

LC 26. Technique de caractérisation des matériaux inorganiques

Niveau : L3

Prérequis

- * RNN
- * Diffraction rayon X
- * activité d'un constituant
- * Constante d'équilibre
- * Zéolites
- * Adsorption

Bibliographie

Introduction Pédagogique

- * Cours de fin de L3 car il faut que l'élève ait un certain recul sur plusieurs notions de chimie
- * Il se place dans un module sur l'étude des matériaux inorganiques, et vient après un cours sur la synthèse de matériaux comme les zéolithes
- * Dans ce cours on va proposer de voir plusieurs techniques de caractérisation et on ne pourra bien sûr pas être exhaustif
- * On a fait le choix de se concentrer sur l'étude d'une zéolithe, on va en faire l'étude pas à pas avec l'élève, le but n'étant pas qu'il découvre des méthodes, mais qu'il renvestisse des connaissances qu'il possède en RMN, DRX afin de bien comprendre la démarche ici
- * Pour enrichir la leçon dans la réalité et ne pas ajouter de difficultés à l'élève on fera l'étude dans le but de caractériser un catalyseur. L'élève connaît déjà les caractéristiques importantes en catalyse, cela permettra de se concentrer sur le cœur de la leçon
- * On ne détaillera pas le fonctionnement des appareils, on le suppose déjà connu, on fera des simples rappels ou des compléments ici
- * Le but est de montrer à l'élève une démarche de caractérisation des matériaux, à savoir on se demande quelles sont les caractéristiques du matériau et ensuite on la détermine avec une technique expérimentale
- * On ne présentera pas les appareils en pratique dans ce cours, cela sera fait au cours du TP suivant la leçon ou d'activité documentaires
- * Difficulté : bien comprendre pourquoi on utilise chaque technique et ce qu'elle nous apporte
- * TD : comparaison matériaux et calcul isothermes BET (pas le temps)
- * TP : détermination d'un matériau, réalisation des caractérisations, utilisation de tables de ref et logiciels.

Introduction

- * Tout au long de l'histoire les hommes ont utilisés différents matériaux afin de répondre à certains besoins
- * Pour commencer on va déjà définir un matériau comme un solide qui a été façonné d'une façon à avoir des propriétés particulières et très souvent dans le but de répondre à un besoin
- * **Projo** : dans l'histoire de l'humanité on peut voir l'évolution dans les matériaux utilisés, ce qui correspond à un changement dans les besoins et les techniques de fabrication
- * Aujourd'hui les besoins sont très spécifiques, et pour répondre à ces besoins il faut trouver des matériaux avec des propriétés très précises
- * Les propriétés des matériaux dépendent d'un grand nombre de facteurs comme la composition, la structure, la surface. C'est pourquoi avant d'utiliser un matériau on va avoir besoin de le caractériser
- * On va dans ce cours prendre l'exemple d'une zéolithe qu'on aurait synthétisée pour ces propriétés catalytiques (on mélange silice, alumine et on chauffe en présence d'agents structurants ; micelles), le but sera de la caractériser

Objectif : Connaître différentes techniques pour caractériser un matériau

Transition : La première chose à faire c'est déjà de connaître la composition du matériau

I. Etude de la structure

A. Détermination de la composition

* La formule brute d'une zéolithe est $(\text{Si}_b \text{Al}_{1-b} \text{O}_2)_b$ avec $b \in [0; 1]$

* On va donc chercher à trouver le ratio Si/Al car il va déterminer grandement les propriétés du matériau

* On va par là avoir recours à une technique que vous connaissez qui est de la RMN, mais en phase solide ici

* On a déjà vu qu'en phase liquide, le terme de couplage dipolaire

$$E_d \propto \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle = 0 \quad \text{grâce au mouvement Brownien}$$

* Ce n'est pas le cas dans le solide, mais pour s'affranchir de ce terme, on fait tourner l'échantillon sur lui-même, autour d'un axe incliné de 54° par rapport au champ B_0 (projo)

↳ on appelle cet angle l'angle magique.

* Il faut que la vitesse de rotation soit suffisamment grande ($\sim 30 \text{ kHz}$)

* Dans notre cas on va faire non pas une RMN du proton mais une RMN du Silicium 29 , qui possède un spin nucléaire $1/2$

* En fonction de l'environnement du silicium on n'aura pas les mêmes déplacements chimiques (projo)

↳ En intégrant les 5 pics qu'on observe on arrive à conclure que le rapport Si/Al vaut 2.6 dans la zéolithe qu'on étudie ici

Transition: On connaît la composition de la zéolithe qu'on étudie, mais ce qui va aussi grandement jouer sur les propriétés c'est la structure cristalline

B. Détermination de la structure cristalline

* Pour déterminer une structure cristalline, on va pouvoir faire de la diffra^s des rayons X, cela va nous permettre de trouver les paramètres de maille

* Dans cette méthode on irradie le cristal avec des rayons X

~~Les rayons X sont irradiés~~

* Les plans d'atomes vont diffracter la lumière, et dans certaines directions bien précises les interférences ne sont pas destructives

↳ on obtient des pics de diffraction

* Projo : Si on regarde ce schéma, un rapide calcul de chemin optique

nous indique que les interférences sont constructives si

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad : \text{Loi de Bragg}$$

* Dans le cas du matériau que l'on étudie, on obtient ce diffractogramme (projo)

↳ On peut voir que dans ce cas il y a un grand nombre de pics et que faire l'étude à la main serait longue et compliquée

* On compare donc les résultats obtenus à des tables dans des bases de données recensant un grand nombre de structures

* Ici on obtient cette structure, ce qui correspond à la faujasite (projo)

Transition : On a pu obtenir la composition et la structure ~~cristalline~~

cristalline de la zéolithe, on a dit dans l'intro qu'on souhaitait

s'en servir comme d'un catalyseur hétérogène

En catalyse hétérogène les réactions se font à la surface, il pourrait donc être bien d'avoir des informations dessus

II - Etude de la surface

A - Visualisation de la surface

- * Quand on veut visualiser des choses de petite taille on peut utiliser un microscope
- * Mais les microscopes optiques ont une limite de résolution qui vaut en maximum $0,2 \mu\text{m}$ à cause de la diffraction
 - ↳ ne permet pas de voir la structure $\Rightarrow$ il faut un autre techniq
- * On peut utiliser la microscopie électronique à Balayage (projo)
- * Dans cette techniq on irradie l'échantillon avec un faisceau d'électrons incidents, cela provoque l'émission d'électrons dit secondaires, qui ensuite sont amplifiés et détectés et convertis en signal électrique.
 - ↳ Cela nous permet de récupérer une image de la surface (projo)
- * On a même des techniq pour voir encore plus en détail la surface, on peut faire de la microscopie électronique à transmission
- * Dans cette techniq on envoie des électrons encore plus énergétiques ($\sim \text{keV}$) ils vont traverser l'échantillon et sont récupérés de l'autre côté
 - ↳ on peut obtenir une nouvelle image (projo)
- * Cette fois on voit bien la structure cristalline avec les pores par la technique évoquée

Transition : On a une image de la surface, mais ce qui va pouvoir nous intéresser en catalyse c'est sa capacité à adsorber des molécules

- ↳ on aimerait bien pouvoir déterminer le nombre de sites actifs

B- Détermination de la surface spécifique

- * Un paramètre très important pour caractériser la matière que l'on va utiliser en catalyse est sa surface spécifique
- ↳ c'est la surface qui est disponible par gramme de produit
- * Plus elle est grande moins on a besoin d'utiliser de quantité de catalyseur
- * Mais comment fait-on pour la déterminer ?

* On trace des isothermes d'adsorption, on met le matériau en présence d'un gaz qui va pouvoir s'adsorber dessus, et on augmente progressivement la pression à T constant

* On va regarder la réaction $A_{(g)} + \overset{\text{Site actif}}{*} = A^*$ ← molécule adsorbée

* On fait 3 hypothèses :

- Les sites sont tous équivalents
 - L'adsorption est indépendante du nombre de molécules adsorbées
 - Adsorption monocouche
- } Modèle Langmuir

* L'activité d'un composé est égale à son taux de recouvrement

$$a(A^*) = q/q_{\max} = \theta_A \quad \text{avec } q \text{ le nombre de sites occupés par } A$$

$$K^0 = \frac{\theta_A}{P_A/P^0 + \theta} \quad \text{or } \theta_A + \theta = 1$$

$$\Rightarrow \theta_A = \frac{K^0 P_A}{P^0 + K^0 P_A} \quad \text{on peut tracer les isothermes (python)}$$

* Mais nous ce qu'on cherche c'est $q_{\max}$ $\Rightarrow$ on peut linéariser

$$\frac{q_{\max}}{q} = 1 + \frac{P^0}{K^0 P_A} \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{q} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{P^0}{K^0 q_{\max}} \cdot \frac{1}{P_A}$$

* Si on trace $\frac{1}{q} = f(P_A)$ on obtient une droite avec comme ordonnée à l'origine $1/q_{\max}$ (projo)

* A partir de $q_{\max}$ on peut remonter à la surface spécifique

↳ L'aire de l'échantillon vaut $A = q_{\max} \cdot S$

avec S la surface occupée par la molécule A (par N_2 : $S = 0,16 \text{ nm}^2$)
Ar: $S = 0,14 \text{ nm}^2$)

$$\boxed{S = \frac{q_{\max} \cdot S}{m}}$$

* Pour une faujosite on trouve une surface spécifique de $600 \text{ à } 750 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

↳ très grande valeur: utile en catalyse

⚠ Ce modèle a des limites, on peut avoir des multicouches, des sites non équivalents, une dépendance en O_A Brunauer

↳ il faudrait utiliser un nouveau modèle (~~Brunauer~~ - Emmett - Teller)

↳ on verra ça en TD

Conclusion: On a vu dans ce cours quelques méthodes pour étudier

le zéolithes, mais il existe d'autres méthodes (description thermoprogammée

Analyse thermogravimétrique) qui servent pour déterminer d'autres caractéristiques

• ~~DRX~~

• RNN permet avoir composition

• DRX par structure cristalline

• Microscopie par surface

• Isotherme adsorption par surface spécifique