

LC 26: Techniques de caractérisation de matériaux inorganiques.

Niveau: L3

- Prérequis:
- Synthèse des zéolites (L3)
 - Adsorption / desorption de gaz (L3)
 - Modèle de Langmuir, modèle BET (L3)
 - RMN du proton (L1, L2)
 - Acidité de Brønsted et de Lewis (L1)

Intro péda: → cours de niveau L3 dans un module sur la synthèse et la caractérisation des matériaux inorganiques.

→ Avant: Synthèse des silices mésoporeuses et zéolites.

→ Déjà connaissance des solides via la catalyse hétérogène ⇒ phénomène de sorption.

→ Prérequis:

→ On se base sur l'exemple des zéolites pour aborder cette leçon.

Objectif: que les élèves sachent comment caractériser une zéolite lors de sa synthèse.

Choix: on ne parle pas de DRX car déjà vu dans ce cours de cristallo.

TD: comparaison entre matériaux

TP: synthèse et caractérisation de zéolites.

Intro: → Matériau = solide façonné par l'homme dans le but de remplir une fonction.

→ Déjà vu : synthèse d'une zéolithe

1) Structure primaire de silice ⇒ TOES + structurant

2) Alumination (aluminates de sodium comme source)

3) Echange ionique (par exemple Ni^{2+} à la place de Na^+)

⇒ caractérisation du matériau final et des intermédiaires.

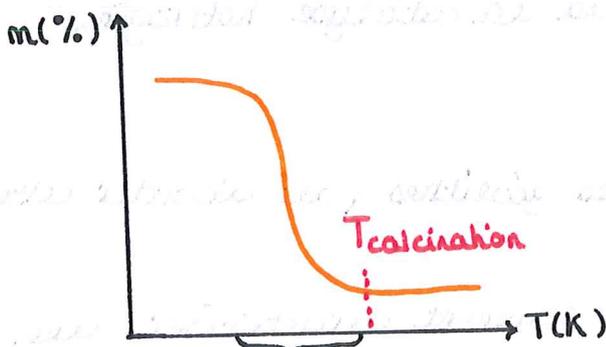
Objectifs: - connaître quelques techniques de caractérisation
- savoir exploiter des résultats d'analyses.

1. Analyses structurales des matériaux.

A) Analyse thermogravimétrique.

→ Première analyse car nécessite peu de produit et elle est rapide.

→ On regarde l'évolution de sa masse en fonction de la température WIKI "ATG"



désorption du structurant, de l'eau...

→ Appareillage.

→ Informations : m devient constante ⇒ tous les pores sont desorbés.

→ $T_{calcination}$ = température minimale pour éliminer toutes les impuretés

→ Pour Al-KIT-6-Ni : $T = 500^\circ C$

Tr: ATG = première analyse qui permet de connaître la température minimale qui permet d'éliminer les impuretés mais ne donne pas d'information quantitative sur les pores.

B) Analyse par sorption de gaz.

→ Pour une espèce A : $A_{(gaz)} + M_{(s)} \rightleftharpoons A-M_{(s)}$

↓
site actif

↳ molécule adsorbée

→ 2 modèles :

- Langmuir (1914) : $\theta_A = \frac{K P_A / P^0}{1 + K P_A / P^0}$

↓
proportion de sites occupés

- Brunauer, Emmett et Teller (BET) (1938) :

$$v = v_{\text{mono}} \frac{c P_A / P_A^{\text{sat}}}{\left(1 - \frac{P_A}{P_A^{\text{sat}}}\right) \left(1 - \frac{P_A}{P_A^{\text{sat}}} + c \frac{P_A}{P_A^{\text{sat}}}\right)}$$

↓
volume de

gaz adsorbé / g d'adsorbant

↓
volume de la monocouche.

→ Isotherme : À T fixe, on trace $v = f\left(\frac{P_A}{P_A^{\text{sat}}}\right)$ en adsorption et en désorption

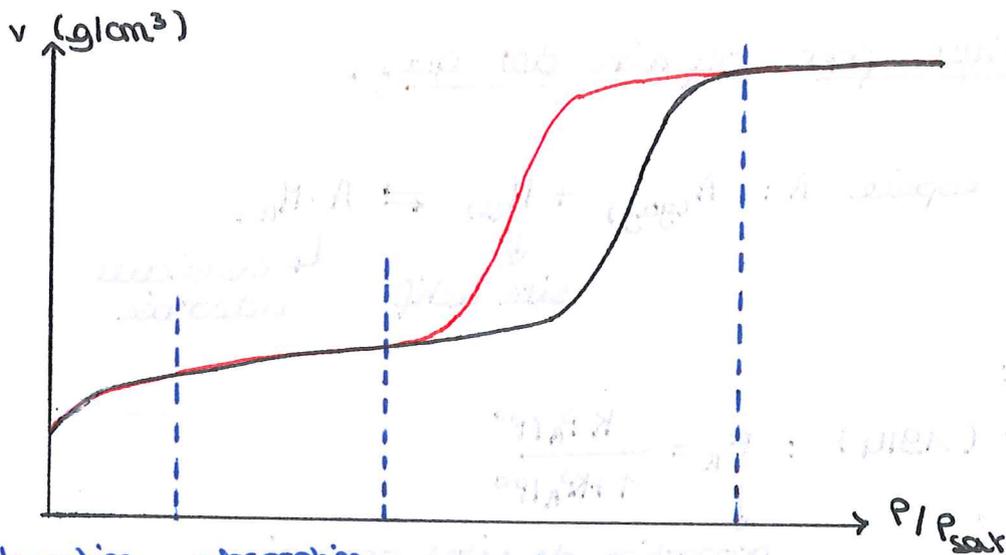
⇒ 6 types d'isothermes

→ Pour Al-KIT-6-Ni : type IV **ARTICLE SITE ANTHONY**

⇒ matériaux mésoporeux (pores de d_v 2 à 50 nm)

Hysteresis dû au phénomène de capillarité (condensation dans les pores) ⇒ retard de sa désorption par rapport à l'adsorption.

⇒ Pente raide donc pores de tailles identiques sinon moins raide car pas adsorption identique dans les pores.
condensation



adsorption dans les micro-pores absorption monocouche condensation adsorption multi-couche sur la surface externe

→ On extrait V_{mono} + hypothèses sur le volume d'une molécule ⇒ nbre de molécules

ATKINS
p. 921

Pour N_2 : chaque molécule occupe une surface de $0,16 \text{ nm}^2$
⇒ surface spécifique

→ Pour Al-KIT-6-Ni : $V_{mono} = 106,84 \text{ cm}^3/\text{g}$

$S_{BET} = 464 \text{ m}^2/\text{g}$

Pour KIT-6 : $V_{mono} = 207,47 \text{ cm}^3/\text{g}$ et $S_{BET} = 902,7 \text{ m}^2/\text{g}$

Pour Al-KIT-6 : $V_{mono} = 125,5$

$S_{BET} = 545,9$

Tr: Grâce à ces techniques, on a des informations sur la structure poreuse. Cependant, on a pas d'information sur la nature des atomes.

II - Analyses au niveau moléculaire

A) La RMN

→ Echantillon solide donc RMN du solide

→ Hamiltonien pour les interactions quadrupolaires et anisotropie du déplacement chimique :

- RMN liquide ⇒ moyennait à 0 par le mouvement brownien

- RMN solide : non nul . $H \propto 3 \cos^2 \theta - 1$

↳ angle entre \vec{B}_0 et axe de l'échantillon

⇒ angle magique : $\theta = 54,74^\circ \Rightarrow H = 0$

→ RMN de l'Al ⇒ distinction entre géométrie de l'aluminium.

Al octaédrique VS Al tétraédrique

extra-réseau

$\delta \approx 0,1$ ppm

~~dans la maille cas~~
dans la structure silicatée $\delta \approx 50$ ppm

⇒ Pour Al-KIT-6 ⇒ pas d'octaédrique

→ RMN du silicium ⇒ nbr de Al par Si

Figure 2.7 article

$$\frac{R_{Si}}{R_{Al}} = \frac{\sum_{n=0}^4 I(Si-nAl)}{\sum_{n=0}^4 0,25 n I(Si-nAl)}$$

Tr: On connaît mieux la nature des sites, on va chercher à caractériser la réactivité de la zéolithe.

B) La température desorption thermogrammé

→ TPD : Temperature programmed desorption

→ zéolithe = propriété acide

⇒ analyse par desorption de molécule basique

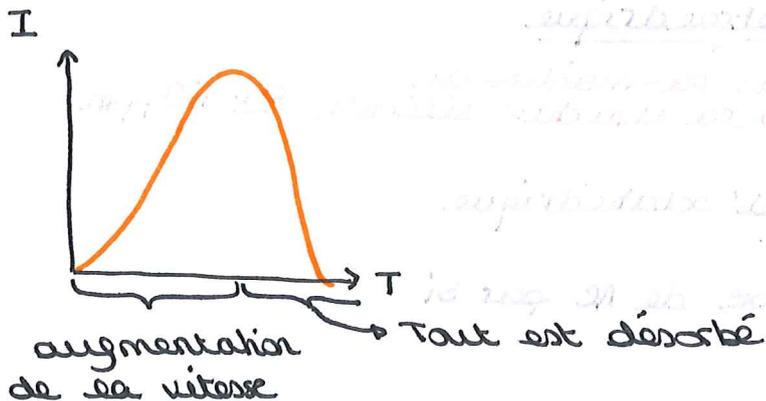
→ 2 types d'acidités :



→ Technique :

- 1) Calcination \Rightarrow on libère les pores
- 2) Adsorption de NH_3 à plusieurs températures
- 3) lavage à $\text{He} \Rightarrow \text{NH}_3$ adsorbé en monocouche
- 4) Désorption de NH_3 en augmentant T.

On mesure la concentration de NH_3 désorbée.



$\Rightarrow T_M$ traduit la force de l'acidité
 $\Rightarrow I_M$ traduit le nombre de site acide

→ Graphe article p. 115

Conclusion : → Méthode d'étude des sites actifs et de la structure macro des pores.

Ouverture : P DRX
microscopie

Bibli : - Zeolite as characterization and Catalysis

- Site anthony
- Thèse Vania SANTOS
- ATKINS
- Bailon - Dorlot
- Rouessac