Validation de l'approche par relaxométrie RMN : Caractérisation de particules poreuses polydisperses en solution aqueuse

Dans ce chapitre, nous avons cherché à valider la méthode de mesure des temps de relaxation transversale, développée par P. Flauder, pour suivre *in situ* la formation de particules, non plus colloïdales et monodisperses mais poreuses et polydisperses en taille de particules et distribution poreuse. Pour cela, nous avons choisi des solides de référence parfaitement caractérisés en termes de tailles de pores et de surface spécifique.

Les matériaux choisis pour la caractérisation de solides poreux sont une alumine-α, des alumines-α, des boehmites, des oxydes de silices et deux zéolithes de type structural faujasite et LTA présentés dans le chapitre II. Ils permettent d'évaluer la méthode sur une large gamme de matériaux (amorphes, hiérarchiquement organisés et cristallisés) et sur une large gamme de taille de pores : des micropores (< à 0,3 nm), des mésopores (2-15 nm) et des macropores (jusqu'à 240 nm).

Dans ce chapitre, nous montrerons que la technique de relaxométrie RMN permet de différencier les produits analysés en termes d'organisation structurale, surface spécifique, domaine poreux et hydrophobicité.

Nous validerons la méthode en étudiant les distributions de temps de relaxation. Ensuite, nous comparerons les résultats obtenus avec une technique de référence : la physisorption d'azote, ce qui permettra de déterminer des propriétés de surface. Enfin, nous déterminerons les limites de la méthode avec la séquence CPMG.

En préambule à ce chapitre, rappelons la relation dans le cas d'un régime d'échange chimique rapide liant le temps de relaxation à la surface interfaciale développée par les particules en solution

$$R_{1,2} = \frac{1}{T_{1,2}} = \frac{f_s}{T_{1,2S}} + \frac{f_B}{T_{1,2B}} \approx \frac{\lambda S}{V}\frac{1}{T_{1,2s}} + \frac{1}{T_{1,2B}} \qquad \textit{Équation } 5$$

Dans un premier temps, il convient de déterminer les temps $T_{2,s}$ (temps de relaxation des protons dans les pores de solides hydratés et à la surface des grains) puis λ (épaisseur de la couche d'eau) et enfin de confirmer/infirmer l'hypothèse l'échange chimique rapide.

1 Vérification des conditions préalables pour la validation

1.1 Détermination des temps de relaxation transversale $T_{2,s}$ des solides

Les temps de relaxation transversale des solides correspondent aux temps T_2 des protons d'une monocouche d'eau dans la porosité [17]. Ils sont déterminés simplement par mesure des temps T_2 des poudres saturées en eau (décrire le mode de préparation plus précisément pour qu'on comprenne bien ce que tu as fait). Pour cela, les poudres hydratées sont analysées à l'aide de la séquence CPMG avec les paramètres reportés dans le chapitre II. La Figure 25 représente les distributions des $T_{2,s}$ des matériaux étudiés. Nous ne nous sommes pas intéressés à l'aire des distributions des temps de relaxations et donc de la quantité de protons contenus dans les pores du matériau. C'est pour cette raison que nous avons normé les courbes à une unité. L'information utile dans le cadre de ce travail est la valeur du temps $T_{2,s}$ moyen qui permet d'en déduire l'aire interfaciale développée. La quantité de protons présente n'est pas utilisée dans ce chapitre, mais sera abordée dans le chapitre V. En effet, en condition de synthèse, si la réaction est totale, le signal est directement relié à la concentration introduite.

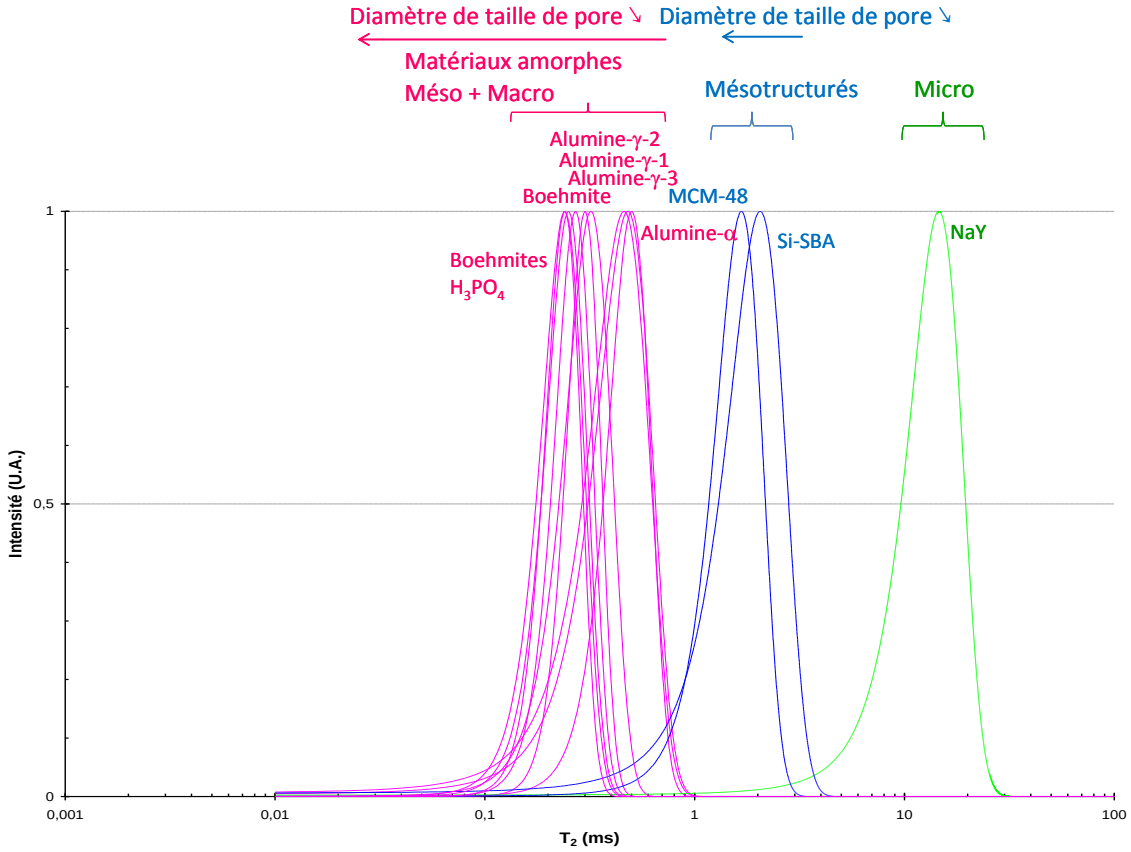

Figure 25 : Distributions des temps de relaxation T_2 des matériaux solides à T=25°C

La zéolithe LTA n'est pas représentée dans la Figure 25. Nous n'avons pas pu enregistrer la globalité du signal RMN. La séquence d'impulsion n'est pas adaptée pour ce type de matériau. Les temps d'attente tau de la séquence sont trop longs (tau>50 µs). Ils ne peuvent pas être réduits car ils sont limités par l'appareillage.

Nous constatons que les distributions des matériaux peuvent être regroupées par famille :

- matériaux non cristallisés macro et méso poreux : $0,1<T_{2,s}<1$ ms,
- matériaux mésostructurés : les oxydes de silices avec un $T_{2,s}$ compris entre 1ms et 10ms, $1<T_{2,s}<10$ms,
- matériaux cristallisés microporeux : $T_{2,s} \approx 10$ ms.

Pour une même famille, la valeur moyenne des $T_{2,s}$ est proportionnelle à la taille des pores et inversement proportionnel à la surface spécifique des matériaux.

Plus la taille du diamètre de pore diminue, plus le temps $T_{2,s}$ augmente. Le résultat est surprenant; en effet, nous nous attendons à observer un effet du confinement sur la valeur du temps $T_{2,s}$ et donc une diminution du temps $T_{2,s}$ lorsque les contraintes augmentent : $T_{2,s,macro}>T_{2,s,meso}>T_{2,s,micro}$.

Pour les solides macro et mésoporeux, la notion de confinement est négligeable par rapport à l'épaisseur de la couche d'eau (0,3 nm à 1,5 nm). L'interaction entre les molécules d'eau et la surface des alumines est plus forte qu'avec les mésostructurés MCM-48 et Si-SBA (qui présentent même un caractère hydrophobe) : $T_{2,s,macro\ (H2O\ fortement\ liée)}<T_{2,s,meso\ (H2O\ pas\ liée)}$

La zéolite NaY présente un caractère hydrophile très marqué. Il est probable que les pores de la zéolithe soient totalement remplis d'eau. La RMN détecte donc l'eau de surface mais également de l'eau libre. Le temps de relaxation étant une moyenne pondérée entre le temps de relaxation de surface et de l'eau volumique, la valeur moyenne des temps T_2 obtenu de la NaY est grand (≈ 12 ms) d'où : $T_{2,s,meso}<T_{2,s,micro}$

Finalement, pour les solides hydratés, la mesure des temps de relaxation $T_{2,s}$ permet de caractériser la force d'interaction de surface.

Les temps de relaxation dépendent de l'environnement physico-chimique du matériau (quantité d'eau à l'intérieur des pores, nombre de groupements hydroxyles, interaction dipôle-dipôle, interaction scalaire...). Dans notre cas, les temps de relaxation $T_{2,s}$ des poudres hydratées diminuent en fonction de la largeur des pores, de la surface spécifique ou de l'hydrophobicité du matériau.

Cependant, les phénomènes de relaxation transversale sont davantage représentatifs des interactions entre les protons de l'eau et de leur environnement (par rapport aux phénomènes de relaxation longitudinale) et donc de leur capacité d'échange à faible distance (quelques nm) [64]. Dans ce cas, la taille du diamètre de pore influe peu.

1.2 Détermination de l'épaisseur de la couche d'eau interfaciale λ

Dans le chapitre I, nous avons vu que la valeur de l'épaisseur de la couche d'eau λ reste discutée. Certains auteurs tels que J.-P. Korb [13] proposent une épaisseur de couche d'eau de trois à quatre molécules d'eau soit environ 1nm. Cette valeur semble bien adaptée pour les argiles ou les particules colloïdales.

En revanche, des études récentes [39], [42], [43], [44], [45] propose la notion de monocouche d'eau soit $\lambda = 0,3$ nm pour les matériaux poreux.

Nous avons cherché à déterminer λ à partir de l'Équation 5 :

$$R_{1,2} = \frac{1}{T_{1,2}} = \frac{f_s}{T_{1,2S}} + \frac{f_B}{T_{1,2B}} \approx \frac{\lambda S}{V}\frac{1}{T_{1,2s}} + \frac{1}{T_{1,2B}}$$

$$\lambda = \frac{1/T_2 - 1/T_{2,bulk}}{1/T_{2,surface} \cdot S/V}$$ *Équation 16*

Avec $1/T_2 << 1/T_{2,bulk}$
$S/V = S_{totale}/V_{totald'eau} = S_{totale}/V_{poreux} = x/R$,

R est le rayon de pore,

x est un facteur (1 pour un pore plan, 2 pour un pore tube, 3 pour un pore sphérique).

Les valeurs de l'épaisseur de la couche d'eau en fonction du pH des matériaux sont répertoriées dans le Tableau 13. Les temps de relaxation T_2 des matériaux à l'état solide et en solution dans l'eau sont donnés à titre indicatif.

Tableau 13 : Epaisseur de couche d'eau λ en fonction du pH pour des matériaux en solution à 50 g/L excepté la Si-SBA et la MCM-48 qui sont à 25 g/L

Nom	T_2 (ms)	$T_{2,s}$ (ms)	λ (nm)	pH
Alumine-α	787,6	0,47	1,25	8,05
Alumine-γ-1	110,9	0,49	0,33	8,62
Alumine-γ-2	114,3	0,52	0,38	8,95
Boehmite-H_3PO_4-1	42,7	0,24	0,33	7,56
Boehmite	49,6	0,32	0,37	6,48
Boehmite-H_3PO_4-2	38,9	0,27	0,36	8,59
Boehmite-H_3PO_4-3	40,1	0,24	0,39	8,86
Boehmite-H_3PO_4-4	35,4	0,27	0,42	9,16
Alumine-γ-3	51,4	0,27	0,29	5,36
Si-SBA	218,3	1,74	0,42	9,29
MCM-48	158,2	2,06	0,39	9,02
NaY	606	14,6	0,37	8,56

Excepté pour l'alumine-α, l'épaisseur de la couche d'eau λ est comprise entre 0,29 et 0,42 nm quels que soit les temps de relaxation à l'état solide (la valeur moyenne des $T_{2,s}$ est comprise entre 0,24 et 14,6 ms) ou en solution dans l'eau (la valeur moyenne des T_2 est comprise entre 38 et 790 ms). λ n'est donc pas dépendant de la gamme de mesure de T_2/diamètre de pore.

λ est considérée comme constante pour un pH donné.

Dans un deuxième temps, nous avons évalué l'impact des conditions de synthèse sur cette valeur de λ. En effet, λ peut être dépendant de la température, de la pression, du pH [65], [66], de la viscosité et de la force ionique. En condition de synthèse, la température et la pression peuvent être considérées comme constantes. De même, de 0 à 50 g/L, la viscosité des échantillons présentés dans le chapitre II est constante. Il reste à évaluer l'effet du pH et de la force ionique.

L'épaisseur de la couche d'eau varie en fonction du pH :

- Pour un pH compris entre 5<pH<7,5, λ≈0,3 nm

- Pour un pH compris entre 8<pH<9, λ≈0,39 nm
- Pour un pH compris entre pH>9, λ≈0,42 nm

Les oxydes de silice, les oxydes d'alumine et la zéolithe NaY ont pour la plupart un pH entre 8 et 9 qui correspondent au PCN (Point de Charges Nulles). Le PCN correspond à la charge superficielle de l'oxyde qui s'annule par l'absence de charges positives et négatives. Pour la suite de notre étude, **nous prendrons comme épaisseur de couche d'eau λ=0,39nm** (équivalent à une monocouche d'eau). Cependant, lorsque la synthèse est réalisée à pH variable, comme c'est le cas pour la synthèse de boehmite par swing pH (Chapitre V), il faudra ajuster λ au pH considéré.

L'alumine-α possède une épaisseur de couche d'eau λ de 1,25 nm. Cette différence est due à l'imprécision de la mesure RMN des temps $T_{2,s}$ due à la faible quantité de protons du matériau macroporeux.

Cette épaisseur de couche d'eau est également modifiée en fonction de l'hydrophobicité du matériau. Les matériaux hydrophobes ne pourront pas créer des liaisons électrostatiques avec l'eau (force de Keesom). Comme les alumines et surtout les zéolithes sont hydrophiles et les silices sont des matériaux hydrophobes, il faut considérer une d'épaisseur de couche différente pour chaque type de matériau.

Cette variation est déjà prise en compte dans la détermination de $R_{2,s}$. le taux de relaxation de surface est déterminée en analysant les particules avec la monocouche d'eau. Cette couche d'eau subit d'ores et déjà le caractère hydrophobe du matériau. La variation de l'épaisseur de la couche d'eau est donc déjà prise en compte.

1.3 Vérification de la condition de régime de diffusion rapide

Dans notre étude, les matériaux poreux ont un diamètre poreux (ou d'ouverture de pores) compris entre 0,41 nm et 204 nm.

Les matériaux microporeux ont des tailles d'ouverture de cages <1nm. Ces ouvertures de cages sont du même ordre de grandeur que la taille d'une molécule d'eau. Les effets de confinement et de diffusion peuvent être très importants, ce qui peut impliquer une modification de l'échange chimique.

L'interprétation des temps de relaxation T_2 en termes de quantité de particules formées est basée sur la relation entre les valeurs des temps T_2 et celles des rapports S/V. Cette relation dépend du régime de diffusion des molécules d'eau dans la porosité. En préambule à cette étude, il convient de vérifier l'Équation 17.

$$\frac{\rho_2 \cdot r}{D} << 1 \qquad \textit{Équation 17}$$

ρ_2 caractérise la vitesse de relaxation au niveau de la surface du pore ($m.s^{-1}$) avec $\rho_2 = \lambda / T_{2,s}$. r est la distance entre particules ou le rayon des pores. D est le coefficient de diffusion de l'eau dans les pores. $T_{2,S}$ est le temps de relaxation du proton de l'eau dans des conditions d'hydratation par une monocouche sur le matériau.

Pour vérifier cette condition, nous avons pris comme exemple une alumine, une silice mésoporeuse de type MCM, deux zéolites de type structural faujasite et LTA. Les coefficients de diffusion n'ont pas été mesurés. Nous avons utilisé ceux de la littérature.

Les valeurs obtenues à partir de l'Équation 17 sont répertoriées dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Vérification de l'échange chimique pour des matériaux en solution à 50 g/L

	r (nm)	λ (nm)	$T_{2,S}$ (ms)	D (m²/s)	(ρ_2*r)/D	Echange chimique
Alumine	5	0,39	0,30	5.10^{-10} [67]	$1,3.10^{-5}$	Rapide
MCM	1	0,39	2,6	$1,0.10^{-10}$ [68]	$1,5.10^{-4}$	Rapide
Zéolithe Y	0,35	0,39	14,6	$5,7.10^{-9}$ [69]	$4,1.10^{-9}$	Rapide
Zéolithe A	0,2	0,39	<0,06	$1,5.10^{-11}$ [70]	8.10^{-5}	Rapide

L'échange chimique est rapide pour ces quatre matériaux. Comme les matériaux présentés dans le Tableau 2 du chapitre II présentent des structures et des propriétés physico-chimiques similaires, l'échange chimique sera considéré rapide pour tous les matériaux étudiés.

Dans le cas où la taille des pores est plus petite ou que les analyses RMN sont réalisées avec un autre solvant que l'eau, la relaxation pourrait être limitée par le transport des molécules à travers le pore. Dans ces conditions, l'échange chimique sera lent (Équation 7).

2 Validation de la méthode pour des particules poreuses en solution aqueuse

Les solides sous forme de poudre ont été mis en solution aqueuse selon les conditions décrites dans le chapitre II.

Nous avons vu dans le chapitre I qu'une relation simple relie le taux de relaxation $R_2(=1/T_2)$ moyen à la surface spécifique (Équation 15).

$$S_{RMN} = \frac{R_2 - R_{2,b}}{R_{2,s} - R_{2,b}} \cdot \frac{1}{\rho \cdot \lambda \cdot C} = \frac{1/T_2 - 1/T_{2,b}}{1/T_{2,s} - 1/T_{2,b}} \cdot \frac{1}{\rho \cdot \lambda \cdot C} \qquad \textit{Équation 15}$$

L'avantage de cette représentation est qu'elle permet de s'affranchir des variations de concentration.

La Figure 26 représente les surfaces spécifiques RMN en fonction des surfaces spécifiques BET.

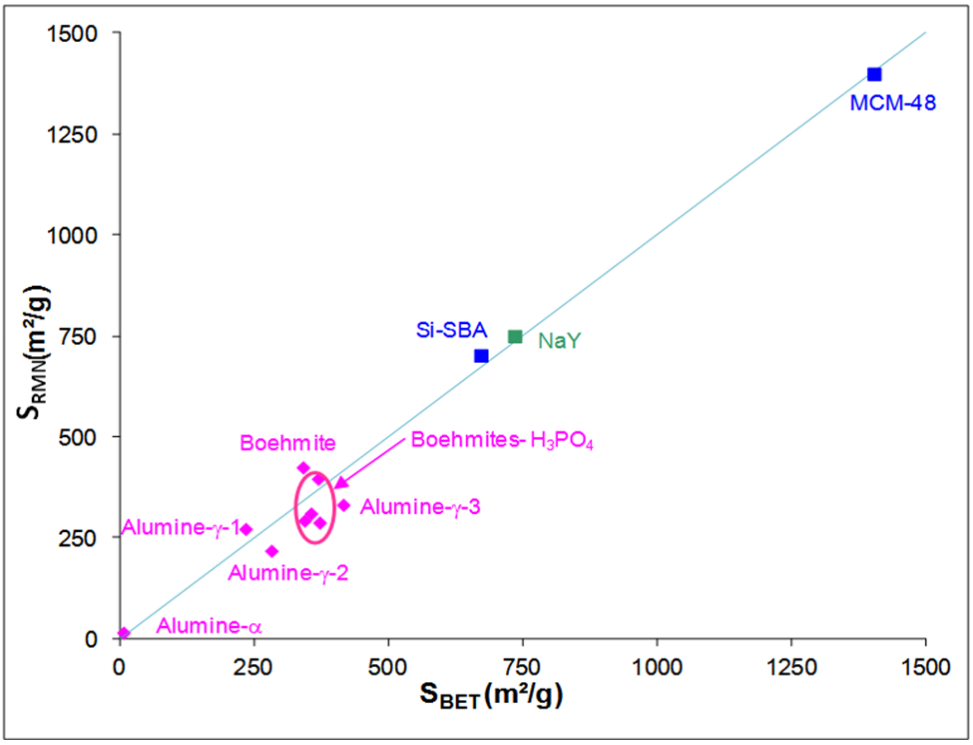

Figure 26 : Comparaison relaxométrie RMN et physisorption d'azote. Les alumines sont représentées en rose. Les silices sont représentées en bleu. La zéolithe NaY est le point vert. La droite bleue correspond à la droite de parité.

Les aires interfaciales obtenues par relaxométrie RMN et celles obtenues par BET sont comparables quel que soit le matériau et le type de porosité.

La technique de relaxométrie RMN est capable de caractériser des matériaux macro, méso et microporeux en déterminant une valeur d'une surface spécifique. Due à la rapidité de la mesure, la relaxométrie RMN est donc un outil parfaitement adapté à un suivi *in situ* de matériaux. Nous verrons un exemple d'application dans le chapitre V.

3 Evaluation de la sensibilité de la méthode : Impact du confinement et des propriétés de surface

En complément, nous avons cherché à évaluer l'intérêt de la technique de relaxométrie RMN pour sonder l'état de surface des matériaux.

3.1 Etude des courbes de distribution des temps de relaxation T_2

Les distributions des temps de relaxation T_2 des matériaux en solution sont représentées sur la Figure 27. Les intensités ont été normalisées à une unité de façon à faciliter la lecture.

Les temps de relaxation mesurés T_2 correspondent en fait à la somme des contributions des temps de relaxation des protons de l'eau de surface (aire interfaciale) et des temps de relaxation des protons de l'eau volumique. Les contributions sont pondérées par la proportion de chacune des familles.

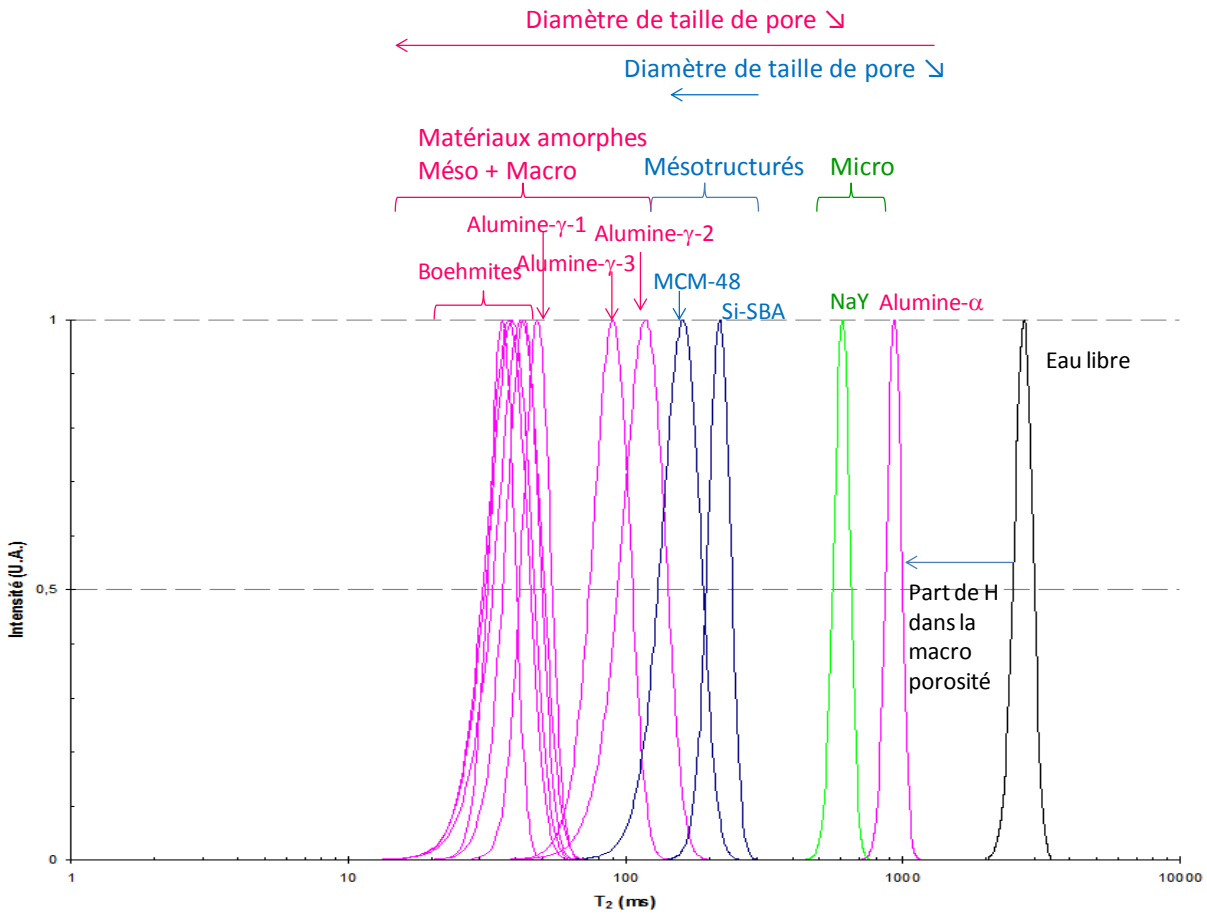

Figure 27 : Distributions des temps de relaxation T_2 à T=25°C des matériaux étudiés à C=50 g/L, sauf pour la MCM-48 et la Si-SBA qui sont à C=25 g/L

De la même manière que la Figure 25, nous constatons que les valeurs des temps T_2 obtenues sont regroupées par famille. Seule l'alumine-α fait figure d'exception. Toutefois, ce matériau est caractérisé par une très faible aire interfaciale : les temps T_2 mesurés sont davantage représentatifs de la relaxation des protons autour des particules et de l'eau volumique que de la relaxation des protons dans la macroporosité.

- matériaux non cristallisés macro et méso poreux : 20 ms < T_2 < 1100 ms,
- matériaux mesostructurés hiérachiquement organisés : 100 ms < T_2 < 300 ms,
- matériaux cristallisés microporeux : $T_{2,s} \approx 600$ ms.

Pour les solutions de boehmite et d'alumine, le temps de relaxation T_2 du proton diminue avec la taille de pores et est inversement proportionnel à la surface BET.

Ainsi, pour un matériau présentant une faible aire interfaciale, comme c'est le cas de l'alumine-α, les temps T_2 mesurés sont proches des temps T_2 de l'eau puisque la contribution du temps de relaxation de surface est très faible.

Nous constatons également que dans chaque famille, la valeur moyenne des temps T_2 est directement reliée à la taille des diamètres de pore et à la distribution du diamètre de pore en termes de macroporosité et de mésoporosité.

Toutefois, les ordres de grandeurs des temps T_2 mesurés pour les particules en solution sont étonnants. En effet, nous attendions à observer un impact direct du confinement, c'est à dire une diminution des T_2 avec la diminution de la taille des pores :

$T_{2,\ micro} < T_{2,\ méso} < T_{2,\ méso/macro}$

Comme pour les solides, les temps T_2 sont représentatifs de l'intéraction des protons de l'eau dans la couche interfaciale avec la surface.

Il faut donc tenir compte d'un phénomène complémentaire au confinement pour l'interprétation des temps T_2. Les valeurs de T_2 peuvent être influencées par la contribution de l'eau volumique.

Les valeurs de T_2 de l'eau volumique dépendent principalement du pH, de la force ionique et de la température.

Les temps T_2 de surface sont fonction de la quantité de protons dans les cavités ou dans les pores et des protons de la couche externe. Ces derniers ont une contribution qui diminue avec une augmentation du volume poreux et des interactions avec la surface.

Pour conclure, la relaxométrie RMN est capable de distinguer des matériaux en solution d'une même famille en fonction de la gamme de même de diamètre de pore. Mais à première vue, des matériaux de structures différentes ne sont pas directement comparables puisque les temps de relaxation dépendent du confinement mais surtout de la pondération de l'eau volumique.

3.2 Etude des taux de relaxation R_2

La Figure 28 représente l'évolution des taux de relaxation $R_2(=1/T_2)$ en fonction de la surface spécifique mesurée par adsorption d'azote. Cette représentation permet de mettre l'accent sur la caractérisation des matériaux en fonction du diamètre de pore et du type de structure.

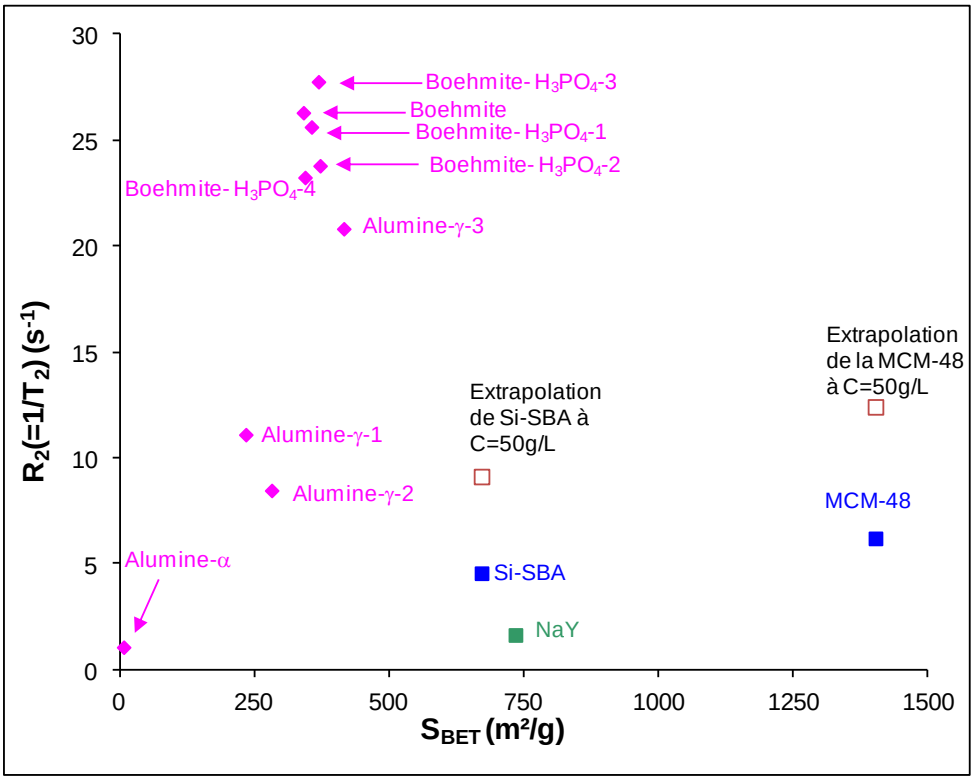

Figure 28 : Variation des taux de relaxation RMN en fonction de la surface spécifique BET à T=25°C. Les boehmites et alumines sont représentées en rose. Les silices sont représentées en bleu. La zéolithe NaY est le point vert.

La Figure 28 est une représentation différente des distributions des temps de relaxation de la Figure 27. Les conclusions concernant la porosité et les structures des matériaux seront donc les mêmes :

- Les taux de relaxation R_2 sont proportionnels à la surface spécifique BET pour une même famille de matériau
- Les taux de relaxation R_2 diminuent en fonction du confinement

Les matériaux traités avec de l'acide hydrophosphorique conservent une surface spécifique BET constante. Cependant, nous observons une augmentation des taux de relaxation R_2. L'hypothèse la plus probable est que le traitement par l'acide phosphorique modifie soit la densité d'hydroxyles de surface soit le pH local et donc l'épaisseur de la couche d'eau.

Une extrapolation des R_2 à une concentration à C=50 g/L est réalisée pour les silices. Cette extrapolation est possible du fait de la linéarité de la mesure RMN sur cette gamme de concentration (se reporter au chapitre II §8.2). Cette extrapolation permet de comparer tous les matériaux à iso-concentration et de pouvoir comparer les matériaux entre eux.

4 Cas spécifique des matériaux macroporeux et microporeux

4.1 Cas des matériaux macroporeux

Pour des matériaux macroporeux avec une taille de pore >250 nm, (par exemple l'alumine-α à 7m²/g), La valeur moyenne de T_2 obtenue sera proche de celle de l'eau pour deux raisons :

- Les cavités sont très larges. les protons de surface sont peu confinés dans la macroporosité et tendent à réagir (diffusion, relaxation) de la même manière que les protons de l'eau libre,
- Le temps de relaxation est une moyenne pondérée entre les temps de relaxation de surface (autour des particules et à l'intérieur des cavités) et du temps de relaxation de l'eau volumique. Ces derniers sont prépondérants par rapport aux protons de surface.

Avec l'une au l'autre de ces hyptothèses, nous ne pourrons pas détrecter le signal. L'étude du matériau ne sera donc pas réalisable.

Par exemple pour l'alumine-α, le temps de relaxation moyen est estimé à 1,1 s et celui de l'eau à 2,8 s pour une température de T=25°C, comme le montre la Figure 29.

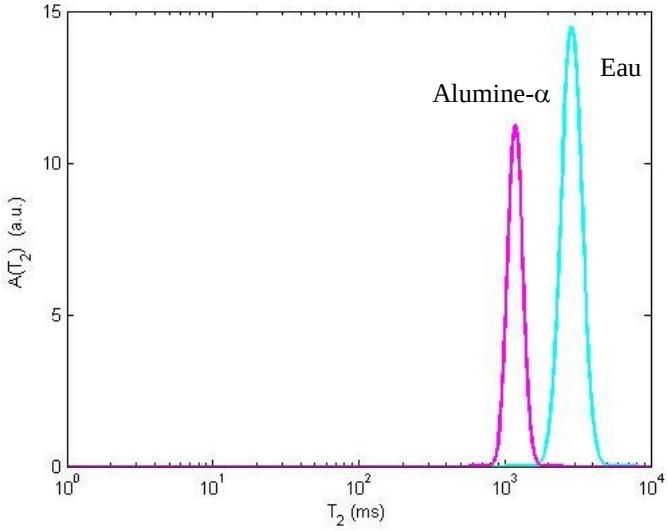

Figure 29 : Distributions des temps de relaxation T_2 à T=25°C de l'eau (en bleu) et d'une alumine-α à C=25 g/L (en rose)

Pour des matériaux dont les tailles de pores seraient encore plus grandes, la quantité de protons de l'eau de surface seraient encore plus réduite. Les distributions de temps relaxation obtenues seraient décalées vers des temps plus longs et pourraient avoisiner voire être confondues avec la distribution de l'eau. Leur comportement se rapproche de celui des particules colloïdales ou particules poreuses.

En plus, dû à la très faible quantité de protons de surface des particules, la contribution des protons de surface du signal RMN sera très faible. Pour le détecter et avoir un rapport signal-sur-bruit suffisant, il faut augmenter le nombre de scans. Ce qui pourrait augmenter considérablement la durée d'analyse. La technique de relaxométrie RMN ne sera donc plus adaptée pour un suivi in situ de formation de matériau.

Nous n'avons pas fait d'étude complémentaire pour détecter à partir de quelle taille de pore, la limite de sensibilité est atteinte, ni vérifié s'il n'y a pas un autre moyen (autre séquence d'impulsions, augmentation de la concentration…) de les caractériser.

4.2 Limitation de la mesure des temps T_2 pour les matériaux microporeux

La relaxométrie RMN permet de caractériser une quantité de protons de surface de la zéolithe NaY. Il reste à vérifier si cette quantité de protons correspond à la microporosité et à la surface de la zéolithe ou si elle correspond uniquement à la surface.

La surface spécifique externe mesurée par physisorption d'azote est de $S_{BET} \approx 30$ m²/g et la surface spécifique globale (en prenant en compte la surface externe et le volume microporeux) est de $S_{BET} \approx 750$ m²/g. Or, la surface spécifique déterminée par relaxométrie RMN est de $S_{RMN} \approx 765$ m²/g. La relaxométrie détecte bien la microporosité.

Il reste maintenant à vérifier la limite de détection de relaxométrie RMN pour des particules avec des tailles de pores très petites.

Dans l'étude des distributions, il est mentionné que la poudre hydratée d'une zéolithe LTA n'a pas pu être représentée puisque le signal d'aimantation n'a pas été enregistré dans sa totalité (Figure 30). L'eau présente dans la LTA est très confinée (taille de pores : 4,1 nm) et provoque une relaxation très rapide des protons présents

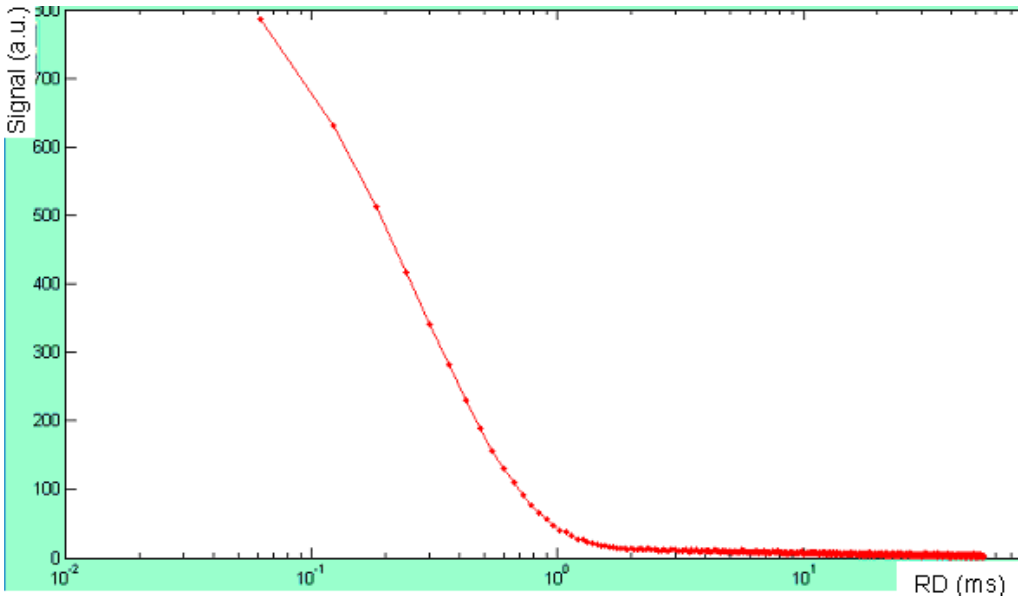

Figure 30 : Décroissance du signal RMN du proton dans une poudre hydratée de LTA avec une séquence CPMG. L'axe des abscisses est en échelle logarithmique

La courbe d'aimantation est de la forme d'une exponentielle décroissante. Le palier en fin de courbe (retour en zéro du signal) prouve que l'aimantation transversale a disparu. La courbe ne présente pas de palier en début de courbe. Le manque de palier signifie que l'aimantation a déjà commencé à relaxer. Avant le premier écho, quelques spins sont déjà retournés dans leur état d'équilibre.

La Figure 31 montre une courbe complète de décroissance du signal RMN.

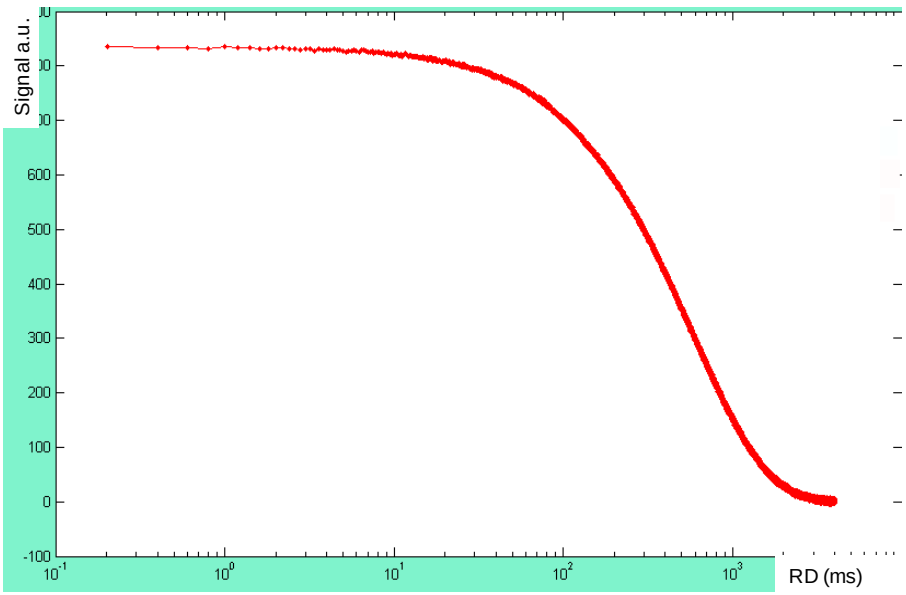

Figure 31 : Décroissance du signal RMN du proton dans une solution de boehmite à 50 g/L avec une séquence CPMG. L'axe des abscisses est en échelle logarithmique

La décroissance du signal RMN montre deux plateaux. Après le premier plateau, la décroissance du signal commence. Les protons de l'eau les plus rapides commencent à relaxer. Ce sont principalement les protons à la surface du matériau. Le signal RMN a presque complètement disparu après 1 secondes. Ce sont les protons de l'eau volumique (avec un long T_2) qui relaxent.

Pour prendre en compte la relaxation de l'ensemble des protons de surface, une des solutions serait de pouvoir réduire la durée de la séquence d'impulsions CPMG, comme par exemple fixer un tau inférieur à 30 µs (tau est le facteur limitant de la séquence). Malheureusement, ce n'est pas possible vu que l'appareillage impose un tau minimum de 30 µs.

Les distributions des temps de relaxation seront faussées par le calcul de l'inversion de la transformée de Laplace car tous les spins ne seront pas pris en compte.

Pour appliquer l'inversion de la transformée de Laplace, nous utilisons le logiciel MEA. Ce logiciel permet d'obtenir des distributions des temps de relaxation suivant deux méthodes.

En appliquant la méthode 1 (sans hypothèse sur le nombre de composantes), le logiciel simule un signal enregistré. Il suppose que tous les spins sont pris en compte et prolonge le signal simulé comme si les spins commençaient à relaxer (Figure 32).

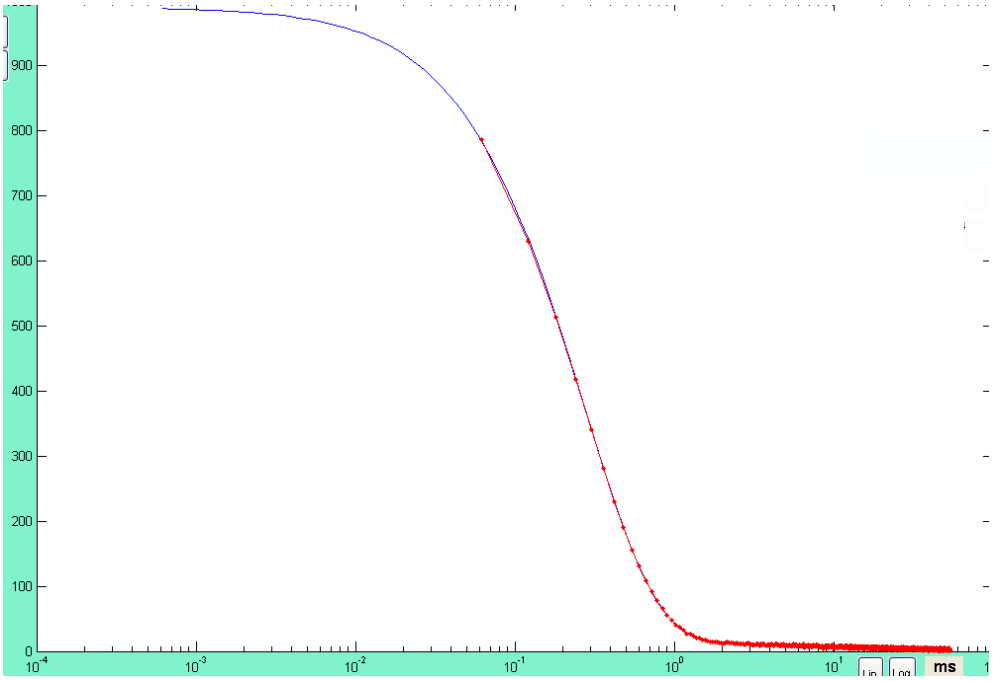

Figure 32 : Courbe d'aimantation d'une poudre de LTA obtenue après une séquence d'impulsions CPMG et le signal simulé de la distribution 1 du logiciel MEA (en bleu). L'axe des abscisses est en échelle logarithmique.

De cette manière le signal simulé permet d'obtenir des temps de relaxation très courts (de l'ordre de la microseconde, voire nanoseconde), ce qui n'est pas compatible avec les durées d'acquisition et les temps morts de l'appareillage.

En utilisant la méthode 2, le signal simulé correspond au signal d'aimantation enregistré. Mais les données obtenues ne sont pas représentatives du système puisqu'il manque une partie des spins.

Pour la caractérisation de matériaux microporeux, une des solutions serait l'étude des temps de relaxation longitudinaux. Dans le cas de poudres ou de gels, les temps de relaxation T_1 sont largement plus longs (de l'ordre de millisecondes) que les temps de relaxation T_2 (de l'ordre de la µs à la ms).

La séquence CPMG est une séquence d'impulsion rapide mais non adaptée pour les matériaux microporeux. La séquence d'impulsion inversion-récupération permet de relever le retour à l'équilibre de l'aimantation longitudinale, et donc de déterminer le temps de relaxation longitudinale T_1, même avec un temps de relaxation transversale T_2 relativement court. Aussi cette séquence est bien adaptée à l'étude des matériaux microporeux (Attention : si T_2^* est vraiment très court, nous ne pourrons toujours pas récupérer le signal des protons très rigide). Malheureusement cette séquence est longue car elle peut durer plusieurs dizaine de minutes voire des heures (dépend du matériau analysé, du solvant dans lequel il se trouve et du nombre de points de la courbe d'aimantation demandé). Cette séquence efficace n'est pas adaptée pour un suivi *in situ* de formation de matériaux.

Il faut donc trouver un compromis pour l'analyse de ce type de matériaux. C'est ce qui va faire l'objet du chapitre suivant.

5 Conclusion

L'objectif de ce chapitre était de valider l'utilisation de la mesure de temps de relaxation comme outil de suivi de la formation de particules poreuses. Pour cela, nous avons étudié une série de matériaux poreux que nous avons mis en solution afin de se rapprocher des conditions de synthèse. Les résultats obtenus, c'est-à-dire la mesure de l'aire interfaciale développée, ont été confrontés à la surface spécifique mesurée par physisorption d'azote.

En conclusion, la méthode de relaxométrie RMN est un excellent outil pour la caractérisation de matériaux. Nous avons pu montrer qu'avec une technique d'analyse rapide, il est possible d'obtenir des distributions de temps de relaxation qui sont directement reliées à la quantité de surface des particules et donc à la porosité du matériau à l'état fini (en poudre) ou en solution. Pour une même famille de matériau, les temps de relaxation sont plus courts avec des tailles de pores (cavités) plus petites (dû à un confinement de l'eau plus important).

Le taux de relaxation de surface et l'épaisseur de la couche d'eau interfaciale peuvent influencer le calcul du rapport S/V et de la surface spécifique S_{RMN} :

- Le taux de relaxation de surface, déterminé en analysant le matériau solide, prend en compte l'hydrophobicité du matériau,
- L'épaisseur de la couche d'eau, λ, est fonction des interactions dipôle-dipôle. Cette couche varie en fonction du pH puisque le pH influe sur les interactions de type Van der Waals et les interactions ions-dipôle. Elle est fixée à λ=0,39 nm.

La méthode de relaxométrie RMN s'est aussi révélée utile pour caractériser des modifications de surface réalisées sur un solide donné lors de post-traitement. Ainsi dans le cas de boehmite imprégnée de groupements phosphorés, il a été possible de suivre la densité de OH en fonction de la concentration en phosphore. Ce résultat est plutôt encourageant pour d'étude de cas similaire comme l'imprégnation de métaux sur un support.

Cette étude nous a permis de déterminer aussi le domaine d'application :

- des matériaux microcristallisés avec une taille d'ouverture de cage supérieure à 0,7 nm,
- des matériaux mésoporeux hiérarchiquement organisés,
- des matériaux macroporeux dont la taille des cavités est inférieure à 250 nm
- des matériaux recouvrant une large gamme de surface (de quelques m²/g à plusieurs centaines de m²/g).

En effet, pour des pores ou des cavités inférieures à 0,7 nm, les protons relaxent trop rapidement et une partie du signal RMN n'est pas enregistrée. Le signal RMN ne sera donc pas représentatif du système étudié. Il faut donc trouver une méthode alternative pour pouvoir analyser des matériaux avec une taille d'ouverture de cage plus petite. Ce point fera l'objet du chapitre IV.

Pour des tailles de cavités supérieures à 250 nm, les protons de surface sont peu nombreux et si la valeur de T_2 mesurée est trop proche de $T_{2,b}$, la technique de relaxométrie ne sera pas assez sensible pour détecter le matériau.

La technique de relaxométrie RMN est une méthode rapide de caractérisation de matériaux qu'ils soient à l'état fini ou en solution dans l'eau (ou dans un solvant contenant des protons), ce qui en fait une technique de caractérisation idéale pour le suivi *in situ* de formation des particules.