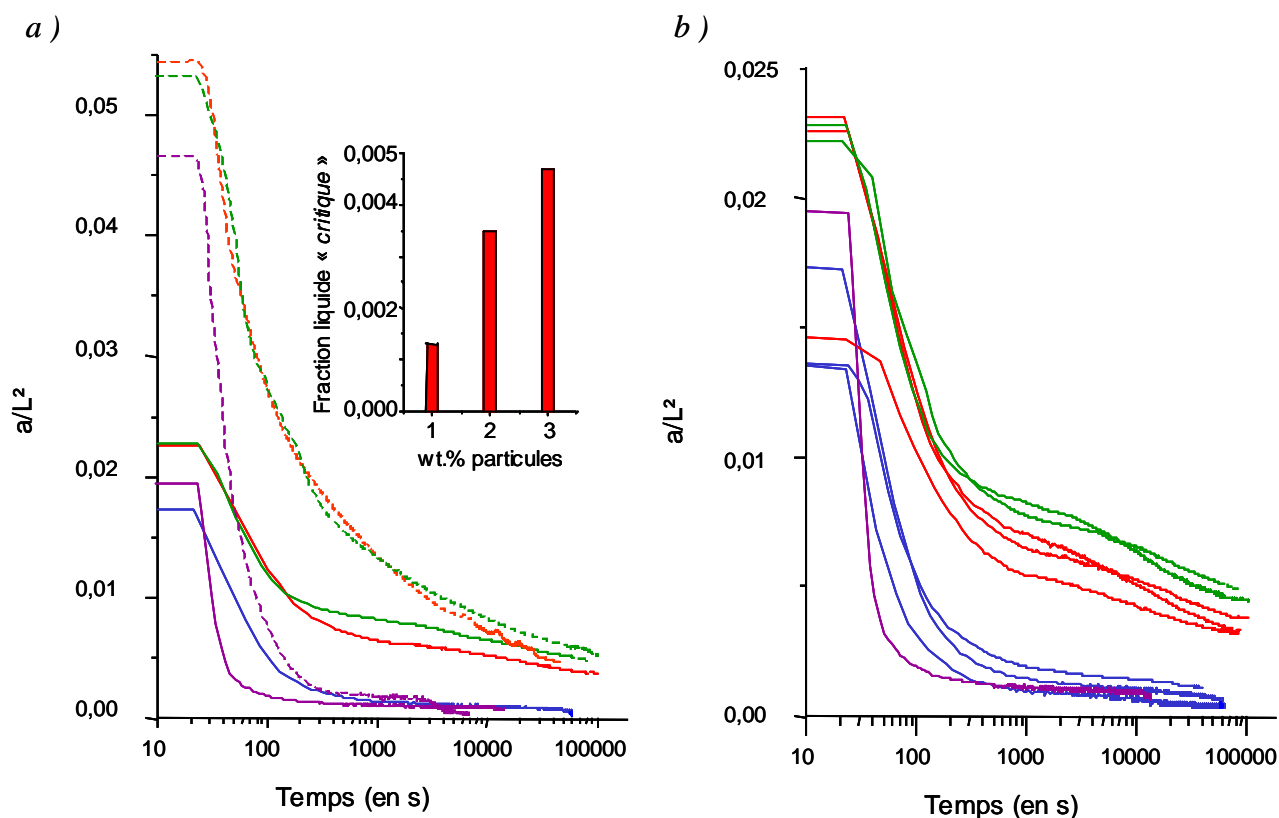
*La principale information issue de cette série d'expériences est qu'aucun modèle ne permet de rendre compte du changement de pente associé à l'augmentation de la concentration en nanoparticules. Plus particulièrement, nous avons pu constater que l'action sur la seule viscosité de volume ne permet pas de parvenir à un résultat satisfaisant y compris en appliquant des valeurs exagérément grandes qui auraient pu être induites par l'effet de confinement. Notre hypothèse par rapport à ces résultats est que la modification de la viscosité de volume est certainement associée à un phénomène de floculation non pris en compte par ces modèles. et par suite à un bouchage des régions d'écoulement les plus exigus ou les moins cisailées par le flux. La présence de ces éléments solides doit engendrer une modification de la géométrie et du volume disponible pour l'écoulement.*

*Par ailleurs, l'examen des modèles limites semble qualitativement indiquer qu'il y a une rigidification des parois par comparaison avec les résultats obtenus précédemment sur un système sans particules.*

### 3.3.2 Drainage libre

La figure VI.20 représente les principaux résultats obtenus en condition de drainage libre pour deux tailles de bulles ( $L_{bPp}=1,45\text{mm}$  et  $L_{bPp}=0,35\text{mm}$ ) et pour trois concentrations en nanoparticules (1<sub>wt.</sub>%, 2<sub>wt.</sub>% et 3<sub>wt.</sub>%). Une première analyse rapide nous permet de confirmer que pour un même système, il n'existe qu'une seule fraction liquide critique indépendante de  $L_{bPp}$  (figure VI.20.a) et de la fraction liquide initiale au sein de la mousse (figure VI.20.b). La présence de particules (au moins jusqu'à 3 wt.%) ne modifie pas cet aspect du drainage libre. Ensuite, nous

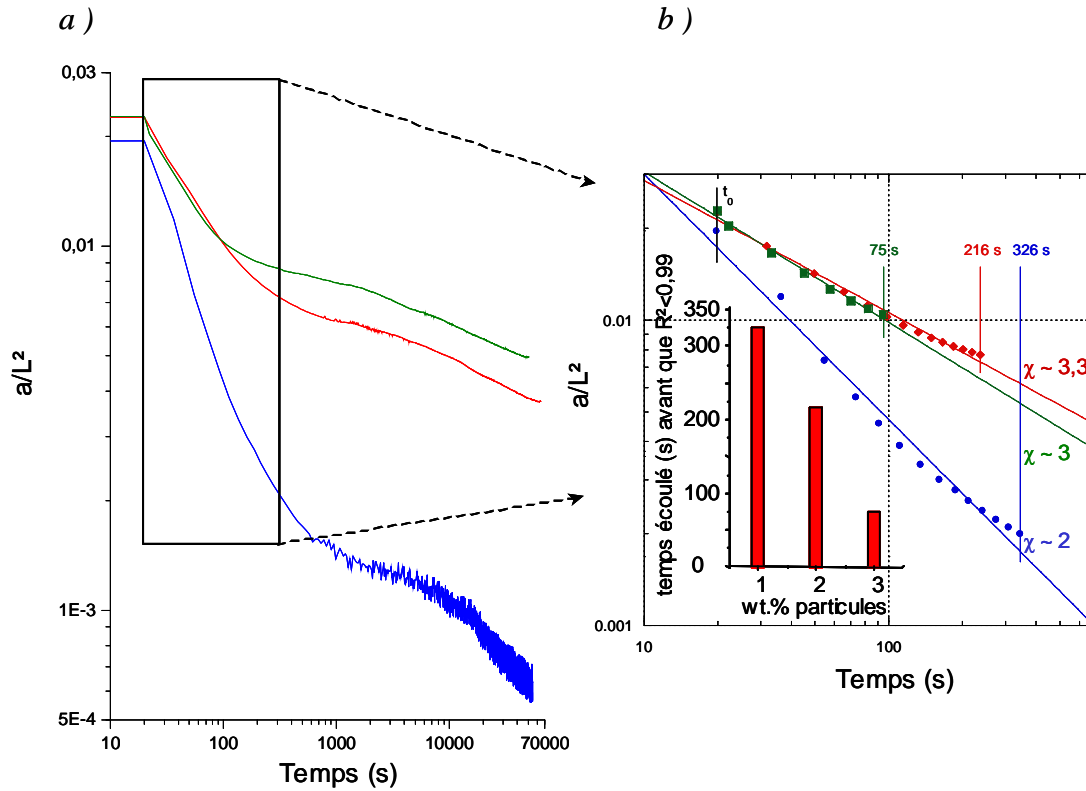
constatons qu'il existe une dépendance entre  $(a/L^2)_{crit.}$  ou  $\varepsilon_c$  et la concentration en particules dans la phase continue. Plus il y a d'objets en solution, plus  $\varepsilon_c$  est grande (incrustation dans la figure VI.20.a). Enfin, une dernière observation nous permet de remarquer que les solutions à 2 et 3wt.% de particules connaissent un écart à la loi de puissance assez rapide comparativement aux systèmes sans particules ou à 1wt.%. A la suite de cette déviation, les courbes à 2 et 3wt.% connaissent une longue période de drainage suivant une cinétique beaucoup plus lente que la loi de puissance initiale. Ce comportement est peu ou pas visible dans le cas des autres systèmes.



**Figure VI.20 :** Evolution du rapport  $a/L^2$  en fonction du temps. (a) L'expérience concerne des solutions de T.T.A.B. ( $10 \times C.M.C.$ ) présentant des concentrations croissantes en particules : 0 wt.% (mauve), 1 wt.% (bleu), 2 wt.% (rouge), 3 wt.% (vert) et s'écoulant au sein de mousses de deux longueurs de bords de Plateau pariétaux ( $L_{bPp}$ ) : 0,35mm (en pointillé) et 1,45mm (en trait plein) ; (b) l'expérience concerne uniquement des mousses comportant de « grandes bulles » ( $L_{bPp}=1,45\text{mm}$ ) et des solutions de T.T.A.B. ( $10 \times C.M.C.$ ) présentant des concentrations croissantes en particules (même code couleur que (a)). Dans cette série d'expériences, nous avons modifié les fractions liquides initiales.

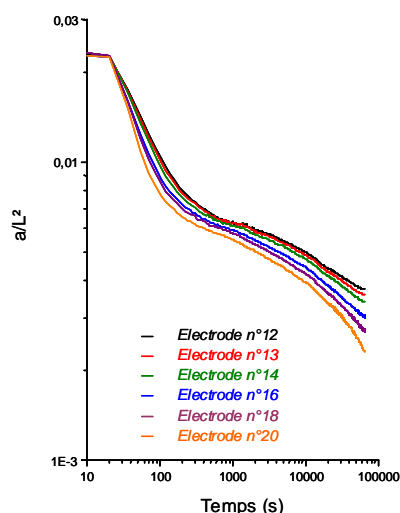
Afin de quantifier le temps au bout duquel le drainage s'écarte de la loi de puissance, nous avons représenté sur la figure VI.21 le paramétrage des systèmes comportant 1, 2 et 3wt.% de particules. Le paramétrage a été effectué sur le nombre maximum de point permettant d'avoir un coefficient de détermination ( $R^2$ ) supérieur ou égal à 99% de manière à avoir un élément de comparaison commun pour chaque courbe bien qu'il n'est pas de sens par lui-même (figure VI.21.b). De cette

manière, on se rend compte que le ralentissement du drainage apparaît  $\sim 4,4$  fois plus vite pour la solution comportant 3wt.% de particules que pour celle en présentant 1 wt.% et ainsi on montre clairement que l'écart à la loi de puissance est influencé par la concentration en particules (seule variable expérimentale).



**Figure VI.21 :** (a) Evolution du rapport  $a/L^2$  en fonction du temps en conditions de drainage libre pour  $L_{bPP}=1,45\text{mm}$  et pour différentes concentrations en nanoparticules : 1 wt.% (en bleu), 2 wt.% (en rouge) et 3wt.% (en vert). (b) Mêmes données que (a) exprimées en échelle log-log sur une période comprise entre 10 et 200s. Les courbes représentent l'ajustement des lois de puissance et les temps indiqués se rapportent à la durée du drainage suivant une loi de puissance en  $1/t$  avec un coefficient de détermination supérieur à 99%.

Ce type de comportement peut résulter d'un relargage de liquide dans les parties supérieures de la mousse associé à l'apparition d'événements de coalescence (rupture de films).<sup>[24]</sup> Afin de tester cette hypothèse, nous avons examiné les mesures d'impédance effectuées au dessus de l'électrode utilisée pour la figure VI.21.



**Figure VI.22 :** Evolution du rapport  $a/L^2$  en fonction du temps en conditions de drainage libre pour  $L_{bPP}=1,45\text{mm}$  et pour une concentration de 2wt.% en nanoparticules. Les mesures ont été effectuées sur différentes électrodes situées au dessus (la numérotation des électrodes est orientée vers le haut de la colonne) de l'électrode utilisée dans la figure VI.21.a (électrode 12).

Nous pouvons observer des comportements très similaires logiquement décalés dans le temps mais sans baisse brutale du rapport  $a/L^2$ . Il semble donc que la partie supérieure de la mousse soit plus sèche mais intacte en terme de coalescence au moment du changement de pente.

Une seconde hypothèse concerne la formation de « bouchons » dans les canaux. Ce type de comportement a déjà été mis en évidence notamment dans le cas de mousses de protéines ( $\beta$ -lactoglobuline) où l'écart prématuré à la loi de puissance a été interprété en terme de blocage de l'écoulement induit par la formation de cristallites de protéines.

A la lumière des réalisations expérimentales présentées dans le chapitre précédent (pour des concentrations bien supérieures il est vrai), nous pouvons également souscrire à l'hypothèse d'une floculation de notre dispersion colloïdale induisant la formation de « bouchons » au sein des bords de Plateau couplé à une gélification des films. Ceci doit fortement participer au retardement des événements de coalescence et à l'augmentation de la durée de vie de la mousse.

Enfin, si l'on examine les exposants extraits des différentes lois de puissances (tableau VI.3) alors, on constate une forte divergence des résultats suivant la méthode mise en œuvre associée à une augmentation des exposants suivant l'augmentation de la concentration en nanoparticules pour une même longueur de bord de Plateau ( $L_{bPP}=1,45\text{mm}$ ).

Sur le premier point, on peut dire que les valeurs issues du drainage forcé paraissent plus crédibles en raison du bon accord entre la valeur obtenue pour la solution à 1wt.% et la solution ne contenant pas de particules ( $\chi \approx 1,0$ ). De plus, l'ensemble des données reste dans une gamme proche de [1.5 , 2] conformément à ce type de mesure (paragraphe 1.2.5.2). L'origine de cette différence est

difficile à établir mais on peut avancer l'argument que le nombre de points mis en jeu dans le paramétrage des courbes de drainage libre est beaucoup moins important que celui utilisé en drainage forcé notamment à cause du changement de pente signalé précédemment.

<i>wt.% nanoparticules</i>	1	2	3
<i>Drainage</i>			
libre	2,0	3,0	3,3
forcé	1,0	1,3	2,0

**Tableau VI.3** : Valeurs de  $\chi$  déterminées à partir de la fraction liquide en drainage forcé et en drainage libre pour une mousse telle que  $L_{bPp}=1,45\text{mm}$  et pour trois concentrations en particules.

Concernant la seconde observation, on peut dire qualitativement que lorsque l'exposant augmente et se rapproche de 2, la dissipation visqueuse se développe majoritairement dans les bords de Plateau. Cette remarque est en accord avec la rigidification des parois suggérée à la suite des expériences de drainage forcé.

*Bilan partiel :*

*De la même manière que pour le drainage forcé, nous observons un comportement original en drainage libre. Ce comportement comporte deux singularités majeures :*

- *l'augmentation de la fraction liquide critique avec la concentration en particules.*
- *l'existence d'un écart à la loi de puissance d'autant plus rapide que la concentration en particules est élevée.*

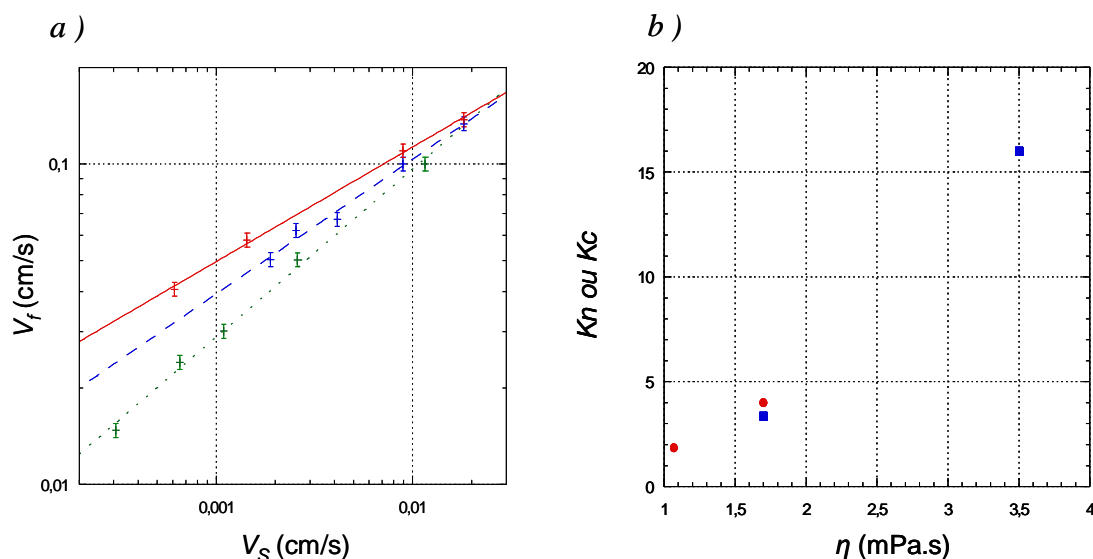
*Ces deux observations peuvent être corrélées avec d'autres études portant sur des protéines et pour lesquelles l'hypothèse d'un bouchage des canaux par des cristallites avait été avancée. Ce point conforte l'hypothèse émise à la suite des expériences de drainage forcé.*

*Enfin, sur un plan quantitatif, nous avons relevé des différences assez importantes entre les résultats obtenus par drainage forcé et libre sans pouvoir émettre d'explication claire. Toutefois, les valeurs évoluent qualitativement de la même manière.*

### 3.3.3 Drainage par front

La figure VI.23.a représente l'évolution de la vitesse du front de mouillage en fonction de la vitesse surfacique de mouillage imposée, pour une mousse telle que  $L_{bPp}=1,45\text{mm}$  et pour trois solutions de concentrations croissantes en nanoparticules (1, 2 et 3wt.%).





**Figure VI.23 :** (a) Evolution de la vitesse de front en fonction du débit surfacique pour  $L_{bPp} = 1,45\text{mm}$  et des solutions de T.T.A.B. (10 x C.M.C.) à différentes concentrations en particules : 1 wt.% (en rouge), 2 wt.% (en tirés bleu) et 3wt.% (en pointillés vert). (b) Evolution des coefficients de perméabilité ( $K_N$  et/ou  $K_C$ ) en fonction de la viscosité en volume.

Tout d'abord, nous retrouvons bien un comportement en loi de puissance sans rupture de pente dans le domaine étudié ce qui semble indiquer qu'il n'y a pas eu de recirculation\* au sein de la mousse.

Ensuite, ces courbes confirment qu'en moyenne l'écoulement est d'autant plus lent que la concentration en particules est élevée. En effet, pour un même débit appliqué ( $V_s$  fixé) le front s'écoule en moyenne plus vite lorsque la concentration en particules est faible.

Cependant, l'effet de la concentration en particule semble être d'autant plus important que le débit appliqué est faible.

En effet, si l'on examine les lois de puissance associées à chaque série de point, alors on remarque une élévation de la pente en fonction de la concentration en particules (tableau VI.4).

wt.% nanoparticules	1	2	3
Loi de puissance			
exposant	0,34	0,42	0,52
préfacteur	0,58	0,71	1,08

**Tableau VI.4 :** Valeurs de l'exposant ( $\alpha$ ) et du préfacteur ( $A$ ) associés à une loi de puissance de la forme :  $V_f = A \cdot V_s^\alpha$  déterminés à partir de la figure VI.23.a pour  $L_{bPp}=1,45\text{mm}$  et pour trois concentrations en particules.

Afin de pouvoir interpréter ces variations, il nous faut reformuler les expressions théoriques de manière à traduire l'évolution de la vitesse de front  $V_f$  en fonction de la vitesse surfacique  $V_s$ . Si

\* La recirculation désigne une réorganisation des bulles sous l'effet d'un débit de mouillage trop élevé.

l'on considère l'injection d'un liquide suivant un débit  $Q$  au travers d'une colonne de mousse de section  $S$ , alors, le débit sortant sera égal au produit :  $V_f \cdot \varepsilon \cdot S$  où  $V_f$  représente la vitesse moyenne du liquide au sein de la section. Ainsi, on peut écrire que :  $V_s = \frac{Q}{S} = \varepsilon \cdot V_f$ .

Fort de cette expression, nous pouvons réécrire les équations pour les différents cas de figure :

- *Modèle des canaux rigides* ( $\eta_s \rightarrow \infty$ , paragraphe 1.2.4.1) :

$$Q = \frac{2\sqrt{2} \cdot \rho \cdot g \cdot L^2 \cdot S}{3 \cdot \eta \cdot K} \cdot \varepsilon^2 \quad \text{d'où} \quad V_s = \frac{2\sqrt{2} \cdot \rho \cdot g \cdot L^2}{3 \cdot \eta \cdot K} \cdot \varepsilon^2 \quad \text{car} \quad V_s = \frac{Q}{S}$$

En prenant  $\varepsilon = \frac{V_s}{V_f}$ , on peut écrire que :  $V_f = \left( \frac{\rho \cdot g \cdot L^2}{\eta} \cdot \frac{2\sqrt{2}}{3 \cdot K} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot V_s^{\frac{1}{2}}$

- *Modèle des nœuds* :

$$Q = \frac{2\sqrt{2} \cdot \rho \cdot g \cdot L^2 \cdot S}{3 \cdot \eta \cdot I'_N} \cdot \frac{\varepsilon^2}{\sqrt{\frac{a}{L^2}}} \quad \text{d'où} \quad V_s = \frac{2\sqrt{2} \cdot \rho \cdot g \cdot L^2}{3 \cdot \eta \cdot I'_N} \cdot \frac{\varepsilon^2}{\sqrt{\frac{a}{L^2}}} \quad \text{car} \quad V_s = \frac{Q}{S}$$

En prenant  $\varepsilon = \frac{V_s}{V_f}$  et faisant l'approximation que  $\varepsilon \approx \frac{a}{L^2}$ , on peut écrire que :

$$V_f = \left( \frac{\rho \cdot g \cdot L^2}{\eta} \cdot \frac{2\sqrt{2}}{3 \cdot I'_N} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot V_s^{\frac{1}{3}}$$

Ce formalisme nous permet ainsi de constater que l'augmentation de la concentration en particules induit une transition d'un régime dominé par les nœuds, où les parois sont fluides, vers un régime dominé par les bords de Plateau sous l'effet d'une rigidification des parois. Ce constat s'accorde bien avec les observations qualitatives issues des autres approches (drainage libre et forcé) mais cette fois avec un caractère beaucoup plus quantitatif compte tenu du bon accord entre expérience et théorie.

A présent, intéressons nous à l'évolution du préfacteur. Si l'on fait le parallèle entre les expressions que nous venons d'écrire et des relations très similaires établies à partir de la loi de Darcy appliquée à une mousse considérée comme un milieu poreux de perméabilité  $K$ , alors on constate que le terme  $1/(3 \cdot K)$  équivaut à un coefficient de perméabilité, noté  $K_c$ , relatif à un réseau de bords de Plateau, alors que le terme :  $1/(3 \cdot I'_N)$ , peut être assimilé à un coefficient de perméabilité, noté  $K_N$ , relatif à un réseau de nœuds. Ces coefficients évoluent comme l'inverse de la résistance hydrodynamique caractérisant respectivement, le réseau de bords de Plateau pour  $K_c$  et le réseau de nœuds pour  $K_N$ .

Nous avons reporté la valeur de ces coefficients de perméabilité en fonction de la viscosité mesurée en double couette sur la figure VI.23.b. La valeur intermédiaire correspondant à la courbe à 2wt.% en particules a été déterminée par chacune des deux formules limites en considérant que dans ce système de transition la résistance hydrodynamique totale résulte de la contribution en série des résistances des bords de Plateau et des nœuds.<sup>[14, 30]</sup> L'évolution de ces coefficients est assez surprenante car il semble que les coefficients de perméabilité augmentent avec la viscosité en volume, ce qui revient à dire que la résistance hydrodynamique diminue alors que les parois se rigidifient ( $\alpha \rightarrow 1/2$ ) et que la viscosité en volume augmente. L'interprétation de ce résultat est difficile car il reflète probablement une combinaison de variations tant en volume qu'à l'interface. Les travaux de Safouane et al.<sup>[14]</sup> portant sur des transitions de régime d'écoulement analogues induites soit par une variation de la viscosité volumique ( $\eta$ ), soit par une variation de la viscosité interfaciale ( $\eta_s$ ) ne permettent pas de trancher la question. Une perspective à ce travail serait de reproduire ces expériences en présence d'une dispersion où les interactions entre particules seraient moins importantes par l'utilisation d'un solvant adapté en indice par exemple.

### 3.3.4 Bilan et position du problème

Le principal résultat de cette étude macroscopique consiste à montrer, par trois méthodes différentes, de façon reproductible et pour deux longueurs de bord de Plateau qu'il y a un ralentissement du drainage en présence de particules au-delà d'une concentration de 1wt.%. Nous avons analysé ce résultat en comparant les différentes données expérimentales aux modèles théoriques existant. Il apparaît que les techniques basées sur une mesure en un point de la colonne (drainage forcé et libre) ne permettent pas une analyse quantitative de l'écoulement mais seulement des appréciations qualitatives :

- les expériences de drainage forcé indiquent que le ralentissement ne peut être simplement interprété par l'équation générale en terme de modification de la viscosité volumique et/ou de la viscosité de surface. La comparaison aux modèles limites suggère de façon qualitative une rigidification des parois avec l'augmentation de la concentration en particules.
- les données issues du drainage libre laissent aussi apparaître une rigidification des parois même si les valeurs ne s'accordent pas à celles précédemment obtenues en conditions forcées et dépassent celles rencontrées dans la littérature. En outre, les profils de drainage révèlent l'existence probable d'un bouchage des canaux (changement de pente) associé à une augmentation de la fraction liquide critique lorsque la concentration particules augmente.

La méthode des vitesses de front a permis une comparaison acceptable avec la théorie confirmant une rigidification progressive des parois à mesure que la concentration en particules augmente. Le bon accord entre ces résultats expérimentaux et la théorie semble indiquer que cette approche est mieux adaptée à l'étude de ce type d'écoulement. Néanmoins, ce résultat est à nuancer car l'évolution des coefficients de perméabilité accompagnant cette transition est assez surprenante et n'a pu être corrélée avec des résultats récents relatifs à l'influence de la viscosité volumique ou de la viscosité interfaciale sur ce type de transition.

A ce point de la discussion, il est important de comprendre l'origine de toutes ces singularités :

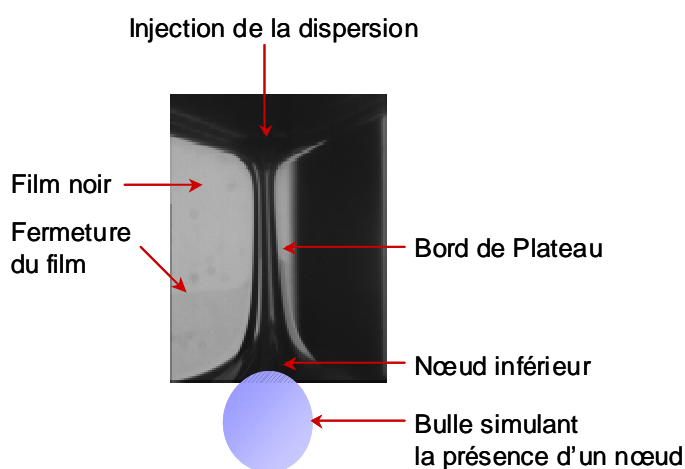
- pourquoi l'équation générale du drainage ne permet pas de décrire l'écoulement de nos dispersions ?
- le profil des courbes de drainage libre est-il véritablement lié à un phénomène de bouchage ?
- quelle est l'origine des divergences entre les différentes méthodes de mesure ?

Pour tenter de répondre à ces questions, et aussi pour comprendre par quel mécanisme les bords de Plateau peuvent être solidifiés, nous avons étudié l'écoulement de nos différents systèmes (dispersion de particules, polymérisation d'un alkoxyde de silicium) à une échelle locale.

### 3.4 Etude de l'écoulement à l'échelle d'un bord de Plateau

#### 3.4.1 Ecoulement d'une dispersion eau/tensioactif/nanoparticules

Les expériences présentées dans ce paragraphe concernent des systèmes semblables à ceux étudiés précédemment à savoir : eau / T.T.A.B. à 10 C.M.C. / nanoparticules avec des concentrations croissantes (1wt.%, 2wt.% et 3 wt.%) à un pH de 9,8.

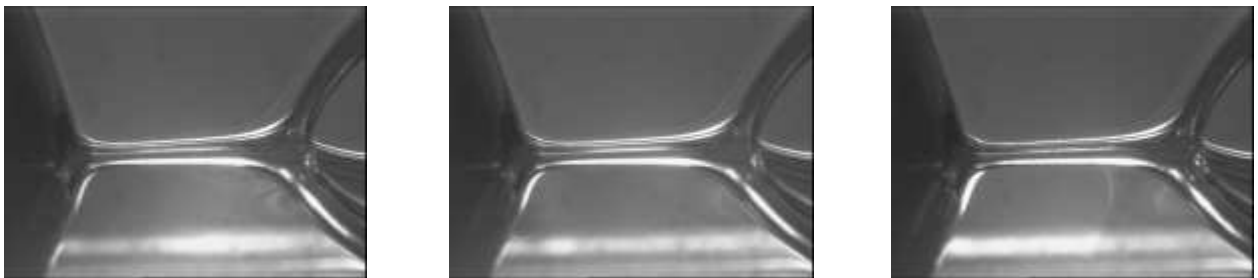


**Figure VI.24 :** Image typique d'un bord de Plateau en cours de drainage libre (solution de TTAB à 10 CMC). Le film situé à droite du bord de Plateau est sombre en raison de la présence du troisième barreau de l'étrier suivant cet axe.

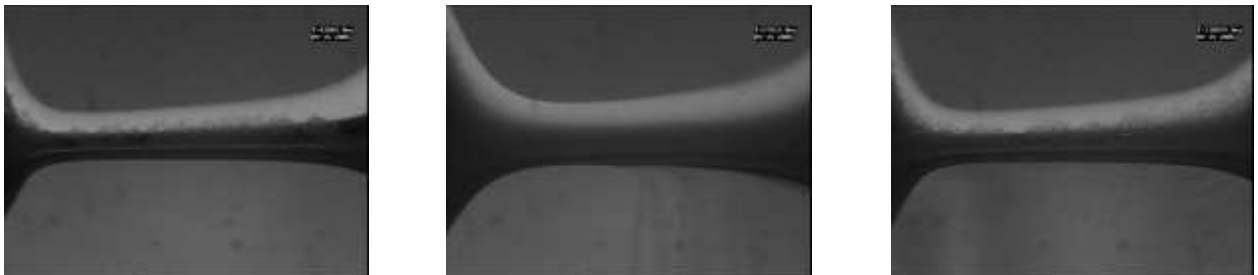
Chaque système a été observé trois fois dans des conditions d'écoulement semblables. Ces conditions ont consisté à appliquer deux débits d'écoulement (un faible puis un fort) reproduisant des conditions de drainage forcé puis à stopper cette alimentation contrôlée pour simuler des conditions de drainage libre. Enfin, après 20 min, nous reprenons les conditions d'écoulement forcé afin de détecter d'éventuelles différences.

Les résultats sont présentés sous la forme de trois photos correspondant respectivement à un écoulement à faible débit, un écoulement à fort débit et un écoulement en conditions libres (figure VI.25).

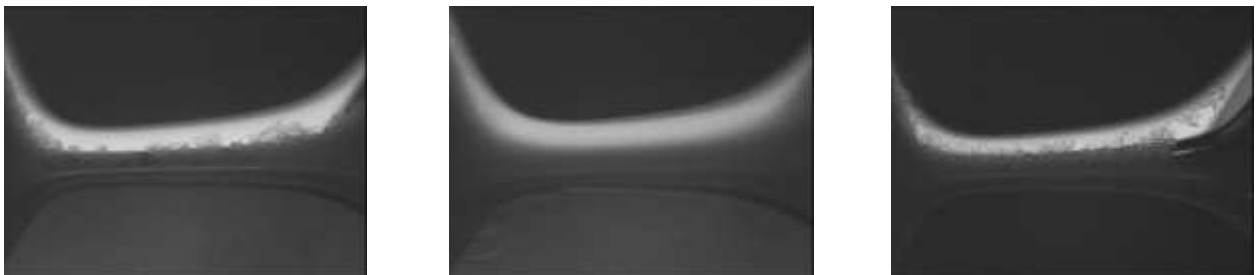
a)



b)



c)

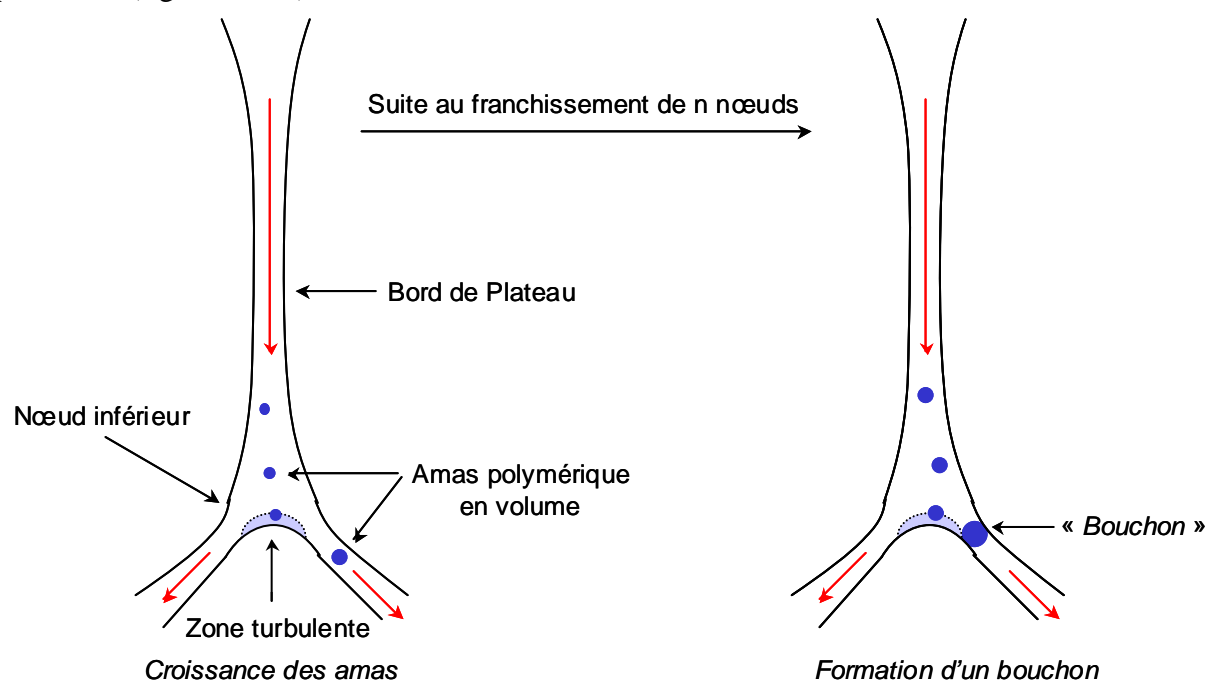


**Figure VI.25 :** Photographies de l'écoulement d'un système eau / TTAB (10 CMC) présentant des concentrations croissantes en particules : 1 wt.% (a), 2 wt.% (b) et 3 wt.% (c). La colonne de gauche concerne un écoulement à faible débit, la colonne centrale concerne un écoulement à fort débit et la colonne de droite concerne un écoulement en conditions libres. Les bords de Plateau mesurent 0,5mm environ.

La première observation concerne l'état du système au moment de l'écoulement initial. Les solutions à 2 wt.% et à 3 wt.% sont partiellement flocculées à la différence des solutions à 1wt.%.

Ces agrégats se déplacent exclusivement dans le volume des bords de Plateau. Il faut préciser que les conditions de mouillage appliquées sont différentes de celles utilisées précédemment pour les mesures macroscopiques. En effet, les solutions « mouillantes » sont placées dans une seringue sans être agitées en continu et s'écoulent à travers un tuyau de très faible section à un débit plus faible que ceux généralement employés par ailleurs. Pour ces raisons, il n'est pas certains que ces observations soient transposables à nos précédentes réalisations. Ensuite, nous n'avons pas relevé de différences quantifiables ou même qualitatives en ce qui concerne les écoulements forcés à petit ou grand débit. En revanche, les conditions d'écoulement libre nous ont permis d'observer la formation d'agrégats qui par moment pouvait obstruer un bord de Plateau dans tout son diamètre. Ce type de phénomène a pu être observé de façon régulière pour les solutions à 2 et 3 wt.% et à aucun moment pour les solutions 1 wt.%.

Le mécanisme général permettant la formation de ces « bouchons » a pu être appréhendé de façon qualitative (figure VI.26).



**Figure VI.26 :** Représentation schématique des mécanismes de croissance puis de bouchage d'un bord de Plateau dans le cas d'un système eau / T.T.A.B. (10 C.M.C.) / nanoparticules (2 ou 3 wt.%) et pour un  $pH \approx 9,8$ .

Le nœud situé dans le prolongement du bord de Plateau induit une forte perturbation de l'écoulement dont la conséquence visible est la formation d'une zone tourbillonnaire dans la partie centrale du nœud. Cette région a pu être distingué par les mouvements de très petits agrégats se comportant comme des traceurs visuels piégés dans les turbulences. Si, au contraire, un agrégat de grande taille vient heurter cette région, il sera d'abord ralenti puis très rapidement repris par l'écoulement en raison de ses dimensions. Dans le cas où un tel agrégat est suivi de façon

rapproché par un autre, alors ils entrent en contact au niveau de cette zone et un agrégat de plus grande taille est formé. Ainsi, de proche en proche, si la fréquence de collision (reliée à la concentration en agrégats) et/ou la taille des agrégats entrant en contact est importante, des structures de plus grande dimension peuvent être formées.

Néanmoins, nous n'avons jamais observé la formation irréversible d'un bouchon. Nous pouvons émettre l'hypothèse, que la formation d'un tel blocage entraîne une élévation progressive de la pression régnant au sein du bord de Plateau jusqu'à une valeur seuil correspondant à l'expulsion de la structure. Pour des raisons de temps et de matériel, ces observations n'ont pu être corrélées à des mesures de pression au sein du bord de Plateau. La figure VI.26 propose une représentation schématique de ce mécanisme de croissance des agrégats et éventuellement de bouchage des canaux.



**Figure VI.27 :** Photographies prise en condition de drainage libre d'un bord de Plateau et du film inférieur figé au cours de sa fermeture.

Enfin, nous avons pu observer qu'après une période assez longue de drainage libre les films pouvaient être figés (pas de mouvements apparents) dans un état d'épaisseur supérieure au film noir (figure VI.27) et que l'application d'un faible débit de mouillage ne parvenait pas toujours à regonfler les films (l'écoulement se « cantonne » dans le bord de Plateau) à la différence d'un fort débit. Il est probable que des amas soient piégés dans le film et empêchent sa fermeture.

### Bilan et discussion

Malgré leur nature qualitatives, les observations locales effectuées sur le système particulière apportent un éclairage complémentaire à l'étude macroscopique du drainage.

Les principaux résultats concernent les conditions de drainage libre. Tout d'abord, nous avons pu vérifier que l'hypothèse d'un bouchage des canaux était tout à fait plausible. En effet, nous avons pu constater l'apparition de d'agrégats polymériques gênant l'écoulement pour des concentrations en particules supérieures à 2wt.%. Sur la base de ces observations, nous avons proposé un mécanisme d'apparition de ces blocages basé sur la croissance de structures par collision en

volume dans la région des nœuds. Ce processus s'accorde qualitativement avec les écarts à la loi en  $t^{-1}$  observés en drainage libre (paragraphe 3.3.2). En effet, si l'on considère que ces écarts correspondent à l'apparition des premiers phénomènes de blocage, alors, il est clair que plus la concentration en particule est grande, plus la probabilité qu'un agrégat de grande taille soit formé au bout d'un temps court s'accroît. En outre, cette formation d'agrégats pourrait expliquer le fait qu'il soit possible d'obtenir des mousses solides sans lyophilisation, notamment, si l'on considère le fait que les concentrations utilisées pour la réalisation de mousses solides étaient largement plus importantes, soit de l'ordre de 40wt.%. Ainsi, on peut imaginer que dès l'arrêt du drainage forcé, des structures polymériques se forment rapidement et figent l'écoulement au sein de la mousse.

Sur le plan du drainage forcé, nous pensons que la formation de structures gélifiées en volume peut entraîner des modifications non négligeables de la géométrie d'écoulement et en conséquence remettre en question le caractère homogène de la structure et la validité du volume élémentaire représentatif : l'os de chien. Dans cette hypothèse, plusieurs effets peuvent être attendus :

- Tout d'abord, d'un point de vue analytique, les méthodes basées sur le suivi du drainage au niveau d'une seule électrode, telles que le drainage forcé ou le drainage libre, ne seraient pas les plus adaptées car elles sont très dépendantes d'hypothèses structurales. En effet, la détermination de la fraction liquide nécessite l'utilisation successive de deux modèles\* (paragraphe 1.2.2) faisant chacun l'hypothèse d'une mousse monodisperse et isotrope. Ensuite, d'un point de vue technique, le champ électrique permettant la mesure d'impédance est fortement orienté suivant le plan horizontal de la mousse. Dès lors les bords de Plateau horizontaux seront préférentiellement sondés par cette mesure au détriment de leurs homologues verticaux. Par suite, la généralisation de la fraction liquide mesurée sur cette portion de mousse ne sera valable que dans la mesure où la fraction liquide est distribuée de façon homogène et que tout les bords de Plateau se comportent comme si ils étaient horizontaux. Il est important de rappeler que ces conditions sont bien remplies dans le cas d'une mousse de type eau-tensioactif.<sup>[29]</sup>
- Ensuite, du point de vue de l'interprétation théorique, il est probable qu'en présence d'amas polymériques la géométrie d'écoulement soit sensiblement modifiée par rapport à la structure modèle de l'os de chien.

---

\* Ces modèles permettent respectivement de relier la conductivité de la mousse ( $K$ ) au rapport  $a/L^2$  puis de déterminer la fraction liquide ( $\epsilon$ ) à partir de ce ratio.



Pour ces raisons, nous pensons que les mesures de la fraction liquide et l'interprétation de leur évolution en fonction du débit imposé par les méthodes de drainage forcé ou libre sont entachées d'une erreur lorsque des agrégats sont présents dans la phase continue.

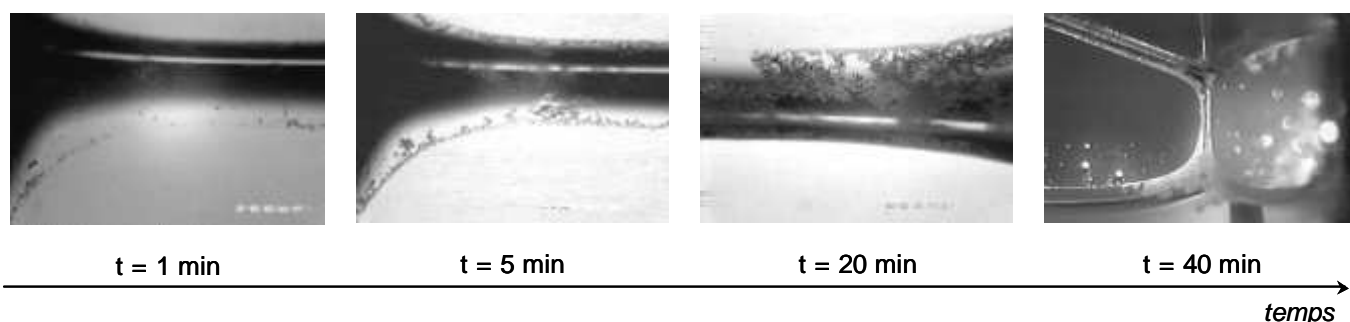
En revanche, l'approche du drainage par front basée sur la mesure d'une vitesse de front paraît plus fiable car cette technique n'utilise la mesure d'impédance que pour détecter le passage du front. De plus, les vitesses étant évaluées entre des électrodes éloignées, l'information ainsi obtenue est moyennée sur un volume beaucoup plus important que la tranche horizontale analysée par les deux autres approches.

De cette manière, nous pourrions expliquer certaines divergences observées entre les méthodes de suivi du drainage à l'échelle macroscopique.

### 3.4.2 Ecoulement d'une dispersion d'oligomères en cours de polymérisation

Nous avons pu observer l'écoulement d'une solution eau / T.T.A.B. à 10 C.M.C. / précurseurs de silice (TEOS, 5wt.%) en cours de polymérisation à un pH acide proche de 0. Les expériences les plus riches en information ont été obtenues en condition de drainage libre ou de drainage forcé à très faible débit.

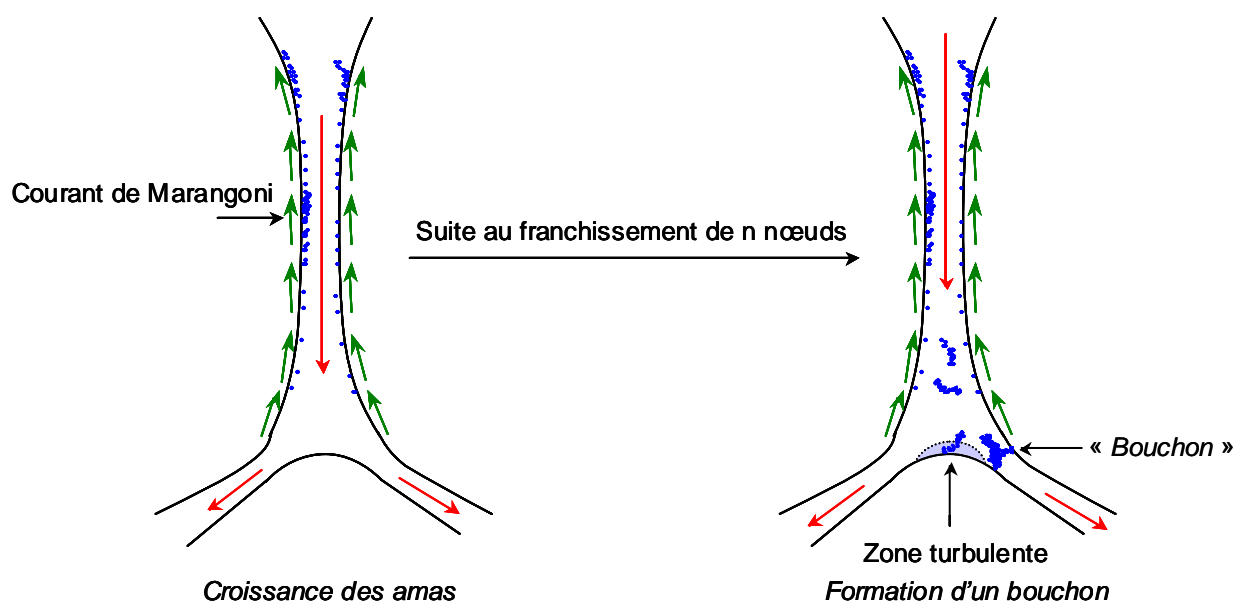
Dans ces conditions, on observe l'écoulement de très petits agrégats assez difficiles à distinguer dans le volume. Le mécanisme de croissance de ces agrégats est en partie différent de celui décrit précédemment. En effet, les petites entités présentes dans le milieu ont une forte affinité pour l'interface où elles viennent « se stocker » au cours du temps (figure VI.28). Cette affinité pour l'interface peut être analysée en terme d'hydrophobie (dans ces conditions de pH la silice porte une charge positive) ou plus sûrement en terme de dimension.



**Figure VI.28** : Photographies montrant l'écoulement d'un système eau / TTAB (10 CMC) / TEOS à 5wt% pour un débit :  $Q=20 \mu\text{L}/\text{min}$ .

Une fois à proximité des parois du bord de Plateau les agrégats sont pris par un contre courant de surface (effet Marangoni), beaucoup plus lent que l'écoulement en volume, permettant aux agrégats de remonter à proximité du nœud supérieur. Lorsque ces petites structures parviennent

dans cette région, le contre courant devient inexistant et les agrégats se concentrent rapidement. Nous avons pu observer que ces agrégats sont très réactifs et que lorsque ils entrent en contact, la formation d'une nouvelle entité plus grande était fréquente et qu'elle connaissait peu de réarrangements. En conséquence, les agrégats présentent des structures aérées. Enfin, la croissance des agrégats est fortement orientée par l'interface jusqu'à la formation de strates. Lorsque une taille critique ou plutôt une épaisseur critique est atteinte, ces amas polymériques deviennent sensibles à l'écoulement en volume et sont finalement « arrachés » de l'interface. Dès lors, ces agrégats de plus grande dimension se comportent comme le système présenté précédemment. Des phénomènes de bouchage partiel ont également été observés après environ 40min (figure VI.28) avant que le bord de Plateau ne casse. Il est difficile de transposer directement ce scénario (schématisé sur la figure VI.29) à nos réalisations du chapitre 4 car le mécanisme que nous venons de décrire peut contenir un certain nombre d'artefacts liés au montage utilisé.



**Figure VI.29 :** Représentation schématique des mécanismes de croissance puis de bouchage d'un bord de Plateau dans le cas d'un système eau / T.T.A.B. (10 C.M.C.) / TEOS à 5wt.% et pour un  $\text{pH} \approx 0$ .

Notamment, la configuration du nœud supérieur n'est pas une structure modèle et présente des conditions d'écoulement et de géométrie non transposable à un nœud réel. Cependant, on peut raisonnablement penser que dans ces conditions de pH, les agrégats croissent au niveau des interfaces et que la minéralisation des bords de Plateau n'est pas complète au moment de leur congélation car le moussage n'excède jamais 40min. En outre, cette polymérisation interfaciale pourrait expliquer pourquoi les mousses sont si rapidement déstabilisées lorsqu'elles sont placées en condition de drainage libre à l'ambiante puisque les structures polymériques ne gênent pas l'écoulement du liquide en volume.

### Bilan et discussion

Les expériences menées dans le cadre de la polymérisation d'un alkoxyde de silicium, ont permis d'observer le processus de minéralisation d'un bord de Plateau quasiment dans son ensemble. Ce mécanisme se distingue du précédent dans les premiers temps de l'expérience où des amas polymériques se forment préférentiellement aux interfaces du bords de Plateau. Au-delà d'un certain temps, les amas ont une dimension suffisamment grande pour être entraînés par l'écoulement siégeant en volume. A partir de cet instant, il est probable qu'ils se comportent de la même manière que les floccs particuliers.

Ainsi, nous comprenons mieux pourquoi l'approche polymérique nécessite une étape de lyophilisation pour obtenir un objet solide. En effet, après 20 minutes de drainage forcé en conditions ambiantes, la polymérisation se développant principalement aux interfaces, rien n'empêche l'écoulement de l'eau et la rupture de la mousse.

## 4 Conclusion du chapitre 6

Les résultats présentés dans ce chapitre mettent en évidence que le drainage d'une dispersion colloïdale diffère fortement d'un écoulement eau/tensioactif dès les faibles concentrations en particules. Nous avons montré que l'effet de la concentration en particules sur les courbes d'écoulement en conditions de drainage forcé ou de drainage libre ne peut être interprété par les théories actuelles. En revanche, nous avons constaté que la méthode des vitesses de front permettait d'obtenir des résultats en accord avec les prédictions théoriques. Celles-ci indiquent que l'augmentation de la concentration en particules pour une longueur de bord de Plateau donnée induit une transition d'un régime d'écoulement de type « parois fluides » vers un régime de type « parois rigides ». Ainsi, l'augmentation de la viscosité volumique observée en double couette est associée à une augmentation de la viscosité interfaciale.

Les observations effectuées à l'échelle locale d'un bord de Plateau ont révélé la formation rapide d'amas polymériques obstruant l'écoulement à partir de 2wt.% en particules dès que le débit est ralenti. Ces observations pourraient expliquer l'origine des changements de pente observés lors des expériences de drainage libre. En outre, ce résultat pourrait aussi expliquer les divergences existants entre les différentes méthodes de suivi du drainage à l'échelle macroscopique. En effet, nous avons émis l'hypothèse que les techniques de drainage en conditions forcés ou libres s'appuyant sur des mesures de la fraction liquide suivant le plan horizontal d'un petit volume et *via* des hypothèses fortes sur la structure de la mousse étaient probablement entachées d'une

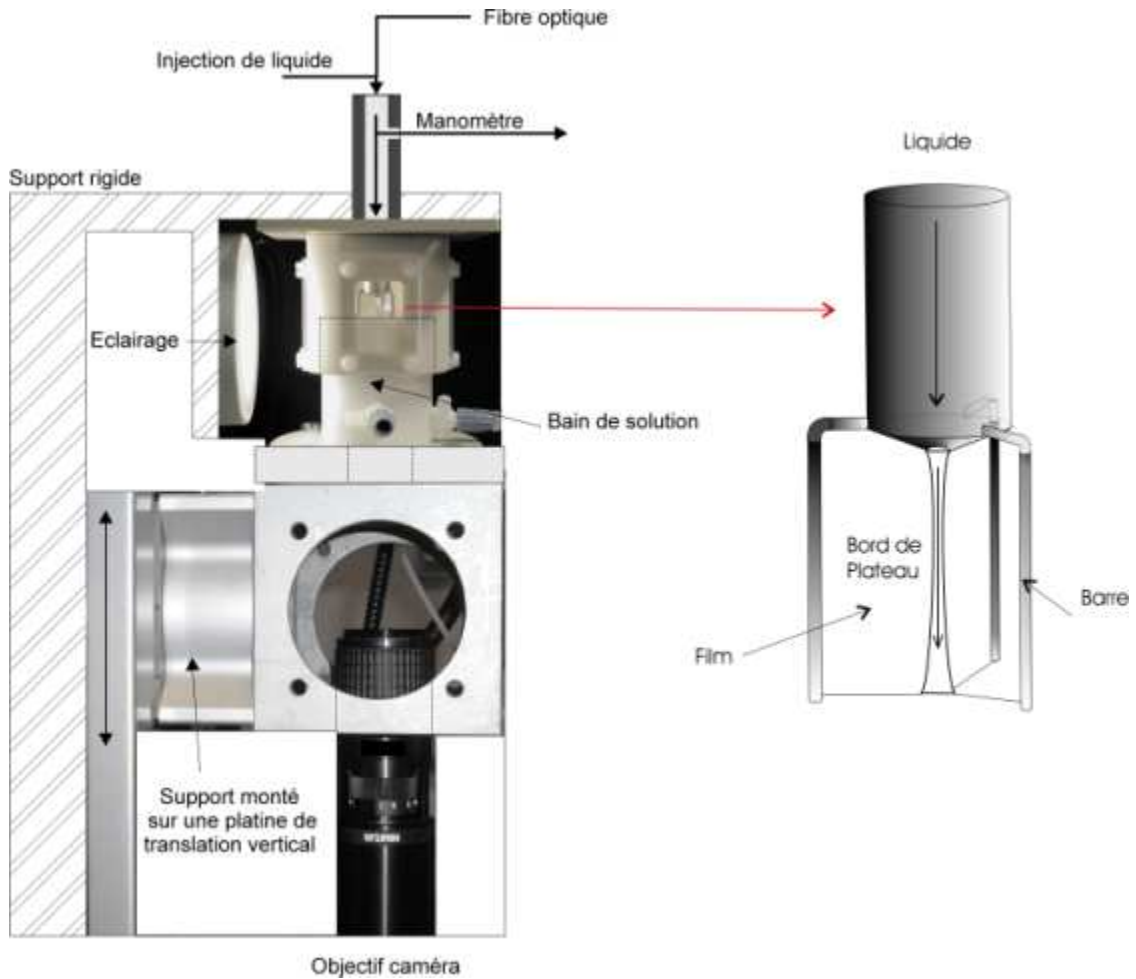
erreur. De ce point de vue, l'approche du drainage par front paraît plus adaptée et permet d'accéder à des comportements expérimentaux bien décrits par la théorie.

Enfin, nous avons pu appréhender et différencier le mécanisme de gélification de la phase continue par floculation et par polymérisation. Dans ce dernier cas, des agrégats de structure aérée se forment et croissent initialement aux interfaces suivant une lente cinétique avant d'engendrer l'apparition d'agrégats discrets dans le volume. La suite du processus est ensuite similaire à celle observée pour les dispersions de nanoparticules. Si la transposition directe aux systèmes étudiés dans les chapitres 4 et 5 n'est pas possible en raison d'un certain nombre d'artefacts expérimentaux, d'un point de vue qualitatif, nous comprenons mieux les comportements alors observés. Par exemple, le fait que les mousses polymériques soient rapidement déstabilisées en condition de drainage libre à l'ambiante s'accorde bien avec la lente croissance du minéral aux interfaces. De la même manière, on peut probablement relier les difficultés d'obtention de monolithes de grande dimension et les problèmes liés à leur tenue mécanique au mode de structuration inhomogène observé à l'échelle d'un bord de Plateau.

## Références

- [1] M. Adler-Vignes, F. Graner, *Pour la Science*, **2002**, 293, 48
- [2] G. D. Miles, L. Shedlovsky, J. Ross, *J. Phys. Chem.* **1945**, 49, 93
- [3] R. A. Leonard, R. Lemlich, *AIChE. J.* **1965**, 11, 18
- [4] A. M. Kraynik, *Sandia National Laboratories*, Report No. 83-0844, **1983**
- [5] I.I. Goldfarb, K.B. Kann, I.R. Shreiber, *Fluid Dyn.* **1988**, 23, 244
- [6] G. Verbist, D. Weaire, A. M. Kraynik, *J. Phys.: Condens. Matter* **1996**, 8, 3715
- [7] S. A. Koehler, S. Hilgenfeldt, H. A. Stone, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 82, 4232
- [8] M. Durand, G. Martinoty, D. Langevin, *Phys. Rev. E* **1999**, 60, R6307
- [9] S. A. Koehler, S. Hilgenfeldt, H. A. Stone, *Langmuir* **2000**, 16, 6327
- [10] V. Carrier, S. Destouesse, A. Colin, *Phys. Rev. E* **2002**, 65, 061404
- [11] O. Pitois, C. Fritz, M. Vignes-Adler, *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, 282, 458
- [12] S.A. Koehler, S. Hilgenfeldt, H.A. Stone, *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, 276, 420
- [13] S.A. Koehler, S. Hilgenfeldt, H.A. Stone, *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, 276, 439
- [14] M. Safouane, A. Saint-Jalmes, V. Bergeron, D. Langevin, *Eur. Phys. J. E* **2006**, 19, 195
- [15] O. Pitois, C. Fritz, M. Vignes-Adler, *Colloid Surf. A* **2005**, 261, 109
- [16] O. Brunke, A. Hamann, S.J. Cox, S. Odenbach, *J. Phys.: Condens. Matter* **2005**, 17, 6353
- [17] S. Hilgenfeldt, S. A. Koehler, H. A. Stone, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 86, 4704
- [18] R. Phelan, D. Weaire, E. A. J. F. Peters, G. Verbist, *J. Phys.: Condens. Matter* **1996**, 8, 475
- [19] V. Carrier, *Thèse de l'Université Bordeaux I*, **2001**
- [20] E. Guyon, J.P. Hulin, L. Petit, *Hydrodynamique physique*, Savoirs Actuels, EDP Sciences/CNRS éditions, **2001**
- [21] E.A.J.F. Peters, *Eindhoven University's Master Thesis*, **1995**
- [22] D. Desai, R. Kumar, *Chem. Eng. Sci.* **1982**, 37, 1361
- [23] S. J. Cox, G. Bradley, S. Hutzler, D. Weaire, *J. Phys.: Condens. Matter* **2001**, 13, 4863
- [24] D. Monin, *Thèse de l'Université Bordeaux I*, **1999**
- [25] M. Durand, *Thèse de l'Université Paris XI*, **2002**
- [26] D. Y. Chu, J. K. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 6270
- [27] M. Safouane, *Thèse de l'Université Paris XI*, **2003**
- [28] V. Carrier, A. Colin, *Langmuir* **2003**, 19, 4535
- [29] V. Carrier, A. Colin, *Langmuir* **2002**, 18, 7564
- [30] A. Saint-Jalmes, Y. Zhang, D. Langevin, *Eur. Phys. J. E* **2004**, 15, 53

## Annexe



**Figure VI.30 :** Montage permettant l'observation locale de l'écoulement au sein d'un bord de Plateau.

## Résumé du chapitre 6 :

Dans ce chapitre, nous montrons que le drainage d'une dispersion faiblement concentrée en nanoparticules de silice (dès 2 wt.%) diffère du comportement connu pour les systèmes eau/tensioactifs. Ensuite, nous mettons en évidence que la méthode du drainage par front est bien adaptée à la description de ce type de système. Cette technique a permis de révéler que l'augmentation de la concentration en nanoparticules induit une transition d'un régime d'écoulement de type « parois fluides » vers un régime de type « parois rigides ». L'interprétation de la variation des coefficients de perméabilité n'a pu être établie de façon claire, notamment en raison de la variation couplée de plusieurs paramètres tels que les viscosités volumiques et interfaciales. Les approches basées sur des mesures d'impédances locales (drainage libre et forcé) n'ont pas permis une analyse quantitative du ralentissement de l'écoulement avec l'augmentation de la quantité d'objet dans le milieu. Nous avons suggéré que la formation d'agrégats polymériques en volume pouvait fausser ce type de mesure.

Les observations locales de l'écoulement au sein d'un bord de Plateau ont permis de mieux comprendre les raisons de la fragilité des objets solides et des disparités de séchage suivant les systèmes

Les observations locales de l'écoulement au sein d'un bord de Plateau ont permis d'observer que dans le cas de l'approche polymérique, des agrégats de structure aérée se forment et croissent initialement aux interfaces suivant une lente cinétique avant d'engendrer l'apparition d'agrégats discrets dans le volume. Dans le cas d'une dispersion de particules, la formation d'agrégats de grandes tailles dans le volume du bord de Plateau apparaît très rapidement lorsque le débit d'écoulement ralentit par un mécanisme de collision dans la région des nœuds.

Ces mécanismes s'accordent bien avec les différences de séchage observées pour ces deux types de système au cours des chapitres 4 et 5. Les difficultés d'obtention de monolithes de grande dimension et les problèmes liés à leur tenue mécanique sont aussi certainement associés à ce mode de structuration inhomogène observé à l'échelle d'un bord de Plateau.

# Chapitre 7 :

## Synthèse de mousses d'oxyde de vanadium et étude préliminaire de leur usage comme électrodes positives pour batterie au lithium

### Plan du chapitre

---

1	Concepts généraux sur les batteries au lithium.....	258
1.1	Principe général de fonctionnement d'une batterie.....	258
1.2	Critères caractéristiques d'une batterie .....	258
1.3	Principe et intérêt d'une batterie au lithium <sup>[1,10, 11]</sup> .....	260
1.4	Structure et mise en forme du matériau cathodique.....	261
2	Concepts généraux sur les gels de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> et leur mise en forme .....	263
2.1	Elaboration de gels de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>[31]</sup> .....	263
2.2	Structure et propriétés des gels de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>[31]</sup> .....	264
2.3	Mise en forme aux grandes échelles des gels de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> et application aux matériaux d'électrode. ...	265
3	Elaboration de mousses de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> de structure contrôlée .....	267
3.1	Expériences.....	267
3.2	Caractérisations physico-chimiques .....	268
3.3	Résultats et discussion.....	268
4	Caractérisation des propriétés électrochimiques d'une mousse de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	276
4.1	Expériences.....	276
4.2	Résultats et discussion.....	277
5	Conclusion du chapitre 7.....	283
	Références.....	285

---

Le rapide développement de technologies électroniques, la miniaturisation associée et la perspective d'un vaste marché pour les véhicules électriques ont motivé une intense activité de recherche pour l'élaboration de batteries rechargeables à haute densité d'énergie. D'importants gains en compacité ont été obtenus depuis trente ans suite au développement de composants électroniques plus économes en énergie mais aussi, grâce à l'optimisation de la nature chimique de la matière active. A l'heure actuelle, les batteries lithium sont identifiées comme étant à la fois les plus sûres et celles présentant les énergies massiques les plus élevées.<sup>[1]</sup> Plus récemment, la réflexion s'est orientée vers l'optimisation des caractéristiques texturales de la batterie <sup>[2]</sup> et/ou des électrodes <sup>[3, 4]</sup> afin d'accroître les performances de ces outils d'alimentation et de stockage. Dans ce contexte, les matériaux poreux inorganiques, tels que les aérogels,<sup>[5]</sup> les opales inverses <sup>[6]</sup> ou les mousses,<sup>[7]</sup> commencent à faire l'objet d'une grande attention. La première partie de ce chapitre rappelle brièvement les concepts généraux relatifs au fonctionnement des batteries au lithium ainsi qu'à la préparation et à la mise en forme de gel de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ensuite, nous présenterons les résultats obtenus lors de la préparation de mousses de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et nous proposerons une première étude de leurs propriétés électrochimiques.



# 1 Concepts généraux sur les batteries au lithium

Ce paragraphe est destiné à présenter brièvement les raisons motivants l'élaboration d'électrodes sous une forme macroporeuse bien définie. Tout d'abord, nous allons rappeler certaines notions générales d'électrochimie <sup>[1, 8, 9]</sup> nécessaires à la compréhension de ce travail et de ses motivations.

## 1.1 Principe général de fonctionnement d'une batterie

Une batterie, ou un accumulateur, est un système pouvant être utilisé de façon réversible comme générateur d'énergie électrique (décharge) et comme récepteur (charge). En mode générateur, le principe de fonctionnement est basé sur la conversion d'une énergie chimique en une énergie électrique. Cette conversion se produit par réaction d'oxydoréduction entre deux électrodes présentant une différence de potentiel et « séparée » par deux milieux conducteurs : un circuit électrique (conduction électronique) et un électrolyte (conduction ionique). Les modes de fonctionnement, générateur et récepteur, correspondent respectivement au sens spontané et forcé des réactions d'oxydoréduction. Par définition, l'électrode positive, ou cathode, a un potentiel supérieur à celui de l'électrode négative, ou anode. Donc, en mode générateur, cette différence de potentiel entraîne spontanément un déplacement d'électrons, dans le circuit extérieur, de l'électrode négative vers l'électrode positive. Dans le même temps, un transfert ionique se développe au sein de l'électrolyte afin d'assurer l'équilibre des charges nécessaire au bon déroulement de la réaction chimique globale.

## 1.2 Critères caractéristiques d'une batterie

Une « bonne » batterie doit permettre le stockage et la restitution d'une grande quantité d'énergie, un grand nombre de fois (cycles) avec des performances constantes quelque soit la cinétique et/ou la fréquence de sollicitation. En outre, ce système doit être léger, peu volumineux, peu coûteux et fiable dans une large gamme de température, de pression, d'humidité, ... Une partie de ces exigences peut être quantifiée par différentes grandeurs physiques que nous allons largement utilisées par la suite et qu'il convient de définir :

- la capacité ( $Q$ ) est la quantité d'électricité (de charges) fournie au cours du temps en Ampère-heure ( $Ah$ ). Cette grandeur est directement proportionnelle à la quantité de matière active présente au sein de l'électrode (stoechiométrie, surface spécifique) tel que :

$$Q = I \cdot t = \frac{F \cdot \Delta x \cdot m}{3600 M}$$

avec  $I$ , l'intensité du courant traversant le générateur,  $t$ , la durée de passage du courant,  $m$  et  $M$ , la masse et la masse molaire du matériau électrochimiquement actif,  $F$ , le nombre de Faraday ( $F=96500$  C) et  $\Delta x$ , le nombre de mole d'ions lithium intercalés dans le matériau hôte pendant la durée  $t$ .

Plus généralement, les performances d'une batterie sont évaluées par rapport à sa capacité massique ou spécifique ( $Q_m$ ), exprimée en  $Ah.kg^{-1}$ , et définie telle que :

$$Q_m = \frac{Q}{m}$$

- Le potentiel ( $U$ ), exprimé en Volts (V). Cette grandeur est directement reliée à l'enthalpie libre de la réaction redox entre les électrodes ( $\Delta G$ ) et dépend donc de la nature de celles-ci. On peut définir  $U$  comme :

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot U$$

avec  $F$ , la constante de Faraday et  $n$ , le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction.

En pratique, la tension délivrée lors de la décharge est inférieure à la valeur « thermodynamique », du fait de nombreuses limitations (résistance de charge, résistances internes de polarisation, etc...). Ainsi, on utilise couramment la notion de potentiel moyen ( $U_M$ ) déterminée à partir de l'évolution mesurée (réelle) du potentiel dans le temps ( $U(t)$ ), tel que :

$$U_M = \frac{1}{t_D} \cdot \int_0^{t_D} U(t) \cdot dt$$

avec  $t_D$  le temps nécessaire à une décharge complète de la batterie.

- l'énergie ( $E$ ) est le produit de la capacité par le potentiel moyen  $U_m$ . Elle est exprimée en Watt-heure (Wh).

$$E = \int_0^{t_0} U_M(t) \cdot I(t) \cdot dt$$

avec  $Q_D = \int_0^{t_0} I(t) \cdot dt$ , la quantité de charges transportées lors de la décharge.

De la même manière que la capacité, l'énergie est souvent utilisée sous une forme normalisée, appelée énergie massique ( $E_m$ ), exprimée en  $Wh.kg^{-1}$ , et définie telle que :

$$E_m = \frac{E}{m}$$

avec  $m$ , la masse de matériau électrochimiquement actif.

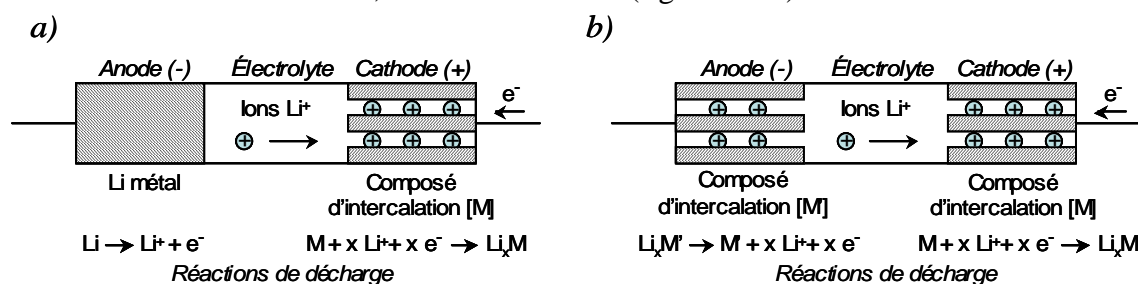
- la puissance ( $P$ ) désigne l'énergie fournie par unité de temps. En d'autres termes, une batterie puissante est apte à fournir rapidement de l'énergie.

$$P = W/t_D (= I \cdot V_m \text{ en mode galvanostatique, c'est-à-dire à intensité constante})$$

- La cyclabilité ou tenue en cyclage caractérise la durée de vie du système c'est-à-dire le nombre de fois où il peut restituer la même capacité après chaque nouvelle recharge. Elle est exprimée en nombre de cycles, un cycle comportant une charge et une décharge.

### 1.3 Principe et intérêt d'une batterie au lithium <sup>[1,10, 11]</sup>

La combinaison idéale d'électrodes fait intervenir d'une part, le lithium métallique, qui est le plus électropositif et le plus léger des métaux, ce qui permet d'accéder à la plus forte capacité massique des matériaux d'anode solides ( $U \approx -3,04$  V/ENH et  $Q_m \approx 3861,67$  Ah/kg), et le fluor d'autre part, qui a le potentiel le plus élevé et la capacité massique des matériaux de cathode la plus importante ( $U \approx +2,87$  V/ENH et  $Q_m \approx 1\,410,65$  Ah/kg).<sup>[1]</sup> Cependant, le caractère très oxydant ou très réducteur de ces éléments les rendent difficiles, voire dangereux, d'emploi ce qui implique des conditions de travail contraignantes et coûteuses. De plus, les fluorures sont connus pour former des couches très isolantes vis-à-vis des ions et des électrons alors que les électrodes de lithium ont tendance à former des dendrites au fur et à mesure des cycles charge/décharge ce qui peut induire une baisse des performances dans le temps et des court-circuits à terme. Dans ce contexte, une première alternative, développée au début des années 80,<sup>[12, 13]</sup> consiste à remplacer le lithium métallique par des ions  $Li^+$  et à utiliser des composés d'intercalation, susceptibles d'accueillir de façon réversible les ions lithium, comme électrodes (figure 7.1.a).



**Figure 7.1 :** Représentation schématique du principe de fonctionnement des deux types de batteries au lithium dans le cas d'une décharge : (a) batterie Li-ion et (b) batterie Li-métal. Figure adaptée de la référence [11].

Ces batteries ont été qualifiées de « Li-ion ». L'usage du graphite comme électrode négative est généralement favorisé car il présente un potentiel proche du couple  $Li^+/Li$  et parce qu'il permet une bonne réversibilité de la réaction d'intercalation. Ainsi, lorsque le graphite est utilisé comme électrode négative en présence d'ions lithium et que l'on compare les performances de ces batteries avec celles utilisant le lithium métallique (figure 7.2), on constate que les avantages sont nombreux : fonctionnement plus sûr, potentiels comparables, cyclabilité supérieure (1000 cycles au lieu de 200), durée de vie plus grande mais la capacité spécifique est plus faible (350 Ah/kg au lieu de 3860 Ah/kg pour le lithium métallique).

Une seconde approche permettant d'éviter la formation de dendrites a consisté à utiliser des électrolytes polymériques solides <sup>[14, 15]</sup> au lieu des liquides organiques généralement mis en œuvre jusqu'alors. Ces batteries ont été qualifiées de « Li-polymère » (figure 7.1.b).

Plus récemment, ces deux méthodologies ont pu être combinées pour considérablement élargir le champ des mises en formes (miniaturisation, flexibilité, versatilité).<sup>[16]</sup>

L'optimisation des performances d'une batterie implique l'optimisation de chacun de ces éléments : anode, cathode, électrolyte, agencement des éléments, etc... Dans le prochain paragraphe, nous allons nous concentrer sur la structure et la mise en forme du matériau cathodique puisqu'il s'agit de l'application que nous visons.

## 1.4 Structure et mise en forme du matériau cathodique

D'un point de vue structural, un matériau d'électrode doit présenter des propriétés de conduction élevées et « mixtes », ionique ( $Li^+$ ) et électronique, afin de permettre l'intercalation réversible d'un ou plusieurs ions lithium par éléments de transition, ce qui nécessite une bonne stabilité du réseau hôte. Le matériau d'électrode positive doit aussi être stable chimiquement vis-à-vis de l'électrolyte à tous les stades de la réaction d'intercalation, afin de permettre une bonne réversibilité et autoriser un cyclage important sans dégradation des performances. Ensuite, le matériau de cathode doit permettre l'accès à un potentiel standard élevé ainsi qu'à une bonne capacité massique. Enfin, la nature du matériau dépendra du type de batterie. Pour les batteries Li-ion, le matériau de cathode doit être initialement lithié afin de fournir les ions  $Li^+$  absent de l'anode, alors qu'une batterie utilisant le lithium métallique nécessite simplement une électrode positive hôte non lithié. Dans ce chapitre, nous allons nous placer dans ce dernier cas de figure.

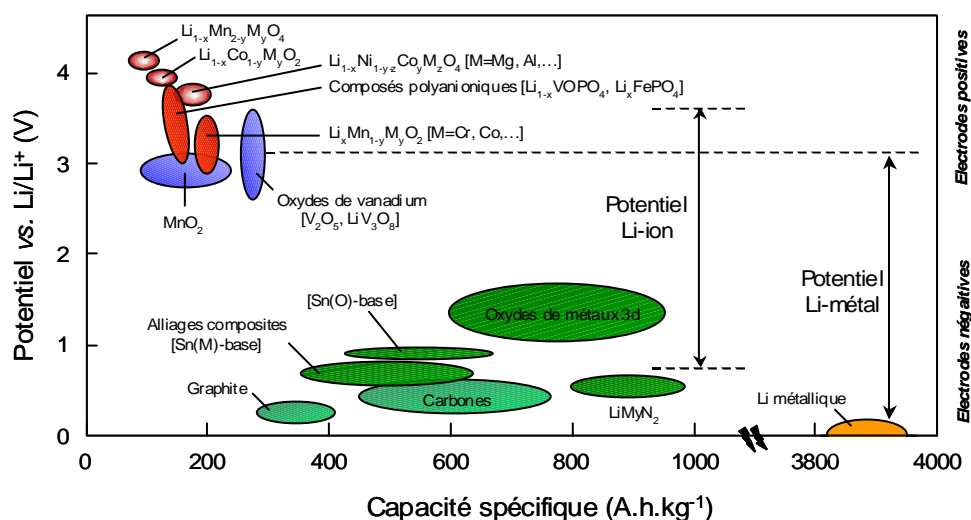
En outre, compte tenu de la définition du potentiel (paragraphe 1.2) et de la très faible valeur du potentiel anodique fixée par l'usage du lithium, l'obtention d'un fort potentiel standard sera aussi principalement déterminé par la nature chimique du matériau de cathode. Ainsi, la recherche de nouveaux composés d'intercalation cathodiques a connu une activité intense depuis trente ans (figure 7.2) dont une vision générale est accessible dans la littérature.<sup>[17, 18]</sup>

Actuellement, les batteries Li-polymère utilisant un électrolyte polymérique solide (elles sont plus spécifiquement qualifiées de « batterie Li-SPE\* ») sont principalement associées à des cathodes de type  $V_2O_5$ .<sup>[1, 19]</sup> Combinée au lithium métallique, ce composé permet d'accéder à de bonnes performances (figure 7.2) en terme de potentiel standard ( $U \approx 3V$ ), de capacité spécifique ( $Q \approx 280$  A.h.kg<sup>-1</sup>) et de cyclabilité. La réaction de décharge procède par une intercalation des ions lithium

---

\* SPE signifie Solid Polymer Electrolyte

dans la structure lamellaire du pentoxyde de vanadium. Ainsi, il est possible d'intercaler jusqu'à 3 ions lithium par site  $V^{5+}$  suivant un processus d'intercalation non topotactique. En effet, ces réactions sont accompagnées par d'importantes modifications structurales.<sup>[20]</sup>



**Figure 7.2 :** Représentation du potentiel relatif vis à vis du couple  $Li^+/Li$  en fonction de la capacité spécifique pour différents composés d'électrode positives et négatives. Figure extraite de la référence [1].

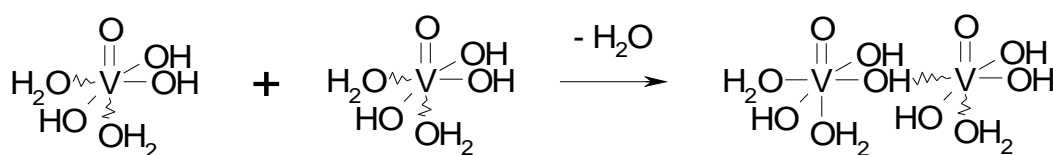
Plus récemment, l'intérêt s'est porté sur l'agencement et la texture des électrodes. En effet, plusieurs études ont montré que l'augmentation de la surface de matière active accessible permet d'accroître de façon significative la capacité des électrodes et de conserver leur performance en conditions de décharge rapide.<sup>[1, 24]</sup> Dans ce contexte, la recherche d'une distribution optimale des électrodes au sein d'une batterie sous la forme de structures interdigitées ou de milieux bi-continus a débutée<sup>[2, 21, 22]</sup> et de la même manière, l'utilisation d'électrodes combinant méso- et/ou macropores s'est développée.<sup>[3]</sup> Dans le cas du  $V_2O_5$ , on peut par exemple citer l'utilisation d'aérogels,<sup>[23-27]</sup> d'opales inverses<sup>[28]</sup> ou de xérogels.<sup>[29, 30]</sup> Si l'on élargit aux composés anodiques, alors on constate que des structures en forme de mousse ont récemment été testées.<sup>[7]</sup>

*Le travail exposé dans ce chapitre s'inscrit dans la continuité de ces études et propose d'examiner les propriétés électrochimiques d'une mousse de pentoxyde de vanadium synthétisée par un procédé semblable à celui introduit au chapitre 4. Le prochain paragraphe présente brièvement les principales notions concernant l'élaboration, la structure et la mise en forme de gels de  $V_2O_5$ .*

## 2 Concepts généraux sur les gels de $V_2O_5$ et leur mise en forme

### 2.1 Elaboration de gels de $V_2O_5$ <sup>[31]</sup>

L'élaboration des gels de pentoxyde de vanadium est un nouvel exemple de synthèse par chimie douce bien que la synthèse initiale, proposée par Ditte en 1885,<sup>[32]</sup> ait nécessité des conditions sévères sous la forme d'un chauffage sous air à 440°C d'une poudre de métavanadate d'ammonium ( $NH_4VO_3$ ) traitée avec de l'acide nitrique avant d'être introduite dans l'eau. Depuis cette époque, un grand nombre d'approches ont été proposées <sup>[31]</sup> et mises en œuvre industriellement,<sup>[33]</sup> mais actuellement, ce polymère inorganique est le plus souvent synthétisé à température ambiante suivant deux méthodes. La première met en jeu l'hydrolyse et la condensation d'alkoxydes de vanadium en milieu alcoolique <sup>[34]</sup> alors que la seconde exploite la protonation de vanadates en solution aqueuse.<sup>[35]</sup> Nous avons retenu cette dernière approche pour effectuer nos synthèses en raison de la nature du solvant ainsi que de la bonne description des composés ainsi synthétisés dans la littérature.<sup>[31, 36, 37]</sup> Cette méthode consiste à acidifier une solution aqueuse de métavanadate de sodium ( $NaVO_3$ ) initialement à pH 7. L'échange des ions  $Na^+$  par des ions hydroniums  $H_3O^+$  est obtenu par passage de la solution sur une résine échangeuse d'ions. Une étude par RMN <sup>51</sup>V révèle que la solution ainsi obtenue est composée d'ions  $[VO_2]^+$  et  $[H_2V_{10}O_{28}]^{4-}$ .<sup>[38]</sup> Suivant les conditions de pH et la concentration en  $NaVO_3$ , un précipité rouge apparaît après quelques minutes puis un gel se forme au-delà de 24h. Au cours de ces 24h, le pH augmente et la concentration en ions  $[VO_2]^+$  diminue beaucoup plus rapidement que la concentration en ions  $[H_2V_{10}O_{28}]^{4-}$ .<sup>[38]</sup> Malgré ces observations, le mécanisme régissant la formation de ce gel n'est pas encore établi de façon définitive. Cependant, les conditions de polymérisation décrites par le modèle des charges partielles,<sup>[39, 40, 41]</sup> en accord avec ces données expérimentales, indique que la formation d'un précurseur de charge nulle  $[VO(OH)_3(OH_2)_2]^0$  est fortement probable mais que sa grande réactivité l'engage très rapidement dans les réactions d'olation (figure 7.3) et d'oxolation ce qui compromet sa détection par RMN.

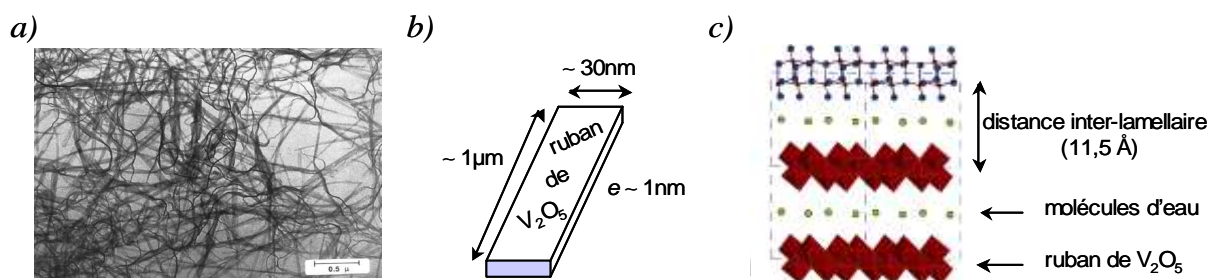


**Figure 7.3 :** Représentation schématique de la condensation d'un précurseur de charge nulle suivant un mécanisme d'olation d'après [41].

Compte tenu de sa structure, ce « précurseur supposé » ne peut condenser que dans le plan où il comporte des groupements hydroxyles. De plus, les réactions d'olation ( $V-OH + V-OH_2 \rightarrow V-(OH)-V + H_2O$ ) étant plus rapides que les réactions d'oxolation ( $V-OH + V-OH \rightarrow V-O-V + H_2O$ ) des objets unidimensionnels sont formés avant que les réactions « latérales » d'oxolation ne conduisent à l'apparition de rubans de  $V_2O_5$ .

## 2.2 Structure et propriétés des gels de $V_2O_5$ <sup>[31]</sup>

Ces objets anisotropes de dimension colloïdale ( $l \approx 1\mu m$ ,  $L \approx 20\text{ nm}$ ,  $e \approx 1\text{ nm}$ ) constituent la partie minérale du gel de  $V_2O_5$  (figures 7.4.a et 7.4.b). Ces rubans sont eux-mêmes constitués d'empilement de bicouches de pyramides à base carrée dont les sommets pointent dans des directions opposées (figure 7.4.c). Les plans contenant les atomes de vanadium dans la double couche sont distants d'environ  $2,9\text{Å}$ . La distance entre deux feuillets ou distance inter-lamellaire dépend de la quantité d'eau adsorbées ou bien sûr de la présence de molécules intercalées. Par exemple, dans le cas d'un xérogel de stoechiométrie  $V_2O_5 \cdot 1,8H_2O$ , la distance est d'environ  $11\text{Å}$ .



**Figure 7.4 :** cliché de M.E.T. d'un gel de  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  (a), représentations schématiques d'un ruban de  $V_2O_5$  (b) et de sa structure interne en considérant une stoechiométrie  $V_2O_5 \cdot 1,8H_2O$  (c).<sup>[31]</sup>

Le taux d'hydratation est aussi un paramètre gouvernant les propriétés cristal liquide des gels de  $V_2O_5$ .<sup>[36]</sup> En effet, une transition isotrope/nématique est par exemple observée pour un taux d'hydratation de 600 molécules d'eau par unité  $V_2O_5$ . Ces propriétés peuvent également apparaître sous l'effet d'un cisaillement ou d'un champ magnétique. En outre, comme souvent pour les oxydes de métaux de transition, le pentoxyde de vanadium présente notamment des propriétés de conductivité électronique à l'ambiante dans une gamme allant de  $10^{-6}$  à  $1\ \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  suivant l'humidité atmosphérique, le degré de vieillissement du gel, le degré d'oxydation du vanadium ou encore l'épaisseur du film utilisé pour la mesure.

Enfin, la structure lamellaire des rubans offre des possibilités d'intercalation particulièrement adaptées à la chimie d'intercalation en général et à l'électrochimie en particulier.

## 2.3 Mise en forme aux grandes échelles des gels de $V_2O_5$ et application aux matériaux d'électrode.

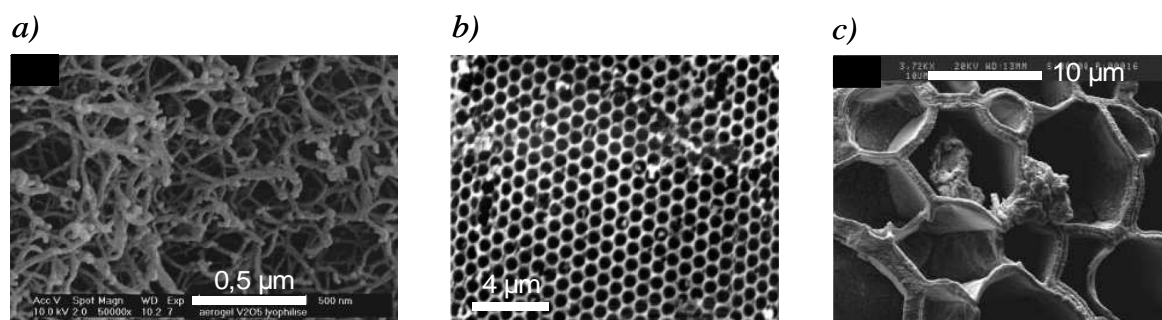
Comme nous l'avons souligné au paragraphe 1.4, la mise en forme des électrodes sous la forme de matériaux nanostructurés et/ou d'objets à porosité hiérarchisée peut permettre une amélioration sensible des propriétés de l'électrode.<sup>[1, 2, 4]</sup> L'intérêt de ces textures est notamment d'accroître la surface de contact électrolyte / électrode et de raccourcir les distances de diffusion (de l'échelle du micron à celle du nanomètre<sup>[42]</sup>) des ions et des électrons au sein du matériau. Ainsi, l'augmentation de la densité de matière active facilement accessible permet à la fois d'accroître la capacité spécifique<sup>[24]</sup> et de préserver ces performances lors de fortes cinétiques de charge et décharge<sup>[27, 43]</sup> car les étapes d'intercalation et de désintercalation sont moins limitées par la diffusion des ions  $Li^+$ . En revanche, ce type de mise en forme induit une augmentation du volume global des électrodes associée à une diminution de la fraction volumique en matière active ce qui peut pénaliser la densité d'énergie volumique. Dans le cas des cathodes de  $V_2O_5$  poreuses, l'influence prometteuse de la mise en forme a été principalement observée en utilisant des électrodes synthétisées sous la forme de xérogels,<sup>[30, 44]</sup> « d'ambigels »,<sup>[45]</sup> d'aérogels préparés par séchage en conditions supercritiques ou de structures similaires obtenues par cryo-dessiccation sous vide (lyophilisation) d'un gel de  $V_2O_5$  (figure 7.5.a).<sup>[23-27]</sup> Dans ces deux derniers cas, les surfaces spécifiques importantes (entre 200 et 300m<sup>2</sup>/g pour des échantillons préparés avec des gels ayant peu vieilli (1 jour<sup>[27]</sup>) et n'ayant pas subi de traitement thermique) et la porosité hiérarchisé combinant méso- et macropores permettent d'obtenir les avancées les plus significatives en terme d'amélioration de la capacité spécifique et des performances à haute vitesse de cyclage.<sup>[24]</sup> Dans la continuité de ces travaux, Dunn et al. ont mis l'accent sur la diminution de la tortuosité ( $T$ ) du réseau poreux afin de faciliter le transport ionique et ainsi diminuer la polarisation ( $\Delta E_{iR}$ ) notamment lors de réactions rapides.<sup>[28]</sup> La relation entre ces deux grandeurs peut être illustrée par l'expression empirique suivante<sup>[28, 46]</sup> :

$$\Delta E_{iR} = \frac{i \cdot l \cdot \rho_b \cdot T^2}{P \cdot A}$$

avec  $i$ , le courant,  $l$  et  $A$ , l'épaisseur et la surface spécifique,  $P$ , la porosité de l'électrode et  $\rho_b$  la résistivité de l'électrolyte en volume. Selon cette expression, pour une porosité et une surface spécifique donnée, une diminution de la tortuosité d'un facteur 3 permettrait de diminuer la polarisation de pratiquement un ordre de grandeur. Compte tenu de ce raisonnement, ils ont proposé d'abaisser la valeur de la tortuosité en réalisant des structures poreuses bien organisées grâce à la technique des opales inverses (le diamètre des pores est compris entre 10 et 30nm, figure



7.5.b). Ainsi, ils ont pu effectivement montrer de manière qualitative que ce type de texturation périodique permettait d'accéder à de fortes capacités lors de décharges rapides tout en diminuant les effets de polarisation.



**Figure 7.5 :** clichés de M.E.B. correspondant à : un aérogel de  $V_2O_5$  préparé par cryodessiccation<sup>[27]</sup> (a), une opale inverse<sup>[28]</sup> (b) et une mousse de  $V_2O_5$ <sup>[47]</sup> (c).

Récemment, Gillot et al.<sup>[7]</sup> ont réalisé des électrodes négatives, de type  $NiP_2$ , destinées aux batteries Li-ion sous la forme de mousses. Ces matériaux ont été synthétisés en faisant croître une phase de  $NiP_2$  cristalline sur une mousse de nickel préformée servant de collecteur. Ils ont observé que ces électrodes auto-supportées (absence de carbone) ayant la morphologie d'une mousse permettaient de soutenir d'importantes capacités sur un grand nombre de cycles et suivant des cinétiques rapides. La mise en forme d'une électrode de  $V_2O_5$  sous une telle forme n'a pas encore été expérimentée à notre connaissance. En 2002, Chandrappa et al.<sup>[47]</sup> sont les premiers à avoir synthétisé des mousses cristallines de pentoxyde de vanadium par un procédé simple, efficace et peu coûteux, basé sur la décomposition exothermique ( $60^\circ C$ ) de l'eau oxygénée en présence d'un mélange de poudre de  $V_2O_5$  et d'1-hexadécylamine en solution dans l'acétone. Cette méthode permet l'obtention de grands volumes de mousses dont l'architecture macroporeuse est inhomogène et relativement fragile. La connectivité du réseau poreux semble semi-fermée avec des films d'épaisseur voisine d'un micron, alors que la morphologie des pores est décrite comme étant polygonale (figure 7.5.c) ce qui est en bon accord avec la faible fraction volumique en phase liquide (moins de 50ml pour environ 2,5L de mousse). A l'échelle microstructurale, Durupthy et al. ont pu montrer par RMN  $^{51}V$  MAS que la polycondensation du vanadium était inhibée par la structuration des molécules amphiphiles en double couche et que les parois de la mousse était certainement constituées de ces phases organisées d'1-hexadécylamine entre lesquelles sont probablement intercalés des polyanions de type  $[H_xV_{10}O_{28}]^{(6-x)-}$  et  $[V_4O_{10}]^{4-}/[V_2O_7]^{4-}$ .<sup>[48]</sup>

*Dans ce contexte général, nous avons voulu sonder, pour la première fois, le comportement électrochimique de mousses de  $V_2O_5$  utilisées comme électrodes positives. Pour ce faire, nous avons essayé de synthétiser des mousses de  $V_2O_5$  de morphologie contrôlée grâce au protocole*

introduit au chapitre 4. La réalisation de matériaux de porosité bien calibrée et de fraction volumique en matière active contrôlable devrait, respectivement, permettre de favoriser les propriétés de transport au sein du matériau et modifier la capacité spécifique de ces électrodes. En outre, ces mousses seront soumises à un séchage par cryodessiccation afin d'exalter la porosité des parois et leur propriétés électrochimiques notamment à grande vitesse de cyclage comme l'on montré Sudant et al.. [27]

## 3 Elaboration de mousses de $V_2O_5$ de structure contrôlée

### 3.1 Expériences

Les gels de  $V_2O_5$  ont été synthétisés par la méthode d'échange d'ions introduite au paragraphe 2.1. Le protocole expérimental consiste à préparer une solution aqueuse de métavanadate de sodium de concentration 1mol/L et à lui faire traverser une colonne remplie de résine échangeuse d'ions du type DOWEX-W-hydrogen (2% cross linking, 50-100 mesh).\* Ainsi, les ions  $H_3O^+$  remplacent les ions  $Na^+$  et le pH de la solution diminue. Une solution contenant les ions  $[VO_2]^+$  et  $[H_2V_{10}O_{28}]^{4-}$  est ensuite récupérée en bas de colonne. Après quelques heures, cette solution initialement orange floccule pour donner un précipité rouge qui gélifie après environ 24h suivant le mécanisme hypothétique suggéré au paragraphe 2.1. La concentration en particules solides au sein du gel est déterminée par extrait sec. La concentration ainsi déterminée est d'environ 0,55mol/L. Les solutions moussantes sont préparées en mélangeant ce gel à une solution de Tergitol NP10 à 10wt.% pour atteindre une fraction massique de 65%. A ce moment là, le pH de la solution est d'environ 2,8. La mousse est générée à partir de cette solution suivant le protocole présenté au chapitre 4. Après formulation de la mousse, les échantillons sont placés à  $-80^\circ C$  pendant au moins 3 h puis lyophilisés pendant au moins 6h. Les matériaux hybrides ainsi obtenus sont généralement de couleur rouge ce qui signale la présence de vanadium au degré d'oxydation +V. Ces échantillons sont ensuite lavés à plusieurs reprises dans le T.H.F. pendant 3 jours. Enfin, les échantillons sont immergés dans du cyclohexane, puis congelés par un passage rapide dans un bain d'azote liquide, avant d'être lyophilisés afin d'obtenir des monolithes dont la couleur évolue généralement vers le vert ce qui traduit la réduction d'une partie des vanadiums. Une partie de ces échantillons a été traitée thermiquement à  $450^\circ C$  afin d'éliminer toute trace de tergitol. La montée

---

\* La dissolution complète du métavanadate de sodium est obtenue par chauffage puis l'acidification est réalisée avec une solution revenue à température ambiante afin de ne pas accroître les cinétiques de polymérisation.

en température était réglée à  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  avec un plateau de 2h à  $200^\circ\text{C}$ . Le retour à température ambiante n'a pas été contrôlé sinon par l'inertie du four lui-même.

## 3.2 Caractérisations physico-chimiques

### 3.2.1 Spectrométrie R.P.E.

Les mesures de résonance paramagnétique électronique ont été effectuées au laboratoire par Xavier LeGoff en utilisant un spectromètre Bruker du type ESP 300E fonctionnant en bande X avec une modulation de 100kHz et en prenant le diphenyl picryl hydrazyl (DPPH) comme standard externe.

### 3.2.2 Spectrométrie R.M.N. $^{51}\text{V}$ MAS

Les mesures de spectrométrie R.M.N. de l'isotope  $^{51}\text{V}$  ont été réalisées au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée (Université Pierre et Marie Curie, Paris VI) par Jocelyne Maquet en utilisant un spectromètre Bruker Avance 300MHz. Les spectres RMN  $^{51}\text{V}$  MAS du solide ont été réalisés à 79 MHz en accumulant environ 14000 scans pour chaque échantillon. La séquence utilisée est un écho de Hahn synchronisé avec la fréquence du rotor afin de corriger la distorsion de la ligne de base. Les paramètres d'acquisition choisis sont les suivants : une fenêtre spectrale de 1MHz, une durée d'impulsion de  $2\mu\text{s}$  et 0,5s de relaxation entre deux impulsions. Les déplacements chimiques ont été mesurés relativement à une référence externe standard de  $\text{VOCl}_3$  pur ( $\delta=0\text{ppm}$ ) en utilisant une solution de  $\text{NaVO}_3$  à 0,5mol/L ( $\delta=-578\text{ppm}$ ). Les simulations numériques du spectre  $^{51}\text{V}$  MAS ont été réalisées à l'aide du programme QUAZAR.<sup>[49]</sup> Les simulations des spectres R.M.N. ont été réalisées par le Dr. Nathalie Steunou au L.C.M.C.

## 3.3 Résultats et discussion

### 3.3.1 Observations générales

A l'issue de la lyophilisation, les échantillons sont obtenus sous une forme monolithique (figure 7.6) de dimensions sensiblement supérieures aux objets synthétisés par polymérisation (chapitre 4) ou par floculation de particules isotropes (chapitre 5). Toutefois, les volumes auxquels nous sommes parvenus sont largement plus faibles que ceux acquis par Chandrappa et al. *via* la décomposition de l'eau oxygénée et séchage en conditions ambiantes. Dans notre cas, le grand nombre d'étapes mises en œuvre après formulation de la mousse (lyophilisation-lavages (THF,

cyclohexane)-lyophilisation) est un élément très défavorable pour l'obtention d'objets de grande dimension. En effet, sur un plan mécanique, les mousses sont caractérisées par une certaine élasticité qui d'une part facilite leur manipulation mais engendre souvent la fragmentation des monolithes lors des différents lavages. Il est à noter que les mousses cristallines obtenues à partir de la poudre de  $V_2O_5$  sont au contraire rigides et donc fragiles.<sup>[47]</sup>



**Figure 7.6 :** Photographie d'un échantillon hybride [oxyde de vanadium-tergitol NP10] après lyophilisation.

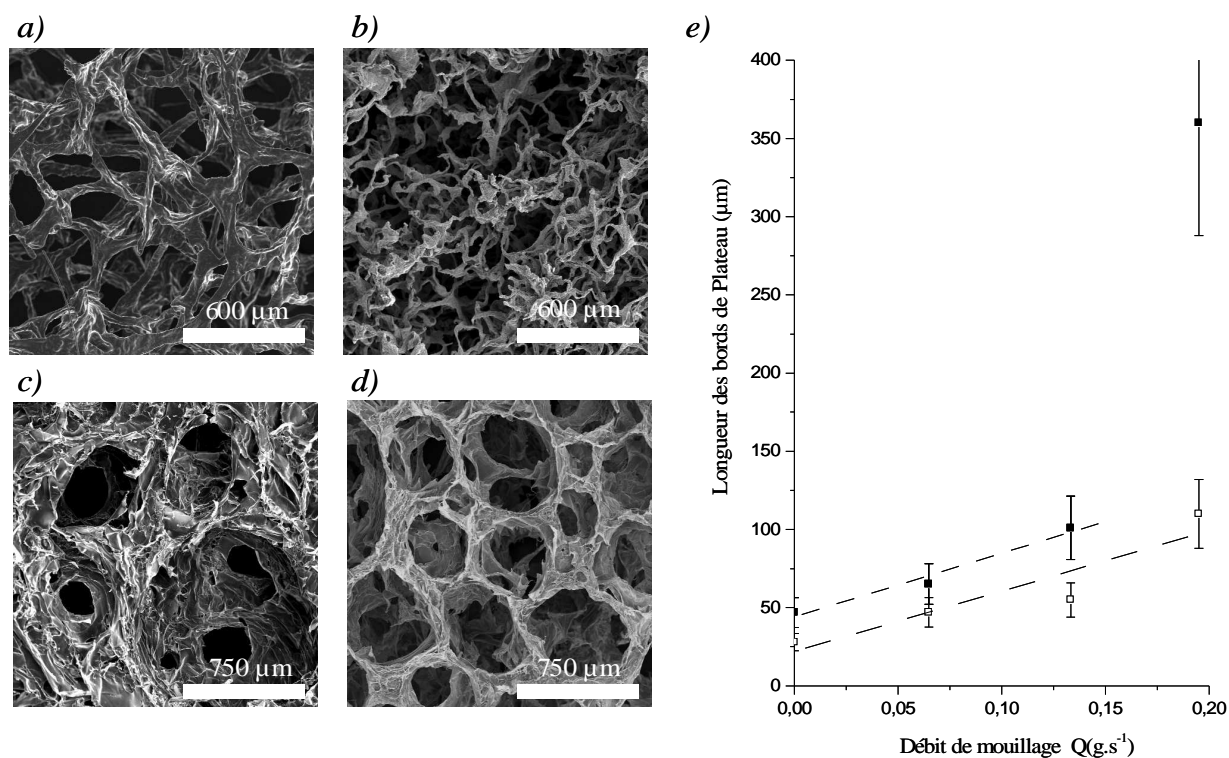
De manière générale, les échantillons sont de couleur rouge après la première lyophilisation (figure 7.6) et deviennent vert après la seconde lyophilisation destinée à éliminer le cyclohexane. Ce changement d'aspect traduit la réduction d'une quantité significative de  $V^{5+}$  en  $V^{4+}$ .<sup>[31]</sup> Un constat similaire a été effectué par Sudant et al. lors de la préparation d'aérogels par cryodessiccation. Ils ont pu estimer la proportion de  $V^{4+}$  à environ 15% après lyophilisation. En outre, lors de cette dernière étape, les échantillons subissent une densification visible et présentent un caractère plus rigide. En conclusion, il est clair que cette étape du procédé engendre des modifications chimiques (réduction d'une partie des vanadiums) et structurales (rigidification et densification des monolithes) difficiles à maîtriser.

### 3.3.1.1 Influence de la fraction liquide

Cette série d'échantillons a été préparée avec un même verre fritté de porosité centrée autour de  $70\mu\text{m}$  et pour différents débits de mouillage (figure 7.7).

L'architecture macroporeuse est moins régulière que celles observées précédemment dans le cas de la silice et du titane. En effet, la nature très anisotrope des rubans de  $V_2O_5$  semble avoir une influence non négligeable sur la texture. Ce constat est d'autant plus vérifié lorsque l'on considère des échantillons hybrides se déformant facilement lors de manipulations telles que la fixation sur un plot de M.E.B. Ce point rend difficile une étude quantitative des différentes dimensions du réseau poreux. Cependant, nous avons pu observer des effets significatifs, notamment par comparaison des échantillons préparés en conditions extrêmes (figures 7.7.a et 7.7.c). Ainsi, nous pouvons vérifier une nouvelle fois que la modification de la fraction volumique en phase liquide

influe sur l'épaisseur des bords de Plateau. Cet effet est conservé après traitement thermique (figures 7.7.b et 7.7.d) malgré un fort effet de densification ( $\sim 60\%$ ) suggérant la cristallisation de la matrice. L'impact du mouillage sur la morphologie des pores est moins évident que sur les systèmes étudiés jusqu'ici. En effet, l'anisotropie des rubans semble jouer un rôle tout aussi prépondérant sur la morphologie des pores. Enfin, d'un point de vue topologique, le réseau poreux est totalement ouvert ce qui marque une différence avec les mousses synthétisées par Chandrappa et al.



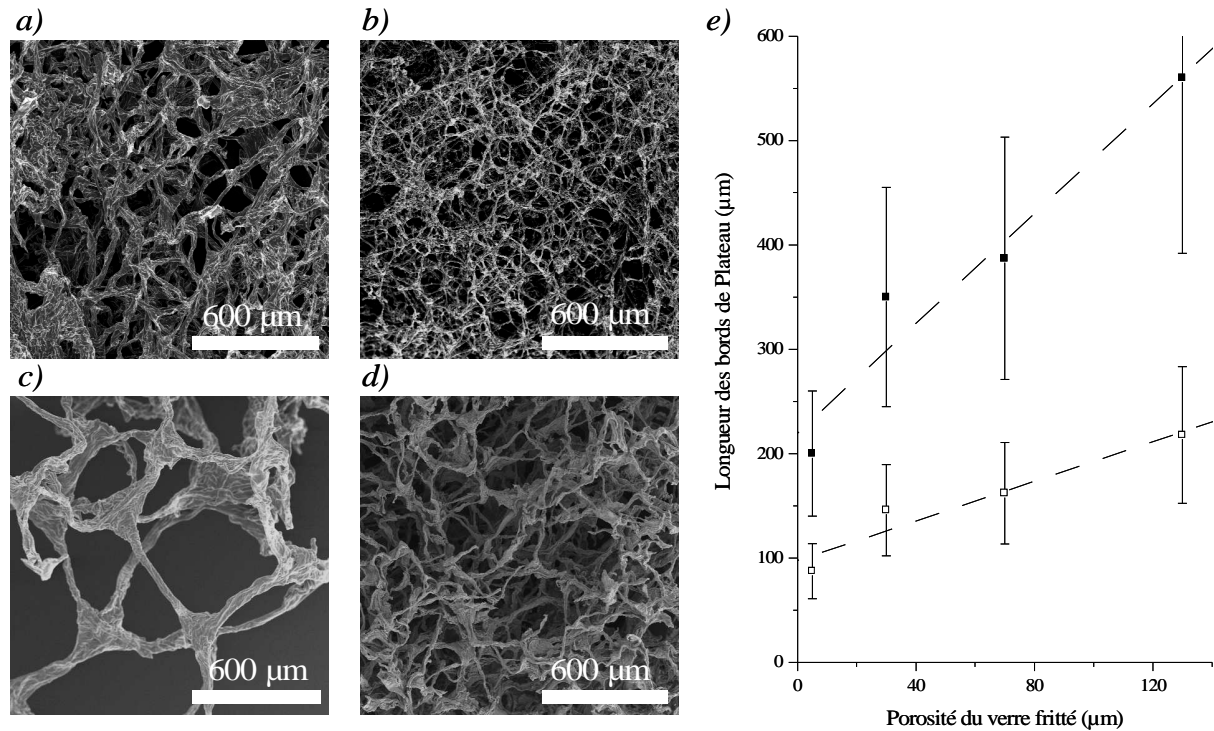
**Figure 7.7 :** Clichés de M.E.B. relatifs à une mousse sèche ( $Q=0g/s$ ) avant (a) et après traitement thermique à  $450^{\circ}C$  (b) ainsi qu'une mousse humide ( $Q=0,19g/s$ ) avant (c) et après traitement thermique à  $450^{\circ}C$  (d). Ces mousses ont été préparées avec un verre fritté de  $70\mu m$ . Le graphique (e) est un bilan des mesures effectuées avant (symboles pleins) et après calcination (symboles évidés). Les droites en pointillés correspondent à l'ajustement d'une loi linéaire sur les points expérimentaux et doit servir de guide pour les yeux.

### 3.3.1.2 Influence de la taille des bulles initiales

Cette série d'échantillons a été préparée en l'absence de mouillage et avec différents verres frittés (figure 7.8).

Les résultats présentés sur la figure 7.8 traduisent bien la dépendance entre la longueur des bords de Plateau au sein du matériau hybride ou inorganique et la taille des bulles initialement dispersées au sein de la mousse. Là encore, le traitement thermique entraîne une forte densification qui

n'altère pas la corrélation existant entre la taille des bulles et la longueur des bords de Plateau. Dans tous les échantillons, nous avons observé des porosités ouvertes et nous avons pu constater qu'aux faibles fractions liquides les réseaux poreux sont de nature très fibrillaire.



**Figure 7.8 :** Clichés de M.E.B. relatifs à des mousses humides préparées en l'absence de mouillage ( $Q=0g/s$ ) et des verres frittés de porosité  $70\mu m$  (a et b) et  $130\mu m$  (c et d), avant (a et c) et après (b et d) traitement thermique à  $450^\circ C$ . Le graphique (e) est un bilan des mesures effectuées avant (symboles pleins) et après calcination (symboles évidés). Les droites en pointillés correspondent à l'ajustement d'une loi linéaire sur les points expérimentaux et doit servir de guide pour les yeux.

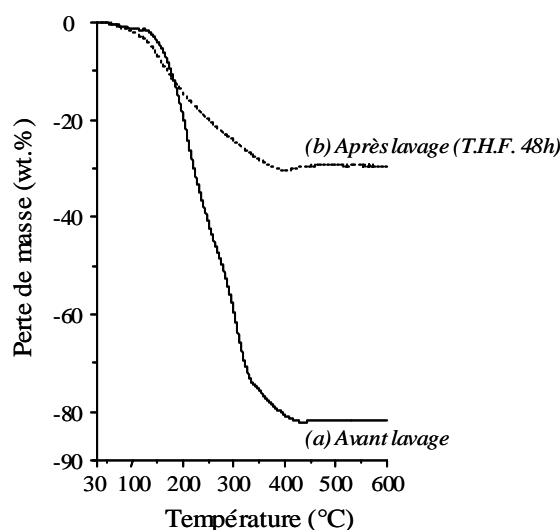
### 3.3.2 Effets des lavages et du traitement thermique aux échelles méso- et microscopiques

Les résultats présentés dans ce paragraphe ont pour but d'évaluer l'influence des différents traitements appliqués aux monolithes après la première lyophilisation, sur la composition et l'organisation microstructurale au sein des parois de la mousse. Pour apprécier l'influence des lavages et du traitement thermique, nous avons tout d'abord réalisé des analyses thermogravimétriques dont les résultats sont présentés sur la figure 7.9. La courbe de perte de masse associée au matériau non lavé peut être décomposée en trois parties. Entre  $30$  et  $130^\circ C$ , l'échantillon connaît une perte de  $1,2\%$  que nous avons associée au départ de l'eau adsorbée. Ensuite, une perte de  $73\%$  est observée entre  $130$  et  $340^\circ C$ . Nous avons attribué cette importante variation au départ de l'eau confinée ainsi qu'au départ des molécules de tergitol NP10 non-

intercalées. La dernière partie de la décroissance, correspondant à une perte de 7,9% entre 340 et 430°C suivant une pente plus faible, a été imputée au départ des molécules tensioactives confinées au sein de la structure inorganique. Le gain de masse observé entre 430 et 450°C est induit par à la fois l'oxydation des  $V^{4+}$  en  $V^{5+}$  et par la cristallisation du squelette inorganique.<sup>[31]</sup> Compte tenu de ces observations, nous proposons d'établir une stœchiométrie approximative telle que :  $V_2O_5 \cdot (NP10)_{1,33} \cdot 0,64H_2O$ . A présent, dans l'hypothèse où la perte de 73% est bien reliée aux molécules tensioactives adsorbées en surface du squelette inorganique et la dernière perte aux molécules intercalées, alors, nous proposons de distinguer ces deux contributions dans l'écriture de la stœchiométrie, qui devient :



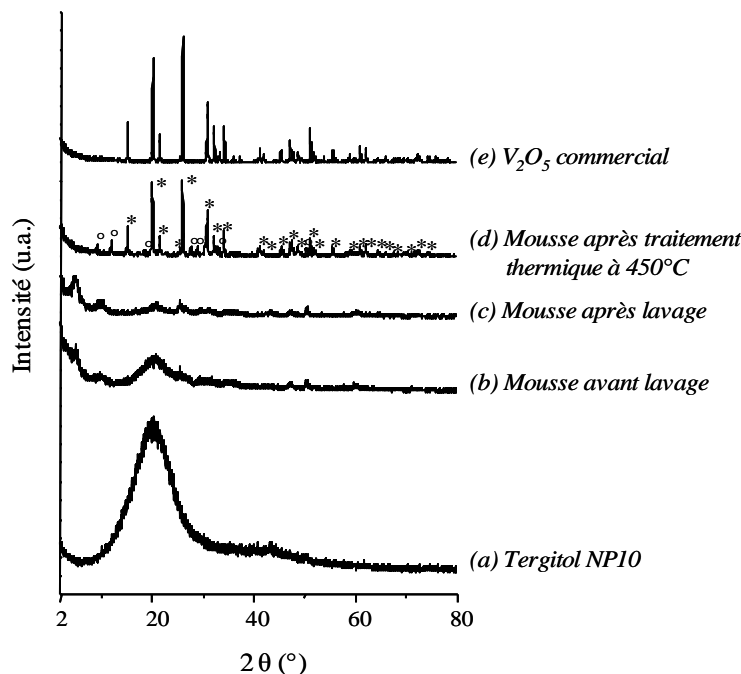
Où  $[(NP10)_{1,19} \cdot 0,52H_2O]$  correspond à la partie périphérique et  $[V_2O_5 \cdot (NP10)_{0,14} \cdot 0,12H_2O]$  se rapporte à l'entité hybride composée de rubans de  $V_2O_5$  et de tergitol NP10 intercalé.



**Figure 7.9 :** Etude de la décomposition thermique d'un échantillon non lavé (a) et d'un échantillon à l'issue d'une série de lavage au T.H.F. (b).

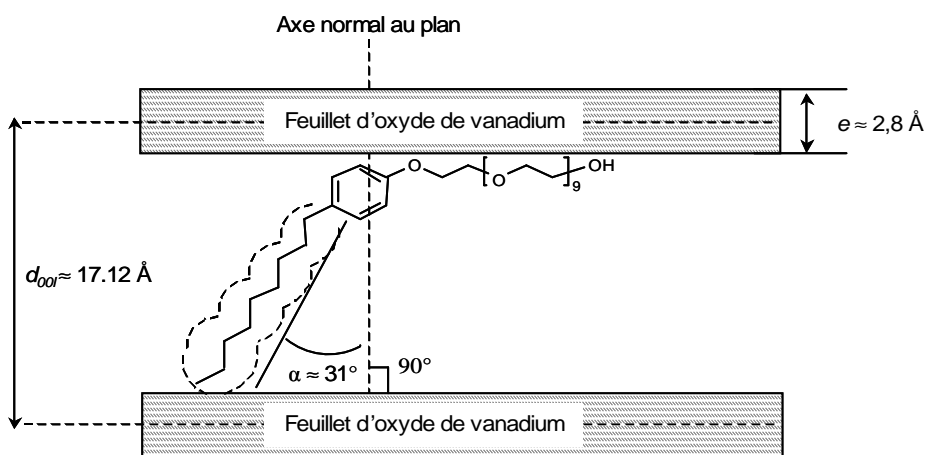
L'échantillon lavé à trois reprises dans le T.H.F. pendant 48h présente une courbe thermogravimétrique comportant une première diminution d'environ 1,8% entre 30 et 130°C certainement attribuable au départ de l'eau. Dans un second temps, le matériau connaît une perte de 28% correspondant au départ de l'eau confinée d'une part et de la matière organique non éliminée par lavage d'autre part. Il est intéressant de constater que la pente relative à cette dernière perte est similaire à celle observée entre 340 et 430°C dans le cas de l'échantillon précédent, ce qui pourrait traduire un degré de confinement équivalent. En outre, un gain de masse est également distingué entre 430 et 450°C. Sur la base de ces observations, nous proposons la stœchiométrie approximative suivante :  $V_2O_5 \cdot (NP10)_{0,12} \cdot 0,12H_2O$ . Le bon accord entre cette stœchiométrie et la stœchiométrie hypothétique de l'entité hybride  $[V_2O_5 \cdot (NP10)_{0,14} \cdot 0,12H_2O]$  proposée

précédemment indique que les lavages aux T.H.F. permettent d'éliminer une grande partie du tergitol non-intercalé. La structure des parois de la mousse a été étudiée par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes relatifs aux différents échantillons étudiés sont présentés sur la figure 7.10.



**Figure 7.10** : Diffractogrammes correspondant : à la solution mère de tergitol NP10 (a), à une mousse non lavée (b), à une mousse lavée par le T.H.F. pendant 48h (c), à une mousse calcinée à  $450^\circ\text{C}$  et à une poudre de  $V_2O_5$  commercial.

Cette variation de la distance inter-lamellaire peut certainement être attribuée à l'intercalation de molécules tensioactives. Dans cette hypothèse et suivant un raisonnement proposé par Bouhaouss et al. dans le cadre de l'étude de l'intercalation d'ions alkylammonium,<sup>[51]</sup> nous proposons de décrire l'intercalation des molécules de tergitol suivant la configuration représentée schématiquement sur la figure 7.11.

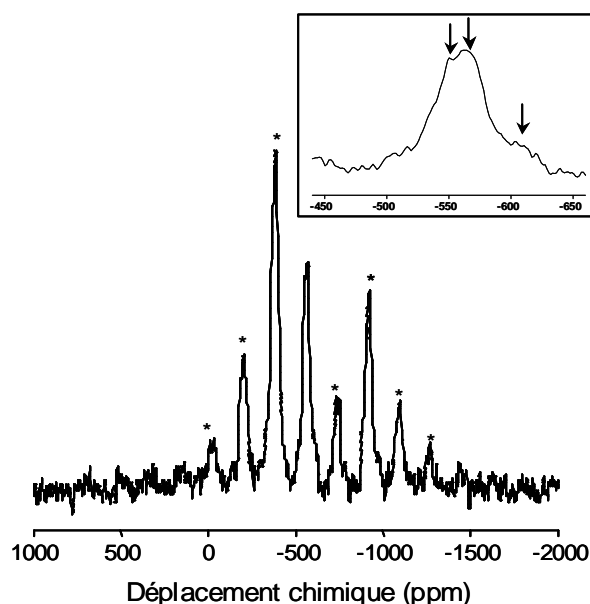


**Figure 7.11** : Représentation schématique de l'orientation hypothétique des chaînes de tergitol NP10 intercalées au sein des feuillettes d'oxyde de vanadium.



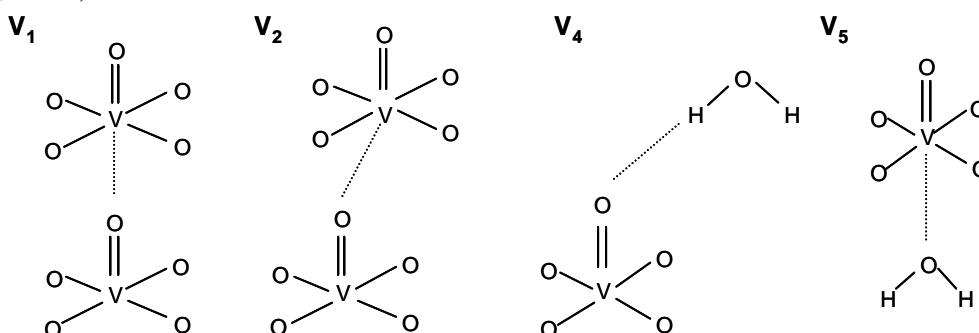
Dans l'hypothèse où les groupements hydrophiles du tergitol sont adsorbés par des liaisons hydrogènes au niveau des groupements vanadyles de surface <sup>[52]</sup> et connaissant la distance  $d_{001}$ , l'épaisseur des feuillets ainsi que la longueur de la chaîne alkyle du tergitol NP10 ( $d_{C_9H_{19}} \approx 16,7\text{\AA}$ ), nous pouvons proposer que les chaînes alkyles sont approximativement inclinées d'un angle  $31^\circ$  par rapport à la normale au plan des feuillets.

Après lavages au THF (figure 7.10.c), nous constatons la quasi disparition de la réflexion associée à la présence des molécules tensioactives adsorbées ( $2\theta \approx 20^\circ$ ), tandis que les réflexions associées au caractère lamellaire de l'oxyde de vanadium ne varient pas. Ainsi, il semble que la configuration et probablement la concentration des molécules intercalées ne soient pas modifiées par le lavage ce qui s'accorde qualitativement avec le constat effectué suite aux expériences de thermogravimétrie. Le traitement thermique à  $450^\circ\text{C}$  (figure 7.10.d) permet l'élimination totale des molécules tensioactives et provoque la cristallisation des feuillets de  $V_2O_5$ . Ces deux phénomènes s'accordent avec les observations faites en A.T.G.. L'indexation des différents pics a permis de confirmer la présence de  $V_2O_5$  <sup>[53]</sup> (figure 7.10.e) mais aussi de pics additionnels que nous avons pu attribuer au composé  $NaV_6O_{15}$ . <sup>[54]</sup> La présence de ce composé peut certainement résulter de résidus de  $NaVO_3$ . Malgré le caractère amorphe des parois, il nous a semblé important d'estimer l'ordre local autour des atomes de vanadium et de le comparer avec ce lui rencontré dans d'autres systèmes. Dans ce but, nous avons réalisé des expériences de spectroscopie RMN  $^{51}\text{V}$  MAS, sur les parois d'échantillons lavés et non lavés, en collaboration avec J. Maquet, N. Steunou et J. Livage au L.C.M.C. à Paris.



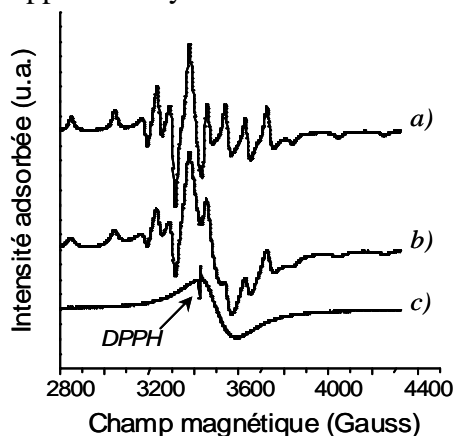
**Figure 7.12 :** Spectre RMN  $^{51}\text{V}$  MAS des parois d'une mousse non lavée enregistré à  $79,0\text{MHz}$  avec une fréquence de rotation de  $14\text{kHz}$  et une acquisition de  $14000$  scans. La partie isotrope du spectre est reportée dans l'encart et les flèches indiquent les signaux simulés par le programme *dmfit 2004* (QUAZAR). <sup>[49]</sup>

Les deux matériaux présentent des spectres similaires et assez semblables à celui obtenu par Fontenot et al.<sup>[55]</sup> pour un xérogel de type  $V_2O_5 \cdot 1,8H_2O$ . La figure 7.12 présente le spectre de la mousse non lavée. La déconvolution et l'intégration de l'intensité des signaux (encart dans la figure 7.12) révèle la présence de trois résonances isotropiques à -576ppm, -593ppm et -630ppm avec une distribution relative de 35%, 52% et 13% respectivement. Il a été possible de faire une modélisation des spectres associés aux deux principales résonances en prenant en compte le déplacement chimique et le couplage quadripolaire. Les paramètres extraits de la simulation de ces spectre correspondent aux signaux attribués aux sites  $V_5$  et  $V_2+V_4$  dans le cas du xérogel ( $V_2O_5 \cdot 1,8H_2O$ ).



**Figure 7.13 :** Structures hypothétiques des sites de  $V_2O_5 \cdot 1,8H_2O$  d'après [55].

Le site  $V_5$  (figure 7.13) correspond à l'environnement d'une pyramide à base carrée ( $VO_5$ ) avec une molécule d'eau adsorbée en trans de la double liaison vanadyle ( $V=O$ ). Le site  $V_2$  est relatif à un environnement fortement distordu et le site  $V_4$  se rapporte à l'environnement d'une pyramide à base carrée ( $VO_5$ ) avec une molécule d'eau interagissant avec le groupement vanadyle. La présence d'espèces paramagnétiques  $V^{4+}$  ( $3d^1$ ,  $S=1/2$ ,  $I=7/2$ ) a pu être détectée dans les échantillons non-lavés et lavés par spectroscopie R.P.E. (figure 7.14) avec dans ces cas, la présence de structures hyperfines (figures 7.14.a et 7.14.b) traduisant la présence d'ions  $V^{4+}$  localisés dans un champ cristallin distordu par rapport à la symétrie axiale.<sup>[31]</sup>



**Figure 7.14 :** Spectres R.P.E. correspondants aux mousses d'oxyde de vanadium : (a) non lavées, (b) lavées au T.H.F., (c) traitées thermiquement à  $450^\circ C$ .

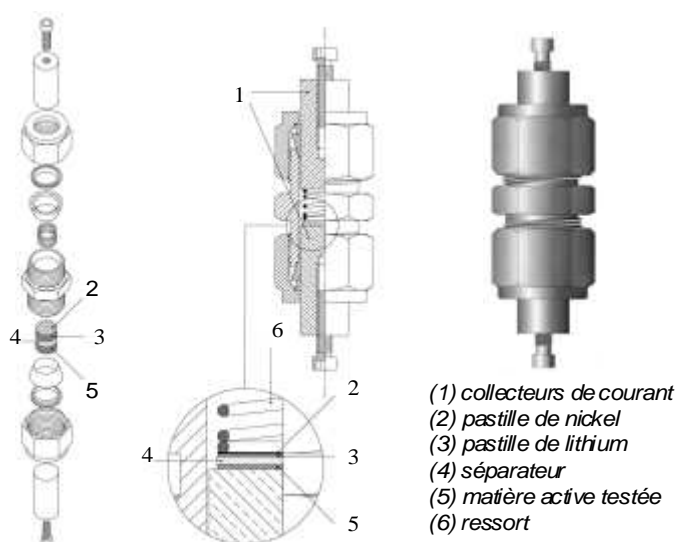
Les facteurs de Landé ( $g$ ) moyens calculés à partir de ces spectres valent respectivement :  $g_{non-lavé}=1,99$  ;  $g_{lavé}=1,97$  ;  $g_{calciné (450^\circ C)}=1,96$ . Ces valeurs correspondent aux facteurs de Landé typiquement obtenues pour des oxydes de vanadium.<sup>[56]</sup> Les structures hyperfines observées dans le cas des composés non lavés et lavés au T.H.F. (figures 7.14.a et 7.14.b) peuvent résulter de l'interaction entre électrons non appariés et noyau  $^{51}V$ . Dans le cas des échantillons calcinés à  $450^\circ C$  (figure 7.14.c), aucune structure hyperfine n'est observée ce qui peut traduire que les interactions sont dominées par le mécanisme d'interaction dipolaire magnétique.<sup>[57]</sup>

## 4 Caractérisation des propriétés électrochimiques d'une mousse de $V_2O_5$

### 4.1 Expériences

L'ensemble des caractérisations électrochimiques présentées dans ce paragraphe ont été réalisées par Mathieu Morcrette au sein de l'unité de prototypage C.N.R.S. du Laboratoire de Réactivité et de Chimie des Solides à Amiens. En outre, une partie importante des gels et des mousses étudiés dans ce paragraphe ont été synthétisés par deux stagiaires de Master Recherche : Lahire Biette (Université Bordeaux 1) et Barthélemy Desport (E.N.S.C.P.B.).

Les tests électrochimiques ont été effectués à partir de cellules de laboratoire à deux électrodes de type Swagelok<sup>®</sup> (Figure 7.15).



**Figure 7.15 :** Représentation schématique d'une cellule de type Swagelok<sup>®</sup>.

Ces cellules ont été assemblées en boîte à gants sous atmosphère d'argon purifié. L'électrode réduite sous forme de poudre est généralement constituée d'un mélange de 85wt.% de matière active (mousse de  $V_2O_5$ ) et de 15wt.% de carbone « Super P », noté *carbone sp* (MMM Carbone, Belgique). Il s'agit de noir de carbone (amorphe) dont le rôle est d'améliorer la conductivité

électronique globale de l'électrode. Le mélange est confectionné par broyage manuel des différents éléments au sein d'un mortier. Une pastille de lithium métallique joue le rôle d'anode tandis que l'électrolyte correspond à du  $LiPF_6$  (1M) dans un mélange équivolumique d'éthylène carbonate et de diméthyl carbonate. Les techniques de caractérisations électrochimiques mises en œuvre sont principalement des chronopotentiométries à courant imposé (mode galvanostatique). Pour ce type de mesures, le régime de charge/décharge est exprimé en utilisant la nomenclature C/n qui signifie que l'intensité du courant imposé permet d'échanger entre les électrodes 1 lithium en n heures. Dans notre cas, le régime utilisé était assez lent : C/10 (par exemple, une batterie d'ordinateur fonctionne généralement en C/3). Les expériences de décharge n'ont pas été menées en dessous de 2V afin d'éviter les phénomènes de dissolution du matériau de cathode.

## 4.2 Résultats et discussion

Ce paragraphe s'articule en deux parties. Dans un premier temps, nous avons caractérisé le comportement électrochimique d'un aérogel obtenu par cryodessiccation. Ce système nous servira de référence par rapport à la littérature et nous permettra par la suite de juger l'effet de la mise en forme de mousse. En outre, nous avons utilisé ce système, plus simple à synthétiser qu'une mousse, pour optimiser les propriétés électrochimiques de la matrice. Dans un second temps, nous caractériserons le comportement d'une mousse. Le tableau 7.1 présente les conditions de préparation des différents échantillons étudiés dans ce paragraphe.

Référence Protocole	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Mise en forme	aérogel	aérogel	aérogel	aérogel	Mousse	Mousse
Tergitol NP10	0 wt.%	0 wt.%	3,5 wt.%	3,5 wt.%	3,5 wt.%	3,5 wt.%
Carbone <i>sp</i> (broyage)	0 wt.%	15 wt.%	0 wt.%	15 wt.%	0 wt.%	0 wt.%
Nanotubes de carbone	0 wt.%	0 wt.%	0 wt.%	0 wt.%	0,1 wt.%	0,3 wt.%

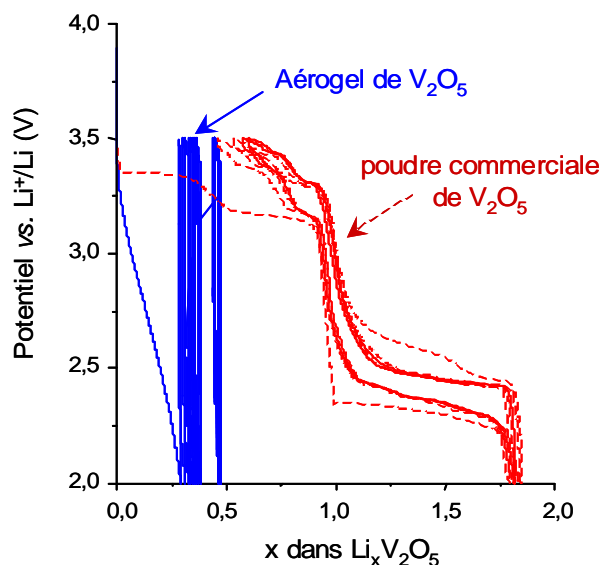
**Tableau 7.1 :** Conditions de préparation des différents échantillons étudiés dans ce paragraphe. Le gel de départ est toujours préparé de la même manière (paragraphe 3.1). Par contre, le degré de vieillissement du gel au moment des expériences n'a pas été contrôlé (entre 3 jours et 3 semaines).

### 4.2.1 Système de référence : aérogel obtenu par cryodessiccation

#### 4.2.1.1 Aérogel synthétisé en l'absence de molécules tensioactives et de carbone (échantillon (1))

Les matériaux étudiés dans ce paragraphe ont été synthétisés par lyophilisation d'un gel de  $V_2O_5$  « brut » ne contenant pas de molécules tensioactives et de carbone. La figure 7.16 présente

les courbes de cyclage de ce matériau ainsi que celles relatives à une poudre commerciale de pentoxyde de vanadium. La comparaison du comportement de l'aérogel « brut » avec la poudre commerciale révèle la faiblesse du comportement électrochimique de ce matériau. En effet, l'intercalation est limitée à moins de  $0,5 Li^+$  par unité formulaire et la réversibilité est quasiment nulle. En revanche, la poudre de  $V_2O_5$  laisse apparaître le profil classique du  $V_2O_5$  cristallin avec la présence de plateaux bien définis révélant les changements de phase engendrés par l'intercalation des différents lithiums.<sup>[20]</sup> Une première explication aux différences observées réside certainement dans la présence de carbone au sein des poudres de  $V_2O_5$  commerciales ce qui nuit fortement à la comparaison.



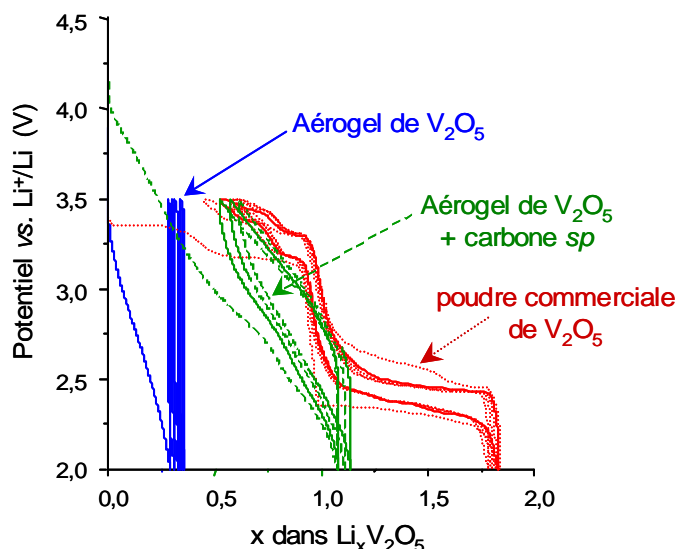
**Figure 7.16** : courbes de cyclage obtenues pour un aérogel brut (traits pleins en bleu) et pour une poudre de  $V_2O_5$  commercial.

Ainsi, nous avons broyé l'aérogel dans le noir de carbone afin de pouvoir statuer sur le comportement intrinsèque des rubans de  $V_2O_5$  en l'absence de problèmes liés à la conductivité électronique.

#### 4.2.1.2 Influence de l'ajout de carbone *sp* (échantillon (2))

L'échantillon étudié a été préparé par « mélange » (broyage) de 85wt.% d'aérogel de  $V_2O_5$  et de 15wt.% de carbone *sp*. Les résultats sont présentés sur la figure 7.17.

L'ajout de carbone permet une amélioration significative des propriétés de l'aérogel avec l'intercalation d'un peu plus d'un lithium par site  $V^{5+}$  et une réversibilité nettement améliorée. Néanmoins, ces résultats demeurent en fort décalage avec les résultats attendus pour un tel matériau. En effet, malgré sa nature cristalline la poudre commerciale intercale quasiment deux fois plus de  $Li^+$ . La capacité de cette batterie en sera d'autant plus grande (paragraphe 1.2).



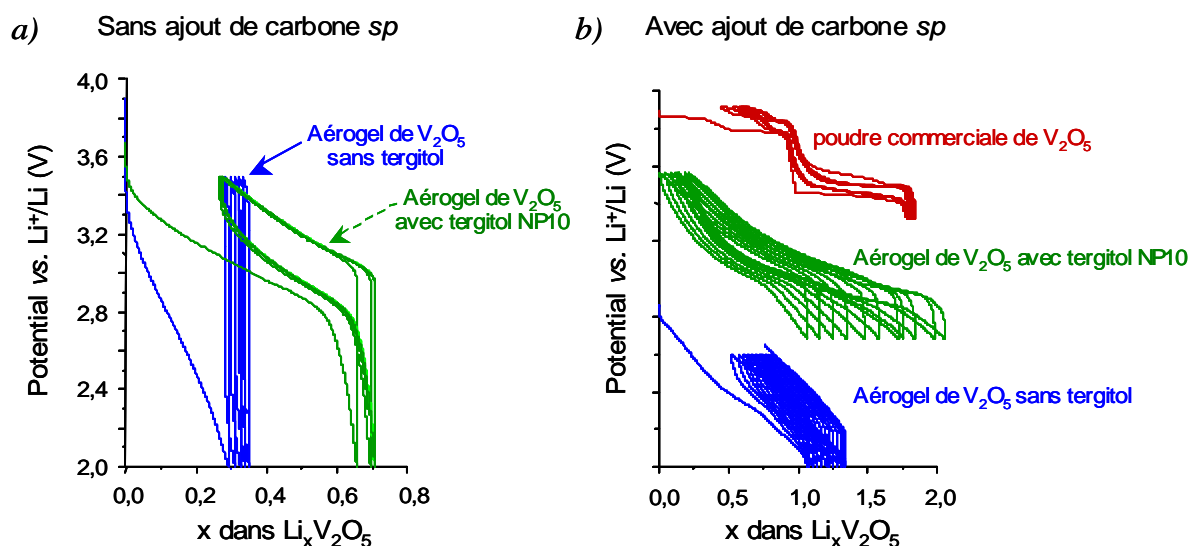
**Figure 7.17** : courbes de cyclage obtenues pour un aérogel brut (traits pleins en bleu), un composite aérogel-carbone *sp* (85%/15%) et une poudre de  $V_2O_5$  commercial.

Après avoir sondé l'impact de la conduction électronique nous allons tenté d'améliorer les propriétés d'intercalation en évaluant l'influence du tergitol NP10. En effet, nous avons montré au paragraphe 3.3.2. que la distance interlamellaire pouvait fortement varier, de  $11,5\text{\AA}$  en l'absence de tergitol à  $17,1\text{\AA}$  en présence de tergitol, ce qui doit certainement modifier les propriétés d'intercalation de la matrice.

#### 4.2.1.3 Influence du tergitol NP10 (échantillons de types (3) et (4))

Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence du tergitol en l'absence de carbone *sp*. Ainsi, nous avons synthétisé un gel avec 3,5wt.% en tergitol que nous avons lyophilisé une première fois puis lavé au THF et lyophilisé une seconde fois dans le cyclohexane suivant le protocole présenté pour les mousses au paragraphe 3.1. (c'est un échantillon de type (3)). Ensuite, nous avons comparé le comportement de ce matériau à un aérogel ne contenant ni carbone, ni tergitol (c'est un échantillon type (1)). Le résultat est présenté sur la figure 7.18.a.

Nous pouvons constater que la présence de tergitol et l'accroissement de la distance interlamellaire qui lui est associée permettent de légèrement accroître la capacité de l'électrode même si l'effet est plus faible que celui observé précédemment lors de l'ajout du carbone *sp*. De plus, de façon assez surprenante, il semble que la réversibilité soit peu améliorée alors que l'on aurait pu s'attendre à une facilitation des échanges ioniques du fait d'une distance lamellaire plus grande.



**Figure 7.18 :** (a) courbes de cyclage obtenues en l'absence de carbone pour un aérogel brut type (1), et un aérogel type (3) synthétisé avec du tergitol. (b) courbes de cyclage obtenues en présence de carbone « sp » pour un aérogel type (2), et un aérogel type (4) synthétisé avec du tergitol. La courbe de la poudre commerciale est donnée comme référence.

Dans un second temps, nous avons étudié le comportement des mêmes échantillons après broyage dans une poudre de carbone *sp* (à l'issue du broyage, le carbone représente 15wt.% de l'électrode composite). Cette fois, le comportement de l'échantillon de type (4) est grandement amélioré en comparaison de son homologue ne contenant pas de tergitol et même de la poudre commerciale qui connaît une moins bonne réversibilité. Le profil de la courbe de cyclage correspondant à l'échantillon de type (4) évolue de façon continue avec le taux d'intercalation (jusqu'à 2 lithiums par unité formulaire) et aucun plateau marqué n'est visible. Ce comportement caractérise un phénomène monophasé propre à des échantillons subissant de faibles transitions structurales lors de l'intercalation des atomes de lithium (solution solide ou composé de type I suivant la classification d'Armand<sup>[58]</sup>) ce qui est particulièrement intéressant dans le cadre d'une application. Ces expériences montrent que l'obtention de performances optimales passe par la combinaison un élément conducteur et une espèce tensioactive intercalée au sein de la matière active. La difficulté qui se pose à nous est de parvenir à associer le plus intimement possible un réseau conducteur continu à la matière électrochimiquement active afin de ne pas avoir à détruire les mousses par broyage dans du noir de carbone. Dans ce but, nous avons envisagé une alternative consistant à introduire des nanotubes de carbone, en quantité supérieure au seuil de percolation, dans un gel de  $V_2O_5$  en cours de formation afin de générer des mousses composites [ $V_2O_5$ -Nanotubes de carbone]. En outre, cette approche a été récemment mise en œuvre avec succès par Smyrl et al.<sup>[59]</sup> puis par Dunn et al.<sup>[25]</sup>

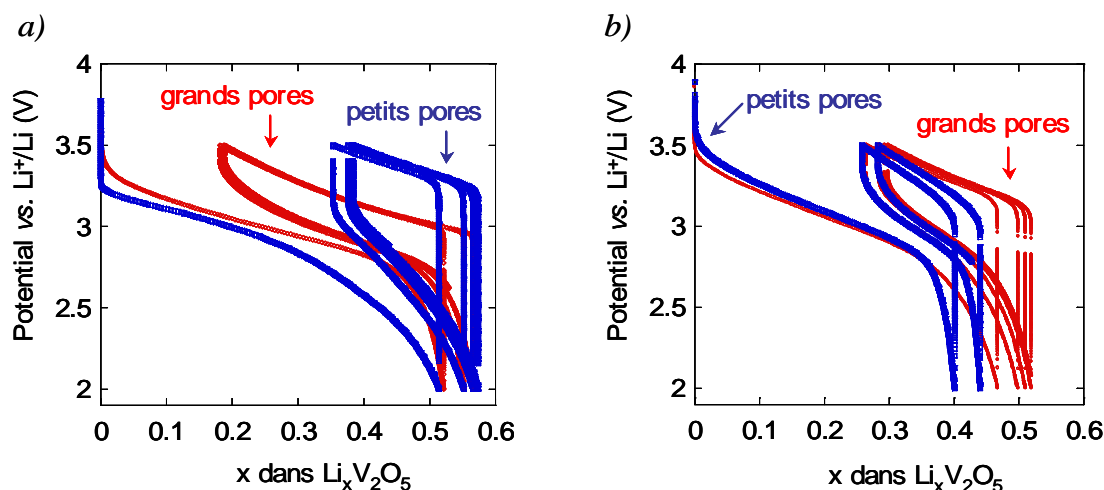
## 4.2.2 Cas d'une mousse composite [ $V_2O_5$ -Nanotubes de carbone]

### 4.2.2.1 Préparation des mousses composites (échantillons de types (5) et (6))

La synthèse des mousses composites reprend en grande partie le protocole introduit au paragraphe 3.1. La principale différence réside dans l'introduction de nanotubes de carbone multiparois dans la solution de tergitol NP10 à 10% en proportions variables : 0,3 ou 0,9wt.%. Après agitation et traitement à la sonde à ultrasons pendant 30min, la dispersion est mélangée à un gel d'oxyde de vanadium de concentration voisine de 0,5M pour atteindre une proportion de 35wt.% (les nanotubes de carbone représentent alors 0,1 ou 0,3wt.% de ce mélange ce qui est de l'ordre de grandeur du seuil de percolation qui est de l'ordre de 0,1wt.%). Les mousses ont été ensuite réalisées et traitées dans les conditions décrites au paragraphe 3.1. La valeur maximale de 0,3wt.% en nanotubes n'a pas été dépassée car nous avons constaté que la présence de nanotubes de carbone avait tendance à accroître la fragilité de ces entités macroporeuses.

### 4.2.2.2 Comportement électrochimique

Nous avons évalué le comportement de matériaux préparés avec des gels présentant des concentrations en nanotubes de 0,1 et 0,3wt.% et des diamètres de pore différents (« petits pores » :  $\phi \approx 200\mu\text{m}$  et « grands pores » :  $\phi \approx 350\mu\text{m}$ ). Les résultats sont présentés sur la figure 7.19.

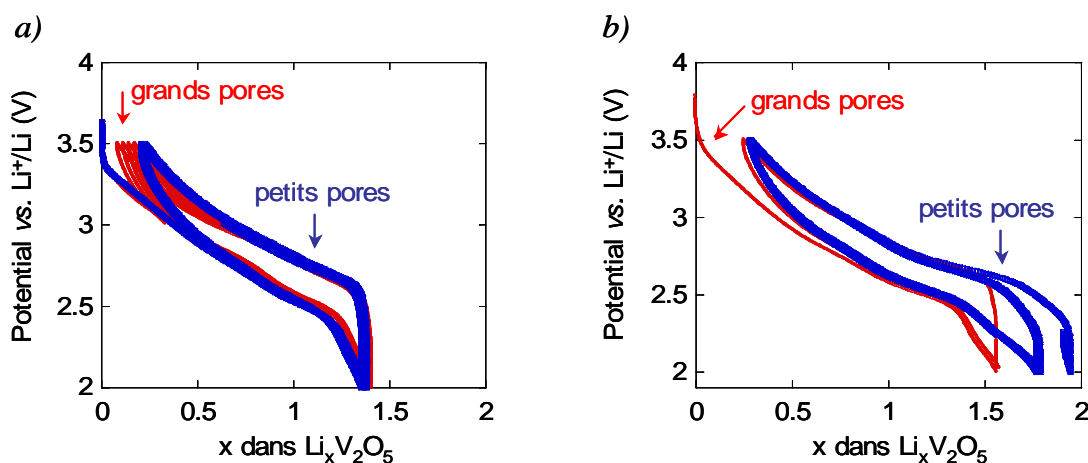


**Figure 7.19** : (a) courbes de cyclage obtenues pour deux mousses de porosités différentes préparées à partir d'un même gel contenant 0,1wt.% de nanotubes, (b) courbes de cyclage obtenues pour deux mousses de porosités différentes préparées à partir d'un même gel contenant 0,3wt.% de nanotubes,

Nous constatons que dans le domaine exploré, la concentration en nanotubes de carbone tout comme la taille des pores n'ont pas une influence significative sur les propriétés électrochimiques. Celles-ci sont très faibles : faible réversibilité, faible taux d'intercalation, effet de polarisation

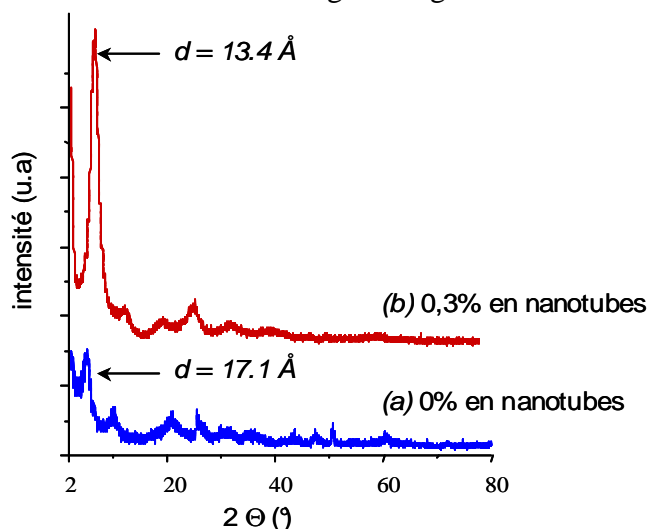


important. Afin de comprendre les raisons de tels comportements nous avons broyé ces mousses dans le carbone *sp* afin de sonder la part jouée par les problèmes de conduction électronique. Les résultats sont présentés sur la figure 7.20. Dans ce contexte, la porosité initiale n'a plus de sens mais elle permet de contrôler le caractère reproductible des mesures. Nous voyons que cette opération de broyage permet de retrouver des performances en rapport avec les observations effectuées sur les aérogels. Ce résultat indique que les mousses composites ne possèdent pas un réseau continu d'éléments conducteurs et/ou que celui-ci est insuffisamment interconnecté avec la matière active.



**Figure 7.20** : même série d'échantillons que celles présentée dans la figure 7.19 mais après un broyage dans le carbone *sp*.

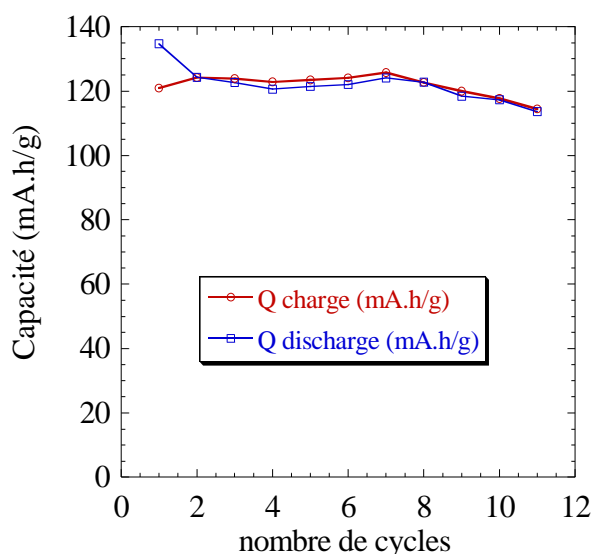
Par ailleurs, la caractérisation des parois d'une mousse composite comportant 0,3 wt.% en nanotubes (figure 7.21) indique que la distance inter-lamellaire connaît une diminution (de 17,1Å à 13,4Å) lorsque les espèces conductrices sont mélangées au gel.



**Figure 7.21** : diffractogrammes relatifs à un échantillon de  $V_2O_5$  ne contenant pas de nanotubes (a) et à un échantillon composite [ $V_2O_5$ -Nanotubes de carbone] contenant 0,3wt.% de nanotubes (b).

Sur ce point, il est possible qu'une partie des molécules tensioactives s'adsorbe sur les nanotubes de carbone modifiant ainsi la concentration en molécules réellement disponibles dans le volume pour l'intercalation.

Enfin, la figure 7.22 présente l'évolution de la capacité spécifique en fonction des cycles de charge et décharge pour une mousse composite contenant 0,1wt.% de nanotubes qui a été broyée dans le carbone *sp*. Nous pouvons constater que la capacité est assez stable au cours des cycles mais que l'ordre de grandeur est plus faible que ce qui peut être attendu pour ce type de matériau ( $Q_m \approx 250 \text{mAh/g}$ ). Ce résultat peut en partie être expliqué par le faible taux d'intercalation ainsi que par la présence de tergitol<sup>®</sup> qui participe à accroître le poids des échantillons (tergitol<sup>®</sup> NP10 : ~16,2wt.%).



**Figure 7.22** : Evolution de la capacité spécifique en fonction des cycles de charge et décharge pour une mousse composite contenant 0,1wt.% de nanotube, 16,2wt.% de tergitol<sup>®</sup> NP10 et ayant été broyée dans le carbone *sp*.

## 5 Conclusion du chapitre 7

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons montré qu'il était possible de réaliser des mousses de  $V_2O_5$  d'architecture macroporeuse contrôlée par la méthode introduite au chapitre 4. Les structures présentent un caractère moins homogène que celles rencontrées précédemment dans le cas de la silice ou du titane mais nous montrons que l'épaisseur et la longueur des bords de Plateau tout de même subissent l'influence de la fraction liquide et de la taille des bulles initiales. Sur un plan topologique, toutes les mousses étudiées présentaient une porosité ouverte associée à des morphologies mal définies. La tenue mécanique de ces objets est caractérisée par un comportement relativement élastique permettant leur manipulation et leur utilisation comme électrode. Ces résultats complètent l'approche initiale, plus aisée à mettre en place mais donnant

accès à des structures peu contrôlées, proposée par Chandrappa et al. en 2002.<sup>[47]</sup> A l'échelle microscopique, nous avons constaté que le *tergitol*<sup>®</sup> NP10 pouvait s'intercaler au sein de la structure lamellaire du  $V_2O_5$  et ainsi accroître significativement la distance inter-lamellaire ( $d_{001} \approx 17,1 \text{ \AA}$ ). Les rubans de vanadium non calcinés présentent un caractère amorphe avec un ordre local autour des atomes de vanadium proche de celui rencontré dans les xérogels de type  $V_2O_5 \cdot 1,8H_2O$ .

Dans la seconde partie, nous avons étudié le comportement électrochimique de ces structures. Tout d'abord, nous montrons que dans le cas d'un aérogel obtenu par cryodessiccation, la présence simultanée de *tergitol*<sup>®</sup> NP10 et de carbone *sp* au sein de la matière active participe considérablement à l'amélioration des propriétés électrochimiques (bonne réversibilité, profil monophasique, faible polarisation et intercalation de 2  $Li^+$  par unité formulaire). Ensuite, nous avons considéré le cas de mousses composites [ $V_2O_5$ -nanotubes de carbone]. L'insertion de nanotubes au sein de la structure devait nous permettre de nous affranchir de l'étape de broyage dans le carbone *sp*, seulement, nous montrons que le seuil de percolation des nanotubes est difficile à atteindre par la méthode que nous avons mis en œuvre. En outre, la présence de ces éléments carbonés semble avoir une influence négative sur la quantité de tergitol NP10 intercalé et donc sur la distance inter-lamellaire. Pour ces raisons, les propriétés électrochimiques des mousses composites étudiées sont faibles : intercalation de 0,5 lithium par  $V^{5+}$ , effet de polarisation important et faible réversibilité. Ces résultats préliminaires nous ont permis d'appréhender le rôle de certains facteurs sur le comportement global des électrodes mais un travail considérable reste à fournir pour sonder l'influence du rapport de  $V^{4+}/V^{5+}$ , du caractère plus ou moins amorphe de la structure, du degré de vieillissement des gels ou encore des conditions d'intercalation des molécules tensioactives.

Les prochaines expériences devront être orientées vers la synthèse de composites associant intimement et de façon homogène la matière active au matériau collecteur d'électrons. Pour ce faire, différentes pistes pourront être envisagées, comme le dépôt par voie C.V.D. de carbone sur des mousses de  $V_2O_5$  préformées, la copolymérisation d'un polymère conducteur lors de la condensation du gel inorganique ou encore l'imprégnation d'une mousse dans une suspension de nanotubes de carbone.

## Références

- [1] J.-M. Tarascon, M. Armand, *Nature* **2001**, 414, 359
- [2] J.W. Long, B. Dunn, D.R. Rolison, H.S. White, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4463
- [3] N.S. Ergang, J.C. Lytle, K.T. Lee, S.M. Oh, W.H. Smyrl, A. Stein, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 1750
- [4] A.S. Arico, P. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, W. van Schalkwijk, *Nature Mat.* **2005**, 4, 366
- [5] D.R. Rolison, B. Dunn, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 963
- [6] J.S. Sakamoto, B. Dunn, *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 2859
- [7] F. Gillot, S. Boyanov, L. Dupont, M.-L. Doublet, M. Morcrette, L. Monconduit, J.-M. Tarascon, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 6327
- [8] C. Sarrazin, *Piles électriques : Présentation générale*, Techniques de l'Ingénieur, D 3 320, **2002**
- [9] J. Koryta, J. Dvořák, L. Kavan, *Principles of Electrochemistry (2<sup>nd</sup> edit.)*, Wiley, Chichester (U.K.), **1993**
- [10] D. Guyomard, J.-M. Tarascon, Rocking-Chair or Lithium-Ion Rechargeable Lithium Batteries, *Adv. Mater.* **1994**, 6, 408
- [11] D. Guyomard, *L'actualité Chimique* **1999**, 7, 10
- [12] D. W. Murphy, F. J. DiSalvo, J. N. Carides, J. V. Waszczak, *Mat. Res. Bull.* **1978**, 13, 1395
- [13] M. Lazzari, B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.* **1980**, 127, 773
- [14] M. Armand, J. M. Chabagno, M. J. Duclot, *Fast Ion Transport in Solids Electrodes and Electrolytes*, éditeur : P. Vashishta, J.-N. Mundy, G. K. Shenoy, North-Holland Amsterdam, **1979**, 131
- [15] M. Armand, *Solid State Ionics* **1994**, 69, 309
- [16] J.-M. Tarascon, A. S. Gozdz, C. Schmutz, F. Shokoohi, P. C. Warren, *Solid State Ionics* **1996**, 86, 49
- [17] G. T.-K. Fey, D. L. Huang, *Electrochim. Acta* **1999**, 45, 295
- [18] D. Guyomard, *Energy Storage Systems for Electronics* **2000**, 1, 253
- [19] C. Delmas, S. Brethes, M. Ménétrier, *C.R. Acad. Sci.* **1990**, 310, 1425
- [20] C. Delmas, H. Cognac-Auradou, J. M. Cocciantelli, M. Ménétrier, J. P. Doumerc, *Solid State Ionics* **1994**, 69, 257
- [21] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J.-M. Tarascon, *Nature* **2000**, 407, 496
- [22] P. L. Taberna, S. Mitra, P. Poizot, P. Simon, J.-M. Tarascon, *Nature Mat.* **2006**, 5, 567
- [23] F. Chaput, B. Dunn, P. Fuqua, K. Salloux, *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, 188, 11
- [24] D.B. Le, S. Passerini, J. Guo, J. Ressler, B.B. Owens, W.H. Smyrl, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143, 2099
- [25] J.S. Sakamoto, B. Dunn, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, 149, A26
- [26] W. Dong, J.S. Sakamoto, B. Dunn, *Sci. Tech. Adv. Mater.* **2003**, 4, 3
- [27] G. Sudant, E. Baudrin, B. Dunn, J.-M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, 151, A666
- [28] J.S. Sakamoto, B. Dunn, *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 2859
- [29] C. Dewan, D. Teeters, *J. Power Sources* **2003**, 310, 119
- [30] H.-K. Park, W.H. Smyrl, M.D. Ward, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, 142, 1068

- [31] J. Livage, *Chem. Mater.* **1991**, 3, 578
- [32] A. Ditte, *C.R. Acad. Sci. Paris* **1885**, 101, 685
- [33] E.Z. Muller, *Chem. Ind. Kolloïde* **1911**, 8, 302
- [34] W. Prandtl, L. Hem, *Anorg. Allg. Chem.* **1913**, 103, 116
- [35] J. Lemerle, L. Nejem, J. Lefebvre, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1980**, 42, 17
- [36] O. Pelletier, P. Davidson, C. Bourgaux, C. Coulon, S. Regnault, J. Livage, *Langmuir* **2000**, 16, 5295
- [37] B. Vigolo, C. Zakri, F. Nallet, J. Livage, C. Coulon, *Langmuir* **2002**, 18, 9121
- [38] G. A. Pozarnsky, A. V. McCormick, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 380
- [39] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Prog. Solid State Chem.* **1988**, 18, 259
- [40] M. Henry, J.-P. Jolivet, J. Livage, *Structure and Bonding* **1992**, 77, 153
- [41] J.P. Jolivet, *De la solution à l'oxyde*, C.N.R.S. Editions, E.D.P. Sciences, Paris, **1994**
- [42] J.C. Lytle, H. Yan, N.S. Ergang, W.H. Smyrl, A. Stein, *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 1616
- [43] C.J. Patrissi, C.R. Martin, *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 146, 3176
- [44] K. West, B. Zachau-Christiansen, T. Jacobsen, and S. Skaarup, *Electrochim. Acta* **1993**, 38, 1215
- [45] W. Dong, D.R. Rolison, B. Dunn, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2000**, 3, 457
- [46] K. M. Abraham, D. M. Pasquariello and W. M. Willstaedt, *J. Electrochem. Soc.* **1998**, 145, 482
- [47] G. T. Chandrappa, N. Steunou, J. Livage, *Nature* **2002**, 416, 702
- [48] O. Durupthy, M. Jaber, N. Steunou, J. Maquet, G.T. Chandrappa, J. Livage, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 6395
- [49] J.P. Amoureux, C. Fernandez, Y. Dumazy, *37th Rocky Mountain Conference*, abstract n° 264, Denver, **1995**  
(ce programme est accessible sous sa version Dmfit 2004 à l'adresse suivante : <http://crmhteurope.cnrs-orleans.fr/dmfit/help/dmfit.htm>)
- [50] P. Aldebert, N. Baffier, N. Gharbi, J. Livage, *Mater. Res. Bull.* **1981**, 16, 669
- [51] A. Bouhaouss, P. Aldebert, *Mat. Res. Bull.* **1983**, 18, 1247
- [52] C.J. Fontenot, J.W. Wiench, G.L. Schrader, M. Pruski, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 8435
- [53] D. Schulz, F. Larson, G. McCarthy, *ICDD Grant-in-Aid*, North Dakota State University, Fargo, ND, **1988**
- [54] A.D. Wadsley, *Acta Crystallogr.* **1955**, 8, 695
- [55] C.J. Fontenot, J.W. Wiench, M. Pruski, G.L. Schrader, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 10496
- [56] K. Dyrek, A. Adamski, Z. Sojka, *Spectrochim. Acta Part A* **1998**, 54, 2337
- [57] N. Chopra, A. Mansingh, *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, 146, 261
- [58] M.B. Armand, *Intercalation electrodes*, Proceedings of a NATO Symposium on Materials for Advanced Batteries, Plenum, New York, **1980**
- [59] F. Coustier, J. Hill, B.B. Owens, S. Passerini, W.H. Smyrl, *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 146, 1355

## Résumé du chapitre 7 :

Dans ce chapitre, nous montrons que des mousses d'architecture macroporeuse contrôlée peuvent être obtenues par le procédé introduit au chapitre 4. L'architecture macroporeuse est moins bien défini que dans le cas de la silice ou du titane mais l'influence de la fraction liquide et de la taille des bulles initiales demeurent. D'un point de vue mécanique, les monolithes ainsi synthétisés présentent une « élasticité » permettant de les manipuler. A l'échelle microscopique, l'usage d'un tensioactif non-ionique combiné à des lavages au T.H.F. nous a permis de modifier la distance inter-lamellaire tout en conservant des feuillettes au caractère amorphe.

Ensuite, nous avons caractérisé le comportement de « cryo-gels » obtenus par cryodessiccation de gels d'oxyde de vanadium. Nous avons montré que le broyage dans une poudre conductrice et la présence de *tergitol*<sup>®</sup> NP 10 étaient nécessaires à l'obtention d'un comportement électrochimique « compétitif », c'est-à-dire, un matériau pouvant intercaler réversiblement et avec une faible polarisation environ deux  $Li^+$  par sites formulaires.

Fort de ce constat, nous avons synthétisé et caractérisé des mousses composites [ $V_2O_5$ -nanotubes de carbone] contenant le même tensioactif que précédemment. Les propriétés électrochimiques de ces matériaux sont inférieures à celles observées pour les aérogels. Nous avons constaté que l'absence de percolation du réseau de nanotubes de carbone avait un impact significatif sur ce résultat.



# Conclusion générale

Au début de cette thèse, l'usage d'émulsions ou de mousses comme milieux réactionnels destinés à orienter la croissance d'un réseau inorganique micro- et/ou mésostructuré revêtait un caractère prometteur mais souffrait d'un manque de contrôle macrostructural par rapport aux approches basées sur une séparation de phase ou l'élaboration d'une opale inverse.

Dans le domaine des émulsions seuls Pine et al. avaient initié une approche contrôlée pour la synthèse d'objets poreux en s'appuyant sur la relation d'Aronson régissant la fragmentation des émulsions et plus précisément en exploitant l'effet du taux de cisaillement.

Dans le domaine des mousses, les études proposant leur usage comme milieu réactionnel était peu nombreuses et les méthodes donnant accès à un contrôle structural inexistantes.

Le premier point important concerne la mise en évidence de l'influence de la viscosité globale de l'émulsion et du pH réactionnel sur l'élaboration de *Si-H.I.P.E.* présentant des mésopores et des micropores. Ainsi, nous avons pu montrer que l'augmentation de la viscosité globale de l'émulsion engendrée par l'augmentation de la fraction volumique en huile permettait de diminuer le diamètre moyen des pores et de resserrer la distribution granulométrie en bon accord avec les prévisions d'Aronson. En revanche, nous avons constaté qu'à faible pH, cette augmentation de la fraction en huile était associée à une diminution de la porosité globale au sein du Si-HIPE final. Nous avons montré que cette conséquence inattendue était associée à une minéralisation préférentielle des interfaces et qu'une augmentation du pH vers le point isoélectrique de la silice permettait de moduler cet effet en diminuant le caractère attractif des régions interfaciales. Naturellement, cette modification du pH réactionnel engendre des modifications microstructurales en bon accord avec les effets connus du pH sur ce type de polymérisation. Les matériaux ainsi synthétisés présente des surfaces spécifiques de l'ordre de 800m<sup>2</sup>/g et un module d'Young d'environ 9MPa. A notre connaissance, cette dernière mesure constitue actuellement la valeur de référence pour les futurs *poly-HIPE* de silice. Ces matériaux sont actuellement utilisés par Simona Ungareanu dans le cadre d'une thèse portant sur leur fonctionnalisation et leur usage en catalyse hétérogène.

*Les chapitres suivants étaient destinés à sonder le potentiel des mousses pour la réalisation de matériaux présentant des macropores de diamètres supérieurs à 50µm.*



Tout d'abord, nous avons introduit une nouvelle méthode permettant la synthèse contrôlée de mousses inorganiques à porosité hiérarchisée. Nous montrons que le contrôle indépendant de la fraction liquide et de la taille des bulles initiales permet de maîtriser séparément l'épaisseur et la longueur des bords de Plateau. Par ailleurs, nous avons pu constater que la transcription était suffisamment fidèle pour reproduire des modifications morphologiques telles que le passage d'une porosité sphérique à polygonale traduisant un assèchement important de la mousse. D'un point de vue topologique, les porosités accessibles par le biais d'une polymérisation en conditions «  $S^+I^+$  » sont toujours de nature « ouverte ». Cette approche a pu être mise en œuvre dans le cadre de deux polymérisations de natures très différentes respectivement basées sur la polymérisation d'un alkoxyde de silicium et d'un alkoxyde de titane. Les stratégies de mésostructuration spécifiques à ces deux systèmes ont pu être associées à une matrice amorphe dans le cas de la silice et cristalline (anatase) dans le cas du titane. Dans les deux cas, une étape de lyophilisation est nécessaire à l'obtention du matériau final. En outre, nous n'avons pu exploiter les propriétés de ces matériaux notamment en raison de leur fragilité mécanique qui ne semble pas découler de la microporosité des parois ou de la réactivité des précurseurs, mais plus sûrement des fortes variations volumiques engendrées par le traitement thermique et par l'influence du drainage sur la polymérisation.

Dans le chapitre suivant, nous montrons qu'une approche basée sur l'utilisation de briques élémentaires sous la forme de particules de silice de dimension colloïdale peut être une alternative aux approches polymériques. En effet, la déstabilisation de la dispersion permet une gélification rapide, en condition ambiante, sans perte d'information structurale. Ainsi, l'influence respective de la fraction liquide et de la taille des bulles initiales au sein de la mousse est conservée. Par ailleurs, nous montrons que la nanostructuration du squelette induit une meilleure tenue thermique et une amélioration sensible des propriétés mécaniques. Nous avons proposé de relier ces résultats à l'organisation compacte des particules au sein du squelette. En outre, de manière indirecte, nous avons pu mettre en évidence que les conditions de floculation (effet de concentration, force ionique) et la taille des particules permettait de modifier la distribution relative à la porosité interparticulaire.

A la suite de ces travaux de synthèse, nous nous sommes attaché à décrire et comprendre comment s'écoule et comment solidifie une dispersion de nanoparticules de silice au sein d'une mousse. Dans ce but, nous avons considéré le drainage à l'échelle macroscopique et à l'échelle locale ce qui constitue une démarche pionnière pour ce type de système. D'un point de vue macroscopique, nous avons constaté que les méthodes courantes basées sur une estimation locale de la fraction liquide entre deux électrodes conduisaient à des résultats difficiles à interpréter par les théories actuelles. En revanche, la méthode du drainage par front a permis de révéler une

transition d'un régime d'écoulement à paroi fluide vers un régime à paroi rigide suivant l'augmentation de la concentration en particules. Au niveau local, nous avons pu appréhender les mécanismes de polymérisation pour de faible débit d'écoulement. Dans l'approche basée sur une dispersion de particules, des agrégats polymériques suffisamment volumineux pour occuper totalement la section d'un bord de Plateau sont rapidement produits suite à des collisions successives dans la région des nœuds. Dans le cas de l'approche polymérique, la croissance du réseau inorganique débute aux interfaces avant d'engendrer la présence d'agrégats en volume après une période d'au moins 30min. Ces observations permettent en partie de comprendre la nécessité d'un mode de séchage différent pour chacune de ces méthodes et les raisons de la fragilité des matériaux solides issus de ces synthèses.

Le dernier chapitre a été consacré à l'élaboration d'une mousse nanostructurée de  $V_2O_5$  et à la caractérisation de son comportement comme électrode positive d'une batterie au lithium. Tout d'abord, nous montrons que l'élaboration contrôlée d'un tel matériau composé de particules colloïdales anisotropes est possible *via* la méthode introduite au chapitre 4.

Ensuite, nous montrons que lorsque le gel est mis en forme d'aérogel par cryodessiccation, des propriétés électrochimiques intéressantes (intercalation réversible avec une faible polarisation de 2 lithiums par site formulaire) peuvent être acquises en présence d'une poudre conductrice et d'un tensioactif non-ionique intercalé.

Compte tenu de ces résultats, nous avons synthétisé des mousses composites [ $V_2O_5$ -nanotubes de carbones] en présence de ces mêmes molécules tensioactives. Les caractérisations électrochimiques mettent en évidence des propriétés plus faibles que celles initialement attendues. Il semble qu'une meilleure association mousse/collecteur électronique pourrait permettre des progrès significatifs.

## Perspectives

A l'issu du travail effectué sur la réalisation de Si-HIPE, il sera intéressant d'étudier leur comportement en catalyse et d'établir des comparaisons destinées à évaluer de façon quantitative l'impact de la mise en forme sur les performances. Du point de vue de la synthèse, le principal effort à fournir concerne l'optimisation des conditions de lavage (élimination de l'huile) et de séchage afin d'accroître la fiabilité de ce mode de production.

Dans le cas des mousses, il semble que la voie de la nanostructuration soit plus adaptée que l'approche polymérique. Toutefois, une approche intermédiaire combinant polymérisation et briques élémentaires pourrait probablement permettre une modulation graduelle des propriétés

(thermique, mécanique, surface spécifique, ...) suivant la proportion de chaque entité. Sur un plan topologique, il faut encore clarifier les conditions exactes d'obtention d'une porosité ouverte ou

fermée. A plus long terme, les possibilités de déformation de la structure mousse sous champ magnétique sont déjà étudiées d'un point de vue théorique et pourrait être un outil de contrôle morphologique particulièrement puissant. Enfin, l'étude structurale des mousses solides par microtomographie RX pourrait permettre une connaissance beaucoup plus fine de ces matériaux (homogénéité, isotropie) et à partir de là, pourrait autoriser leur usage comme structures modèles destinées à éprouver certaines théories encore incomplètement établies dans les domaines de la mécanique, de la diffusion de la chaleur ou du son par exemple.

L'étude du drainage de dispersions colloïdales par une approche combinant étude macroscopique et locale est réellement efficace et indiquée pour ce type de système. Une meilleure compréhension de ces écoulements pourrait être acquise par l'usage de systèmes de complexité croissante, tels que par exemple : des particules dures sans interactions, des particules déformables sans interactions, des particules fonctionnalisées (caractère hydrophile notamment) ou des particules anisotropes.

De manière générale, l'usage des matériaux à porosité hiérarchisée dans le domaine des batteries est une voie prometteuse. Plus particulièrement, l'usage des mousses de  $V_2O_5$  comme électrodes positives semble être un pari réaliste à condition d'associer un réseau conducteur performant à la matière active tout en s'assurant de la constance des propriétés intrinsèques de l'oxyde de vanadium. Un tel résultat pourrait être obtenu par l'usage de procédés d'imprégnations, de dépôts de carbone en phase vapeur ou encore par la synthèse de matériaux hybrides combinant la capacité d'intercalation de la partie minérale et les propriétés de conduction électronique de l'autre composé.

Ce travail concerne la synthèse, la caractérisation et l'application de monolithes inorganiques à porosité hiérarchisée (macro-, méso- et/ou microporosités). Tout d'abord, nous avons développé deux procédés de synthèse originaux respectivement basés sur le confinement de réactions sol-gel dans la phase continue d'une émulsion ou d'une mousse. Nous avons établi de nouvelles relations entre texture finale du réseau macroporeux et certains paramètres physicochimiques, permettant ainsi la synthèse de matériaux d'architectures contrôlées. Les propriétés et fonctions issues de la microstructure ont pu être modulées par l'usage de différents types de précurseurs (alcoxydes de silicium ou de titane) ou de briques élémentaires (particules de  $\text{SiO}_2$ , rubans de  $\text{V}_2\text{O}_5$ ). Ensuite, les mécanismes régissant la croissance inorganique au sein d'une mousse ont été étudiés en considérant le drainage de solutions diluées de particules colloïdales aux échelles macroscopique et locale. Nous avons montré que la région des nœuds est un lieu privilégié pour la formation d'agrégats et que la présence de particules induit une augmentation de la rigidité des interfaces. Un effet stabilisant des particules a été révélé et deux mécanismes de minéralisation, relatifs aux approches polymériques et particulaires, ont été proposés permettant ainsi de mieux comprendre le comportement de ces structures lors du séchage. Enfin, nous avons synthétisé des mousses composites  $\text{V}_2\text{O}_5$ -nanotubes de carbone dans une perspective d'application comme cathodes de batterie au lithium. Les résultats préliminaires mettent en évidence l'intérêt de ces matériaux sous réserve d'assurer une dispersion homogène des nanotubes.

Mots clés : procédés sol-gel, matériaux poreux, fluide complexe, émulsion, mousse, drainage, tensioactifs, cathode.

This work deals with the synthesis, characterizations and applications of inorganic monoliths displaying a hierarchical porosity (macro-, meso- and/or microporosity). First, we developed two new synthetic approaches respectively based on sol-gel reactions confined within the continuous phase of either direct emulsions or foams. We established new relations between the final macroporous texture and some physicochemical parameters, which allow tuning the macroporous architecture. The properties and functions related to the scaffold's microstructure have been varied by using either different molecular precursors (silicium, titanium alkoxide) or nanobuilding blocks ( $\text{SiO}_2$  particles,  $\text{V}_2\text{O}_5$  ribbons). Then, we studied the mechanism that governs the inorganic scaffold genesis inside the foam by considering the macroscopic and local drainage of diluted colloidal nanoparticles dispersions. We showed that nanoparticles aggregation preferentially occurs within the node region enhancing thus the interfacial rigidity. We revealed a nanoparticles stabilizing effect at low concentration and we proposed two mineralization mechanisms, toward respectively polymeric and particulate approaches, that allow a better understanding of the material's behaviour in drying condition. Finally, we have synthesized  $\text{V}_2\text{O}_5$ -carbon nanotubes foams to engineer positive electrode for lithium batteries. Preliminary results indicated that promising performance can be expected if the carbon nanotubes are homogeneously dispersed.

Keywords: sol-gel process, porous material, complex fluid, emulsion, foam, drainage, surfactant, cathode.