

# Chapitre I : Apport de la relaxométrie RMN pour la caractérisation de l'aire interfaciale de media poreux

---

Ce chapitre a pour but d'expliciter l'outil RMN basé sur la mesure des temps de relaxation pour la caractérisation en conditions dynamiques de la formation des particules de matériaux poreux à texture complexe. La méthode choisie donne accès à la quantité de particules formées et aux paramètres texturaux (aire interfaciale) des particules. De plus, les mesures peuvent être menées en continu.

Nous verrons dans ce chapitre que la valeur moyenne des temps de relaxation  $T_1$  ou  $T_2$  peut s'écrire comme une fonction de la surface spécifique des particules  $S_{RMN}$  (surface par unité de masse), de la masse volumique de l'oxyde, de l'épaisseur  $\lambda$  d'une couche d'eau liée en surface et enfin de leur concentration  $C$ .

## 1 Les matériaux poreux : définitions et caractérisation de la porosité

Nous définissons les matériaux poreux comme étant des systèmes polyphasiques dont l'une des phases est solide, et présentant une aire interfaciale d'échange avec la seconde phase (liquide ou gazeuse). La phase solide peut être définie comme étant un ensemble d'atomes ou de molécules ayant une mobilité restreinte. La porosité caractérise l'ensemble des cavités ou interstices connectés ou non ; elle correspond au volume total occupé par les vides d'un matériau divisé par le volume total de solide. A titre d'exemple, un empilement de billes constitue un milieu poreux grâce à la présence d'un chemin de percolation solide. En revanche, une suspension colloïdale, pourtant constituée d'une phase solide et d'une phase liquide, ne constitue pas un milieu poreux par absence de ce chemin de percolation.

Selon la nomenclature IUPAC, on classe les solides poreux en trois catégories selon la taille des pores :

- les solides microporeux qui présentent des tailles de pores inférieures à 2 nm, l'exemple le plus connu étant celui des zéolithes,
- les solides mésoporeux pour lesquels les tailles de pores sont comprises entre 2 et 50 nm,
- les solides macroporeux lorsque la taille des pores dépasse 50 nm.

## 1.1 Les principales techniques de caractérisation de la porosité

Différentes techniques expérimentales permettent de caractériser finement la structure poreuse (Figure 3). Pour un suivi dynamique de la formation de particules solides poreuses, leur application peut être limitée soit par leur mise en pratique (difficulté de mise en œuvre, préparation préalable de l'échantillon, coût et accès à l'équipement analytique), soit par la mesure elle-même (résolution, échelle). Les conditions d'analyses, les avantages et inconvénients des principales techniques de caractérisation de la porosité sont présentés en Annexe 1.

Dans cette partie, nous avons choisi de ne présenter que la méthode des isothermes d'adsorption, celle-ci étant utilisée comme méthode de référence lors de l'étape de validation de l'outil analytique de relaxométrie RMN et la technique de relaxation RMN qui fera l'objet d'un paragraphe détaillé.

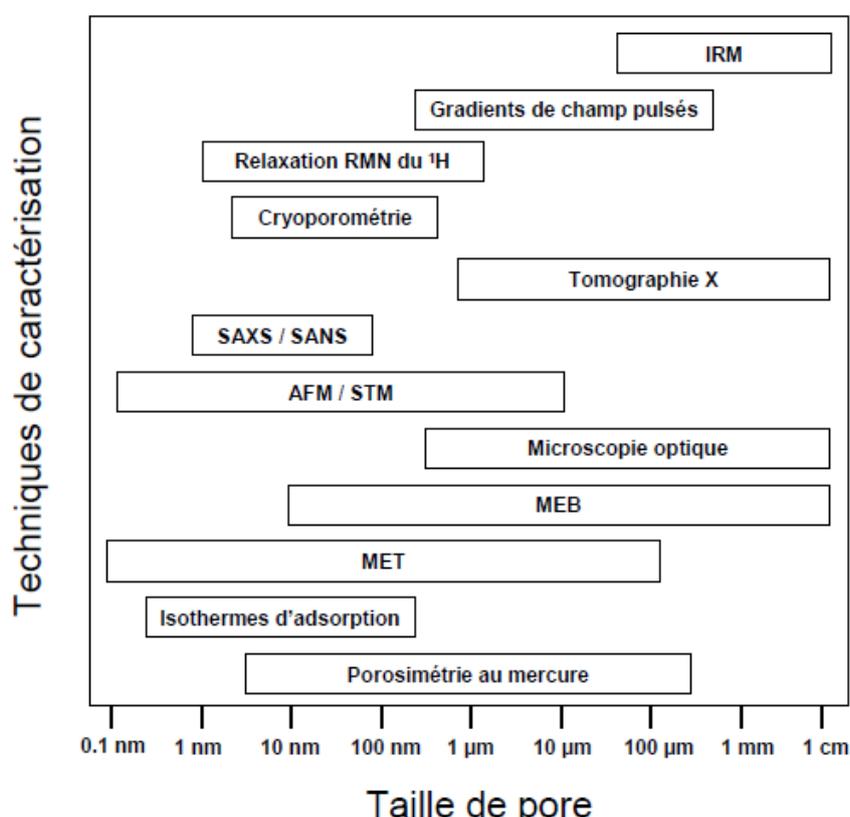


Figure 3 : Principales techniques d'analyse de la porosité

## 1.2 Méthode des isothermes d'adsorption

Cette méthode consiste à mesurer la quantité de molécules adsorbées par un échantillon à température constante : il s'agit de l'adsorption de molécules organiques en solution, ou plus généralement de l'adsorption d'un gaz (tel que l'azote, le dioxyde de carbone, l'hydrogène) par augmentation progressive de la pression dans une enceinte contenant un échantillon parfaitement sec.

La méthode la plus répandue est basée sur l'adsorption physique d'azote à basse température et repose sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller [4] largement connus sous les initiales BET. La méthode de physisorption d'azote permet de déterminer la surface spécifique d'un

solide (aire interfaciale par unité de masse), les hypothèses de calcul étant le nombre de couches adsorbées, l'encombrement surfacique de la molécule de gaz utilisé. Cette méthode donne aussi accès à la distribution de tailles de pores et permet de décrire la porosité fine du matériau (pour des tailles inférieures à 200 nm) à partir de l'équation de Kelvin qui contrôle la condensation capillaire [5, 6].

La principale limitation de cette méthode est qu'elle nécessite une étape préalable de séchage sous vide poussé (vide secondaire de l'ordre de  $10^{-6}$  mbar) réalisée dans le but d'extraire toutes les molécules adsorbées afin que l'ensemble de la porosité soit accessible. Un séchage insuffisant ne permet pas l'accès à l'ensemble du réseau poreux et peut entraîner une sous-estimation du volume adsorbé et donc de la surface spécifique totale de l'échantillon ; au contraire, un séchage trop important peut induire des modifications irréversibles de la microstructure étudiée (retrait, resserrement du réseau, microfissures, déshydratation, changement de phase, ...).

Outre les conséquences sur les propriétés texturales de l'échantillon du prétraitement thermique, cette méthode n'est pas applicable pour caractériser l'aire interfaciale (et donc la surface spécifique) de particules en suspension.

### 1.3 La relaxation RMN du proton comme outil de caractérisation multi échelle de la porosité

La relaxation magnétique du proton est une technique de caractérisation non perturbante, facile à mettre en œuvre et applicable à une large gamme de matériaux et de structures poreuses. Cette technique est largement utilisée pour l'étude de la dynamique des fluides dans les média poreux [7], [13] lorsque les mesures sont réalisées à champ magnétique variable et permet l'étude du confinement poreux [14], [18] pour des mesures à champ magnétique constant. Elle donne accès à une mesure quantitative des caractéristiques physiques du réseau poreux.

Les principes de base de la RMN sont rappelés en Annexe 2. Le signal de relaxation est caractérisé par des temps de relaxation notés  $T_1$  et  $T_2$  associés respectivement aux pertes énergétiques entre les protons et le milieu environnant, et au déphasage entre protons. Ils seront présentés plus précisément dans la partie 3.1 de ce chapitre.

Ces temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  représentent le temps de vie du signal RMN après une excitation magnétique, ils sont sensibles au confinement poreux et à la dynamique de l'eau. Plus le confinement est important, plus la relaxation est rapide et donc plus les temps de relaxation sont faibles comme représenté sur la Figure 4 pour les temps de relaxation  $T_2$ .

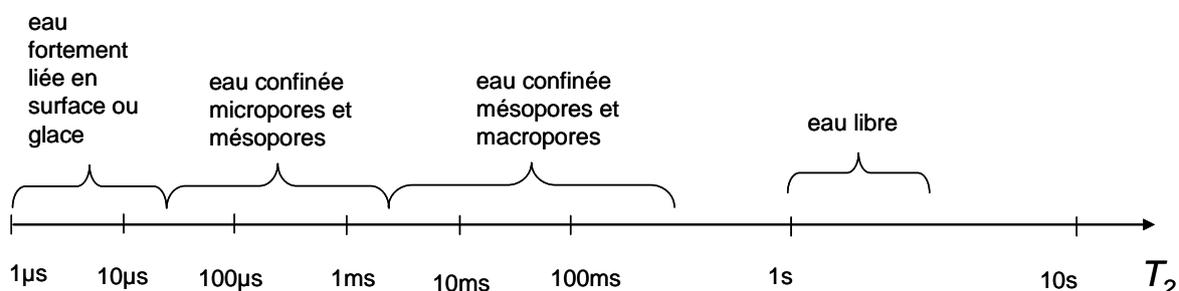


Figure 4 : Ordres de grandeur des temps de relaxation  $T_2$  du proton de l'eau pour différents états.

L'application de cette technique aux oxydes inorganiques nous permet de caractériser en continu l'évolution de leurs microstructures à différentes échelles d'observations :

- la mesure des temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  ainsi que des fractions volumiques associées permettent d'avoir une information au niveau microscopique, sensible à la dynamique de l'eau au voisinage des interfaces solide/liquide.
- cette même technique permet d'obtenir des grandeurs physiques macroscopiques puisque moyennées sur la totalité de l'échantillon étudié (porosité et surface spécifique) et représentatives du matériau étudié.

## 2 Schématisation des matériaux poreux ou non poreux en solution aqueuse

La synthèse de particules en phase liquide repose sur la formation d'un composé peu soluble, qui précipite dans un solvant donné [19]. La formation de particules solides, obtenues par une ou plusieurs réactions chimiques, entraîne une saturation de la solution et favorise les phénomènes de nucléation et de croissance. Nous obtenons alors une solution composée de particules solvatées et de solvant. Le modèle que nous avons choisi est tel que la couche de solvation, encore appelée couche périphérique, est homogène et d'épaisseur  $\lambda$  (Figure 5). Cette représentation est en accord avec les études menées par Zimmerman et al. [20, 21, 22] pour des poudres et par P. Flauder pour des particules en suspension [2] par relaxométrie RMN : les protons présents dans la couche de solvation sont équivalents du point de vue des temps de relaxation RMN.

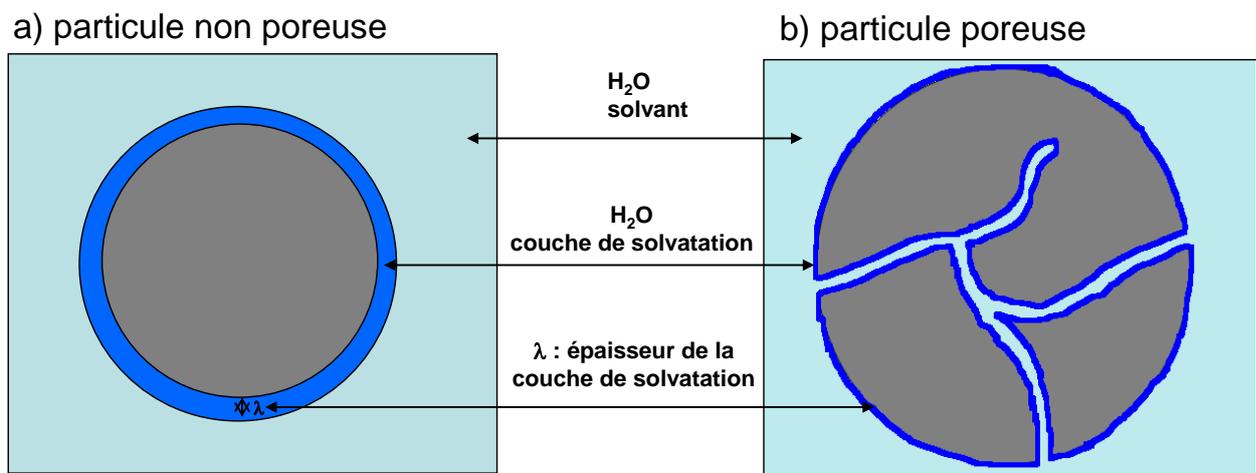


Figure 5 : Schéma du cortège de solvation d'une particule non poreuse (a) et d'une particule poreuse (b) en solution

Nous considérons la présence de quatre types de protons :

- les protons du solvant (eau libre) en large excès,
- les protons de l'eau solvant (eau volumique) dans la porosité qui ne sont pas influencés par l'interface liquide / solide et qui se comportent comme les protons de l'eau libre,
- les protons de l'eau de la couche de solvation qui sont perturbés par les interactions liquide / solide de l'interface, ils peuvent être en échange lent (échange limité par les phénomènes de diffusion) ou en échange rapide (échange limité par l'aire interfaciale) avec les protons de l'eau libre/volumique,

- les protons du cœur du matériau.

Ces quatre types de protons présentent des temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  très différents comme nous le verrons par la suite. En particulier, la mesure des temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  permet de décrire l'aire interfaciale créée lors des processus de nucléation, croissance, agrégation ou même agglomération.

### 3 Principe de la relaxation magnétique nucléaire du proton

Partons du déroulement d'une expérience RMN. Tout d'abord, l'échantillon est placé dans un champ magnétique permanent  $B_0$ . Sous l'effet de ce champ magnétique  $B_0$ , les spins nucléaires, dans notre cas les spins des protons  $^1\text{H}$ , s'orientent soit dans le même sens que  $B_0$  (parallèle) soit dans le sens inverse à  $B_0$  (antiparallèle). Il en résulte une aimantation magnétique totale  $\vec{M}$  (résultante globale de la population de spins). Une excitation radiofréquence est ensuite appliquée au système, elle a pour conséquence de basculer l'aimantation totale hors de sa position d'équilibre dans le plan  $xOy$ . Le retour à l'état d'équilibre initial n'est pas instantané, mais progressif. La **relaxation magnétique nucléaire** est le phénomène d'évolution d'un système de spins nucléaires vers son état d'équilibre thermodynamique, suite aux interactions avec son environnement. Ce mouvement complexe dit de précession libre et de relaxation (Figure 6) peut être décrit par deux processus distincts :

- la **relaxation longitudinale**, correspondant à la récupération de l'aimantation longitudinale  $M_z$  et caractérisée par une ou plusieurs distribution des temps de relaxation  $T_1$ ,
- la **relaxation transversale**, correspondant à la décroissance de l'aimantation transversale  $M_{xy}$  et caractérisée par une ou plusieurs distribution de temps de relaxation  $T_2$ .

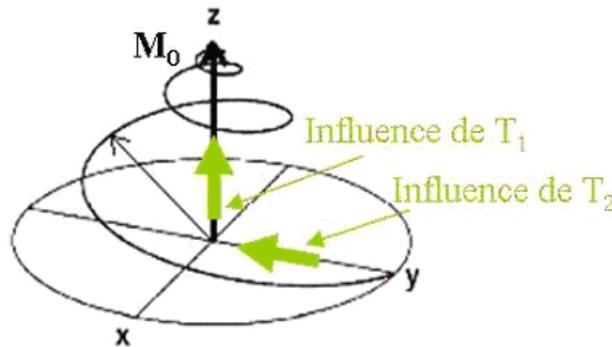


Figure 6 : Représentation du phénomène de relaxation magnétique nucléaire qui se traduit par un mouvement de précession libre et de relaxation de l'aimantation vers son état d'équilibre thermodynamique (dans le cas d'un spin  $1/2$  tel que le proton)

Les composantes longitudinale et transversale  $M_z$  et  $M_{xy}$  peuvent être décrites à l'aide des équations de Bloch [23] :

$$\frac{dM_{x,y}}{dt} = \gamma (\vec{M} \wedge \vec{B}_0)_{x,y} - \frac{M_{x,y}}{T_2} \quad \text{Équation 1}$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma \left( \overline{M} \wedge \overline{B_0} \right)_z - \frac{(M_0 - M_z)}{T_1} \quad \text{Équation 2}$$

où  $M_0$  définit l'aimantation totale à l'équilibre selon l'axe  $z$ ,  $T_1$  et  $T_2$  sont les temps de relaxation correspondants respectivement à la récupération de la composante longitudinale et à la décroissance de la composante transversale de l'aimantation.

Physiquement, le premier terme  $\gamma \left( \overline{M} \wedge \overline{B_0} \right)_{z,x,y}$  correspond au couplage entre le moment magnétique et le champ magnétique, les termes  $\frac{M_{x,y}}{T_2}$  et  $\frac{M_z - M_0}{T_1}$  sont liés aux processus de relaxation transversale et longitudinale respectivement.

En général, la valeur moyenne des temps de relaxation transversale  $T_2$  est inférieure à la valeur moyenne des temps de relaxation longitudinale  $T_1$ , sauf dans le cas des liquides non visqueux pour lesquels  $T_1 = T_2$ . Les temps  $T_1$  et  $T_2$  sont fortement dépendant de la mobilité des molécules. Par exemple, pour l'eau libre  $T_1 \approx T_2 \approx 3$  secondes (à 25°C) et pour l'eau confinée, ils varient de quelques centaines de millisecondes à quelques millisecondes selon la taille des pores. Les temps de relaxation dépendent de nombreux paramètres comme la température, la viscosité, la taille et la forme des molécules [24], [25].

### 3.1 Description de la récupération de la composante longitudinale $M_z$

La relaxation longitudinale aussi appelée relaxation spin-réseau correspond au retour à l'équilibre thermodynamique du système de spins après l'excitation magnétique (Figure 7). Elle traduit le transfert d'énergie entre le système de spins et son environnement.

La récupération de la composante longitudinale de l'aimantation  $M_z(t)$  après une impulsion  $\pi$  peut s'écrire sous la forme :

$$M_z(t) = M_0 \left( 1 - 2 \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \right) \quad \text{Équation 3}$$

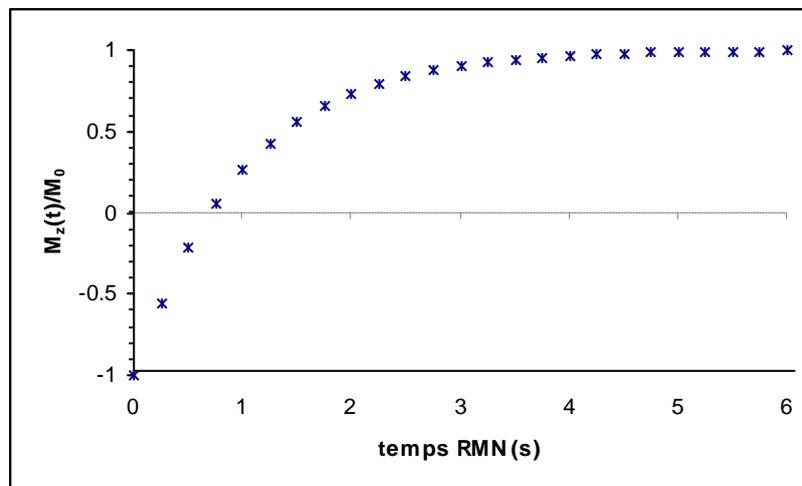


Figure 7 : Récupération de la composante longitudinale  $M_z(t)$  de l'aimantation des protons de l'eau libre dans un mélange complexe de particules poreuses en fonction du temps RMN

### 3.2 Description de la décroissance de la composante transverse $M_{x,y}$

Le phénomène de relaxation transversale est souvent plus rapide que le retour à l'équilibre thermodynamique dû à la relaxation longitudinale. La relaxation transversale est due au déphasage des aimantations nucléaires entre noyaux voisins. Cette décroissance est caractérisée par une constante de temps  $T_2$ , appelée aussi temps de relaxation "spin-spin", qui traduit la perte de cohérence de phase des spins après arrêt de l'excitation radiofréquence (Figure 8).

La décroissance de la composante transverse  $M_{x,y}$  de l'aimantation peut s'écrire sous la forme :

$$M_{x,y}(t) = M_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \quad \text{Équation 4}$$

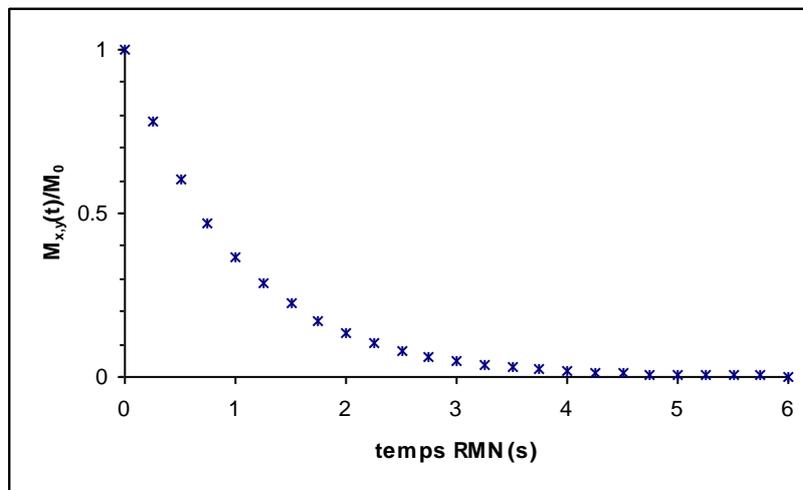


Figure 8 : Décroissance de la composante transverse  $M_{x,y}(t)$  de l'aimantation des protons de l'eau libre dans un mélange complexe de particules poreuses en fonction du temps RMN

### 3.3 Outils expérimentaux de mesure de temps de relaxation $T_1$ et $T_2$

#### 3.3.1 La séquence inversion-récupération

Cette séquence permet de suivre l'évolution de l'aimantation totale selon la direction du champ magnétique externe  $\mathbf{B}_0$  c'est-à-dire de suivre l'évolution de la composante longitudinale  $M_z$  de l'aimantation (Figure 9a).

L'expérience RMN d'inversion-récupération consiste à appliquer une impulsion  $\pi$  qui permet d'inverser l'aimantation totale  $M$  selon  $-\mathbf{B}_0$  puis de laisser relaxer le système de spins (dans notre cas les protons) pendant un délai  $\tau$ . Le phénomène qui régit le retour à l'équilibre thermodynamique de l'aimantation est la relaxation longitudinale. Une impulsion  $\pi/2$  est ensuite appliquée, elle permet la mesure du signal FID dans le plan transversal  $xOy$ .

La courbe totale de récupération de l'aimantation longitudinale est obtenue en enregistrant l'évolution de l'aimantation initiale du signal FID, en faisant varier l'écart  $\tau$  entre les deux impulsions pendant un certain nombre de répétitions successives (Figure 9b). Pour ne pas saturer le système de spins, un délai d'attente d'un minimum de  $5 \cdot T_1$  (valeur moyenne des  $T_1$ ) doit être respecté entre l'application des séquences à  $\tau$  variable.

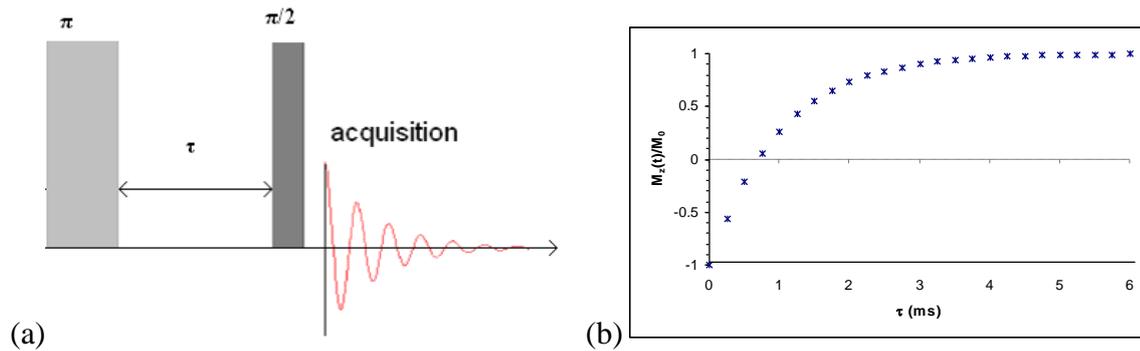


Figure 9 : (a) Séquence inversion-récupération pour la mesure du temps de relaxation longitudinale  $T_1$  (b) Evolution de l'aimantation longitudinale en fonction du temps  $\tau$  entre les impulsions  $\pi$  et  $\pi/2$

### 3.3.2 La séquence d'échos de spins CPMG

La séquence CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill) [26], [27] est largement utilisée en RMN pour la mesure des temps de relaxation transversale  $T_2$  (Figure 10). Elle consiste à suivre l'évolution de l'aimantation totale dans le plan transversal ( $xOy$ ) ce qui permet d'avoir une mesure directe de l'aimantation (sans application d'une impulsion supplémentaire). Cette séquence d'échos de spins permet de s'affranchir des inhomogénéités du champ magnétique  $B_0$  qui sont responsables d'une désynchronisation de la composante transversale de l'aimantation, et donc d'un phénomène de relaxation plus important que celui attendu théoriquement noté  $T_2^*$  (Figure 11).

L'expérience consiste à appliquer une impulsion radiofréquence  $\pi/2$  qui a pour but de basculer l'aimantation totale dans le plan transversal  $xOy$ . Le système de spins subit ensuite une impulsion  $\pi$  de façon à re-focaliser les spins. Une impulsion  $\pi$  est répétée après un temps d'attente  $\tau$ , l'ensemble des spins est alors focalisé.

La courbe totale de décroissance de la composante transversale de l'aimantation est obtenue en enregistrant l'évolution totale des sommets des échos, chacun des points étant associé au signal d'écho de spins obtenu après chaque impulsion  $\pi$  (Figure 10a).

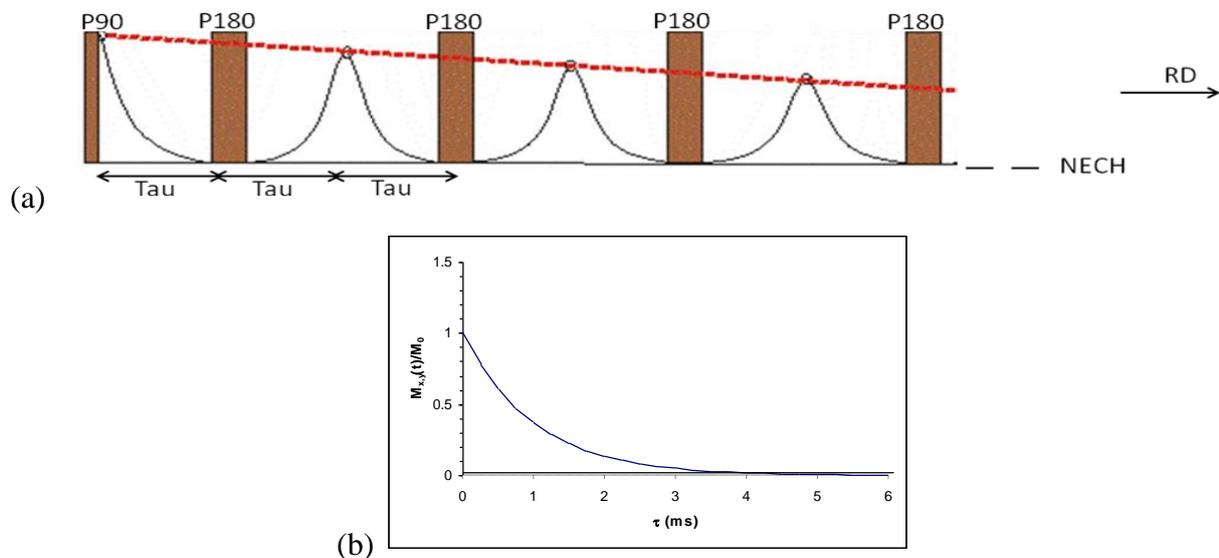


Figure 10 : a) Séquence CPMG (b) Evolution de l'aimantation transversale en fonction du temps  $\tau$

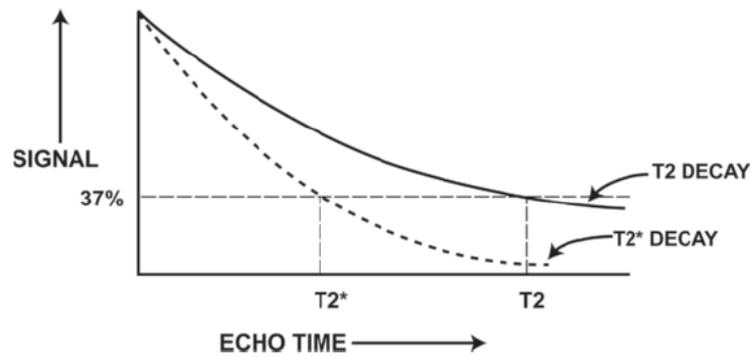


Figure 11 : Evolution de l'aimantation transversale en fonction du temps  $\tau$  d'écho en présence d'inhomogénéités (trait pointillé) et sans inhomogénéités (trait plein) du champ magnétique  $B_0$

## 4 Relation entre les temps de relaxation et l'aire interfaciale pour un liquide dans un matériau poreux

Dans le paragraphe précédent, nous avons vu que l'étude des phénomènes de relaxation de l'aimantation magnétique permet de caractériser les interactions entre les spins et leur environnement. Dans notre étude, la détermination des temps de relaxation longitudinale et transversale des protons pour des mélanges de particules en solution aqueuse conduira à mesurer trois temps distincts correspondants aux trois types de protons du modèle de matériau présenté précédemment (voir §2 p24) :

- les temps de relaxation longs associés à la relaxation des spins des protons de l'eau libre,
- les temps de relaxation intermédiaires attribués à la relaxation des spins des protons de l'eau confinée dans les pores du solide,
- les temps de relaxation courts qui correspondent à la relaxation des spins de protons du cœur du matériau.

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés aux phénomènes qui entrent en jeu dans les processus de relaxation des composantes longitudinale et transversale de l'aimantation, en particulier dans le cas d'un milieu hétérogène composé d'une phase liquide et d'une phase solide poreuse ou non.

### 4.1 Notion de régimes de diffusion rapide et de diffusion lente

Quels phénomènes sont à l'origine de la relaxation magnétique des protons de l'eau dans une matrice poreuse?

Comme l'a rappelé S Godefroy pendant sa thèse [10], les mécanismes de relaxation intrinsèques aux liquides sont principalement dus aux interactions homonucléaires dipôle-dipôle. Pour cela, les temps de relaxation de spins nucléaires des liquides sont relativement longs (de l'ordre de la seconde). En revanche, pour les liquides confinés en milieu poreux, la relaxation est principalement reliée aux interactions interfaciales liquide-solide à la surface des pores, les temps de relaxation peuvent alors varier de la seconde à la milliseconde.

Dans les milieux confinés, prenons par exemple un pore saturé en eau, plusieurs paramètres vont gouverner les phénomènes de relaxation : le volume  $V$  et la surface  $S$  du pore, le rayon du

pore  $r_{\text{pore}}$  et l'épaisseur de la couche de surface  $\lambda$ . Les molécules de liquide diffusent à travers le milieu poreux avec le coefficient d'auto-diffusion  $D$ . Le temps caractéristique d'échange entre les populations de spin de surface et de volume est défini par  $\tau_{\text{échange}}$ .

Deux phénomènes de relaxation sont à considérer :

- la relaxation longitudinale et transversale de la fraction volumique (notée  $f_B$ ) de liquide dans le volume du pore définie respectivement par  $T_{1B}$  et  $T_{2B}$ ,
- la relaxation longitudinale et transversale de la fraction de molécules de surface (notée  $f_S$ ) définie respectivement par  $T_{1S}$  et  $T_{2S}$ .

Zimmerman et Brittin [21] ainsi que Brownstein et Tarr [28] ont montré que l'existence d'un temps de relaxation homogène sur l'ensemble du pore implique qu'il y ait un échange biphasique rapide entre les populations de spins de surface et de volume. Ceci équivaut à considérer que les temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  mesurés sont très supérieurs au temps d'échange  $\tau_{\text{échange}}$ . Sous cette condition, les vitesses de relaxation  $R_{1,2}$  s'expriment par :

$$R_{1,2} = \frac{1}{T_{1,2}} = \frac{f_S}{T_{1,2S}} + \frac{f_B}{T_{1,2B}} \approx \frac{\lambda S}{V} \frac{1}{T_{1,2S}} + \frac{1}{T_{1,2B}} \quad \text{Équation 5}$$

Dans sa thèse, S Godefroy a défini  $\rho_{1,2} = \lambda / T_{1,2S}$  comme étant les vitesses de relaxation à la surface des pores (pour les roches). Nous utiliserons cette même notation pour caractériser les vitesses de relaxation à la surface des pores de supports poreux de catalyseurs hétérogènes.

Les vitesses de relaxation (Équation 5)  $R_{1,2}$  deviennent :

$$R_{1,2} = \frac{1}{T_{1,2}} \approx \frac{1}{T_{1,2B}} + \rho_{1,2} \frac{S}{V} \quad \text{Équation 6}$$

Dans ce modèle, la **relaxation est limitée par la surface** (Équation 6). Le terme souvent employé est **régime de diffusion rapide**, ce qui implique que les molécules sont capables de parcourir le pore de nombreuses fois avant de relaxer. Cette hypothèse est correcte si la condition  $\rho_{1,2} \ll \frac{D}{r_{\text{pores}}}$  est vérifiée. Ce comportement est caractéristique des petits pores, où la diffusion du liquide est rapide.

En revanche, lorsque la condition de diffusion rapide n'est pas vérifiée, c'est-à-dire que  $\rho_{1,2} \gg \frac{D}{r_{\text{pores}}}$ , on parle alors de **régime de diffusion lente**. La relaxation est **limitée par le transport des molécules à travers le pore**, et les vitesses de relaxation s'expriment par :

$$R_{1,2} = \frac{1}{T_{1,2}} = \frac{1}{T_{1,2B}} + \alpha \frac{D}{(2r_{\text{pore}})^2} \quad \text{Équation 7}$$

où  $\alpha$  est un facteur de forme (du pore)

Le régime de diffusion lente est observé pour des pores de grandes dimensions. En général, il n'est pas observé pour les matériaux poreux présentant de petits pores.

En résumé, les vitesses de relaxation  $R_{1,2}$  peuvent s'écrire sous la forme générale suivante décrite par J.P. Korb [29] :

$$R_{1,2} = \frac{1}{T_{1,2}} = \frac{f_s}{T_{1,2S}} + \frac{f_B}{T_{1,2B}} = \frac{1}{T_{1,2B}} + \frac{1}{\frac{a}{\alpha \rho_{1,2}} + \frac{a^2}{2\alpha D}} \quad \text{Équation 8}$$

où  $a$  représente les dimensions caractéristiques du pore modèle,  $\alpha$  un facteur de forme égal à 1, 2 ou 3 selon la géométrie plan, cylindre ou sphère du modèle de pore.

- En régime de diffusion rapide  $\rho_{1,2} \ll \frac{D}{r_{pores}}$ , l'équation 8 se simplifie, les vitesses de relaxation sont directement reliées à l'aire interfaciale  $S/V$ . L'équation 6 est alors appliquée
- En régime de diffusion lente  $\rho_{1,2} \gg \frac{D}{r_{pores}}$ , les vitesses de relaxation sont dépendantes des coefficients d'auto-diffusion

Si l'on considère le régime de relaxation limité par la surface, à un pore correspond un temps de relaxation. Cependant, la plupart des milieux poreux naturels sont polydisperses en termes de taille de pores. Le signal de relaxation mesuré est alors non-exponentiel. Son traitement nécessite l'application de méthodes de décomposition multi-exponentielle [30].

## 4.2 Détermination de l'aire interfaciale et de la taille moyenne de pore dans le cas de régime de diffusion rapide

Dans le cas d'un régime de diffusion rapide, nous avons vu que les vitesses de relaxation  $R_{1,2}$  s'expriment directement en fonction du rapport  $S/V$  (cf Équation 6). Il est possible de déduire la surface totale développée par la structure poreuse en utilisant l'équation :

$$S = \frac{V}{\rho_{1,2}} \cdot \left( \frac{1}{T_{1,2mesuré}} - \frac{1}{T_{1,2B}} \right) \quad \text{Équation 9}$$

et le rayon moyen de pore par :

$$\langle R \rangle = \frac{V}{S} = \rho_{1,2} \cdot \left( \frac{T_{1,2B} \cdot T_{1,2mesuré}}{T_{1,2B} - T_{1,2mesuré}} \right) \quad \text{Équation 10}$$

le volume  $V$  est le volume de pore, il correspond à l'amplitude du signal de l'aimantation totale

La détermination de la surface spécifique [31] est un facteur important pour déterminer de nombreux paramètres, comme le facteur de dilution, le volume, le nombre de particules... [32] [33]

La variation de la surface spécifique obtenue par RMN permet aussi de vérifier les hypothèses de géométries et l'impact des propriétés hydrophobes du matériau en caractérisant les groupements hydroxyles de surface.

### 4.3 Traitement du signal par transformée inverse de Laplace : choix de la méthode mathématique MEA pour déterminer les temps de relaxation $T_{1,2}$

L'objectif de cette partie est d'explicitier les raisons qui nous ont conduit à sélectionner le logiciel MEA pour traiter les données RMN et déterminer les temps de relaxation  $T_1$  ou  $T_2$  de nos systèmes.

Comme nous l'avons vu précédemment, le signal de récupération de la composante longitudinale de l'aimantation est obtenu par la relation :

$$M_z(t) = M_0 \left( 1 - 2 \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \right) \quad \text{Équation 3}$$

et la décroissance de la composante transverse de l'aimantation par :

$$M_{x,y}(t) = M_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \quad \text{Équation 4}$$

Ces relations simples ne peuvent être utilisées dans le cas d'un liquide saturant les pores d'un milieu poreux polydispense en termes de tailles de pores, le signal de relaxation magnétique s'exprime alors comme la somme de plusieurs exponentielles :

$$M(t) = \sum_{i=1}^N A_i \cdot \exp\left(-\frac{t}{T_{1,2i}}\right) \quad \text{Équation 11}$$

où  $A_i$  représente le poids de chaque composante  $T_{1,2i}$

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées afin de déterminer les temps de relaxation  $T_{1,2i}$  et leurs poids respectifs  $A_i$ , la plus simple étant une décomposition du signal de relaxation par un ajustement multiexponentiel par calcul des moindres carrés. C'est en particulier la solution retenue par H. Jaffel au cours de son étude concernant l'utilisation de la relaxométrie RMN pour la caractérisation multi-échelles du plâtre [14]. Ce mode de calcul est tout particulièrement efficace lorsque la distribution poreuse est connue c'est-à-dire que le nombre d'exponentielles peut être fixé a priori, comme c'était le cas dans l'étude de H. Jaffel. En revanche, cette méthode devient plus difficile voire impossible à mettre en œuvre quand le système poreux ne peut être décrit a priori.

Une alternative est alors l'application de la transformée de Laplace inverse du signal de relaxation même si (i) l'utilisation des résultats doit être rigoureuse en raison de la plus grande sensibilité au rapport signal sur bruit (S/B) de la mesure et si (ii) le retour du signal temporel à

la ligne de base doit être complet. Le Tableau 1 résume les principaux algorithmes permettant de réaliser la transformée de Laplace inverse du signal, leurs avantages et inconvénients.

*Tableau 1 : Principaux algorithmes permettant de réaliser la transformée de Laplace inverse du signal, leurs avantages et inconvénients.*

Algorithme	hypothèses de calcul	avantages	inconvénients	Références
CONTIN	méthode de décomposition multi-exponentielle par fonction de lissage continue	-simple d'utilisation	-forte influence du S/B -bornes de recherches, nombres de distributions fixées a priori -facteur de lissage	34
Z-PADE	Transformation du signal en une série de fonction  Transformation et résolution d'une fonction analytique en fonction rationnelle		-Durée de traitement aléatoire	
PRONY	Utilisation de Z-Padé pour un nombre fini d'exponentielles	Traitement rapide	-Influence du bruit -Fonctionne sur un nombre fini de $T_2$	35
MEA	Deux modes de calcul possibles :  Avec et sans hypothèse du nombre de composantes	-Traitement rapide -Pas de bornes de recherche -Influence du bruit faible	-Ne prend pas en compte les limites du spectromètre	36

Au final, nous avons retenu l'algorithme MEA développé par M Fleury [36] pour les raisons suivantes :

- la flexibilité d'utilisation : une hypothèse sur le nombre de composantes peut être posée. Le calcul peut être également réalisé sans hypothèse,
- dépendance au rapport S/B plus faible que dans le cas des algorithmes CONTIN, Z-PADE et PRONY,

L'annexe 3 propose une présentation détaillée du mode de calcul utilisé par MEA.

## **5 Apports de la relaxométrie RMN pour le suivi dynamique de la genèse de particules poreuses**

L'application de la relaxométrie RMN à la caractérisation des matériaux poreux, par exemple les supports de catalyseurs hétérogènes, consiste en la mesure des temps de relaxation des

protons du liquide saturant les pores. Ces mesures peuvent être réalisées sur des matériaux finis ou alors, et c'est l'objet de cette thèse, pendant la genèse des matériaux. La plupart du temps, c'est la décroissance de la composante transverse de l'aimantation qui est déterminée et les temps de relaxation  $T_2$  mesurés. D'un point de vue pratique, la durée des expériences de mesure des  $T_2$  est souvent plus courte que celle de détermination de la récupération de la composante longitudinale de l'aimantation.

La Figure 12 propose une schématisation de l'apport potentiel de la relaxométrie RMN pour le suivi dynamique de la genèse de particules poreuses.

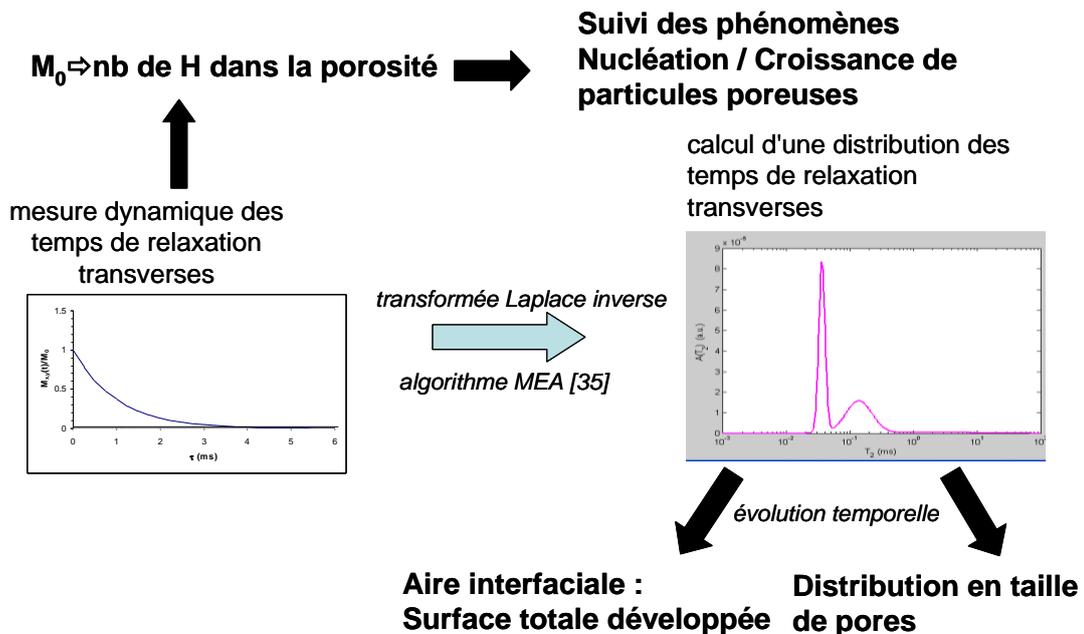


Figure 12 : Apport potentiel de la relaxométrie RMN pour le suivi dynamique de la genèse de particules poreuses.

Comme nous l'avons vu précédemment, lors de l'étude des protons d'un liquide saturant les pores d'un matériau, trois types de protons peuvent être détectés :

- les protons de l'eau solvant qui ne sont pas influencés par l'interface liquide / solide et qui se comportent comme les protons de l'eau libre, ce sont les protons de la fraction volumique de liquide dans le volume du pore. Ils se caractérisent par un temps de relaxation transversale  $T_{2B}$ ,
- les protons de l'eau de la couche de solvation qui sont perturbés par les interactions liquide / solide de l'interface, ils correspondent aux protons de la fraction de molécules de surface (associés aux temps de relaxation transversale  $T_{2s}$ ). Ils peuvent être en régime de diffusion rapide (limité par les échanges aux interfaces) ou en régime de diffusion lente (limité par les phénomènes de diffusion dans les pores). Dans notre étude, nous nous intéressons plus particulièrement au régime de diffusion rapide qui est généralement le cas des supports des catalyseurs hétérogènes,
- les protons du cœur du matériau. A bas champ magnétique, le signal d'aimantation nucléaire n'est sensible qu'aux protons des liquides, les protons solides ayant des temps de relaxation trop courts pour pouvoir être détectés par l'appareillage utilisé ( $T_2 < 50 \mu s$ ).

Les phénomènes de relaxation des protons du liquide saturant les pores peuvent être décrits à l'aide des vitesses de relaxation  $R_2$ . En condition de mesures dynamiques, nous avons cherché à identifier les paramètres expérimentaux qui pourraient perturber la mesure RMN et conduire à une interprétation erronée soit de la quantité de particules formées soit de leurs paramètres texturaux caractéristiques ( $S$  la surface totale développée et  $V$  le volume de pore). Pour cela, revenons à l'expression de  $R_2$  en régime de diffusion rapide (Équation 6) :

$$R_{1,2} = \frac{1}{T_{1,2}} \approx \frac{1}{T_{1,2B}} + \rho_{1,2} \frac{S}{V} \quad \text{Équation 6}$$

avec  $\rho_2 = \lambda / T_{2S}$  où  $\lambda$  représente l'épaisseur de la couche surfacique

Déterminer le type d'échange chimique pour la détermination de la surface totale développée. En effet, en échange chimique rapide,  $R_2$  est directement proportionnel à  $S$  alors qu'en échange chimique lent,  $R_2$  est lié à  $S^2$ .

Le paramètre  $\frac{1}{T_{2B}}$  est obtenu simplement à l'aide des distributions des temps de relaxation (Figure 13).

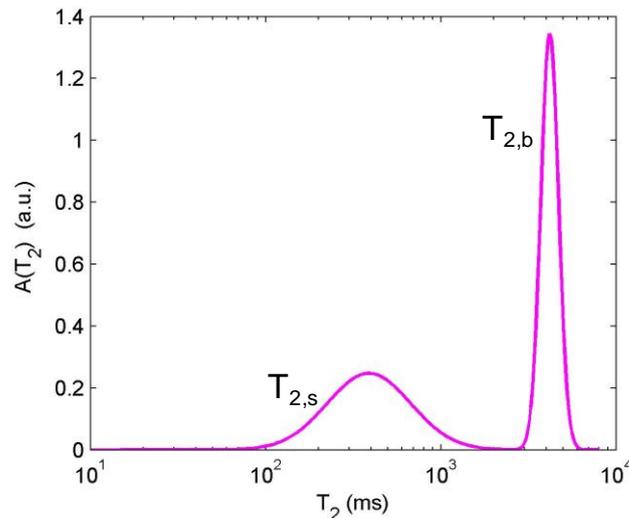


Figure 13 : Obtention des temps de relaxation des protons dans le volume ( $T_{2B}$ ) et  $T_{2mesuré}$  à partir des distributions d'un échantillon de boehmite issues du calcul à l'aide du logiciel MEA [36]

Le taux de relaxation de surface  $\frac{1}{T_{2S}}$  est déterminé par mesure du temps de relaxation de la poudre (obtenue à la fin de la synthèse ou d'une poudre de référence). Dans cette expérience, les pores sont saturés en eau. Dans notre étude, nous utilisons des poudres hydratées à l'aide d'un saturateur d'eau pendant une nuit pour contrôler la teneur en eau dans les poudres.

En revanche, la valeur de l'épaisseur de la couche surfacique  $\lambda$  est plus délicate à déterminer et reste discutée dans la littérature [2], [14], [17], [36], [37], [42]. Des paramètres tels que la température, la pression, le pH [43] ou encore la force ionique [44], [] [46] peuvent avoir un impact fort sur  $\lambda$  :

- Pour des argiles, des gels pour encore des particules colloïdales, la dimension de 1 nm est souvent reprise dans la littérature [2], [14], [37], [38]. Elle correspond à une couche surface composée de trois ou quatre molécules d'eau,
- Dans le cas de matériaux poreux qui peuvent s'apparenter aux supports de catalyseurs hétérogènes, la valeur de 0.3 à 0,4 nm est plus largement avancée [17], [39], [40], [41], [42] Elle correspond alors à une monocouche de molécules d'eau en interaction nucléaire dipôle-dipôle avec la surface du pore.

La question de l'épaisseur de la couche d'eau reste ouverte et nous avons choisi de ne pas faire de choix *a priori*. Une étude particulière, présentée dans le chapitre III, a été menée de façon à déterminer la valeur de  $\lambda$  la plus adaptée à notre étude.