

Étude de l'interface oxyde solution par relaxométrie RMN

I. Introduction

L'objectif principal de la thèse était de développer une méthode de caractérisation de la cinétique de formation et de croissance de particules colloïdales d'oxyde de Palladium (PdO). L'analyse des variations des tailles de particules formées et éventuellement leur agrégation, permettrait l'optimisation du protocole de synthèse afin de contrôler la taille finale des particules et d'éviter leur agrégation (contrôlée en général par le pH) une fois supportées sur les billes d'alumine. En effet, la surface effective des catalyseurs est l'enjeu industriel. Afin d'appliquer les outils d'investigation et d'en connaître les limites, sur les matériaux faisant l'objet de cette thèse, il est nécessaire des les éprouver sur des systèmes bien connus. Pour ce faire, nous avons utilisé des particules de silice (SiO_2) déjà étudiées auparavant, notamment par RMN [Hanus 84, Dolinšek 98, Zimmerman 57]. Il s'agit de suspensions commerciales (Ludox[®]) constituées de particules colloïdales de silice calibrées en taille (distribution monomodale) et relativement monodisperses. Nous verrons dans ce chapitre que le temps de relaxation peut s'écrire comme une fonction de la surface spécifique des particules S_{eff} (surface par unité de masse), de leur densité ρ_{oxyde} , de l'épaisseur z_s d'une couche d'eau liée en surface et enfin de leur concentration C (rapport massique). La mesure de T_2 doit aussi permettre de remonter au diamètre des particules une fois tous les autres paramètres connus, le caractère monomodal étant indispensable. Il s'agira en premier lieu de déterminer les caractéristiques de surface des oxydes, notamment z_s qui était mal connue. On veillera aussi à ce que la modification des paramètres qui auront lieu lors de la synthèse de PdO (pH, force ionique,...) ne modifierons pas le temps de relaxation de manière significative.

Ceci est d'une importance cruciale dans l'étude de la cinétique de croissance car si l'on est capable de comprendre les interactions à la surface de ce type de particules, on peut détecter éventuellement une agrégation des particules et/ou une croissance de la surface effective. Il sera possible ensuite d'agir en conséquence en vue d'une optimisation de la méthode de synthèse.

II. Systèmes modèles : Ludox[®]

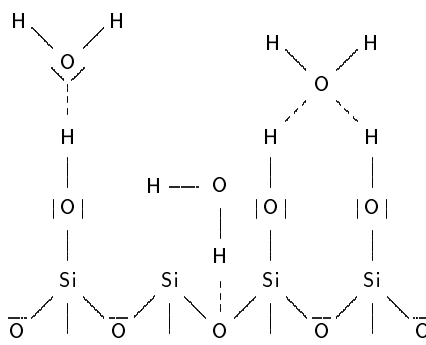
1. Généralités

La société DUPONT[®] commercialise des suspensions colloïdales de silice dont certaines propriétés sont bien connues, comme la taille, le pH, la surface spécifique, la nature des contre-ions assurant l'électroneutralité et la stabilité de la suspension. Nous les avons utilisées afin d'appliquer et d'éprouver les outils d'investigation que nous avons mis au point. Afin de rester fidèles aux objectifs de notre recherche, l'étude de ce type de système devait porter sur l'influence des paramètres de base ; à savoir la taille des particules, le pH et la force ionique. Nous verrons les raisons de ces choix au cours du développement qui va suivre.

2. Surface des oxydes

L'étude de la surface des oxydes est un vaste champ d'étude. Ce qui suit est une présentation succincte de leur comportement en solution. La présence d'oxygène dans la composition conduit à une hydratation de la surface ayant une configuration qui peut être représentée par la figure III.1 [Hanus 84, Bockris 00].

Figure III.1 : Répartition des molécules d'eau à la surface des particules de silices en présence d'eau liquide



Selon le pH de la solution, une quantité variable de protons se trouve liée aux atomes d'oxygène de la surface, ce qui modifie le potentiel zêta des particules de silices [Laven 01]. Des molécules d'eau viennent se superposer formant ainsi une cage de solvatation. L'électroneutralité étant toujours respectée, un cortège de contre-ions se distribue autour de la particule. Dans une description plus détaillée, on peut distinguer la population des ions complètement ou incomplètement hydratés condensés sur la surface (couche de Stern) et ceux complètement hydratés et plus mobiles, formant une couche diffuse d'épaisseur caractéristique $1/\kappa$, fonction de la force ionique ($1/\kappa$ longueur de Debye [Bockris 00]).

3. Influence des paramètres physico-chimiques

Ce qui vient d'être présenté ci-dessus justifie l'étude de l'influence des paramètres du système que sont la taille des particules, le pH et la force ionique :

- la taille des particules est une donnée importante de notre étude,
- le pH influe sur la charge surfacique des particules et de ce fait, il est possible d'étudier l'effet de cage provenant de la présence des contre-ions et la quantité d'eau liée en surface,
- la force ionique permet d'étudier la configuration du cortège de contre-ions.

Toutes ces données permettent d'accéder à un état de surface et éventuellement à une taille de particule (sous certaines conditions, nous le verrons ultérieurement).

4. Propriétés physico-chimiques des Ludox[®]

La société DUPONT[®] fournit les propriétés physico-chimiques de ses produits [Dupont 97]. Nous avons recensé les plus utiles dans le tableau III.1.

	TM 40	TMA	LS	HS 40
Contre-ion	Na	Na	Na	Na
Charge des particules	Nég.	Nég.	Nég.	Nég.
Diamètre moyen (nm)	22	22	12	12
Surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	140	140	216	220
Conc. de SiO ₂ (% masse)	50	34	30	10
pH	9,0	4-7	8,2	9.7
Densité	1.40	-	1.21	1.31

Tableau III.1 : Propriétés physico-chimiques utiles des Ludox[®]

III. Modélisation du système

1. Couche de solvation

Comme nous l'avons déjà stipulé, les particules de silices en solution sont solvatées. Par ailleurs, une couche plus proche encore de la particule correspond aux atomes d'hydrogène des groupements silanols. Le modèle choisi pour représenter ces systèmes est tel que la couche de solvation est homogène et d'épaisseur z_s (figure III.2).

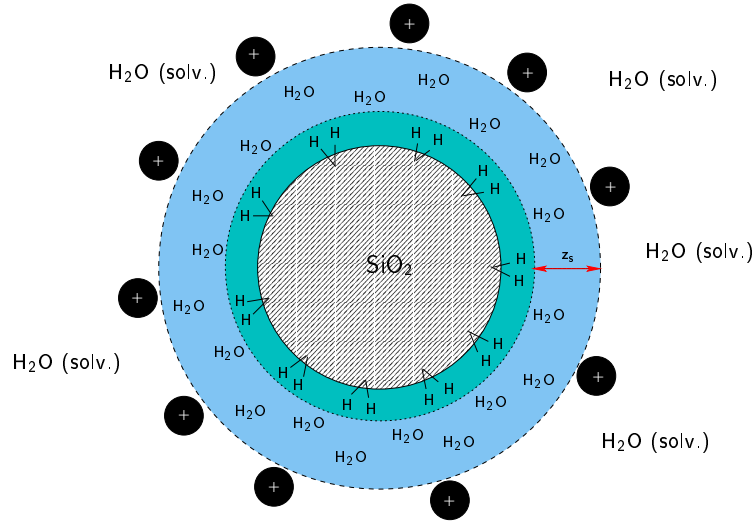


Figure III.2 : Schéma du cortège de solvation des particules en solution

Ce modèle est en accord avec les résultats expérimentaux de la littérature d'un point de vue de la relaxométrie RMN [Zimmerman 56, Zimmerman 58]. Pour être plus précis, la couche périphérique d'épaisseur z_s est considérée comme homogène par relaxométrie : on ne peut différencier ses constituants par leur temps de relaxation. Cette hypothèse est tout à fait valide en relaxométrie RMN mais ne l'est pas nécessairement en haut-champ où il serait possible de discerné d'autres sous-systèmes [Dolinšek 98].

Toutefois les résultats de Zimmerman et al. que nous citons ne concernent que des poudres : il est donc nécessaire de confronter ce modèle à des particules en suspension et de déterminer à quoi correspond l'épaisseur de la couche d'eau qui est mise en jeu dans la relaxométrie RMN.

Plusieurs modèles ont déjà été proposés pour décrire la configuration et l'environnement des surface d'oxydes en solution [Brown 99, Bockris 63, Holmberg 01] ; plus particulièrement en ce qui concerne la distribution du cortège de contre-ions. Les modèles les plus couramment proposés ont en commun une épaisseur caractéristique entre la surface et le plan extérieur de Helmholtz (figure III.3), qui est le plan sur lesquels se situent les premiers contre-ions, appelée aussi couche de Stern. Cependant il y a peu d'information concernant cette couche d'eau interstitielle ; en particulier sur son épaisseur, ainsi que sa dépendance au pH et à la force ionique. La plupart des investigations ont porté sur la distance totale ($1/\kappa$) de la couche diffuse qui se situe au-delà de la couche de Stern. On rappelle ici l'expression de la longueur de Debye :

$$\frac{1}{\kappa} = \left(\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 RT}{2cZ^2 e^2} \right)^{1/2} \quad (\text{III.1})$$

où Z est la valence de l'électrolyte, e la charge élémentaire de l'électron, c la concentration en électrolyte et ε_r la constante diélectrique du milieu. ε_0 et R sont les constantes usuelles et enfin T et la température en kelvin.

Nous montrerons dans un premier temps que l'analyse par RMN met en jeu l'eau liée en surface, puis nous étudierons sa dépendance aux paramètres du système.

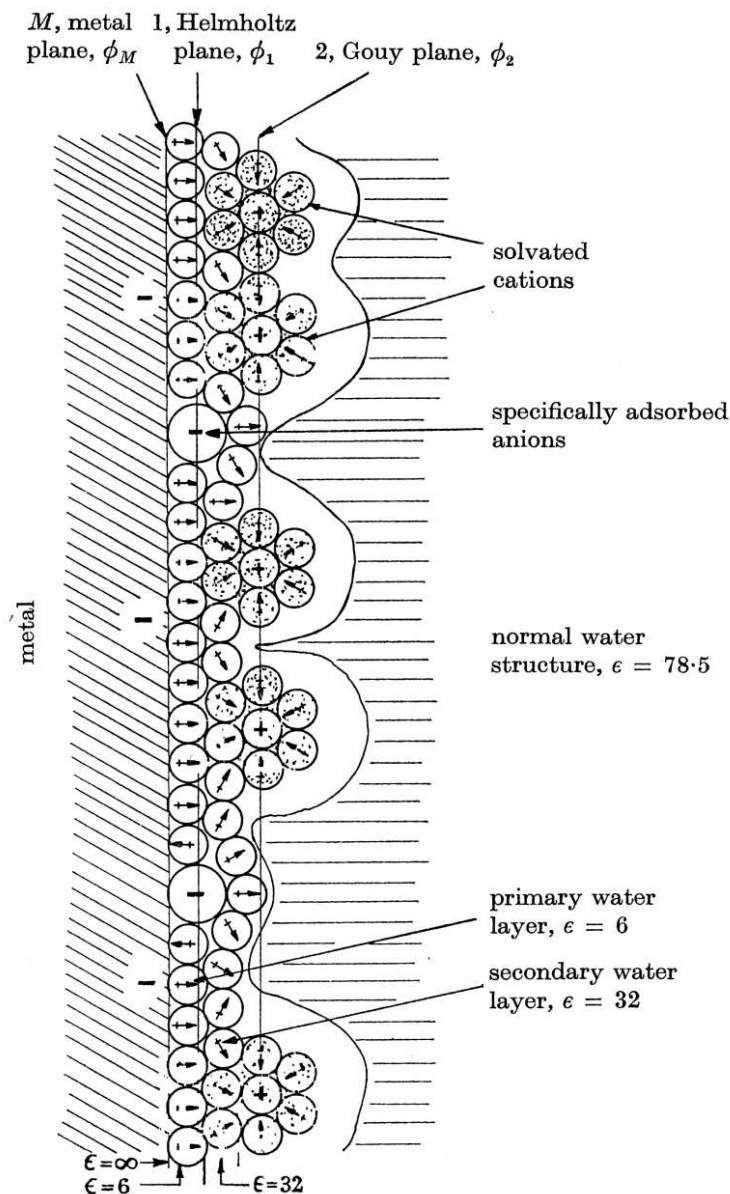


Figure III.3 : Modèle de la double couche [Bockris 63]. ϵ est la permittivité correspondante. Dans notre modèle, nous n'avons pas tenu compte des ions adsorbés en surface.

2. Analyse par relaxométrie

a. État de l'art

Les premiers travaux de Zimmerman sur l'adsorption d'eau sur la surface des particules de silice ont permis de conclure à la présence de deux types d'eau adsorbées en surface [Zimmerman 57, Zimmerman 58, Zimmerman 56]. Ces deux sortes de molécules d'eau ont des temps de relaxation T_2 caractéristiques d'environ 1 ms et 10 ms environ. Ces temps de relaxation correspondent tous les deux à des entités protonées en phase liquide. L'étude de Zimmerman portait sur des silices séchées plongées dans une atmosphère à pression partielle d'eau contrôlée. Elle diffère donc de notre cadre d'étude puisque nous étudions des particules en suspension. Nous nous attacherons à étudier de nouveau les poudres hydratées et à faire le lien avec les sols dispersés.

b. Application des résultats théoriques

En adoptant le modèle précédemment décrit (figure III.2), les résultats précédents concernant la relaxométrie des systèmes multiphasiques permettent d'écrire l'expression du signal de RMN comme la somme de deux exponentielles. La première correspond au signal de protons d'extrême surface (couche de cœur) et l'autre correspond au système dual en échange rapide entre l'eau de bulk (solvant) et la couche périphérique.

$$M(t) = \underbrace{P_c e^{-t/T_{2,c}}}_{\text{couche à cœur}} + \underbrace{(P_s + P_b) \exp\left[-\frac{1}{P_s + P_b} \left(\frac{P_s}{T_{2,s}} + \frac{P_b}{T_{2,b}}\right) t\right]}_{\text{signal à taux de relaxation pondéré par les phases échangées}} \quad (III.2)$$

Les notations utilisées dans cette expression sont celles du tableau III.2. En négligeant la couche de cœur qui, comme nous le verrons, n'est pas détectable par la séquence CPMG, on a alors l'expression du taux de relaxation :

$$R_2 = R_{2,b} + (R_{2,s} - R_{2,b}) f_s \quad (III.3)$$

où f_s est la fraction d'eau dans la phase adsorbée en surface rapportée à la quantité d'eau totale en excluant la couche de cœur. On exprime alors f_s en fonction du rayon de la particule et de l'épaisseur de la couche adsorbée

$$R_2 = R_{2,b} + (R_{2,s} - R_{2,b}) \frac{\rho_{\text{eau}}}{\rho_{\text{oxyde}}} \frac{r}{3} \left[\left(1 + \frac{z_s}{r}\right)^3 - 1 \right] C \quad (III.4)$$

Dans la limite de l'hypothèse où $z_s \ll r$ et en faisant apparaître le rapport massique oxyde/bulk C , la surface effective $S_{\text{eff}} = 3/r \rho_{\text{oxyde}}$ (pour des particules **sphériques**) ainsi que l'épaisseur de la couche périphérique z_s , l'expression III.4 se simplifie alors ¹

$$R_2 = R_{2,b} + (R_{2,s} - R_{2,b}) \rho S_{\text{eff}} z_s C \quad (III.6)$$

Grâce à ce résultat, nous pouvons étudier ce système en faisant varier différents paramètres, notamment C . Ceci permettra d'accéder éventuellement aux autres paramètres et d'en faire l'étude.

Paramètres	Description
C	concentration massique en particule $m_{\text{SiO}_2}/m_{\text{eau}}$
S_{eff}	surface effective en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
ρ	masse volumique du solvant (ici l'eau)
r	rayon de la particule
z_s	épaisseur de la couche d'eau interstitielle
$T_{2,b} = 1/R_{2,b}$	temps de relaxation du solvant ou bulk
$T_{2,s} = 1/R_{2,s}$	temps de relaxation de la couche périphérique (<i>solid</i>)
$T_{2,c} = 1/R_{2,c}$	temps de relaxation de la couche à cœur
P_b	fraction molaire de solvant ou bulk
$P_s \simeq f_s$	fraction molaire de la couche périphérique, de surface
P_c	fraction molaire de la couche à cœur

Tableau III.2 : Notations générales

¹La relation III.6 repose sur l'hypothèse $z_s \ll r$. Ceci n'est pas toujours vrai mais pour simplifier les écritures nous garderons cette expression. Lorsque la relation n'est plus vraie, on peut remonter à la valeur de $z_{s,\text{th}}$ théorique (sans approximation) par la relation

$$z_{s,\text{th}} \leftarrow \frac{r}{3} \left[\left(1 + \frac{z_{\text{app}}}{r}\right)^3 - 1 \right] \quad (III.5)$$

Les valeurs seront toujours corrigées si cela s'avère nécessaire sans que cela soit forcément mentionné.

c. Discussion

L'utilisation de la relaxométrie dans l'étude des phases dispersées telles que les colloïdes d'oxyde repose sur l'échange de deux types d'eau, au sens de la relaxation nucléaire, à la surface des particules étudiées. Ainsi les systèmes très divisés, et concentrés seront plus facilement sondables avec cette technique. Le taux de relaxation nucléaire de l'eau adsorbée à la surface a son importance car plus il sera grand, plus il sera possible de sonder des systèmes dilués et avec peu de surface. Il est important de noter que le caractère rapide de l'échange entre les deux sous-systèmes considérés est essentiel puisque, même avec peu de contribution, il affecte le temps de relaxation d'un signal qui a pour amplitude celle correspondant à l'ensemble des protons du système. Expérimentalement, on remarque que $R_{2,s} \gg R_{2,b}$, ce qui implique une grande influence sur le taux de relaxation.

La possibilité de sonder des systèmes très concentrés est un avantage certain dans notre application industrielle future, car beaucoup de techniques d'investigation trouvent leurs limites dans les systèmes concentrés.

3. Analyses préliminaires

Nous prévoyons de faire varier un certains nombres de paramètres physico-chimiques du système, il est donc nécessaire de connaître le comportement des solvants purs (en l'absence de particules) vis-à-vis de ces variations, particulièrement en ce qui concerne la relaxométrie.

a. Influence du pH sur le solvant

Comme nous ferons varier le pH afin de changer la charge de surface des particules et d'en connaître l'effet sur les interactions par RMN, il est bon de s'assurer que ces changements de pH n'influent pas en même temps sur le temps de relaxation des constituants. De manière intuitive, comme l'effet de solvatation de la silice repose sur des équations acido-basiques (d'où le changement de pH), on s'attend à avoir une variation du temps de relaxation due au changement des constantes d'équilibres correspondant aux échanges [Van der Beek 91].

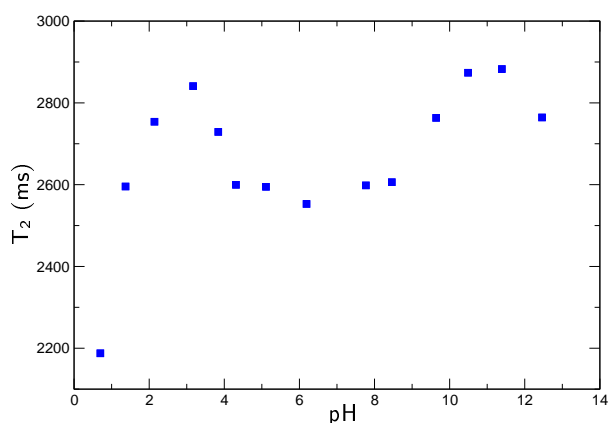


Figure III.4 : T_2 de l'eau à 25C en fonction du pH

Toutes ces considérations faites, on s'attend donc à ce que le pH n'agisse que sur les échanges entre les différentes phases présentées dans les sections précédentes. Il faudra aussi s'assurer qu'il n'agit pas sur les sous-systèmes eux-mêmes. Nous aborderons ce point délicat dans la suite, mais pour le moment la question la plus simple qui nous vient à l'esprit est de savoir si le temps de relaxation du solvant dépend ou non du pH. Ici le solvant est l'eau.

Nous avons donc fait les mesures de temps de relaxation T_2 pour l'eau à 25 C à différentes valeurs de pH (par ajout de NaOH et HCl). Nous avons obtenus les résultats de la figure III.4 qui sont en accord avec ceux de Meiboom [Meiboom 57]. Nous n'avons pas

poursuivi les études des échanges chimiques (l'autoprotolyse dans ce cas). Cette expérience permet d'avoir une référence pour le solvant en terme de pH, bien que l'effet soit très faible comparé à celui de la surface des oxydes comme nous allons le montrer.

b. Force ionique

Pour les mêmes raisons que celles avancées pour le contrôle du pH, nous avons étudié l'influence de la force ionique, par ajout de NaCl à de l'eau. Sur la figure III.5 sont représentées les valeurs de T_2 mesurées en fonction de la concentration en sel. Nous n'avons pas poursuivi le tracé de la courbe pour des concentrations en sel excédant la saturation de l'eau. On peut alors remarquer que pour des concentrations inférieures à environ 160 g.L^{-1} , le temps de relaxation mesuré ne varie pas. Au-delà une légère augmentation quasi-linéaire avec la concentration est à noter.

Nous n'avons trouvé aucune interprétation à ces variations dans la littérature, mais ces observations peuvent être reliées à celles de la viscosité sur le cas d'une autre solution similaire [Fielden 00].

Qualitativement, on peut penser que la présence d'ions Na^+ et Cl^- en très grande quantité a tendance à diminuer le temps de corrélation des protons. On rappelle que le nombre maximum de sphères en contact avec une sphère centrale, toutes de même taille, est de 12. Les molécules d'eau étant de taille comparable aux ions qu'ils solvatent ici, on peut alors penser qu'elles sont en sous-nombre pour former un cortège de solvation. La probabilité qu'une molécule d'eau quitte ce cortège est très faible : il n'y a plus d'eau libre. Les forces électrostatiques mises en jeu ont alors tendance à abaisser le temps de corrélation des protons des molécules d'eau et de ce fait le temps de relaxation T_2 . Pour conclure, on est assuré que dans les domaines de salinité où nous allons travailler, la concentration en contre-ions n'influe pas sur le temps de relaxation de l'eau. Ceci justifie aussi *a posteriori* que l'influence du pH sur T_2 n'est pas due à la présence des ions Na^+ et Cl^- , ce qu'avait déjà remarqué Meiboom [Meiboom 57].

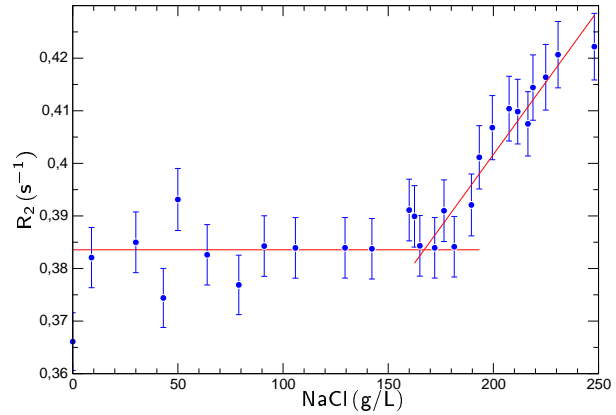


Figure III.5 : R_2 de l'eau à 25C en fonction de $[\text{NaCl}]$. La concentration à 160 g.L^{-1} correspond à un rapport molaire $n_{\text{eau}}/n_{\text{NaCl}}$ d'environ 16 soit un rapport de 8 pour chaque ion

IV. Validation expérimentale du modèle

1. Échange rapide

Dans un premier temps, concentrons nous sur l'échange rapide entre la phase solvant et le cortège de solvation en périphérie des particules. Nous avons pu établir une relation linéaire (relation III.6) entre le taux de relaxation mesuré et le rapport massique particules/solvant. Une expérience de dilution doit donc aboutir à une variation linéaire de R_2 en fonction de C .

En fait, nous avons supposé jusqu'à présent l'existence d'un temps court correspondant à une phase non-échangée (la couche de cœur). Laissons cet aspect de côté pour le moment ; nous y reviendrons par la suite et montrerons qu'il n'est pas possible de la mesurer par la méthode CPMG. Nous ne considérons donc que le temps de relaxation correspondant à l'échange rapide. Il est facilement différentiable de tout autre puisque son amplitude est très grande et ce temps est en pratique grand devant tous les autres (pondéré par celui de l'eau en grande quantité et de deux ordres de grandeur plus long que les autres). Sur la figure III.6 sont représentées les variations du taux de relaxation correspondant en fonction de C pour différentes particules de silice en solution.

Les barres d'erreurs que nous avons déterminées lors de la mise au point de la technique de mesure (annexe IV.) sont suffisamment petites pour ne pas à être indiquées lorsqu'elles ne sont pas significatives.

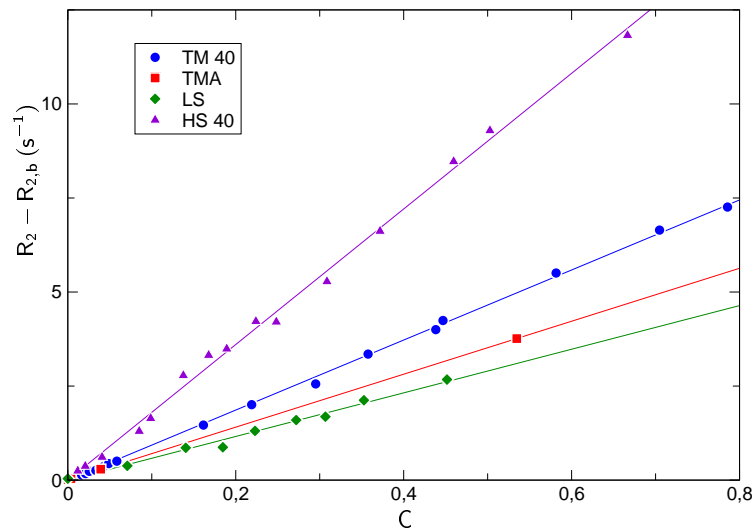


Figure III.6 : R_2 de solutions de particules de silice (Ludox[®]) à 25°C en fonction de C . La relation est linéaire jusqu'à de très fortes concentrations. La loi est telle que $R_2 - R_{2,b} = (R_{2,s} - R_{2,b}) \rho S_{\text{eff}} z_s C$, on peut l'utiliser pour déterminer C ou S_{eff} en conjugant ces mesures avec l'analyse par hystérèse de surfusion (cf. suite).

On peut faire quelques remarques à la suite de ces résultats :

- la relation III.6 établie précédemment liant le taux de relaxation avec la concentration suit effectivement une loi linéaire et ceci avec un très bon accord,
- cette relation, fonction linéaire de C , le reste jusqu'à des concentrations très élevées. Pour le cas du TM40, une simple estimation avec les valeurs suivantes : $T_{2,s} = 10$ ms, $T_{2,b} = 2800$ ms, $S = 140$ m².g⁻¹, $z_s = 1$ nm, $\rho_s = 1$ g.cm⁻³ permet de vérifier que le coefficient de corrélation obtenu est effectivement celui attendu. On obtient alors pour coefficient directeur théorique $\alpha_d \simeq 6,95$, du même ordre de grandeur que la valeur mesurée 9,38 (figure III.6). Nous verrons plus précisément les informations que l'on pourra tirer de cette mesure.

Les valeurs que nous avons prises pour $T_{2,s}$ et z_s ne sont pas encore justifiées. En effet, la valeur de $z_s = 1$ nm n'est qu'un simple ordre de grandeur et la valeur de $T_{2,s} = 10$ ms est celle trouvée par Zimmerman et Brittin [Zimmerman 57] pour des couches d'eau adsorbées sur des silices « sèches », dont rien ne justifie encore la transposition aux particules en solution.

2. Analyse de la surface

a. Introduction

Afin de pouvoir appliquer correctement et quantitativement le modèle que nous avons exposé, il est nécessaire de déterminer précisément le temps de relaxation des molécules d'eau adsorbées en surface des particules et de faire une analyse poussée de cette dernière afin de lever certains doutes quant à la configuration du cortège de molécules d'eau de solvatation à la surface des particules.

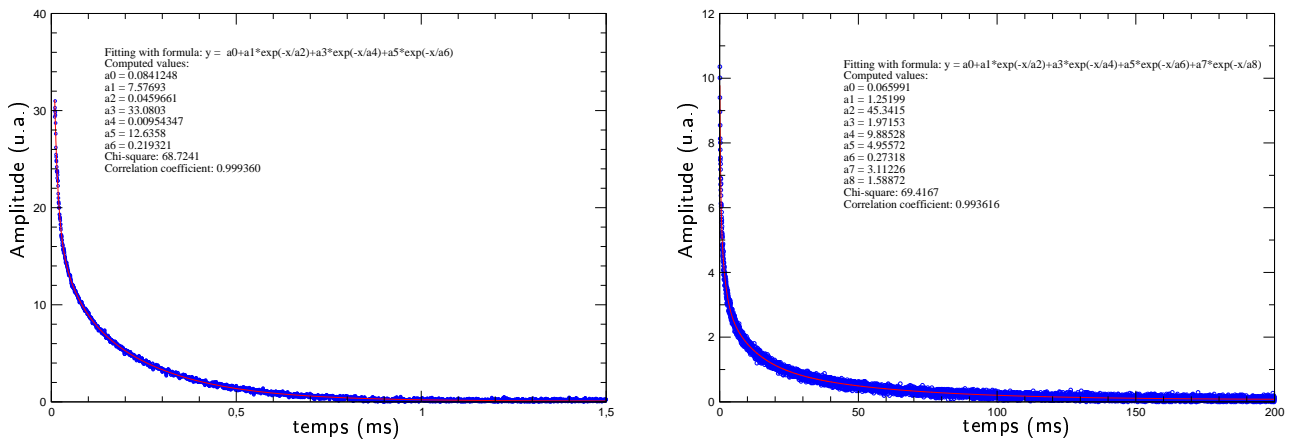
Pour ce faire nous avons étudié, tout comme Zimmerman, l'hydratation de poudres de particules de silice hydratée. D'un point de vue expérimental, on peut produire ces poudres en séchant à l'étuve des suspensions colloïdales de ces particules. La déshydratation a été effectuée de manière douce : à l'étuve quelques jours à 80°C puis au dessiccateur quelques jours encore, dans le but de ne pas rendre la surface hydrophobe par pontage des groupements silanols en surface et perte de groupement OH. Cette dernière transformation étant irréversible, le système de particules devient trop éloigné des suspensions colloïdales que nous désirons étudier.

Toutefois, la déshydratation au dessiccateur avec un gel de silice n'assure pas un parfait séchage : l'atmosphère a une teneur de 4% en eau mais ceci est bien suffisant pour commencer l'hydratation progressive des particules. Pour la suite, nous avons utilisé des solutions saturées en sel à température constante qui assure une hygrométrie bien contrôlée dans le dessiccateur mais que l'on ne peut choisir que par palier.

Concernant la quantité d'eau adsorbée en surface, elle peut être déterminée par simple pesée mais aussi par mesure de l'amplitude de signal RMN que l'on aura au préalable étalonnée. On rappelle que l'intensité du signal est directement proportionnelle au nombre de protons, pourvu que la séquence utilisée mesure effectivement toutes les substances protonées.

b. Protons d'extrême surface

L'objectif de cette série d'expériences est d'hydrater progressivement des particules qui possèdent intrinsèquement en surface des atomes d'hydrogène sur les groupements silanols, afin d'étudier leur réponse en signal RMN. Il est possible de mesurer leur présence et de caractériser leur temps de relaxation nucléaire sur des mesures de FID. Sur la figure III.7 sont représentées la FID et la mesure par CPMG que l'on effectue sur une poudre préparée comme expliqué précédemment sous une atmosphère à 4% d'humidité.



(a) Signal de FID pour des Ludox TM40 séchées sous 4% d'humidité

(b) Signal de CPMG pour le même système que la figure ci-contre.

Figure III.7 : Signal de protons fortement liés à la surface, détectés par différence de signal entre CPMG et FID. La détermination des temps de relaxation a été obtenue avec l'algorithme Padé-Laplace.

On remarque alors une grande différence d'intensité de signal entre FID et CPMG, cette différence correspond à une entité caractérisée par un temps de relaxation d'environ 0.01 ms (ce temps de relaxation est suffisamment faible pour que $1/T_2^* \simeq 1/T_2$). L'amplitude relative de ce temps de relaxation n'augmente pas lorsque les particules sont de plus en plus hydratées. Il s'agit donc de molécules (de protons) qui sont déjà présente(s) sur les particules de silice. Les molécules d'eau supplémentaires dues à une plus forte hydratation sont caractérisées par des temps de relaxation plus élevés. Nous interpréterons l'amplitude et la valeur de ces temps de relaxation dans la section suivante.

Revenons à celui de 0.01 ms : intuitivement, on s'attend à ce que le temps de relaxation (qui rappelons-le est lié au temps de corrélation des molécules pour un système simple) qui caractérise les atomes d'hydrogènes d'extrême surface soit court. En effet, les groupements hydroxyles en extrême surface sont très liés à cette dernière et ont donc un temps de corrélation bien plus long que celui

de l'eau libre. On qualifie même les protons des groupes hydroxyles de surface de « protons solides » parce que le système est un solide et le temps de relaxation que l'on mesure se rapproche de celui des solides. Ces protons seront donc invisibles par CPMG dans la suite, puisqu'ils ont totalement relaxé au premier écho de la séquence.

c. Hydratation de la surface

Ainsi la mesure par CPMG du temps de relaxation T_2 ne permet pas la détection du signal provenant des hydroxyles de surface mais en dehors de cela, elle permet de caractériser l'hydratation de la surface. Les temps de relaxation détectés pour un système de poudres de Ludox sont de 12 ms, 1 ms et 0.3 ms pour une hydratation faible et de 12 ms et 0.6 ms pour des teneurs en eau plus importantes. (figure III.8). Ces résultats sont en accords avec ceux de Zimmerman.

En premier lieu, la présence de plusieurs temps de relaxation est la preuve d'un système hétérogène. Quant au passage de trois à deux temps de relaxation aux alentours de 0.2 de rapport massique eau/silice, il ne peut y avoir que deux raisons :

- les sites concernés, caractérisés par ces deux temps de relaxation, sont en échange rapide : il est possible d'imaginer que l'hydratation des poudres est inhomogène, l'adsorption des molécules d'eau se faisant à la fois dans des interstices d'agrégats entre deux particules collées et bien sûr en surface des particules, au-delà d'une hydratation limite ces sites se connectent et s'échangent.
- la précision de l'algorithme d'inversion de la transformée de Laplace ne parvient plus à résoudre les deux temps de relaxation : leurs amplitudes relatives ne sont pas suffisantes pour distinguer les deux temps de relaxation, on n'en détermine qu'un seul qui est souvent un temps moyen pondéré par les amplitudes relative de chacun (loi empirique).

Afin de mieux comprendre ces phénomènes d'hydratation hétérogène et pour déterminer quel est le temps de relaxation caractéristique de la surface (ce qui nous est indispensable pour la suite de notre étude), nous devons exploiter tous nos résultats et c'est en analysant l'amplitude relative de chacun des temps de relaxation que ceci sera possible.

Sur la figure III.9 est représentée l'amplitude des temps de relaxation de la figure III.8. On remarque alors que pour de faibles teneurs en eau ($x \in [0; 0.15]$) l'addition d'eau se fait préférentiellement sur les sites caractérisés par les temps de relaxation de 0.1 et 1 ms.

Deux modèles sont possibles pour interpréter ces résultats :

- adsorption selon le modèle de Hanus : sur la figure III.1 sont représentés deux sites d'adsorption en surface de la silice. Ces deux sites ont des énergies d'adsorption différentes et donc des temps de relaxation différents (on montre [Hanus 84, Piculell 86b] que le temps de relaxation nucléaire est lié à l'énergie d'activation par $1/T_2 \propto e^{E_a/RT}$). Le passage de deux à un temps de relaxation peut s'interpréter par la connection de ces sites. En effet, la valeur $x=0.16$ s'avère être celle d'une demi-couche adsorbée. Au-delà les sites de la surface des particules ont toutes les chances d'être interconnectés.
- les sites peuvent être aussi des interstices entre les particules : soit entre deux surfaces collées, soit entre plusieurs particules. Ces deux sites pouvant avoir des lacunes comblées par ajout d'eau.

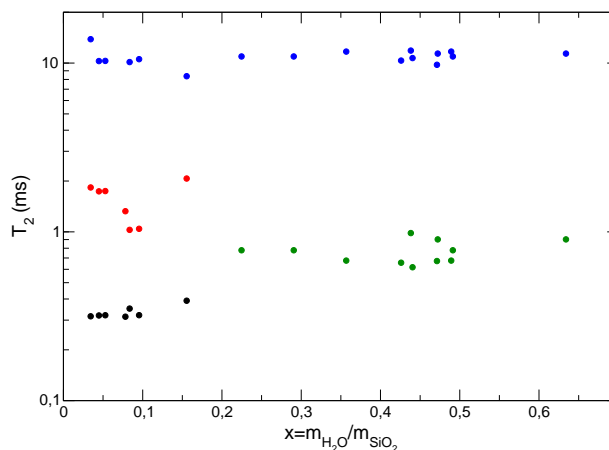


Figure III.8 : Temps de relaxation de poudres de Ludox (TM40, LS et TMA) en fonction de l'hydratation.

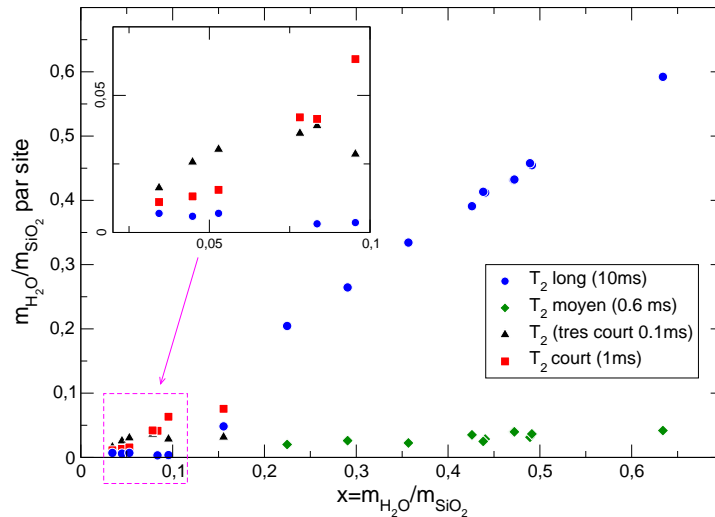


Figure III.9 : Amplitude relative des temps de relaxation de poudres de Ludox en fonction de l'hydratation.

Ces deux modèles présentés semblent être tous deux valables mais il est inutile dans le cadre de notre étude de décrire exactement la situation pour cet intervalle de valeur de x . Pour de plus grandes teneurs en eau, on peut s'apercevoir que l'amplitude relative du temps le plus court reste constante, qu'il soit le résultat d'un défaut de résolution ou d'une interconnection entre sites; signifiant que les sites correspondant sont saturés. En revanche, il y a une bonne correspondance entre l'eau ajoutée et l'amplitude du temps de relaxation de 12 ms.

L'expérience idéale consisterait à hydrater suffisamment les poudres afin de faire apparaître de l'eau libre à l'extérieur de la couche d'eau adsorbée en surface. Ceci aurait pour conséquence de faire varier le temps de relaxation en fonction de l'hydratation et ce serait alors le retour à l'échange rapide dans les sols de la section précédente, mais il est impossible de redisperser les particules de silice séchées par une simple hydratation ou même par un ajout d'eau liquide important. Ceci pose la question de la conservation de l'état de surface entre les sols stables et les poudres hydratées. Nous allons voir dans ce qui va suivre que ceci est le cas du point de vue de la relaxométrie RMN.

3. Des sols aux poudres hydratées

a. Introduction

Nous venons de voir que l'adsorption progressive d'eau sur des particules de silice se caractérise par un temps de relaxation nucléaire d'environ 12 ms dont l'amplitude est directement proportionnelle à la quantité d'eau ajoutée. Afin d'être sûr que la couche externe adsorbée en surface est effectivement celle qui s'échange avec l'eau libre dispersant les particules, il est nécessaire de faire apparaître cet échange pour une hydratation suffisante. Comme nous l'avons vu ceci n'est pas possible en hydratant des poudres.

Pour se faire nous avons effectué l'opération inverse qui consiste à sécher des sols pour obtenir des poudres. Une des problèmes majeurs est que cette déshydratation, ou ce séchage, doit être suffisamment doux pour assurer une homogénéité dans le système et garder ainsi l'échange rapide jusqu'à disparition de l'eau libre.

On obtient alors un solide cassant et translucide (voir photo III.10). La particularité de ce système est que son temps de relaxation nucléaire n'est **absolument pas** celui auquel on peut s'attendre de la part d'un solide (environ 200 ms et on rappelle que le T_2 du glycérol est de 20 ms à 25°C!). L'avantage de ce système est qu'il est possible de le réduire en poudre et son hydratation est très grande. La déshydratation se fait ensuite de manière homogène. La question est de savoir si la relation entre R_2 et rapport massique est toujours vérifiée et jusqu'à quel point. Il est à noter que le solide ainsi formé est un gel répulsif : les particules sont très chargées et ne s'agrègent pas, ainsi nous n'avons pas à tenir compte d'un éventuel changement de l'état de surface des particules dû à leur collage. Ce point sera abordé dans la suite.



Figure III.10 : Gel de silice formé par déshydratation douce. La qualificatif de gel n'est pas approprié puisque ses propriétés mécaniques ne sont pas celle d'un gel. On ne peut pas non plus le qualifier de verre puisque ce n'est pas un solide.

b. Résultats

Les résultats de la figure III.11 répondent à cette question. On note que la relation linéaire en C est vérifiée sur de grandes plages de valeurs et même jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'eau libre (eau de bulk). Au-delà, le temps de relaxation est de 12 ms avec 2 autres temps, ceci étant dû à un séchage inhomogène. Cette limite est calculée par le rapport massique C correspondant à une ou plusieurs couches d'eau seulement. La valeur limite atteinte par R_2 est donc bien celle attendue à savoir celle de la couche externe d'eau adsorbée en surface des particules d'oxyde de silice (à 25°C) d'une valeur d'environ 12 ms. La relation linéaire doit être telle que : $R_{2,\text{lim}} = R_{2,s}$ soit encore $\rho S_{\text{eff}} z_s C = 1$. Connaissant ρ et S_{eff} , on peut remonter à la valeur de z_s .

Les informations que l'on tire de cette expérience sont redondantes : l'épaisseur d'une couche d'eau adsorbée sur des oxydes est d'environ 0.3 nm [Hagymassy 69, Harkins 44]. On peut en déduire que la couche d'eau en surface des Ludox LS est constituée d'une seule épaisseur de molécules d'eau. De même en prenant une valeur d'environ 0.11 nm² pour la surface de recouvrement d'une molécule d'eau [Hagymassy 69] on en déduit que l'adsorption d'une seule épaisseur de molécules d'eau correspond à une valeur de $C \simeq 16$: point d'intersection entre la loi de dilution et la valeur fixe du T_2 pour les poudres. On vient donc de déterminer l'épaisseur z_s de l'eau liée à la surface des particules par deux méthodes différentes en s'assurant de son temps de relaxation intrinsèque. On peut alors déterminer z_s pour les autres particules présentées précédemment (tableau III.3). La différence d'épaisseur z_s en fonction des particules sera expliquée dans la suite.

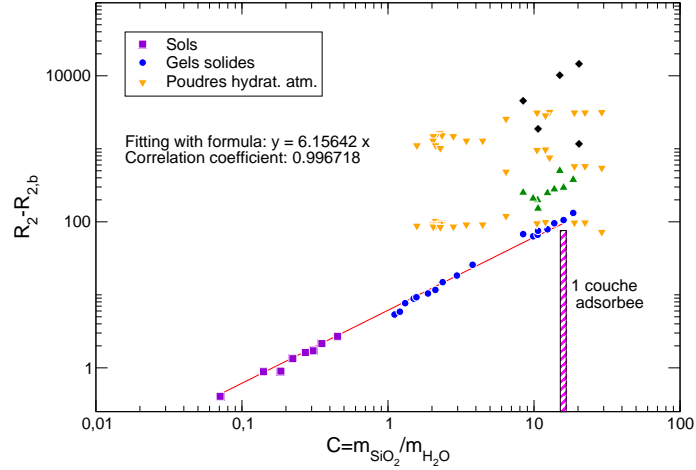
c. Discussion

Cette étude de la déshydratation des sols jusqu'aux poudres hydratées fournit deux informations complémentaires. Par la suite, on ne fera pas systématiquement l'étude de déshydratation pour aboutir à l'épaisseur z_s , nous la déterminerons pas le coefficient directeur de la loi de dilution corrélée avec des mesures sur les courbes correspondantes pour l'extrapolation. Une autre étude en température viendra confirmer ces résultats. Cependant toutes les particules n'ont pas la même épaisseur de couche d'eau adsorbée en surface, nous tenterons de donner une explication par la suite.

Particules	z_s
TM 40	0.74 nm
TMA	0.5 nm
LS	0.33 nm
HS 40	1.22 nm

Tableau III.3 : Valeurs de z_s obtenues par la loi de dilution

Figure III.11 : R_2 de systèmes allant des sols aux poudres hydratées (Ludox LS). Nous avons replacé sur le même graphe les valeurs obtenues pour toutes les poudres et l'on remarque bien l'irréversibilité de l'hydratation des poudres mais aussi les valeurs communes aux deux systèmes pour les grandes valeurs de C .



4. Étude en température

a. Introduction

Bien que la valeur de T_2 pour la couche d'eau échangée en surface soit déterminée, nous manquons d'information à son sujet. Quelle est son épaisseur réelle? Varie-t-elle en fonction des paramètres physico-chimiques qui définissent les sols et les gels? Afin de répondre à toutes ces questions, nous allons détailler quelques expériences supplémentaires qui viennent corroborer les résultats précédents et expliquer plus en détails la configuration du système. Le paramètre très important lors de ces études est la température, nous verrons à quel point son utilité est grande pour étudier ces systèmes hétérogènes.

b. Étude thermique et énergie d'adsorption

Toutes les mesures de temps de relaxation que nous avons présentées jusqu'à présent ont été effectuées à 25°C . Qu'en est-il des variations de T_2 en fonction de la température? Nous savons déjà que le temps de relaxation nucléaire pour des systèmes purs varie avec la température. Pour ce qui est de l'eau liée en surface, le temps de corrélation est lié à une énergie d'activation par une expression simplifiée telle que $1/T_2 \propto \tau_0 e^{E_a/RT}$ [Hanus 84, Piculell 86a], on notera $R_{2,s} = a_0 e^{E_a/RT}$. Ce que nous pouvons vérifier expérimentalement en traçant $\ln R_2$ en fonction de $1/RT$ pour des poudres hydratées (figure III.12).

L'énergie d'activation E_a que nous mesurons est d'environ $9.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cette énergie est un peu différente, mais toujours du même ordre de grandeur que celle trouvée par Fripiat et Letellier : $11.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [Fripiat 84]. Mais nous ne sommes pas sûr d'étudier la même variété de silice. Toutefois cette valeur est en bon accord avec l'enthalpie d'adsorption des molécules d'eau à la surface des oxydes de silice mesurées thermodynamiquement [Foissy 98, Casey 94, Bockris 63]. Dans notre cas d'étude, il s'agit de poudres et nous ne sommes pas sûr que la couche d'eau que nous étudions conserve bien la même configuration que les sols correspondant, en termes d'énergie d'adsorption et de force ionique. En revanche, ceci est un bon point de départ pour faire une étude des sols en fonction de la température puisque le seul paramètre à varier durant cette étude est l'épaisseur de la couche d'eau z_s . Les autres paramètres sont connus, notamment $R_{2,b}$ qui se déduit de l'ordonnée à l'origine ou de la simple mesure de temps de relaxation de l'eau en fonction de la température, de même pour $R_{2,s}$ qui est calculé sur les poudres provenant des sols correspondants. Les mesures ont été effectuées sur une solution commerciale de HS 40 neuve afin de s'assurer que la valeur de S n'est pas entachée d'une diminution due à une agrégation provenant du vieillissement du produit.

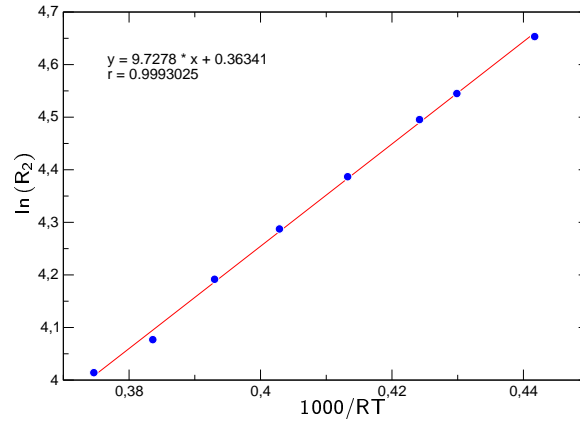


Figure III.12 : Taux de relaxation en fonction de $1/T$ pour des poudres hydratées de HS40. La régression fournit directement $E_a = 9.72 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\ln(a_0) = 0.36$.

Les résultats de la figure III.13 ont été ainsi obtenus pour des systèmes où la concentration et la température variaient. L'expression générale de R_2 en fonction de la température (à supposer que z_s ne varie pas avec la température) est :

$$R_2 = R_{2,b} + (R_{2,s} - R_{2,b}) \rho S z_s C \quad (\text{III.7})$$

Avec $R_{2,s} = a_0 e^{E_a/RT}$ et en supposant que $R_{2,s} \gg R_{2,b}$ (expérimentalement le rapport est supérieur à 100 et peut aller jusqu'à 1000). On en déduit alors :

$$\ln(R_2 - R_{2,b}) = \frac{E_a}{RT} + \ln(a_0 \rho S z_s C) \quad (\text{III.8})$$

En faisant varier la concentration, on s'assure que z_s n'en dépend pas :

$$\ln(R_2 - R_{2,b}) - \ln C = \frac{E_a}{RT} + \ln(a_0 \rho S z_s) \quad (\text{III.9})$$

On peut alors tracer un réseau de courbes (figure III.14) pour vérifier la linéarité et le réduire afin de déterminer z_s . On obtient par cette série de mesure :

$$E_a = 9.72 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ et } z_s = 1.23 \text{ nm} \quad (\text{III.10})$$

La valeur obtenue de z_s ici est la même que celle déterminée par la régression sur C en déterminant $R_{2,s}$ à température constante et E_a la même que celle obtenue avec l'étude sur les poudres. *On en déduit aussi que E_a et z_s ne dépendent pas de la température (dans la gamme $[5^\circ\text{C}; 50^\circ\text{C}]$) et que tous deux ne dépendent pas non plus de la concentration.*

c. Hystérésis de surfusion

i. Remarques préliminaires

Une autre expérience permet d'affirmer que la couche d'eau que nous observons et qui s'échange avec le bulk est effectivement celle qui est adsorbée en surface. Cette technique mise au point au cours de la thèse est relativement simple à mettre en œuvre et très concluante.

On sait que le temps de relaxation de l'eau pure, ou quasi pure, sous forme de glace est très court, dû au fait qu'il s'agisse d'un solide. Dans ce cas précis, il s'agit d'un système dont le temps caractéristique est si court qu'il est très difficile de le mesurer. Nous n'avons pas cherché à le mesurer

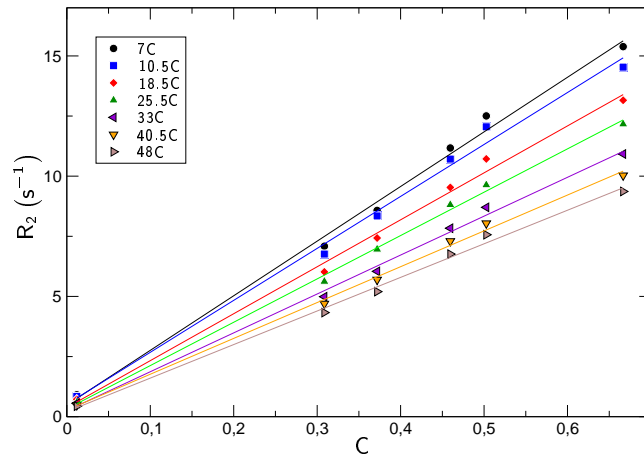
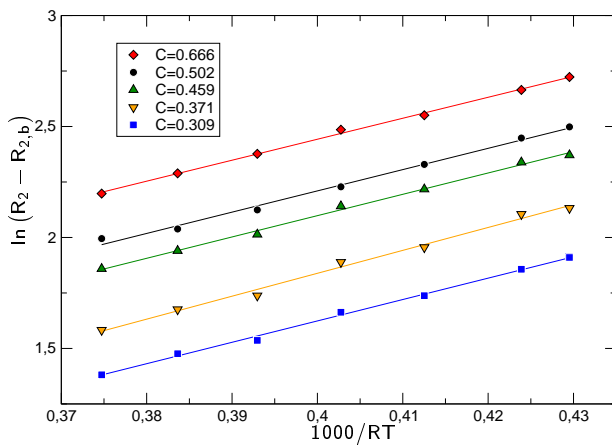
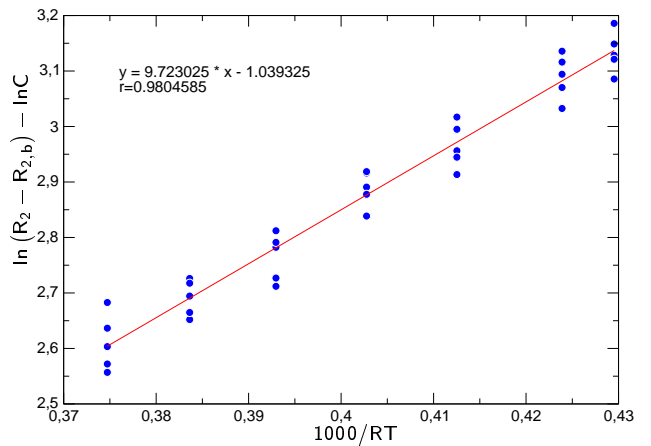


Figure III.13 : Loi de dilution en fonction de la température pour des Ludox HS 40



(a) Réseaux de droites : $\ln(R_2 - R_{2,b}) = f(T, C)$. Seules les ordonnées à l'origine varie en fonction de la concentration.



(b) Courbe réduite de $\ln(R_2 - R_{2,b}) - \ln C$ en fonction de $1/RT$.

Figure III.14 : Étude thermique des Ludox HS 40 à plusieurs concentrations, courbe réduite.

puisque ceci n'est pas nécessaire dans notre démonstration. La simple tentative de mesure par CPMG est totalement infructueuse puisqu'il n'y a même pas de signal au premier écho. Deux cas de figure sont possibles :

- le temps de relaxation est si court qu'au premier écho tous les spins concernés ont relaxé,
- il est tellement court que l'action du champ RF n'est pas suffisante pour manipuler les spins correctement.

Dans tous les cas, le signal de l'eau solide n'est pas détectable par la mesure CPMG telle que nous l'utilisons. Ceci nous amène au cœur de l'expérience : que se passe-t-il lorsque nous gelons le système en descendant en température? Nous savons que s'il y a de la glace, nous serons incapables de la détecter. Si nous connaissons la quantité totale d'eau, nous verrons alors le signal diminuer d'amplitude lorsque l'eau se solidifiera. De plus, nous savons que l'eau adsorbée à la surface des oxydes ne gèle pas [Pearson 74, Fripiat 84, Letellier 98]. Intéressons nous donc au diagramme d'étude de l'intensité de signal (normalisée avec l'intensité à température ambiante, où l'on observe tous les spins du système) en fonction de la température.

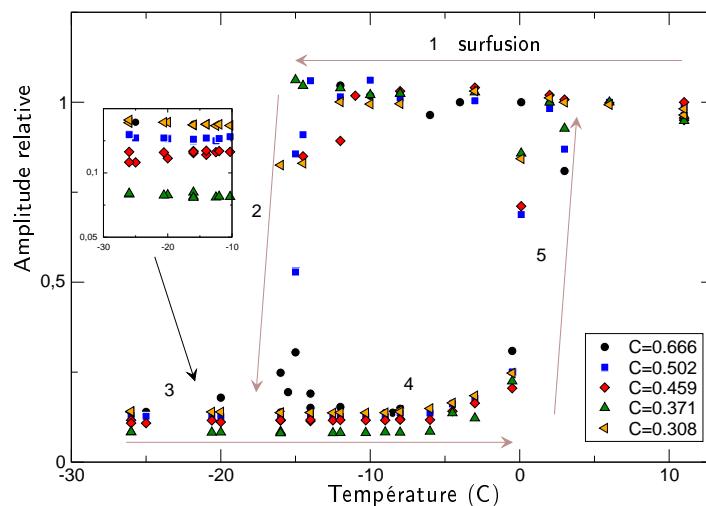


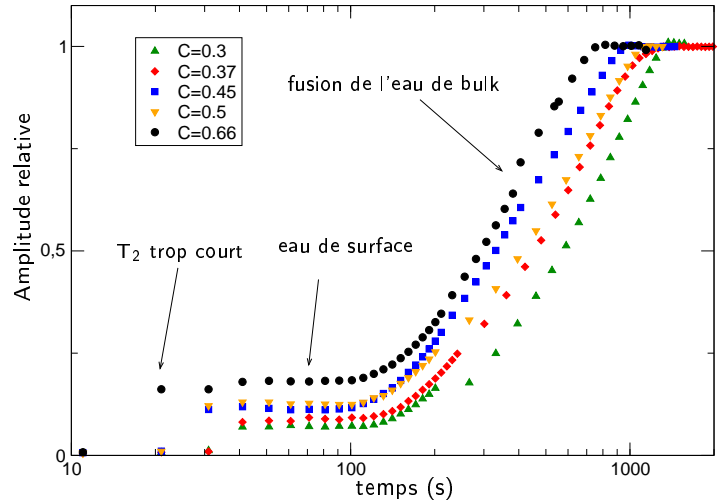
Figure III.15 : Hystérésis de surfusion pour des Ludox HS 40 à différentes concentrations : amplitude du signal

ii. Analyse de la courbe d'hystérésis

On observe alors un hystérésis de surfusion représentée sur la figure III.15, dont nous détaillons les étapes :

- **zone 1** : l'amplitude totale ne varie quasiment pas de la température ambiante (20°C) jusqu'à -15°C environ,
- **zone 2** : en dessous de cette température de -15°C, le système se gèle brusquement et l'amplitude relative varie brusquement pour atteindre une valeur qui dépend de la concentration en particules,
- **zone 3** : pour des températures encore plus basses, l'amplitude ne varie plus. Il faut préciser que le système de refroidissement ne permet de descendre qu'à une température d'environ -30°C,
- **zone 4** : lors de la remontée en température l'amplitude ne varie pas jusqu'à environ -5°C,
- **zone 5** : l'amplitude croît progressivement de -5°C à 0°C puis un peu plus brusquement pour atteindre la valeur de début d'expérience.

Figure III.16 : Amplitude relative du signal mesuré au cours d'une montée en température. La température de départ est d'environ $-40C$ et celle d'arrivée $3C$. On ne connaît pas la température en fonction du temps mais ceci n'a pas d'importance pour cette expérience. Cette technique est très rapide pour mesurer f_s ; conjuguée à la loi de dilution, il est possible de remonter à la surface effective et/ou à la concentration.



iii. Méthode rapide d'analyse : la trempe-réchauffe

La description complète d'un cycle d'hystérésis est longue. Nous proposons une technique tout aussi efficace pour obtenir les informations désirées que sont les amplitudes des zones extrêmes du cycles (zone 3 et 5), afin d'en déduire l'amplitude relative de la zone 3.

En plongeant l'échantillon dans l'azote liquide et en effectuant une mesure en fonction du temps (durant le retour à l'équilibre thermique) on n'observe pas de signal aux premiers instants (figure III.16) avant de voir apparaître un signal qui atteint une valeur limite rapidement¹ pour enfin croître jusqu'à la valeur de début d'expérience. Ceci est dû au fait que le temps de relaxation correspondant dépend de la température et il devient trop petit pour être correctement détecté.

Il nous sera alors possible de déterminer les amplitudes aux deux extrêmes du cycles d'hystérésis. Ces deux amplitudes nous fourniront des informations importantes sur le système, comme l'interprétation qui suit va le montrer.

iv. Interprétations

L'interprétation est claire : l'eau de bulk ne gèle qu'à $-15^{\circ}C$ environ (surfusion) si le système était auparavant à la température ambiante. Une fois gelée cette eau n'est pas détectée et seule l'eau adsorbée en surface est détectée. Pour assoir cette proposition, il suffit de vérifier que l'amplitude relative de cette eau résiduelle est directement proportionnelle à la concentration en particules (figure III.17). En effet, en reprenant la définition du temps de relaxation mesuré pour un systèmes biphasique on a : $R_2 = R_{2,b} + (R_{2,s} - R_{2,b}) f_s$; où f_s est la fraction molaire entre les deux phases (ici bulk et surface). Dans notre modèle, on a $f_s = \rho S_{\text{eff}} z_s C$, donc en traçant $A_s/A_{\text{totale}} = f_s$ en fonction de $\rho S_{\text{eff}} C$ la régression linéaire avec un passage forcé à zéro fournit directement $z_s = 1.13$ nm soit en valeur corrigée $z_s = 1.23$ nm (puisque l'approximation $z_s \ll r$ n'est plus vraie ici).

On retrouve bien la valeur obtenue précédemment et on vérifie à nouveau que celle-ci ne dépend pas de la température. Ceci prouve que cette couche d'eau n'est pas la couche diffuse. Cette expérience d'hystérésis a le net avantage de faire peu d'hypothèses sur le système et ne fait pas intervenir les temps de relaxation, elle est donc complètement indépendante de nos autres mesures.

¹Par ailleurs, on « entend » très bien la surfusion lorsque l'on plonge l'échantillon dans l'azote liquide au bout de quelques secondes l'ébullition est plus intense pendant quelques instants puis s'arrête, ceci est dû à la chaleur dégagée lors de la solidification brutale du système.

Nous pouvons interpréter les variations de temps de relaxation en fonction de la température pour ces systèmes. Sur la figure III.18 sont représentés les temps de relaxation correspondant aux amplitudes de la figure III.15.

On remarque qu'il n'y a qu'un seul temps de relaxation jusqu'au gel de l'eau de bulk, ce qui prouve que l'échange rapide est présent, les variations du temps de relaxation n'étant dues qu'à la température (ces variations sont faibles en échelle logarithmique). Dès que l'eau de bulk gèle, le temps de relaxation varie brusquement jusqu'à la valeur correspondant à celle de l'eau adsorbée en surface et ne varie plus ensuite qu'en fonction de la température.

Lors de la remontée en température, le temps de relaxation subit des variations normales en fonction de la température jusqu'au moment où l'eau de bulk commence à fondre. Un deuxième temps de relaxation apparaît, le système n'est pas en échange rapide jusqu'à ce que la quasi-totalité de l'eau soit fondue et dans ce cas on mesure à nouveau un seul temps de relaxation qui est celui obtenu initialement à la température ambiante.

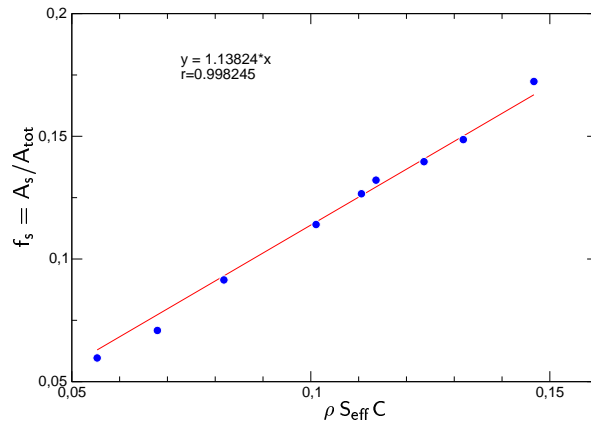


Figure III.17 : Rapport d'amplitude de signal RMN entre système colloïdal gelé et fondu, en fonction de C

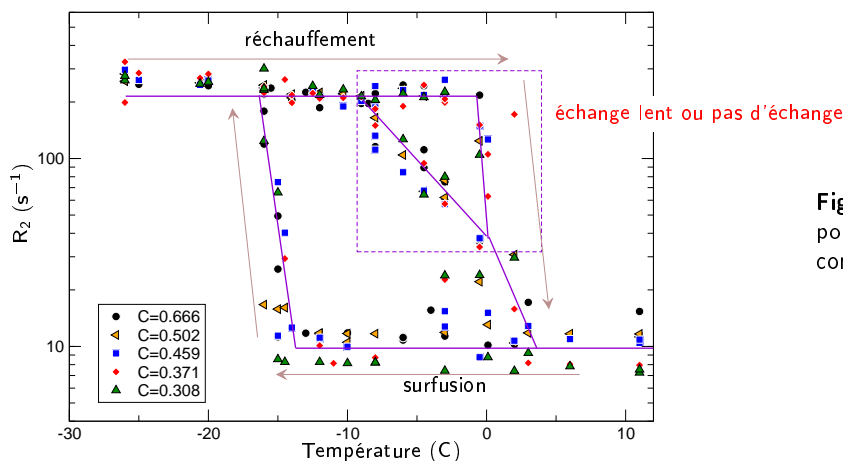


Figure III.18 : Hystérésis de surfusion pour des Ludox HS 40 à différentes concentrations : taux de relaxation

d. Conclusions

Cette série d'expériences prouve que la couche d'eau adsorbée en surface d'une épaisseur z_s , caractérisée par un temps de relaxation de 12 ms à 25°C est celle directement adsorbée en surface et qu'elle s'échange avec l'eau de bulk. Il pourrait s'agir de la couche de Stern mais nous devons mener plus d'investigations pour affirmer cela. En revanche, il est difficile de déterminer les raisons pour lesquelles l'échange rapide n'est pas présent lorsque l'on mesure les deux temps de relaxation lors de la remontée en température. L'échange peut être gelé par le simple fait de la température (dû à la variation de la constante d'équilibre qui suit habituellement une loi d'Arrhénius) mais cette hypothèse est peu probable. En effet, si l'échange devenait lent à cette température tout porte à croire qu'on aurait dû observer le même phénomène lors de la descente en température. L'hypothèse la plus probable est que les zones du bulk où l'eau a fondu ne sont pas en contact direct avec la couche de surface.

V. Étude de la charge de surface

1. Introduction

Jusqu'à présent la couche d'eau adsorbée en surface des oxydes était étudiée uniquement pour des systèmes où seules la concentration en particules et la température variaient. La configuration de la surface et notamment sa charge, ne variait pas. Il est nécessaire de déterminer le comportement de cette couche d'eau à travers l'analyse du comportement de R_2 en fonction de cet état. Peu d'études portent sur l'épaisseur cette couche d'eau. Il est alors nécessaire de déterminer les variations de R_2 en fonction des paramètres susceptibles d'influer sur cette couche, et si possible en déterminer l'origine.

Pour ce faire, deux paramètres sont importants : la force ionique et le pH. La force ionique influe sur la longueur de Debye donc sur la portée des interactions du cortège de contre-ions ; le pH quant à lui, influe sur la charge de surface [Yates 76]. Cette étude est parfaitement dans la continuité de l'étude globale des oxydes en solution par RMN et garde pour objectif les applications industrielles : le pH et la force ionique des systèmes sur lesquels il nous faudra appliquer nos résultats seront un pH d'environ 1 (!) et une force ionique tout aussi importante. Dans l'étude de la synthèse d'oxyde de palladium, ces paramètres ne varieront pas ou peu, mais si l'on désire extrapoler cette méthode de caractérisation à d'autres systèmes, il est bon de prévoir le comportement de l'eau liée et les mesures correspondantes.

Les variations de forces ioniques nous amène à étudier l'agrégation des systèmes colloïdaux sous deux aspects que nous définissons :

- l'agrégation compacte (figure III.19.a) : les particules se collent entre elles pour former des structures compactes, la surface visible en RMN est celle de l'agrégat compact. La surface de toutes les particules à l'intérieur n'est pas visible car l'eau ne s'échange pas ou trop lentement avec le bulk,
- l'agrégation lâche (figure III.19.b) : les particules se collent entre elles pour former des « grappes », la totalité de la surface des particules est visible en RMN et il ne se forme pas de sous-systèmes en échange lent ou sans échange avec le bulk.

Ces deux comportements sont largement différenciables en RMN, pour éviter toute confusion nous parlerons d'agrégation compacte et lâche selon les cas.

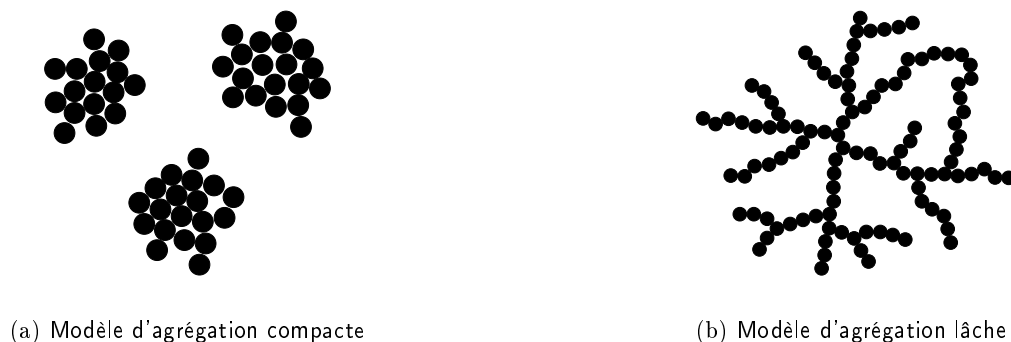


Figure III.19 : Les deux modèles d'agrégation : compacte et lâche

2. Agrégation compacte

Les systèmes de Ludox étudiés précédemment ne sont stables que sur une durée de l'ordre de l'année. Ainsi les systèmes que nous avons étudiés de TMA, LS et TM 40 semblent ne pas avoir la même configuration que la solution commerciale « neuve » de HS 40. Une étude approfondie montre qu'il peut s'agir de la perte de surface par agrégation : en effet le temps de relaxation est accompagné pour les fortes concentrations d'un deuxième temps de relaxation plus court et dont l'amplitude est beaucoup plus faible. C'est pourquoi on ne peut l'observer que pour des concentrations élevées. La

distribution des temps de relaxation, normée sur les temps longs (figure III.20) montre que la dilution des sols engendre bien une variation du temps long selon la loi énoncée précédemment mais qu'il subsiste toujours un temps court invariant par dilution.

Ce temps court est celui d'une seconde phase non-échangée ou en échange lent avec le bulk. On peut représenter le système par le schéma de la figure III.21. Le temps court est caractéristique de l'eau piégée dans les agrégats de particules.

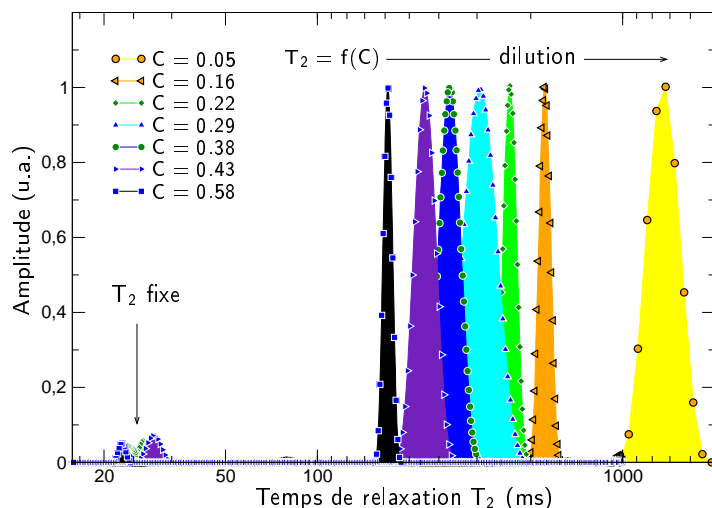


Figure III.20 : Agrégation compacte : distribution des temps de relaxation pour des systèmes de Ludox[®] TM40 à différentes concentrations

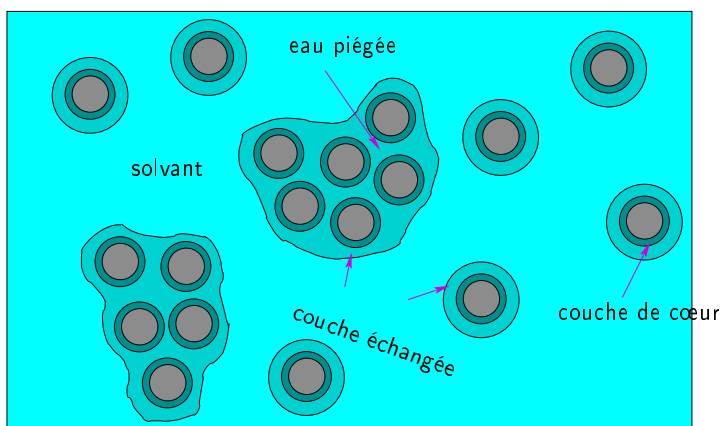


Figure III.21 : Système agrégé avec de l'eau piégée dans les interstices de l'agrégat. La représentation n'est pas forcément fidèle à la réalité, nous ne savons pas si les particules sont collées entre elles ou non. Les résultats de RMN nous indiquent juste que l'eau piégée dans les interstices ne s'échange pas avec le bulk.

Ces résultats sont corroborés par des mesures de diffusion dynamique de la lumière [Pecora 85], où l'on peut observer la présence d'agrégats de taille 90 nm, les particules primaires de TM 40 ayant un rayon moyen de 11 nm. Les mêmes mesures sur les solutions de HS40 n'ont pas indiqué ce genre d'agrégats. Lorsque l'on sait que l'intensité diffusée varie en r^3 , il ne fait aucun doute sur la présence d'agrégation dans ces sols par vieillissement.

Il est intéressant d'analyser l'amplitude relative correspondant au temps de relaxation court dans la suspension de TM40 : $P(T_{2,ag})$ (figure III.22). On remarque alors une loi du type $A = C^3$. Ceci peut correspondre à une croissance des agrégats avec la concentration mais pas de leur nombre. En effet, si l'on considère que le rapport massique silice/eau dans les agrégats est α et que le rayon de ce dernier est proportionnel la concentration C : $r = \beta C$; et soit f_{ag} la fraction molaire d'agrégats. Alors l'amplitude relative est telle que : $A = 4/3\pi\beta^3\alpha C^3 f_{ag}$. La mesure du temps de relaxation des agrégats nous fournit aussi une information supplémentaire sur le système. En effet, si l'on considère que l'épaisseur de la couche d'eau liée n'a pas varié au cours de ce processus d'agrégation, on peut remonter à C_{ag} la fraction massique silice/eau dans les agrégats :

$$C_{ag} = \frac{(R_2 - R_{2,b})}{(R_{2,s} - R_{2,b})} \frac{1}{\rho S_{eff} z_s} \simeq 5.29 \quad (III.11)$$

Soit une teneur d'environ 16% massique en eau pour ces agrégats. Cette propriété sera très utile dans l'analyse des flocs¹ et des sédiments pour en explorer la structure.

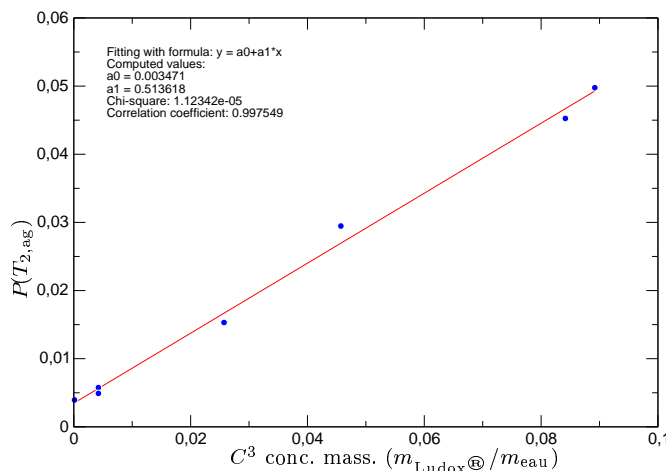


Figure III.22 : Étude quantitative de la phase duale : modélisation par une puissance 3 de la concentration

3. Influence de la force ionique - Agrégation et gels

Lors de cette étude, il nous a fallu déterminer l'influence de la force ionique sur le temps de relaxation global du système. Cela nous a amené à étudier de plus près les gels formés de cette manière. D'un point de vue expérimental, nous avons opté pour l'utilisation de sacs à dialyse afin de contrôler la force ionique à l'extérieur du sac en assurant une concentration en particules constante à l'intérieur.

a. Transition sol-gel et relaxométrie RMN

i. Expérience générale

Dans un premier temps, nous avons observé l'influence de la force ionique à concentration en particules fixée. Au-delà d'une certaine force ionique le système subit un transition sol-gel et le taux de relaxation varie lors de cette transition. Nous avons donc cherché à savoir quelles étaient les origines de ces variations de R_2 . Nous avons étudié un sol de Ludox TMA à 53% massique en fonction de la force ionique. En-dessous de $I \simeq 0.08$, le système est un sol et au-delà il gélifie. Nous allons appliquer les techniques que nous venons de présenter pour déterminer les origines de ces variations de R_2 . Sur la figure III.23, sont reportées les variations du taux de relaxation en fonction de la force ionique pour ce système de gel (TMA à 53%) et ceci à deux temps différents : peu de temps après la formation du gel (typiquement quelques heures) puis environ 5 mois plus tard. Nous nous sommes donc assurés que la cinétique de gélification était terminée (ou suffisamment avancée) pour étudier les gels formés.

¹On définit un floc comme un cluster d'agrégats.

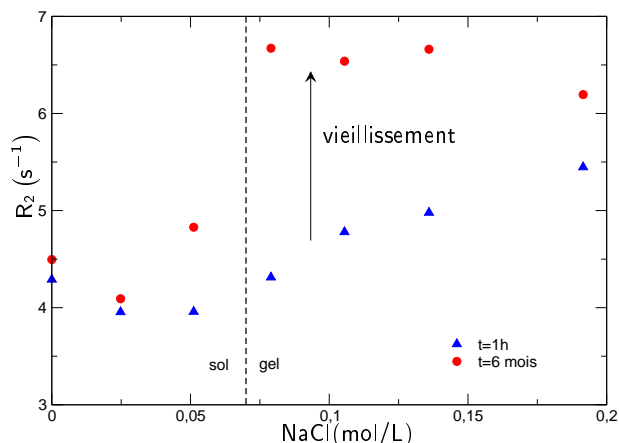


Figure III.23 : Taux de relaxation en fonction de la force ionique d'un système de TMA à 53% mesurés à quelques mois d'intervalles. On peut remarquer qu'à $I=0.05$ le système semble être en train de subir une transition sol-gel.

Tout d'abord, on remarque que les gels ainsi formés finissent par être caractérisés par le même taux de relaxation. Ceci suppose bien une structure similaire. Mais de quelle structure s'agit-il? Car autant nous pouvons expliquer le temps de relaxation d'un sol, autant celui du gel n'est pas trivial. Quelles sont les raisons du changement de R_2 ? S'agit-il d'une augmentation de $R_{2,s}$ ou de z_s ? Une étude thermique nous permettra de répondre à cette question.

ii. Analyse thermique des gels

Afin de déterminer quelles sont les origines des différences de taux de relaxation nucléaire entre un gel et un sol, nous avons étudié les variations de T_2 avec la température. Sur la figure III.24 sont reportées les droites d'analyse thermique des sols et gels. Le résultat est sans équivoque : l'ordonnée à l'origine varie brusquement lorsque l'on passe d'un sol à un gel. L'énergie d'activation (pente E_a), quant à elle, reste constante.

Il s'agit donc d'une augmentation brutale de l'épaisseur de la couche d'eau en surface mais ceci n'est qu'apparent, on préférera parler d'augmentation de la quantité d'eau liée (f_s). Nous modéliserons l'agrégation et tenterons de montrer comment elle peut augmenter la quantité d'eau liée.

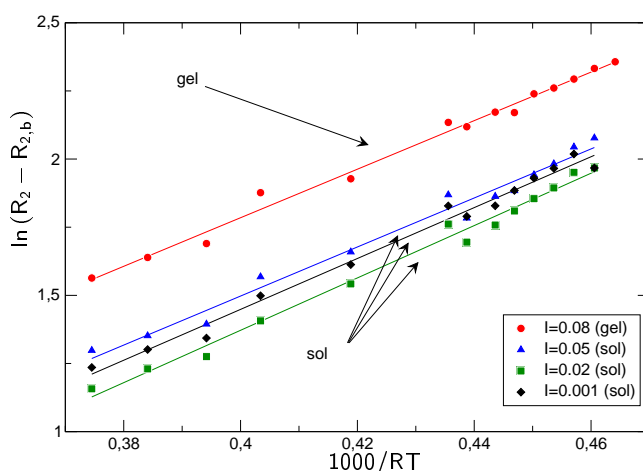


Figure III.24 : Étude thermique de la transition sol-gel

iii. Analyse de la structure par hystérésis de surfusion

Il est possible de s'assurer de ces résultats en faisant l'hystérésis de surfusion de ces systèmes (figure III.25). On note alors le même type de comportement que pour les sols et l'on remarque la différence d'amplitude relative à basse température. Nous avons reporté dans le tableau III.4 les valeurs calculées des épaisseurs de couche d'eau pour les sols et le gel. Ces résultats prouvent définitivement que *la couche d'eau mise en jeu dans notre modèle n'est pas celle diffuse puisqu'elle ne subit aucune variation pour les forces ioniques inférieures à celle correspondant à la transition sol-gel*. L'augmentation de z_s lors de la transition sol-gel n'est qu'apparente, il s'agit en fait d'une augmentation de f_s due à une agrégation lâche. Nous allons détailler ce point dans la suite.

L'analyse des taux de relaxation correspondants (figure III.26) montrent une différence de R_2 entre les sols et les gels aux basses températures. Nous n'avons pas trouvé d'explication à ce phénomène.

I (M)	état	z_s (nm)	
		hyst.	therm.
0.001	sol	1.49	1.39
0.02	sol	1.54	1.15
0.04	sol	1.47	1.70
0.08	gel	2.25	2.49

Tableau III.4 : Mesure de l'épaisseur de la couche d'eau liée en fonction de la force ionique par hystérèse de surfusion et analyse thermique

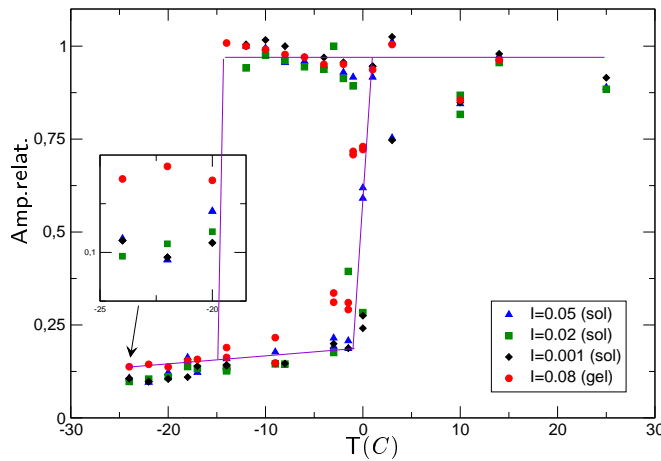


Figure III.25 : Étude par hystérèse de surfusion de la transition sol-gel (amplitude relative)

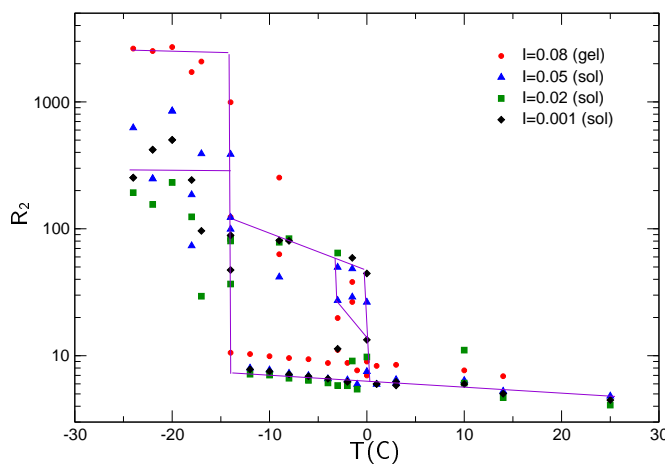


Figure III.26 : Étude par hystérèse de surfusion de la transition sol-gel (taux de relaxation)

b. Modèle d'agrégation lâche

L'augmentation apparente de z_s vient du fait que l'on suppose notre modèle toujours vrai et que l'on peut relier la quantité d'eau liée avec l'épaisseur z_s de la couche d'eau adsorbée. Toutefois une telle épaisseur de couche d'eau liée est difficilement envisageable d'autant que les résultats tendent à prouver que la force ionique n'influe pas sur l'épaisseur de la couche d'eau liée (tableau III.4 sauf pour le gel). On sait que la transition sol-gel est due à un collage en grappe (et pas à de l'agrégation compacte) des particules et tout porte à croire que ce type d'agrégation augmente la quantité d'eau liée. Pourtant on serait amené à penser que le rapprochement des particules a tendance à diminuer l'épaisseur de la couche en question. Cependant on peut imaginer que le « collage » de particules crée de la nouvelle eau liée (figure III.27) toujours en échange avec le bulk. On montre que dans l'hypothèse représentée sur la figure III.27 où un ménisque se forme tel qu'indiqué sur le schéma, la quantité relative d'eau liée supplémentaire par rapport à la seule eau comprise dans la couche d'eau liée d'épaisseur est donné par l'expression (considération purement géométrique)

$$\frac{\text{couche périphérique} + \text{ménisque}}{\text{couche périphérique}} = 2 \left[1 - \left(\frac{r}{r + z_s} \right)^3 \right] \quad (\text{III.12})$$

Soit un gain d'eau liée en surface de 60% environ (pour $r = 11$ nm et $z_s = 1.5$ nm) ce que l'on observe sur les valeurs de z_s entre le sol et le gel qui, dans notre ancien modèle, sont représentatives de la quantité d'eau liée.

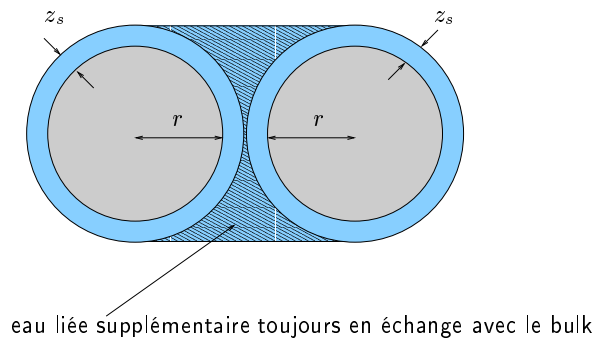


Figure III.27 : Augmentation de la quantité d'eau liée par collage des particules

c. Suivi cinétique de transition sol-gel

Afin d'appuyer le modèle de « collage » que nous venons de présenter, nous avons suivi plusieurs cinétique de transition sol-gel sur des sols à concentration égale mais à force ionique différente. Nous avons représenté sur la figure III.28 la fraction d'eau liée en fonction du temps $f_s = (R_2 - R_{2,b}) / (R_{2,s} - R_{2,b})$. On remarque que plus la force ionique est importante plus la cinétique de gelification est rapide. La valeur limite de f_s diminue lorsque la cinétique est plus rapide, la fraction d'eau liée pour ces systèmes est moins importante. Ces systèmes peuvent perdre de la surface par agrégation compacte et parce que le collage ne se fait plus à strictement deux particules mais à plusieurs; diminuant ainsi la fraction d'eau liée supplémentaire par collage, l'allure de la courbe pourrait faire penser à une agrégation selon le mode DLA [Meakin 83a, Meakin 83b, Witten 81, Witten 83] mais une interaction de type cluster-cluster serait à retenir [Kolb 83, Jullien 84]. Nous n'avons pas poursuivi cet axe de recherche mais cette technique présente un intérêt particulier pour l'étude de la gelification.

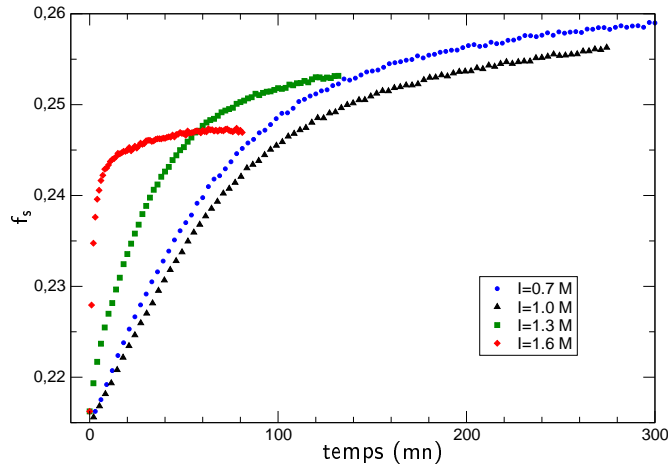


Figure III.28 : Suivi de cinétique de gélification lors de la transition sol gel de colloïdes de silices : fraction d'eau liée f_s en fonction du temps et pour différentes forces ioniques.

d. Conclusion

L'aggrégation lâche qui a lieu lors de la gélification semble donc être un phénomène bien visible en relaxométrie RMN. Par ailleurs les gels formés afin d'étudier l'échange de surface par séchage doux étaient des gels répulsifs : les particules ne s'étaient collées pas. Ainsi nous n'avons pas été gêné par l'augmentation de la fraction d'eau liée par agrégation. D'autres travaux ont aussi montré que la transition sol-gel répulsive n'était pas visible par RMN [Duval 01]. Des expériences supplémentaires sur les transitions sols-gel permettraient de s'assurer de la validité du modèle et de le perfectionner.

e. Études des gels : diagrammes I-C

Nous avons étudié le temps de relaxation mesuré en fonction de la force ionique et ce, pour plusieurs concentrations. Sur la figure III.29, sont reportés les temps de relaxation des systèmes en fonction de la force ionique pour les différentes concentrations.

Lorsqu'il y a plusieurs temps de relaxation nous avons annoté sur les points les amplitudes relatives (en %) du temps de relaxation.

Ces résultats concordent avec ceux de la littérature :

- pour de faibles concentrations ($C = 0.39\%$) : à basse force ionique le système est un sol caractérisé par un temps de relaxation unique et relativement constant ce qui suppose une invariance de l'épaisseur de la couche d'eau liée avec la force ionique. Au-delà d'une certaine force ionique le système flocule, la quantité de floccs est linéaire avec la force ionique comme on peut le remarquer en analysant l'amplitude relative du temps de relaxation correspondant aux floccs (figure III.30.b). Ce temps de relaxation est constant, donc la composition en silice et en eau est invariante par ajout de sol : les floccs ont la même composition,
- pour des concentrations intermédiaires ($C = 4.9\%$) : le système opère une transition sol-gel. Les gels formés sont hétérogènes du point de vue de la RMN. Pour de plus grandes forces ioniques ces gels opèrent une synérèse,
- pour de fortes concentrations ($C = 53\%$) : même remarques que pour les concentrations intermédiaires. En revanche la transition a lieu pour des forces ioniques plus faibles et le système est homogène. Nous avons exploré de plus grandes forces ioniques pour cette dernière concentration et l'on observe bien une synérèse bien au-delà de $I = 0.2M$. Par manque de temps et étant donné la cinétique de synérèse de ces systèmes aussi concentrés, nous n'avons pas approfondi cet aspect.

Nous avons reporté les états du système dans un diagramme I-C (figure III.30.a) où I est la force ionique définie comme la concentration en sel, qui sont similaires à ceux de la littérature [Mourchid 98].

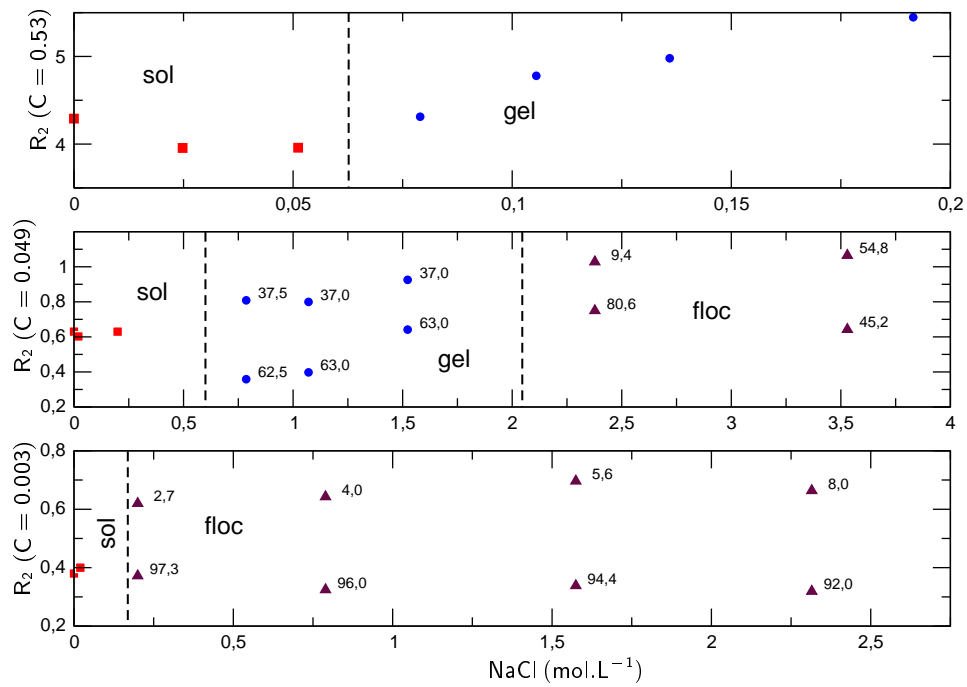
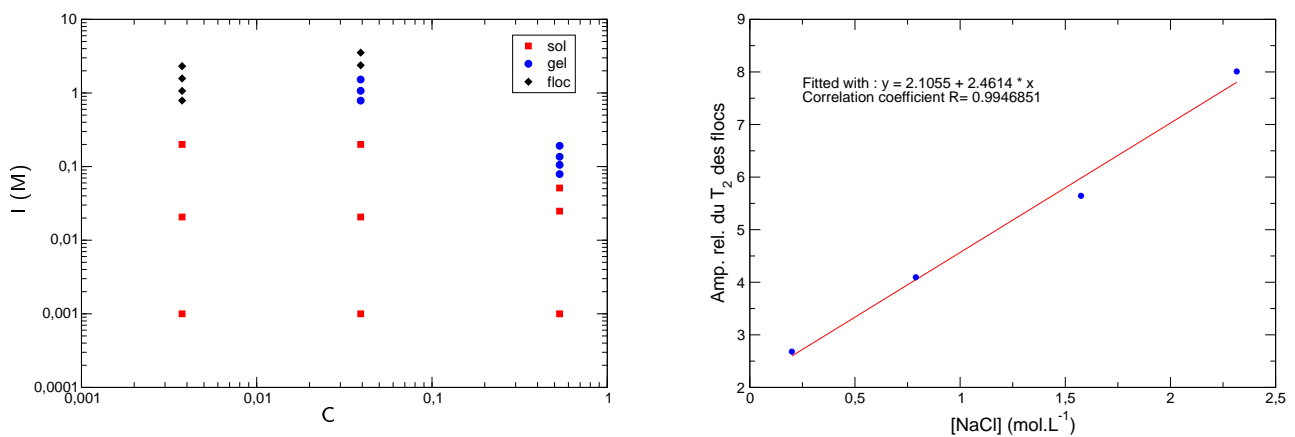


Figure III.29 : Taux de relaxation en fonction de la force ionique pour différentes concentrations de Ludox



(a) Diagramme I-C pour des Ludox TMA

(b) Augmentation de la quantité de floes en fonction de la force ionique

Figure III.30 : Diagramme I-C pour les systèmes de Ludox TMA et quantité de floes formée

4. Influence du pH

a. Protocole expérimental

Afin de pouvoir étudier l'influence du pH, nous avons placé des sols de silice colloïdaux dans des sacs à dialyse qui permettent de contrôler la force ionique et le pH de ces solutions tout en conservant la concentration en particule fixée. Pour éliminer l'influence de la force ionique par ajout d'acide ou de base, nous avons préparé un fond salin pour chacune des solutions.

b. Expériences introductives

Tout d'abord, on vérifie que la relation linéaire entre R_2 et C est toujours vérifiée, on observe de plus de fortes variations du coefficient directeur en fonction du pH (figure III.31). L'étude se poursuit en variant le pH et à concentration fixée. Les variations de R_2 en fonction du pH sont surprenantes (figure III.32). Premièrement parce qu'elles sont très différentes de celles obtenues par Van der Beek et Cosgrove (les nôtres ayant été réalisées sur plusieurs types de particules de silice) qui ne faisaient apparaître des variations de R_1 (et non R_2) qu'aux pH $\simeq 1$ et pH $\simeq 14$. Deuxièmement parce que le temps de relaxation R_2 de nos résultats subit une très forte variation aux alentours du point de charge nulle et du $\text{pK}_a \simeq 7$ de la silice. Les variations de R_1 et R_2 ne sont pas comparables, comme la stipulé Cosgrove ; nos résultats l'attestent. Plusieurs interrogations surviennent à l'issue de ces observations concernant nos résultats. Les variations sont-elles dues aux variations de l'épaisseur de la couche d'eau (z_s) ? À celles de $R_{2,s}$ c'est-à-dire des variations de l'énergie d'adsorption, ou les deux ? Les variations de la surface effective S_{eff} et de C ne sont pas significatives bien qu'il y ait un peu de perte due à une légère agrégation mais l'ordre de grandeur des variations assure qu'il ne s'agit pas de cela. On remarque toutefois que la plupart de ces solutions ont subi une transition sol-gel dès lors que le pH était trop proche du point de charge nulle (PCN à pH $\simeq 3$) et la concentration trop élevée. Enfin l'augmentation de z_s (ou f_s) observée est bien trop élevée pour être imputée uniquement au collage de particules en grappe qui, rappelons-le, ne représente qu'une fraction additionnelle de l'eau liée. L'analyse thermique viendra confirmer cela.

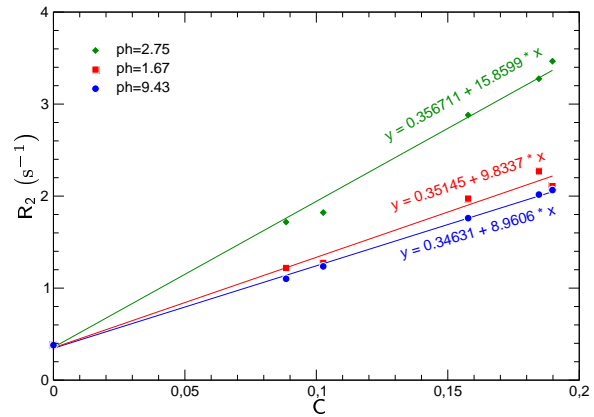
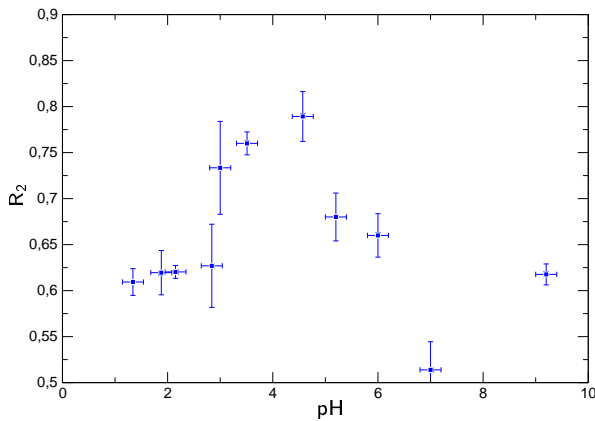


Figure III.31 : Taux de relaxation en fonction de la concentration pour différents pH

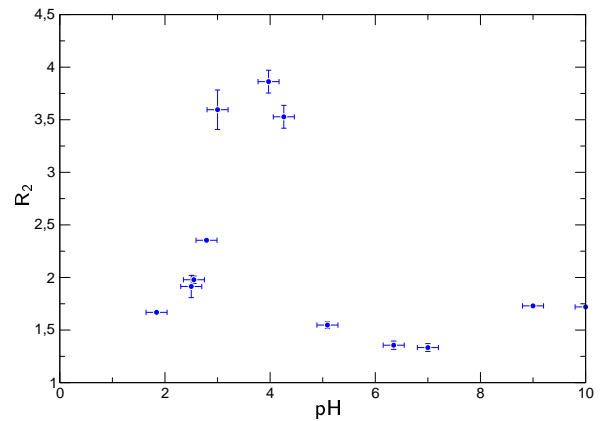
c. Déterminations de E_a et z_s par analyse thermique

Il apparaît clairement que la charge de surface est le paramètre important puisque les fortes variations de R_2 se font aux alentours du PCN et du pK_a . Nous savons par ailleurs que les variations du taux de relaxation de l'eau $R_{2,b}$ en fonction du pH sont négligeables par rapport aux valeurs de R_2 mesurées. Il est aisé de vérifier que les variations de R_2 sont proportionnelles à la concentration en particules (figure III.31). La relation $R_2 - R_{2,b} = (R_{2,s} - R_{2,b}) \rho S_{\text{eff}} z_s C$ est toujours vraie et seuls z_s et $R_{2,s}$ varient. Reste à savoir si c'est indépendamment ou non. Pour ce faire, on effectue l'étude en température des sols pour les différentes valeurs de pH. Nous avons vu précédemment l'expression de $R_{2,s}$ en fonction de la température :

$$\ln(R_2 - R_{2,b}) = \frac{E_a}{RT} + \ln(\rho S z_s C a_0) \quad (\text{III.13})$$

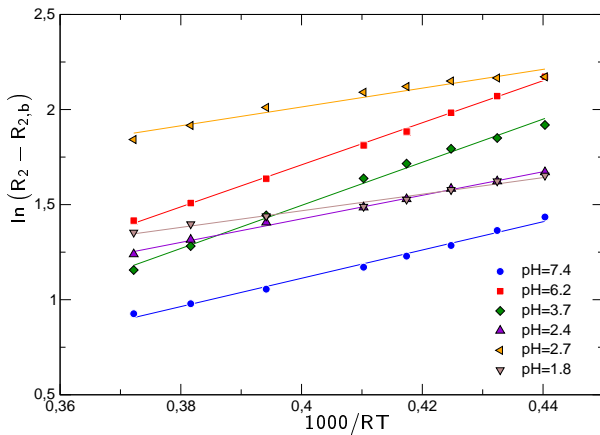


(a) R_2 en fonction du pH pour des Ludox LS ($C = 0.047$)

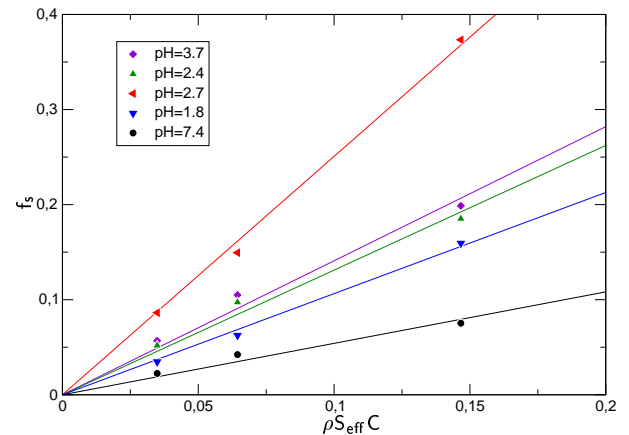


(b) R_2 en fonction du pH pour des Ludox TM 40 ($C = 0.14$).

Figure III.32 : R_2 en fonction du pH pour des ludox LS et TM40



(a) Analyse thermique en fonction du pH. Les pentes donnent E_a et l'ordonnée à l'origine z_s avec l'hypothèse que a_0 est constant.



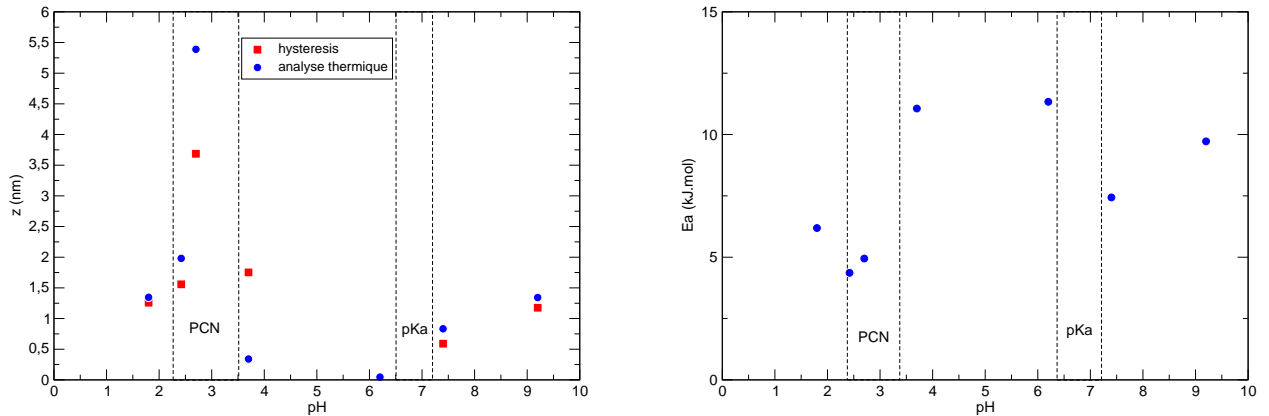
(b) Détermination de f_s par la méthode d'hystérèse de surfusion. Les pentes ainsi déterminées donnent accès à z_s

Figure III.33 : Détermination E_a et z_s en fonction du pH pour des ludox HS 40

La pente de ces droites à fraction massique constante (figure III.33.a) nous mène à l'énergie d'adsorption (figure III.34.a) et l'ordonnée à l'origine permet de déterminer z_s (figure III.34.). On peut se poser la question de savoir si les variations de pente de sont pas dues à des variations de $R_{2,s}$ à travers a_0 . En effet, l'étude en température fournit E_a mais l'ordonnée à l'origine fait intervenir le produit $a_0 z_s$ pour déterminer z_s par l'analyse thermique nous avons fait l'hypothèse que a_0 était constant. Ce paramètre ne dépendant apparemment pas de l'état de la surface mais du type de molécule et de l'oxyde, mais rien ne le prouve *a priori*.

d. Mesure de z_s par hystérésis de surfusion

Pour répondre à la précédente interrogation, il suffit d'utiliser la technique d'hystérésis de surfusion qui permet de déterminer z_s . On utilise alors des sols à iso-pH mais à fraction massique C différentes. Il nous est seulement possible d'accéder à z_s (et pas à E_a) mais les résultats sont concluants (figure III.33). Pour pH=6.2 nous n'avons pas réussi à mesurer d'amplitude significative, la petitesse de la valeur de z_s prévue par l'analyse thermique suppose que nous sommes à la limite de la technique d'hystérésis de surfusion (signal trop faible).



(a) Épaisseur de la couche d'eau liée en fonction du pH pour des Ludox HS 40. Une partie de la valeur de z_s aux alentours du PCN est due à l'agrégation.

(b) Énergie d'activation en fonction du pH pour des Ludox HS 40

Figure III.34 : E_a et z_s en fonction du pH pour des ludox HS 40

e. Interprétations

Les résultats montrent que les variations de R_2 à l'approche du PCN sont principalement dues à l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'eau et à l'agrégation pour partie. L'énergie d'adsorption, quant à elle, diminue à l'approche du PCN; ceci peut se comprendre par le fait que même si la charge globale d'une particule de silice est nulle au voisinage du PCN, mais ceci résulte toujours de l'égalité des charges négatives et positives.

D'une part, les molécules d'eau sont moins attirées car le champ électrique est affaibli, d'où une augmentation de z_s . D'autre part, l'affaiblissement du champ électrique créé par la particule n'impose plus (ou moins) d'orientations particulières des molécules d'eau (dipôle dans un champ électrique en compétition avec l'agitation thermique), d'où une diminution de l'énergie d'activation. Ces résultats montrent que le cortège de contre-ion reste quand même à une certaine distance. Aux alentours de pH=7, il y a aussi une variation de R_2 et z_s due au passage de la forme SiO^- à SiOH dont le pKa d'équilibre se situe entre pH=6.8 et pH=7.2 [Foissy 98], ce qui a pour effet de faire varier la charge de surface et donc l'état de surface : l'énergie d'activation s'en trouve modifiée. La présence d'un PCN prouve l'existence de 2 pKa, celui acide n'est pas mentionné ici.

Une étude complémentaire sur des systèmes très dilués, pour s'assurer de ne pas avoir agrégation, sera plus rigoureuse mais l'étude des systèmes dilués par les techniques que nous avons mises au point ne sont pas adaptés.

VI. Influence de la pollution

Dans cette dernière section, nous étudions l'influence de la pollution de l'oxyde étudié par d'autres métaux. Pour cela, nous avons utilisée les résultats de Piculell [Piculell 86a] qui portaient sur l'étude de la dépendance du taux de relaxation de surface en fonction du rayon des particules. En premier lieu, il faut s'assurer que l'état de surface soit le même pour toutes les variétés de particules afin de pouvoir faire une étude comparative rigoureuse. Toutefois les particules de silice utilisées étaient polluées par du sodium. Nous allons rappeler dans le tableau III.5 les valeurs des paramètres qui concernent les particules utilisées par Piculell pour ses expériences.

A_{sp}^a ($m^2 \cdot g^{-1}$)	diamètre de particule (nm)				polydispersité ^f	$10^3 \frac{W_{Na_2O}}{W_{SiO_2}}$	n_{Na} (nm^2) ^g	$\frac{W_{Na_2O}}{W_{H_2O}}$	pH ^h
	$D_{A_{sp}}^b$	D_{BET}^c	D_{EM}^d	D_{DLS}^e					
500	5.5	5.5	—	21.4	0.72	26.0	1.0	0.159	10.2
360	7.6	—	—	24.0	0.34	12.7	0.7	0.276	9.6
241	11.3	—	13	28.5	0.32	10.3	0.8	0.381	9.5
226	12.1	—	18	24.2	0.30	10.8	0.9	0.595	9.8
133	20.5	—	35	40.7	0.14	7.0	1.0	0.600	9.5
78	35.0	46	53	61.2	0.06	5.5	1.4	0.362	9.5
68	40.1	56	80	82.5	0.10	3.5	1.0	0.600	9.6

^aÀ partir de la titration de NaOH [Sears 56].

^bÀ partir de A_{sp} avec $\rho_{SiO_2} = 2.20 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$.

^cMesure BET par adsorption de N_2 .

^dMesure par microscopie électronique.

^eMesure par diffusion dynamique de la lumière.

^fDéfinie comme la variance normalisée du coefficient de diffusion des particules, mesurés par DLS.

^gNombre d'atomes de sodium par nanomètre carré, calculé avec le rapport W_{Na_2O}/W_{SiO_2} et A_{sp} .

^hMesuré au pH-mètre directement dans les sols.

Tableau III.5 : Caractéristiques des sols de silice étudiés par Piculell. Directement reportées de [Piculell 86a].

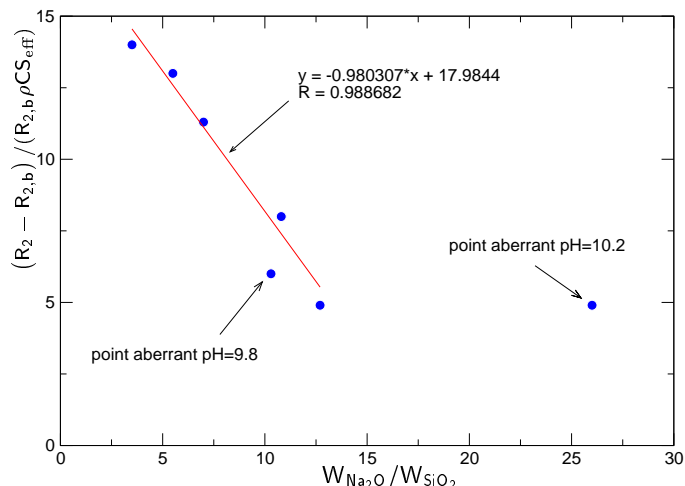
Nous pouvons d'ores et déjà faire la remarque que les particules avec un pH de 9.8 et 10.2 doivent être exclues de l'étude en raison d'un pH trop éloigné des autres particules qui ont un pH identique à la précision du pH-mètre près. Le rapport $p = W_{Na_2O}/W_{SiO_2}$ quant à lui est représentatif de la pollution en oxyde de sodium à la surface.

On va s'intéresser à la corrélation entre les mesures de R_2 et la pollution en sodium ; les résultats se trouvent sur la figure III.35. Nous avons représenté aussi les deux points de pH 9.8 et 10.2 que nous avons jugé d'état de surface différent. Le paramètre utilisé par Piculell est $(R_2 - R_{2,b})/R_{2,b} \rho C S_{eff}$ qui est égal à $R_{2,s} z_s$ dans notre modèle. On remarque alors qu'il y a clairement une corrélation entre cette variable et la pollution.

Tous les résultats que nous avons présentés jusqu'à maintenant nous mènent à penser que les variations sont dues aux changements de la valeur de $R_{2,s}$. Ainsi les mesures de relaxométrie sont très dépendantes de la pollution de l'oxyde qui a tendance à changer le taux de relaxation de surface. De manière générale la dépendance est forte vis-à-vis du type d'oxyde étudié.

Les travaux de Piculell portaient en fait sur la dépendance au rayon des particules mais il semblerait que le rayon des particules qu'il utilisait et leur pollution étaient liés. Nous n'avons pas trouvé d'autres travaux concernant la dépendance de la relaxométrie RMN d'oxydes en solution en fonction de la taille des particules (si ce n'est à travers la surface spécifique). À la suite de nos travaux, on peut conclure que s'il y a dépendance de $R_{2,s}$ ou z_s au rayon des particules, à état de surface identique, c'est donc que la couche de Stern ou couche liée dépend du rayon des particules. Ceci est envisageable : le champ électrique créé par une particule chargée, à charge surfacique constante, augmente au carré de son rayon. Les grosses particules attirant plus le cortège de contre-ions vers leur surface, l'épaisseur de

Figure III.35 : $R_{2,sz}$ en fonction de la pollution en sodium pour les travaux de Piculell. La régression a porté sur l'ensemble des points sans les 2 concernant des particules de pH estimé trop différents des autres.



la couche d'eau liée devrait diminuer avec le rayon des particules (à état de surface rigoureusement identique).

En ce qui concerne l'application de nos travaux, nous montrerons par la suite que les particules dont nous aurons la charge de suivre la formation sont relativement monomodales et dans ce cas l'influence de ce paramètre ne remettra pas en cause les travaux préliminaires.

VII. Conclusion

L'étude des systèmes modèles nous donne la possibilité de prévoir les variations du temps de relaxation T_2 en fonction des paramètres physico-chimiques importants du système que sont : la concentration, la taille, le pH et la force ionique. De plus, les études que nous avons menées nous ont permis d'obtenir des résultats très intéressants sur les oxydes en solution et particulièrement à propos de la couche d'eau liée, que nous soupçonnons être la couche de Stern (en dehors de l'agrégation) si peu détaillée dans la littérature. Nous avons obtenus des résultats tout aussi intéressants sur les gels, où la structure interne et le vieillissement sont parfaitement identifiables par relaxométrie RMN.

Beaucoup d'autres études auraient pu être menées sur ces systèmes avec de multiples applications mais à présent il faut nous concentrer sur une application en particulier : celle de la synthèse de nanoparticules d'oxydes en solution en fonction du temps. Les investigations que nous avons faites sont suffisantes au contrôle et au suivi de ces synthèses, mais peuvent ouvrir de nouvelles pistes pour des études ultérieures.

Références

- [Bockris 63] J. O'M. BOCKRIS, M. A. V. DEVANATHAN ET K. MULLER. On the Structure of Charged Interfaces. *Proceedings of the Royal Society of London Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, vol. 74, no. 1356, pages 55–79, Jun 1963.
- [Bockris 00] J. BOCKRIS, A. REDDY ET M. GAMBOA-ALDECO. *Modern Electrochemistry*, volume 2A. Kluwer Academic Publishers, second edition, 2000.
- [Brown 99] G.E. BROWN, V.E. HENRICH, W.H. CASEY, D.L. CLARK, C. EGGLESTON, A. FELMY, D.W. GOODMAN, M. GRATZEL, G. MACIEL, M.I. MCCARTHY, K.H. NEALSON, D.A. SVERJENSKY, M.F. TONEY ET J.M. ZACHARA. Metal Oxide Surfaces and Their Interactions with Aqueous Solutions and Microbial Organisms. *Chemical Reviews*, vol. 99, no. 1, pages 77–174, 1999.
- [Casey 94] WILLIAM H. CASEY. Enthalpy changes for Bronsted acid-base reactions on silica. *Journal of colloid and interface science*, vol. 163, pages 407–419, 1994.