

ÉCOLE DOCTORALE Science, Santé et Technologie

Laboratoire Chimie des Interfaces et Milieux Electrolytiques

**Laboratoire Expertises Chimiques et Physicochimiques du Centre d'Etude du
Ripault – CEA**

THÈSE présentée par :

Benoît MOREL

soutenue le : **03 juillet 2008**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université François - Rabelais**

Discipline/ Spécialité : **CHIMIE**

**Vieillessement Thermohydrrique de Silices
Nanométriques**

THÈSE dirigée par :

Monsieur LEMORDANT Daniel

Professeur, université François - Rabelais

RAPPORTEURS :

Monsieur ACHARD Patrick

Directeur de Recherches, Ecole des Mines Paris

Madame AUROUX Aline

Directeur de Recherches, IRCELYON

JURY :

Monsieur ACHARD Patrick

Directeur de Recherches, Ecole des Mines Paris

Madame AUROUX Aline

Directeur de Recherches, IRCELYON

Monsieur AUTISSIER Denis

Ingénieur de Recherches HDR, C.E.A. Le Ripault

Madame AUTISSIER Laurence

Ingénieur de Recherches, C.E.A. Le Ripault

Monsieur GERVAIS François

Professeur, Université de Tours

Monsieur LEMORDANT Daniel

Professeur, Université de Tours

Monsieur QUENARD Daniel

Ingénieur de Recherches, C.S.T.B. St Martin d'Hères

Monsieur RIGACCI Arnaud

Maître Assistant - Docteur, Ecole des Mines Paris

A mes parents, à mes frères

Remerciements

Je tiens à remercier en tout premier lieu Laurence et Denis Autissier qui ont dirigé ensemble cette thèse. Tout au long de ces trois années, ils ont su orienté aux bons moments mes recherches tout en me faisant confiance dans les choix que je prenais et dans les entreprises que j'initiais. Pour tout cela, mais également pour la permanente disponibilité de Laurence à entamer d'intenses et rationnelles discussions, pour le temps que m'a consacré Denis en fin de thèse, je les remercie vivement.

Je souhaite également adresser ma reconnaissance et mes remerciements à Daniel Lemordant, Bernard Yrieix et Daniel Quénard qui, dans le cadre du partenariat industriel entourant cette thèse, ont régulièrement tenu à être informés de la teneur et de l'avancée de mes travaux, ainsi que pour m'avoir fait part de leurs remarques et de leurs conseils.

Je remercie les rapporteurs de cette thèse Aline Auroux et Patrick Achard pour la rapidité avec laquelle ils ont lu mon manuscrit et l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail. Merci également aux autres membres du jury qui ont accepté de juger ce travail : François Gervais et Arnaud Rigacci.

Certains résultats n'auraient pas vu le jour sans l'aimable participation de Sébastien Lambert (qui m'a permis de donner une dimension supplémentaire à mes travaux), Vincent Frotté (qui m'a chaleureusement accepté au sein de son univers de travail), Pascal Palmas (sans qui je n'aurais pas pu obtenir les derniers résultats cruciaux pour l'interprétation des données acquises), Bertrand Bertholon (un excellent collaborateur et un joyeux compagnon de bureau), Hébert Sallé (bien qu'éloigné a toujours répondu à mes sollicitations) et enfin Xavier Claudon (qui a su me mettre le pied à l'étrier lors de mon arrivée). Je les en remercie.

Je tiens également à remercier l'ensemble des personnes qui compose le Laboratoire d'Expertises Chimiques et Physico chimiques du CEA Le Ripault en commençant par son responsable pour m'avoir accueilli, accompagné et soutenu tout au long de cette thèse.

Ces travaux m'ont également donné l'opportunité de participer à des échanges au sein d'un projet de recherche et de développement en partenariat industriel connexe à ce sujet de doctorat. Au-delà de la dimension professionnelle, ce projet a été l'occasion de rencontres de personnes accueillantes dont les échanges, les conseils et les aides m'ont été profitables. C'est pourquoi, je souhaite remercier Samira Kherrouf, Claude Pompéo et Luc Heymans.

Ces trois années ont été également l'occasion de tisser des liens privilégiés avec plusieurs personnes par les échanges, les discussions que nous avons eues et les bons moments que nous avons passés ensemble. C'est pourquoi Céline, Mamie, Emilie, Anne Cécile, Jeff, Manu, Lucie et tous les autres, je vous remercie.

Enfin, je terminerai par une pensée particulière pour mes parents et mes frères qui depuis toujours ont été présents pour me prodiguer leurs aides et pour avoir accepté mes choix.

Mais la plus importante de toutes mes pensées est destinée à Delphine. C'est avant tout elle qui durant cette dernière année n'a jamais cessé de me soutenir, de m'encourager et de croire en moi.

Résumé

Des systèmes, qualifiés de super isolants thermiques, intègrent des poudres de silice nanométrique comme agent structurant, leur permettant de développer des performances de l'ordre de cinq fois supérieures à celles des isolants traditionnellement employés dans le secteur du bâtiment. Néanmoins, du fait de leur importante aire spécifique et de leur chimie de surface évolutive, ces poudres peuvent développer une forte aptitude à condenser la vapeur d'eau en altérant alors leur propriété isolante. De plus, la possibilité d'une évolution microstructurale lente induite par l'interaction avec l'eau adsorbée restait à déterminer. Dans l'objectif d'apporter des éléments de compréhension quant à ces deux problématiques, une étude de vieillissement climatique accélérée de plusieurs mois a été conduite sur quatre poudres commerciales de silices pyrogénées et précipitées. Un ensemble de moyens et de protocoles de caractérisation physico-chimique permettant de déterminer les quantités de matières chimisorbées et physisorbées par ces matériaux ont été spécifiquement développés et mis en place. Les résultats obtenus montrent que, d'une part, l'exposition à une atmosphère humide conduit à une augmentation de la capacité d'adsorption d'eau de la surface d'une silice et que, d'autre part, une évolution microstructurale s'apparentant à un processus d'Oswald par dissolution/reprécipitation de la silice était effective. Les expertises réalisées sur les échantillons de l'une des silices pyrogénées indiquent que chacune de ces modifications contribuent à leur renforcement mécanique et potentiellement à une altération de leur propriété isolante.

Mots clés : Silice, poudre, adsorption, eau, hydroxylation, vieillissement, atmosphère humide, isolation thermique.

Résumé en anglais

High-performance heat insulating systems integrate nanometric silica powders as structuring agent in order to obtain performances five times higher than the insulators traditionally used in buildings. Nevertheless, due to their high specific surface area and their surface chemistry, those powders may develop a strong ability to condense water vapor thereby jeopardizing their insulating property. Furthermore, the possibility of a slow microstructural transformation due to the adsorbed water remained to be determined. In order to provide understandable elements relative to these two above problems, an accelerated climatic ageing study of four commercial pyrogenic and precipitated silica powders, has been carried out for several months. A set of tools and protocols for physicochemical characterization were specifically set up in order to quantify the quantity of physisorbed and chemisorbed materials. The obtained results illustrate on one hand that the exposition to a wet atmosphere increase the water adsorption capacity of the silica surface and on the other hand that a microstructural evolution similar to an Oswald's process by dissolution/reprecipitation of the silica was effective. The expertises conducted on the samples of one of the pyrogenic silica powders indicate that each of those above changes contributes to a mechanical strengthening and potentially to an alteration of the thermal insulating property.

Key words: Silica, powder, adsorption, water, hydroxylation, ageing, wet atmosphere, thermal insulation.

Table des matières

Introduction générale.....	19
Première partie -- Bilan bibliographique – Protocoles et résultats expérimentaux préliminaires.....	23
Chapitre I - Bibliographie	25
I.1 Introduction.....	25
I.2 Définitions et caractéristiques des adsorptions	28
I.2.1 Adsorption physique et chimique.....	29
I.2.2 Forces impliquées en physisorption	30
I.2.2.1 Interactions générales.....	30
I.2.2.2 Cas particulier : l'eau et la liaison Hydrogène.....	31
I.3 Système H ₂ O / Surface silice	32
I.3.1 Qu'est ce que la silice, ses variétés ?.....	32
I.3.1.1 Structure de la silice.....	32
I.3.1.2 Généralités et nomenclature.....	33
I.3.1.2.1 Synthèse en milieu liquide	33
I.3.1.2.2 Synthèse en phase gazeuse	34
I.3.2 Adsorption de l'eau	35
I.3.2.1 Description simplifiée des mécanismes d'adsorption d'eau en surface d'une silice 35	
I.3.2.1.1 Chimisorption de l'eau - Formation de silanols.....	35
I.3.2.1.2 Physisorption –Liaison hydrogène : interaction dominante.....	37
I.3.2.2 Description des différents sites de physisorption et chimisorption en surface d'une silice non fonctionnalisée.....	38
I.3.3 Mécanismes d'hydratation des surfaces de silice – Formation de clusters.....	41
I.3.3.1 Surface pleinement hydroxylée – hydratation homogène.....	42
I.3.3.2 Surface en tout ou partie hydrophobe – hydratation hétérogène	42
I.3.4 Adsorption par condensation capillaire.....	43
I.3.5 Evolution de la chimie de surface des silices amorphes non fonctionnalisées, en pression de gaz et en température	44
I.4 Conclusion	49
Références Chapitre I.....	50
Chapitre II - Moyens et protocoles expérimentaux.....	55
II.1 Introduction.....	55
II.2 Caractérisation de la composition chimique de surface.....	55

II.2.1	Masse - Définition d'un état de référence	55
II.2.1.1	Problématiques de mesures.....	55
II.2.1.1.1	Aéro-transportabilité	55
II.2.1.1.2	Impact des conditions météorologiques	56
II.2.1.2	Maîtrise de la température et de l'humidité relative	60
II.2.1.2.1	Solutions salines saturées	60
II.2.1.2.2	Régulation automatisée	62
II.2.1.3	Définition d'un état de référence et d'un protocole de conditionnement	63
II.2.2	Analyse thermogravimétrique – Identification et quantification des types d'eau adsorbée.....	65
II.2.3	Résonance magnétique nucléaire	69
II.2.3.1	RMN du proton.....	70
II.2.3.2	RMN du silicium.....	70
II.2.4	Caractérisation infrarouge	71
II.2.5	Energie de surface : Calorimétrie d'adsorption couplée à la volumétrie	73
II.2.6	Dosage de carbone par combustion.....	75
II.3	Observations et quantifications morphologiques de la matière	75
II.3.1	Microscopie	75
II.3.2	Diffusion centrale aux petits angles	76
II.3.3	Adsorption et désorption de gaz.....	78
II.3.3.1	Aire spécifique	78
II.3.3.2	Porosité	80
II.3.3.2.1	Volume de microporosité ($\odot < 2$ nm) – Méthodes α_s	80
II.3.3.2.2	Distribution de tailles des mésopores ($2 \leq \odot < 200$ nm) - Méthode BJH	81
II.3.4	Résistance mécanique.....	82
II.3.4.1	Mise en forme des échantillons.....	82
II.3.4.2	Mesure de module d'Young.....	84
II.4	Propriétés thermiques.....	85
II.5	Conclusion	89
	Références Chapitre II.....	90

Deuxième partie -- Evolutions physico-chimiques, microstructurales et des propriétés induites par une exposition à des atmosphères humides 93

Chapitre III - Evolutions chimiques 95

III.1	Introduction.....	95
III.2	Etat chimique des silices étudiées.....	95

III.2.1	Référence et nature des silices étudiées	95
III.2.2	Caractérisation de l'état chimique de surface à 20°C-44%HR des lots de silice ..	97
III.2.2.1	Détermination de l'état hydrique des silices non fonctionnalisées	97
III.2.2.1.1	Recherche d'impuretés adsorbées par les silices non fonctionnalisées...	97
III.2.2.1.2	Dosage des concentrations d'eaux physisorbées et chimisorbées.....	97
III.2.2.1.3	Caractérisations RMN	99
III.2.2.2	Mise en évidence de la différence d'âge entre les lots de silice HDK T30 et Aerosil 200	100
III.2.2.3	Caractérisation par ATG de la silice HDK H30RM	104
III.3	Etude de vieillissement en conditions climatiques contrôlées	106
III.3.1	Protocole de vieillissement.....	106
III.3.2	Silices non fonctionnalisées	108
III.3.2.1	Evolution des quantités de matière adsorbées	108
III.3.2.1.1	Variation de masse des échantillons.....	108
III.3.2.1.2	Concentration massique d'adsorbat à 20°C-44%HR	109
III.3.2.1.3	Evolution de l'aire spécifique des silices	110
III.3.2.1.4	Concentration surfacique d'adsorbat à 20°C-44%HR	112
III.3.2.2	Identification de composés adsorbés autres que H ₂ O	113
III.3.2.2.1	Dosage des concentrations de carbone des silices non fonctionnalisées	113
III.3.2.2.2	Identification des fonctions carbonées par RMN.....	115
III.3.2.2.3	Identification des composés organiques volatils présents dans l'atmosphère des enceintes climatiques	118
III.3.2.2.4	Estimation des quantités de composés organiques volatils adsorbés.....	120
III.3.2.3	Quantification des concentrations de matières physisorbées et chimisorbées	126
III.3.2.3.1	Impact des silicones adsorbés dans le dosage des concentrations surfaciques	126
III.3.2.3.2	Evolution des concentrations surfaciques de masse chimisorbée et physisorbée.....	127
III.3.2.3.3	Corrélation entre densité de silanols et concentration d'eau physisorbée	130
III.3.3	Silice fonctionnalisée hydrophobe HDK H30RM.....	133
III.4	Conclusion	135
	Références Chapitre III	137
	Chapitre IV - Evolutions microstructurales et conséquences globales	139
IV.1	Introduction.....	139
IV.2	Evolutions Microstructurales	139

IV.2.1	Caractérisations macroscopiques	139
IV.2.1.1	Variations dimensionnelles.....	139
IV.2.1.2	Mésoporosité ($2 \leq \varnothing < 200$ nm).....	145
IV.2.1.3	Microporosité ($\varnothing < 2$ nm)	147
IV.2.2	Observation des matériaux à l'échelle nanométrique.....	148
IV.2.2.1	Silices non fonctionnalisées non vieilles	149
IV.2.2.2	Silices non fonctionnalisées vieilles	151
IV.2.2.3	Mécanisme d'évolution thermohydrrique des silices nanométriques	153
IV.2.2.4	Cas particulier de la silice HDK H30RM	154
IV.3	Impact du vieillissement thermo-hydrrique des échantillons de silice sur leurs comportements mécaniques, hydriques et thermiques.....	156
IV.3.1	Résistance mécanique.....	156
IV.3.2	Comportement hydrrique.....	158
IV.3.2.1	Isothermes d'adsorption d'eau.....	158
IV.3.2.2	Détermination des quantités totales de matières adsorbées	163
IV.3.3	Propriétés thermiques	164
IV.4	Conclusion	166
	Références Chapitre IV	169
	Conclusion générale	171
	Annexes	i

Liste des tableaux

Tableau I-1. Différentes configurations de sites de physisorption non colonisés et leurs affinités envers la molécule d'eau.....	40
Tableau III-1. Natures et propriétés des principales silices étudiées.....	96
Tableau III-2. Concentrations élémentaires en carbone des lots de silice HDK T30, Aerosil 200 et Sipernat 500LS à 20°C-44%HR.....	97
Tableau III-3. Conditions climatiques testées sur les lots de silice HDK T30, Aerosil 200 et Sipernat 500LS.....	107
Tableau III-4. Données employées pour la détermination des quantités de composés organiques volatils adsorbés.....	120
Tableau III-5. Calcul de la concentration surfacique de COV (Ψ_{COV}) de la silice HDK T30 stockée 200 jours à 20°C-55%HR.....	121
Tableau IV-1. Aire spécifique et volume de mésoporosité d'échantillons de silice précipitée Sipernat 500LS déterminés par adsorption de diazote.....	146
Tableau IV-2. Aire spécifique et volume de mésoporosité d'échantillons de silices pyrogénées HDK T30 et Aerosil 200 déterminés par adsorption de diazote.....	146
Tableau IV-3. Dimension fractale de surface de la silice HDK T30 pour différentes durées de vieillissement à 60°C-80%HR.....	153
Tableau IV-4. Coefficients C et aires spécifiques déterminées par application de la méthode BET sur les isothermes d'adsorption de vapeur d'eau et de diazote.....	162

Liste des figures

Figure I-1. Panneau isolant sous vide – VIP	26
Figure I-2. Constituants principaux de l'âme d'un VIP : particule d'opacifiant et matrice ultra poreuse (90%). Observation MEB	26
Figure I-3. Evolution de la conductivité thermique de l'âme d'un VIP pour différentes conditions de niveau de vide et d'humidité relative régulée à température ambiante par des solutions salines saturées (Mesures CSTB [4])	26
Figure I-4. Observation MET d'une silice pyrogénée, $S_{BET} = 300\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ (HDK T30, WACKER).	27
Figure I-5. Unité structurale des silices cristallisées et amorphes	33
Figure I-6. Schéma d'une structure de silice amorphe.....	33
Figure I-7. Schéma de formation de silices amorphes [31]	35
Figure I-8. Schéma de formation de silanols à la surface de silice : Hydroxylation.....	36
Figure I-9. Schéma de formation de silanols à la surface de silice : Condensation polymérisation en milieu liquide.....	36
Figure I-10. Schéma de physisorption d'une molécule d'eau sur silanols.....	37
Figure I-11. Schéma d'exemple de fonctionnalisation de la surface d'une silice par greffage - Chimisorption de $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$ sur silanol.....	38
Figure I-12. Schémas de silanols simples et doubles.....	38
Figure I-13. Schéma de formation d'anneaux disiloxanes en surface d'une silice.....	41
Figure I-14. Schéma d'un ménisque sphérique au sein d'un pore cylindrique.....	43
Figure I-15. Transition de l'étape 1 à 2 [18]	45
Figure I-16. Transition de l'étape 2 à 3 [18]	46
Figure I-17. Transition de l'étape 3 à 4 [18]	47
Figure I-18. Formation et disparition des anneaux trisiloxanes en surface d'une silice [66]	47
Figure I-19. Transition de l'étape 4 à 5 [18]	48
Figure I-20. Transition de l'étape 5 à 6 [18]	48
Figure II-1. Illustration du passage de l'état pulvérulent à l'état compact d'une poudre de silice pyrogénée	56
Figure II-2. Evolution de la masse d'une pastille de silice HDK T30 ($\varnothing = 20 \text{ mm}$, $e = 2 \text{ mm}$, $\rho = 200 \text{ kg.m}^{-3}$) en fonction de l'enchaînement de différents paliers d'humidité relative à 22°C	57
Figure II-3. Isothermes d'adsorption et de désorption tracées à partir des couples « masse stabilisée/humidité relative » de l'échantillon étudié en <i>Figure II-2</i>	57
Figure II-4. Suivi gravimétrique à 20°C et 43%HR de la reprise hydrique d'un échantillon de silice pyrogénée HDK T30 (Wacker) pressée ($\varnothing = 20 \text{ mm}$, $e = 10 \text{ mm}$ et $\rho = 200 \text{ kg.m}^{-3}$) et séchée sous flux d'azote sec	58

Figure II-5. Diagramme de l'air humide de Véron et Casari [3] – Evolution de l'humidité relative en fonction des variations de température	59
Figure II-6. Evolution de l'humidité relative au sein d'un dessiccateur contenant une solution aqueuse saline saturée de $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ (20°C -81%HR) [4].....	62
Figure II-7. Exemple de détermination de la température du bain d'eau liquide ($T_r = 28^\circ\text{C}$) correspondant à la condition climatique désirée ($T_s = 40^\circ\text{C}$ et 50%HR).....	63
Figure II-8. Protocole de conditionnement d'échantillon utilisé pour chaque pesée.....	64
Figure II-9. Schématisation de l'enceinte de pesée.....	64
Figure II-10. Analyses thermogravimétriques de la silice pyrogénée HDK T30 portée à 3 états d'hydratation différents ($10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous air sec).....	66
Figure II-11. Analyses thermogravimétriques de la silice HDK T30 sous air sec et sous hélium associées à un pompage préliminaire	67
Figure II-12. Photographie (a) et schéma (b) du système de confinement de poudre de silice.....	68
Figure II-13. Détermination des quantités d'eau physisorbée et chimisorbée en surface d'une silice pyrogénée non fonctionnalisée	69
Figure II-14. Spectres RMN ^1H MAS simple impulsion de silices pyrogénées équilibrées à différentes humidités relatives (Etude réalisée par d'Espinose de la Caillerie et al. [13]) .	70
Figure II-15. Spectre RMN ^{29}Si CP MAS de la silice HDK T30.....	71
Figure II-16. Spectres obtenus par transmission (T) et réflexion diffuse (D1, D2, D3 et D4) sur la silice HDK T30	72
Figure II-17. Spectres infrarouges normalisés, successivement obtenus par DRIFT sur le même échantillon de silice HDK T30 avec une rotation de 120° entre chaque mesure.....	73
Figure II-18. Représentation schématique de l'évaluation du niveau d'affinité envers la vapeur d'eau d'une surface, basée sur la chaleur latente de condensation de l'eau. ① : surface pleinement hydrophile, ② : pleinement hydrophobe, ③ : partiellement hydrophile.....	74
Figure II-19. Schéma du banc de mesure des chaleurs différentielles d'adsorption de vapeur d'eau par un solide, par calorimétrie couplée à la volumétrie	74
Figure II-20. Modification de la microstructure des particules de silice sous faisceau d'électron, (a) et (a') avant, (b) et (b') après irradiation.....	76
Figure II-21. Schématisation de la formation d'une monocouche pour deux tailles d'adsorbats sphériques.....	78
Figure II-22. Détermination du volume de microporosité d'un matériau selon la méthode α_s	81
Figure II-23. Evolution de l'épaisseur obtenue en fonction de la quantité de silice HDK T30 utilisée – Comparaison entre la méthode manuelle et celle de la presse.....	83
Figure II-24. Profil de pression au sein d'une pièce compactée à partir d'une poudre [37].....	84
Figure II-25. Profil des échantillons de silice HDK T30 après pressage uniaxial	84
Figure II-26. Différents régimes d'évolution de la contrainte en fonction de la déformation d'une pastille de silice pyrogénée HDK T30	85
Figure II-27. Schéma de l'ensemble échantillon/capteur d'effusivité.....	87

Figure II-28. Evolution de la tension de mesure à 20°C-0%HR dans le cas d'une éprouvette de silice HDK T30 préalablement dégazée à 190°C sous vide (a) et d'un bronze (b)	88
Figure II-29. Evolution de l'effusivité (e) mesurée en fonction de la masse volumique (ρ) d'éprouvettes de silice HDK T30 à 20°C-0%HR	89
Figure III-1. Thermogrammes de quantification de la masse adsorbée des lots étudiés de silice HDK T30 (a), Aerosil 200 (b) et Sipernat 500LS (c) (10K/min sous air sec)	98
Figure III-2. Quantités d'eau chimisorbée et physisorbée des lots de silice HDK T30, Aerosil 200 et Sipernat 500LS à 20°C-44%HR exprimées en concentration massique (a) et surfacique (b).....	99
Figure III-3. Spectres RMN ^1H MAS normalisés des lots de silices HDK T30, Aerosil 200, Sipernat 500LS et HDK H30RM	100
Figure III-4. Thermogrammes et dérivées obtenus sur les deux lots de silices pyrogénées HDK T30 (a) et Aerosil 200 (b)	101
Figure III-5. Thermogrammes obtenus pour trois silices pyrogénées : Aerosil 200, Aerosil 300 et HDK T40 avant et après leur exposition durant 2,5 jours à une atmosphère régulée à 20°C et 80%HR (10K/min sous air sec).....	102
Figure III-6. Thermogrammes des silices pyrogénées HDK T30 et Aerosil 200 stockée 50 jours à 20°C-80%HR (10K.min ⁻¹ sous air sec).....	103
Figure III-7. Thermogrammes des silices précipitées Sipernat 500LS et Perkasil SM660 (GRACE) (10K.min ⁻¹ sous air sec)	103
Figure III-8. Analyses thermogravimétriques sous air sec et sous argon de la silice HDK H30RM (10K/min).....	105
Figure III-9. Résidus obtenus après analyses thermogravimétriques de HDK H30RM jusque 1400°C sous air et sous argon.....	105
Figure III-10. Schéma de dégradation des fonctions triméthylsiloxanes greffées en surface de la silice HDK H30RM durant l'analyse thermogravimétrique sous air	106
Figure III-11. Protocole de conditionnement climatique des échantillons de silice	107
Figure III-12. Variation de masse α à 20°C-44%HR des échantillons de silice HDK T30 en fonction du temps de stockage et de la condition climatique testés	108
Figure III-13. Variation de masse α à 20°C-44%HR des échantillons de silice Aerosil 200 et Sipernat 500LS en fonction du temps de stockage et de la condition climatique testés... ..	108
Figure III-14. Concentration massique de matière adsorbée à 20°C-44%HR des échantillons de silice HDK T30 en fonction du temps de stockage et de la condition climatique testés ..	110
Figure III-15. Concentration massique de matière adsorbée à 20°C-44%HR des échantillons de silice Aerosil 200 et Sipernat 500LS en fonction du temps de stockage et de la condition climatique testés	110
Figure III-16. Aire spécifique des échantillons de silice HDK T30 en fonction du temps de stockage et de la condition climatique testés.....	111
Figure III-17. Aire spécifique des échantillons de silice Aerosil 200 en fonction du temps de stockage et de la condition climatique testés.....	111
Figure III-18. Aire spécifique des échantillons de silice Sipernat 500LS en fonction du temps de stockage et de la condition climatique testés.....	111

Figure III-19. Concentration surfacique d'adsorbat à 20°C-44%HR de la silice HDK T30 en fonction du temps de stockage et de la condition climatique testés	112
Figure III-20. Concentration surfacique de d'adsorbat à 20°C-44%HR des silices Aerosil 200 et Sipernat 500LS en fonction du temps de stockage et de la condition climatique testés...	112
Figure III-21. Concentration massique de carbone des échantillons de silice HDK T30 à 20°C-44%HR en fonction de la durée et de la condition climatique testées.....	114
Figure III-22. Concentration massique de carbone des échantillons de silice Aerosil 200 et Sipernat 500LS à 20°C-44%HR en fonction de la durée et de la condition climatique testées	114
Figure III-23. Proportion de la variation de concentration surfacique de carbone par rapport à celle de la masse totale adsorbée des échantillons de silice HDK T30 à 20°C-44%HR en fonction de la durée et de la condition climatique testées.....	115
Figure III-24. Proportion de la variation de concentration surfacique de carbone par rapport à celle de la masse totale adsorbée des échantillons de silice Aerosil 200 et Sipernat 500LS à 20°C-44%HR en fonction de la durée et de la condition climatique testées.....	115
Figure III-25. Spectres RMN ¹ H MAS d'échantillons de silices HDK T30 issus de différentes enceintes climatiques	116
Figure III-26. Spectres RMN ²⁹ Si CP/MAS de silice HDK T30 stockée 205 jours à 35°C-80%HR	116
Figure III-27. Spectres RMN ¹³ C CP/MAS de silices HDK T30 non vieilles et stockées 200 jours à 20°C-55%HR	117
Figure III-28. Expérience RMN de corrélation 2D ¹ H/ ¹³ C de type HSQC sur de la silice HDK T30, stockée 200 jours à 20°C-55%HR.....	117
Figure III-29. Spectres RMN ¹ H MAS de silice Aerosil 200 non vieillie et stockée en enceintes climatiques	118
Figure III-30. Spectres RMN ¹ H MAS de silice Sipernat 500LS non vieillie et stockée en enceintes climatiques	118
Figure III-31. Chromatogrammes obtenus par désorption des fibres SPME.....	119
Figure III-32. Identification d'un silicone cyclique : Si ₆ O ₆ C ₁₂ H ₃₆ – (a) spectre enregistré, (b) spectre concordant à 97%	119
Figure III-33. Identification d'un composé aliphatique : (CH ₂) ₁₅ (CH ₃) ₂ – (a) spectre enregistré, (b) spectre concordant à 11%	120
Figure III-34. Proportion de la variation de concentration surfacique de COV par rapport à celle de la masse totale adsorbée des échantillons de silice HDK T30 à 20°C-44%HR en fonction de la durée et de la condition climatique testées.....	122
Figure III-35. Proportion de la variation de concentration surfacique de COV par rapport à celle de la masse totale adsorbée des échantillons de silice Aerosil 200 et Sipernat 500LS à 20°C-44%HR en fonction de la durée et de la condition climatique testées.....	122
Figure III-36. Estimation de la concentration surfacique d'eau adsorbée des échantillons de silice HDK T30 à 20°C-44%HR en fonction de la durée et de la condition climatique testées	123
Figure III-37. Estimation de la concentration surfacique d'eau adsorbée des échantillons de silice HDK T30 à 20°C-44%HR en fonction de la durée et de la condition climatique testées	123

Figure III-38. Evolution de la différence de concentration surfacique d'eau adsorbée des échantillons de silice HDK T30 stockés aux conditions à 20°C	124
Figure III-39. Schéma d'hydroxylation de siloxanes par coalescence de clusters.....	125
Figure III-40. Schéma d'hydroxylation des siloxanes périphériques aux clusters.....	125
Figure III-41. Spectre RMN ¹ H MAS avant et après traitement à 190°C sous vide pendant 3 heures d'échantillons de silice HDK T30 prélevés en enceintes climatiques	126
Figure III-42. Analyses thermogravimétriques sous air et sous hélium de la silice HDK T30 stockée 205 jours à 35°C-80%HR.....	127
Figure III-43. Evolution des concentrations surfaciques de matière physisorbées et chimisorbées à 20°C-44%HR de la silice HDK T30 en fonction de la durée et de la condition testées...	128
Figure III-44. Evolution des concentrations surfaciques de matière physisorbées et chimisorbées à 20°C-44%HR des silices Aerosil 200 et Sipernat 500LS en fonction de la durée et de la condition testées	128
Figure III-45. Evolution des concentrations surfaciques de matière physisorbées faiblement ($\Psi_{1_{phys}}$) et fortement ($\Psi_{2_{phys}}$) liées à 20°C-44%HR de la silice HDK T30 en fonction de la durée et de la condition testées	129
Figure III-46. Evolution des concentrations surfaciques de matière physisorbées faiblement ($\Psi_{1_{phys}}$) et fortement ($\Psi_{2_{phys}}$) liées à 20°C-44%HR des silices Aerosil 200 et Sipernat 500LS en fonction de la durée et de la condition testées	129
Figure III-47. Représentation de la concentration surfacique molaire d'eau physisorbée à 20°C-44%HR en fonction de celle des silanols	131
Figure III-48. Variation de masse α à 20°C-44%HR des échantillons de silice HDK H30RM en fonction de la durée et de la condition climatique testées.....	133
Figure III-49. Evolution de l'aire spécifique des échantillons de silice HDK H30RM en fonction de la durée et de la condition climatique testées	133
Figure III-50. Evolution du pourcentage de carbone des échantillons de silice HDK H30RM en fonction de la durée et de la condition climatique testées.....	134
Figure IV-1. Variations dimensionnelles des échantillons de silice HDK T30, Aerosil 200 et Sipernat 500LS en fonction de la condition climatique et de la durée de stockage testées (incertitudes données à ± 1 écart-type).....	140
Figure IV-2. Schématisation des contraintes internes aux échantillons de silices induites par le remplissage capillaire par condensation de vapeur d'eau.....	141
Figure IV-3. Calcul du rayon de Kelvin de la vapeur d'eau en fonction de l'humidité relative et de la température	142
Figure IV-4. Image de la surface d'un échantillon de silice HDK T30 après 50 jours à 60°C-80%HR obtenue par microscopie électronique à balayage	142
Figure IV-5. Evolution relative de la masse volumique apparente, équilibrée à 20°C-44%HR, des séries d'échantillons de silice HDK T30, Aerosil 200 et Sipernat 500LS	144
Figure IV-6. Isothermes d'adsorption et de désorption de diazote d'échantillons de silice HDK T30 et Sipernat 500LS	145

Figure IV-7. Distributions de tailles de pores établies par la méthode BJH sur des échantillons de silice HDK T30 et Sipernat 500LS vieillis et non vieillis	147
Figure IV-8. Evaluation du volume de microporosité sur des échantillons de silice HDK T30, Aerosil 200 et Sipernat 500LS par la méthode α_s	148
Figure IV-9. Images en fond clair de la silice HDK T30 obtenues par microscopie électronique à transmission.....	149
Figure IV-10. Images en fond clair de la silice Aerosil 200 obtenues par microscopie électronique à transmission.....	150
Figure IV-11. Image en fond clair de la silice Sipernat 500LS obtenue par microscopie électronique à transmission.....	151
Figure IV-12. Image en fond clair de la silice HDK T30 vieillie 205 jours à 60°C-80%HR, obtenue par microscopie électronique à transmission.....	151
Figure IV-13. Image en fond clair de la silice Sipernat 500LS vieillie 120 jours à 60°C-80%HR, obtenue par microscopie électronique à transmission.....	151
Figure IV-14. Intensité de neutrons diffusés par la silice HDK T30 non vieillie en fonction du vecteur de diffusion q	152
Figure IV-15. Schéma du probable processus de vieillissement thermohydrique de silices nanométriques sous atmosphère humide.....	154
Figure IV-16. Images en fond clair de la silice HDK H30RM obtenues par microscopie électronique à transmission.....	155
Figure IV-17. Schéma de la réaction de greffage de triméthylsiloxane	155
Figure IV-18. Evolution du module d'Young en compression des échantillons de silice HDK T30 en fonction de la condition climatique et de la durée de vieillissement testées (incertitudes données à ± 1 écart-type).....	156
Figure IV-19. Isothermes d'adsorption et de désorption de vapeur d'eau à 20°C d'échantillons de silice Sipernat 500LS vieillie et non vieillie.....	158
Figure IV-20. Isothermes d'adsorption et de désorption de vapeur d'eau d'échantillons de silice HDK T30 vieillie et non vieillie.....	159
Figure IV-21. Chaleur d'adsorption de vapeur d'eau d'échantillons de silice HDK T30 non vieillie et vieillie 205 jours aux conditions 35°C-80%HR et 60°C-80%HR en fonction de l'humidité relative	160
Figure IV-22. Masse totale adsorbée à 20°C par des échantillons de silice HDK T30 et Sipernat 500LS en fonction de l'humidité relative	164
Figure IV-23. Effusivité d'échantillons de silice HDK T30 à 20°C en fonction de l'humide relative et à pression ambiante.....	165

Liste des annexes

Annexe 1 - Mesure d'isothermes d'adsorption et de désorption d'eau par gravimétrie.....	ii
Annexe 2 - Equipement de dégazage thermique et sous vide de matériaux	iii
Annexe 3 - Mesure d'effusivité d'échantillons monolithiques de silice	iv
Annexe 4 - Calcul de la quantité totale de masse adsorbée en fonction de l'humidité relative.....	vi

Introduction générale

Les silices nanométriques sont l'un des principaux constituants des super isolants thermiques. Elles occupent dans ces matériaux composites, la fonction de matrice, développant un volume de porosité supérieur à 90%, combiné à de faibles tailles de pores. Cette architecture de la matière permet de limiter la conduction thermique par la voie solide d'une part, mais également de bloquer le transfert conductif de la voie gazeuse d'autre part. Placées sous vide, leurs propriétés thermiques sont de ce fait optimisées. Associées à des opacifiants dans le domaine infrarouge, elles permettent alors d'atteindre des conductivités thermiques de l'ordre de $5 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Ces valeurs, six fois plus faibles que celles des isolants traditionnels, rendent les super isolants très intéressants dans les secteurs tels que le bâtiment dont l'amélioration de l'efficacité énergétique est une préoccupation majeure.

Cependant, l'échelle nanométrique de ces silices, associée à leur chimie de surface, est également responsable de leur très forte aptitude à adsorber la vapeur d'eau, ce qui a pour conséquence d'altérer leurs propriétés d'isolant thermique. De plus, l'état de l'art montre que le contact avec une atmosphère humide peut générer une évolution progressive non seulement de leurs propriétés hydrophiles, mais également de leurs microstructures. Or, bien que les silices soient préalablement déshydratées avant d'être maintenues sous vide par l'emploi d'une membrane (pour les isolants utilisant cette technologie), la problématique d'une interaction avec l'humidité n'est pas définitivement écartée. En effet, une perméabilité à la vapeur d'eau, même extrêmement faible, de la membrane reste effective et ce d'autant plus que ces matériaux doivent posséder des durabilités de plusieurs décennies. Aucune étude de très longue durée explorant l'impact cumulé de l'humidité relative et de la température de l'atmosphère ambiante n'a, à ce jour, été réalisée. De plus, les mécanismes réactionnels associés aux modifications microstructurales ne sont pas clairement identifiés.

Il est par conséquent nécessaire d'évaluer plus précisément les transformations chimiques et microstructurales des silices dues à l'action de la température et de l'humidité afin d'optimiser la durée de vie des isolants.

L'objet de ce travail est de réaliser une étude du vieillissement climatique accéléré de silices entrant dans la formulation de supers isolants thermiques. Pour traiter ce sujet, nous avons adopté la démarche suivante :

1. définir et quantifier un état de référence hydrique et microstructurale pour chaque silice,
2. suivre l'évolution de cet état en fonction de différentes conditions climatiques variant en température et en humidité relative,
3. proposer des mécanismes de vieillissement,
4. évaluer l'impact de l'évolution de cet état sur leurs comportements mécaniques, hydriques et thermiques.

Dans une première partie, nous dresserons un bilan des mécanismes d'adsorption de vapeur d'eau recensés lors de l'étude bibliographique. Nous mettrons également en évidence la spécificité des différentes natures de silice et l'importance de bien connaître leur histoire hydrique.

Dans un deuxième chapitre, nous exposerons l'ensemble des moyens et des protocoles expérimentaux que nous avons développés et employés pour mener à bien cette étude de vieillissement. Nous insisterons notamment sur l'importance de maîtriser l'humidité relative lors d'analyses chimiques comparatives de silices nanométriques.

Ensuite, nous traiterons de l'évolution de la chimie de surface des silices testées. En premier lieu, nous établirons la spécificité de chaque lot de silice utilisé. Puis, en nous appuyant sur des méthodes gravimétriques et en nous rapportant systématiquement à une atmosphère de référence, nous quantifierons les modifications induites par la température et l'humidité au travers de neuf conditions climatiques différentes. L'emploi de différentes techniques d'expertise physico-chimique permettra de quantifier la contribution des composés effectivement adsorbés par les silices au cours de leur vieillissement.

Enfin, dans un dernier chapitre, nous caractériserons l'évolution microstructurale des silices. Nous proposerons un scénario de vieillissement à travers les mécanismes mis en jeu. Puis, nous évaluerons l'impact conjugué de l'ensemble des évolutions chimiques et microstructurales, induites par l'exposition prolongée à une atmosphère humide, sur les propriétés d'usage d'une silice nanométrique au sein des super isolants.

Première partie

--

Bilan bibliographique – Protocoles et résultats expérimentaux préliminaires

Chapitre I - Bibliographie

I.1 Introduction

Le principe des systèmes utilisant la basse pression comme barrière à la propagation de chaleur existe depuis que Dewar a conçu, il y a 100 ans, le premier récipient à parois sous vide. Le concept est de créer un espace vide de toute matière supprimant ainsi le transfert de chaleur par convection mais également par conduction au travers des voies solides et gazeuses. Au bilan, les voies restantes de propagation de chaleur sont les ponts établis entre les parois renfermant le vide d'une part et le transfert par rayonnement infrarouge d'autre part. L'un des systèmes actuels est le panneau isolant sous vide ou VIP, acronyme de « Vacuum Insulation Panel », et a pour vocation de bloquer également le transfert radiatif pour atteindre des conductivités thermiques allant jusqu'à $3,5 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [1]. Pour comparaison, la fonction des matériaux comme les fibres minérales et le polystyrène expansé, matériaux les plus utilisés en isolation thermique, consiste à bloquer la convection de l'air qu'ils renferment et ne descendent pas en dessous de $30 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [2].

Ainsi ces systèmes pourraient être une des solutions aux contraintes économiques et environnementales actuelles et futures par une optimisation de la consommation énergétique dévolue au chauffage [3]. De plus, à performance égale, ils nécessitent un espace minimal, ce qui est un avantage important dans le secteur du bâtiment et spécialement en rénovation [4].

Cependant, ces systèmes restent cantonnés à des applications à haute valeur ajoutée car ils sont extrêmement onéreux. Pour que leur emploi dans le bâtiment puisse être envisageable, il est nécessaire de diminuer leurs coûts mais surtout d'assurer une durabilité de leurs performances sur plusieurs décennies [1, 5, 6]. Les VIP sont développés sur la base d'un matériau micro- et mésoporeux, ou âme, enveloppé sous vide dans une membrane hermétique à l'air (*Figure I-1*) [7, 8]. Les performances thermiques reposent sur deux constituants de l'âme (*Figure I-2*). Il s'agit de matériaux pulvérulents. Le premier a une fonction d'opacifiant dans l'infrarouge. Il est sélectionné en fonction de son indice de réfraction et de sa granulométrie.

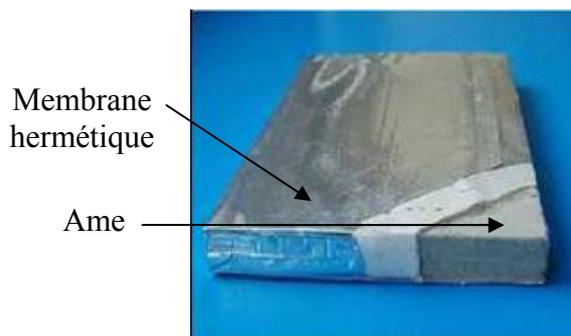


Figure I-1. Panneau isolant sous vide – VIP

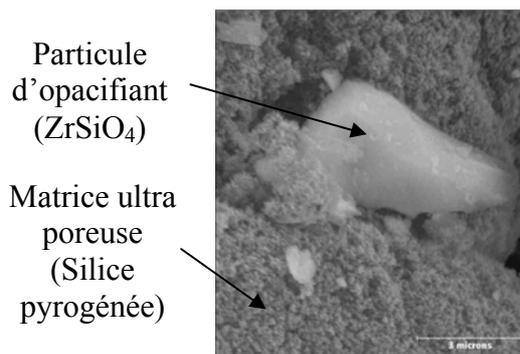


Figure I-2. Constituants principaux de l'âme d'un VIP : particule d'opacifiant et matrice ultra poreuse (90%). Observation MEB

L'objectif est de bloquer le rayonnement infrarouge par déviation de celui-ci. Pour ce faire, il faut que les particules concernées soient dispersées dans tout l'espace sous vide. C'est ici qu'intervient le deuxième constituant en tant que matrice ultra poreuse. En principe, n'importe quel matériau disposant d'un volume important de porosité peut être employé mais ce sont les poudres de silices qui se placent comme étant les meilleurs candidats pour cette fonction de matrice [4, 7, 8]. En effet, au sein de ces matériaux, la porosité peut occuper plus de 90% du volume ; la majorité des pores possèdent des diamètres inférieurs à $0,1 \mu\text{m}$ [4]. Ce confinement moléculaire permet ainsi de bloquer la convection mais également la conduction thermique au travers de la phase gazeuse par effet Knudsen. A ceci s'ajoute enfin la faible conductivité thermique de la silice.

La *Figure I-3* présente des mesures réalisées par le CSTB, Centre Scientifique et Technique du Bâtiment, sur une âme pour différentes conditions d'humidité relative et de niveau de vide [4]. Ces mesures permettent d'illustrer les principaux phénomènes physico-chimiques altérant les propriétés isolantes d'un VIP.

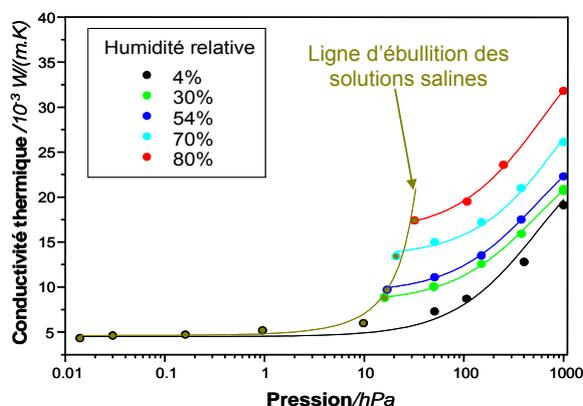


Figure I-3. Evolution de la conductivité thermique de l'âme d'un VIP pour différentes conditions de niveau de vide et d'humidité relative régulée à température ambiante par des solutions salines saturées (Mesures CSTB [4])

Pour qu'une âme de VIP soit en configuration optimale d'isolation, celle-ci doit être sèche et mise sous une pression inférieure à 10 hPa. Le premier phénomène pénalisant est la remontée de pression de gaz au sein de la porosité ce qui accroît la conduction de chaleur via la phase gazeuse au sein de l'âme. Ainsi, une fois l'enveloppe du VIP scellée, la garantie de la performance d'isolation dépendra directement de la perméabilité au gaz de celle-ci [6]. L'étude de cet aspect fait l'objet de travaux connexes [9].

Le second phénomène est celui qui nous intéresse dans ces travaux. Il s'agit de l'interaction de la vapeur d'eau avec l'âme d'un VIP. En effet, dès que de la vapeur d'eau est introduite dans le système, on observe une altération de ses propriétés isolantes. Plus précisément, c'est l'interaction de la vapeur d'eau avec la silice qui est en cause. Développer à la fois un volume poreux très important tout en ayant une distribution de porosité majoritaire en faibles tailles de pores nécessite des surfaces spécifiques importantes ($> 200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

La *Figure I-4* illustre la microstructure d'une silice employée pour l'élaboration de VIP. Elle est constituée de particules ayant pour diamètre une dizaine de nanomètres chacune dont l'agrégation et l'agglomération génèrent des pores de diamètres nanométriques. Cette microstructure, associée à une chimie de surface favorable, implique des mécanismes de fixation et de condensation de la vapeur d'eau non négligeables dont une des conséquences est la formation de ponts thermiques au cœur du système [10, 11].

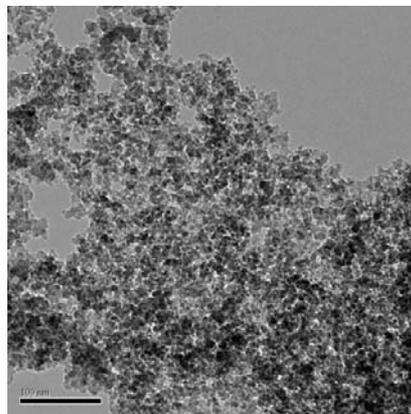


Figure I-4. Observation MET d'une silice pyrogénée, $S_{\text{BET}} = 300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (HDK T30, WACKER).

Bien que la silice soit dans un état « sec » lors de la fabrication du VIP, la vapeur d'eau est un des gaz qui participent à la remontée de pression par diffusion au travers de l'enveloppe [6]. De plus, en présence d'eau et selon la nature de la silice, plusieurs travaux mettent en évidence la possibilité d'évolution de sa chimie et de sa microstructure pour des conditions plus ou moins sévères en termes d'élévation de pression de vapeur d'eau et de température [12-19]. Cependant, seul un petit nombre de publications traite concrètement du vieillissement

de silices nanométriques exposées à des atmosphères humides, à des températures proches de l'ambiante ($< 100^{\circ}\text{C}$) et sur des durées supérieures à 1 mois [14, 15, 17, 19]. L'une des plus significatives est celle de Bonsack [14]. Il met en évidence l'existence de mécanismes physico-chimiques à cinétiques lentes conduisant par exemple à la diminution d'aire spécifique.

Compte tenu de ces considérations, identifier et comprendre quels sont les mécanismes et les paramètres gérant le comportement hydrique d'une silice donnée, tester sa stabilité en conditions réelles sont des points indispensables quant à la qualification des panneaux isolants sous vide pour des applications à l'échelle de plusieurs décennies. Pour cela et avant tout, il convient de se référer aux mécanismes d'*adsorption* d'eau par une surface de silice.

I.2 Définitions et caractéristiques des adsorptions

Quand un gaz vient à se mettre en équilibre avec la surface d'un solide ou d'un liquide, il a toujours été constaté que la concentration en molécules de ce gaz est plus importante au voisinage de la surface qu'au sein de la phase gazeuse elle-même et ce indépendamment de la nature du gaz ou de celle de la surface. Le processus par lequel cet excès en surface se produit est appelé *adsorption*. L'existence d'une surface pour un liquide ou un solide constitue une rupture dans la continuité des forces d'attraction et de répulsion présentes au sein de leurs structures et qui garantissent la cohésion des atomes ou des molécules qui les constituent. La conséquence directe de cette rupture est que les atomes ou les molécules à la surface sont alors sujets à des forces d'attraction non compensées et perpendiculaires à la surface plane. La compensation de ces forces est partiellement réalisée par l'adsorption de molécules gazeuses. L'adsorption est un mécanisme qui doit être distingué de celui de l'*absorption*, qui se rapporte à une pénétration du gaz au sein de la structure du solide ou du liquide par un processus de diffusion [20]. Le terme *sorption* est appliqué dans les cas où l'adsorption et l'absorption peuvent se produire simultanément.

L'adsorption d'un gaz sur un solide est un processus spontané et est par conséquent accompagnée d'une diminution de l'énergie libre du système. Le passage d'un gaz libre à un film adsorbé représente une perte de degrés de liberté du gaz et par conséquent une diminution de son entropie. Par application de l'équation :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

le processus d'adsorption doit toujours être exothermique.

I.2.1 Adsorption physique et chimique

Les mécanismes d'adsorption peuvent être physiques ou bien chimiques selon la nature des forces impliquées. L'*adsorption physique* ou *physisorption*, ou bien également appelée *adsorption de Van der Waals*, est causée par les forces d'interaction moléculaire électrostatiques. La formation d'une couche physiquement adsorbée peut être considérée comme étant la condensation d'une vapeur pour former un liquide. Non seulement la chaleur de la physisorption est du même ordre de grandeur que celle de la liquéfaction proprement dite, mais les couches physiquement adsorbées, particulièrement celles épaisses de plusieurs molécules se comportent à de nombreux égards comme des liquides à deux dimensions. Quant à l'adsorption chimique, couramment nommée *chimisorption*, elle met en jeu des transferts d'électrons entre le solide (ou *adsorbant*) et le gaz (ou *adsorbat*). Ce processus se caractérise habituellement par la formation d'un composé chimique entre l'adsorbat et la première couche d'atomes de l'adsorbant.

La distinction entre une physisorption et une chimisorption est généralement nette, mais la frontière peut devenir plus difficile à établir dans certains cas. Il convient alors de se rapporter aux critères suivants [21, 22] :

- La chaleur d'une physisorption est du même ordre de grandeur que la chaleur de liquéfaction de l'adsorbat et rarement elle dégage une énergie deux à trois fois supérieure. Par contre, celle d'une chimisorption est du même ordre de grandeur qu'une réaction chimique. Dans quelques cas exceptionnels, on peut rencontrer de faibles chaleurs de chimisorption. En fait, pour chaque processus, les chaleurs d'adsorption peuvent varier considérablement en fonction des hétérogénéités de la surface et des interactions latérales. Ce phénomène est particulièrement marqué en chimisorption où les forces générées par les interactions latérales, qui sont invariablement répulsives, accentuent les effets d'hétérogénéité.
- Une adsorption physique, telle que la condensation, est un phénomène général et se produira avec n'importe quel système solide-gaz à condition uniquement que les conditions de température et de pression le permettent. Une chimisorption, quant à elle, ne se produit que si le gaz a la capacité de former une liaison chimique avec les atomes de la surface.
- Une couche physiquement adsorbée peut être retirée, à la température où se produit l'adsorption, en réduisant la pression du gaz même si le processus peut être lent du fait

des effets de diffusion. La suppression d'une couche chimisorbée requiert habituellement des conditions bien plus robustes.

- En conditions adéquates de température et de pression, des couches épaisses de plusieurs molécules sont fréquemment observées en physisorption. Par contre, la chimisorption prend fin avec l'obtention d'une couche monomoléculaire bien que la physisorption puisse se produire par-dessus cette monocouche.
- Comme la physisorption est associée au phénomène de liquéfaction, elle se produit dans une étendue notable de températures et de pressions proches de celles requises pour la liquéfaction. Ainsi, si p est la pression à l'équilibre et p^0 la pression de vapeur du liquide seul à la température de l'expérience, il est généralement observé qu'en dessous de $p/p^0 = 0,01$, l'adsorption qui se produit n'est pas significative. Il y a quelques exceptions, notamment avec des adsorbants ayant de très petits diamètres de pores. La chimisorption quant à elle débute à de bien plus faibles pressions et également à des températures bien plus élevées.
- La physisorption et la chimisorption peuvent parfois être distinguées par leurs cinétiques différentes d'approche de l'équilibre. La physisorption par elle-même est instantanée mais, pour des adsorbants extrêmement poreux ou hautement divisés, la diffusion du gaz au sein du volume de l'adsorbant est fréquemment lente, particulièrement à basse pression. La chimisorption peut être instantanée mais il y a de nombreux systèmes où elle nécessite une énergie d'activation. A la fois pour la physisorption et la chimisorption, des mesures précises peuvent être entravées par l'établissement d'un pseudo-équilibre. Ainsi, les surfaces les plus à l'extérieur de l'adsorbant sont plus recouvertes par l'adsorbat que celles présentes au cœur de son volume. La redistribution du film adsorbé qui suit pour former un recouvrement uniforme de tous les points de la surface du solide est parfois un processus extrêmement lent.

I.2.2 Forces impliquées en physisorption

I.2.2.1 Interactions générales

Différentes forces électrostatiques de la famille de celles de Van der Waals sont responsables de la physisorption. Communément, pour de faibles taux de recouvrement, elles sont classées en termes de *composantes non spécifiques*, E_{ns} , ou *spécifiques*, E_{sp} , de l'énergie d'adsorption E_0 [23]. Ainsi E_0 se résume à

$$E_0 = E_{ns} + E_{sp} \text{ (faibles taux de recouvrement)}$$

E_{ns} regroupe les interactions diffusives attractives de London [24] et les interactions répulsives qui apparaissent entre tout atome et/ou molécule. E_{sp} se rapporte aux interactions mettant en jeu un ou plusieurs moments dipolaires ou quadripolaires permanents et qui par conséquent sont spécifiques de la structure de l'adsorbat et/ou de l'adsorbant. Il s'agit d'interactions de types Keesom ou Debye et leurs contributions sont généralement bien plus importantes que celles de London, pour les molécules adsorbat/adsorbant polaires. Par exemple, l'eau est une molécule polaire et donc sa physisorption est principalement gouvernée par des interactions spécifiques.

A partir d'un certain niveau de recouvrement de la surface, les atomes ou les molécules physisorbés n'entrent plus seulement en interaction avec la surface colonisée mais aussi directement entre eux en mettant également en jeu des forces attractives et répulsives. Ainsi, apparaît une nouvelle contribution, E_{aa} ou énergie d'interaction « adsorbat-adsorbat » :

$$E_0 = E_{ns} + E_{sp} + E_{aa} \text{ (forts taux de recouvrement)}$$

I.2.2.2 Cas particulier : l'eau et la liaison Hydrogène

La *liaison hydrogène* ou *pont hydrogène* est un phénomène qu'il convient de considérer en adsorption. Il s'agit d'une liaison chimique de basse intensité, car de l'ordre de vingt fois plus faible qu'une liaison covalente classique, qui implique un atome d'hydrogène et un atome électronégatif (azote N, oxygène O, fluor F, ...). Il ne s'agit pas d'une interaction électrostatique du type de Van der Waals entre des dipôles. La liaison hydrogène est en effet beaucoup plus intense car, souvent dix fois supérieure à celle des forces de Van der Waals.

Pour que cette liaison s'établisse, il faut être en présence d'un donneur de liaison hydrogène et d'un accepteur :

- le donneur dispose d'un hétéroatome (N, O, F) porteur d'un atome hydrogène comme dans les amines, alcools et thiols ;
- l'accepteur est composé d'un hétéroatome porteur de doublets libres (uniquement azote, oxygène ou fluor).

L'exemple le plus présent au quotidien est encore celui de la molécule d'eau. En effet, la molécule, en plus d'être polaire, est à la fois donneur et accepteur de proton et lorsque la liquéfaction se produit, c'est cette interaction qui est mise en œuvre. Lorsque la condensation de la vapeur se produit, c'est également cette interaction qui intervient. Elle est également responsable de la température d'ébullition élevée de l'eau.

Ainsi, en se focalisant sur la molécule d'eau, on constate qu'il s'agit d'une molécule dont le mécanisme d'adsorption peut être parfois difficile à définir. Elle est entièrement polaire et donc tout à fait apte à se physisorber par des interactions électrostatiques spécifiques. Elle peut également réagir avec les atomes de la surface d'un solide, notamment les métaux ou les oxydes, en créant de nouvelles liaisons covalentes et produire alors des hydroxyles. Il s'agit donc de chimisorption. Enfin, elle peut produire des liaisons hydrogène où elle est à la fois donneur et accepteur de proton, acide et basique, au sens de Bronsted. Lorsque la vapeur se liquéfie, les molécules appartiennent à un liquide dont la cohésion est assurée par des liaisons chimiques. Cependant, elles n'échangent pas d'électrons ; la molécule peut être déformée mais elle reste intacte dans sa composition chimique. Nous sommes donc en présence d'un gaz dont le mécanisme d'adsorption par création des liaisons hydrogène peut être difficile à définir entre chimisorption et physisorption. Afin de statuer sur la qualification du mécanisme, c'est l'échange d'électrons par la création de liaisons covalentes qui est retenu comme critère de distinction entre les deux mécanismes.

I.3 Système H₂O / Surface silice

L'étude du système « H₂O/ surface de silice » n'est pas récente. Autour des années 1950, déjà plusieurs ouvrages traitaient de ce sujet [25-28]. Cela s'explique par le fait que, tout comme l'eau, la silice est l'un des matériaux les plus répandus dans la nature et qu'à l'état divisé elle joue un rôle important dans bon nombre de produits industriels et domestiques. Les poudres de silice interviennent comme matière première pour la synthèse de matériaux telles que les céramiques. Mais, par la maîtrise de leur chimie de surface, elle sont également utilisées pour l'ajustement de la rhéologie de pâtes et de liquide [14], comme support réactionnel en catalyse, pour la fabrication de colonnes de chromatographie ou bien même comme partie active de capteurs de gaz. Cette maîtrise de la chimie de la surface des silices fait obligatoirement intervenir la compréhension des mécanismes d'adsorption et de désorption de l'eau.

I.3.1 Qu'est ce que la silice, ses variétés ?

I.3.1.1 Structure de la silice

La formule chimique de la silice est SiO₂. L'atome de silicium étant tétravalent et celui d'oxygène bivalent, sous forme cristallisée, l'unité structurale primaire de la silice est un tétraèdre SiO₄ (*Figure I-5*) [29].

Ces groupements existent encore à l'état fondu, et lors du refroidissement ils peuvent ne pas se réarranger suivant un modèle ordonné caractéristique continu mais désordonné, amorphe. La structure de la silice amorphe peut être schématisée par la *Figure I-6*, chaque tétraèdre SiO_4 étant lié aux autres par ses sommets et deux liaisons Si-O-Si formant des angles quelconques entre elles. Ces liaisons sont nommées *siloxanes*.

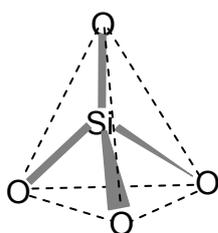


Figure I-5. Unité structurale des silices cristallisées et amorphes

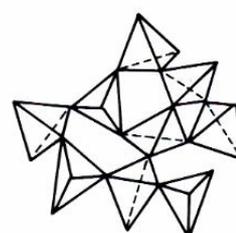


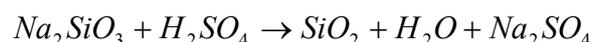
Figure I-6. Schéma d'une structure de silice amorphe

I.3.1.2 Généralités et nomenclature

Une première classification des silices repose sur leur origine : naturelle ou synthétique. Une seconde classification repose sur leur structure atomique : cristalline ou amorphe. En pratique, les deux premières catégories de chaque classification sont largement confondues. Les silices naturelles les plus utilisées sont essentiellement des silices cristallines (quartz détritique broyé et squelettes broyés de diatomées), tandis que les silices divisées synthétiques sont essentiellement amorphes (si l'on exclut les formes microcristallines par voie hydrothermale). Trois familles de précurseurs dominent les voies de synthèse : les halogénures de silicium (SiCl_4 et SiF_4), les silicates solubles (principalement Na_2SiO_3) et les alkoxy silanes ($\text{Si}[\text{OR}]_4$; $\text{R}=\text{Me}$, Et). Chacune de ces familles fait l'objet d'une voie de synthèse privilégiée, en phase vapeur ou en phase liquide, et donne naissance à plusieurs familles de silices divisées [30].

I.3.1.2.1 *Synthèse en milieu liquide*

Les voies de synthèse en phase liquide sont basées soit sur l'hydrolyse-précipitation d'un silicate alcalin soluble par un acide en milieu aqueux,



soit sur l'hydrolyse-condensation d'un alkoxyde silicique en milieu alcoolique



En milieu aqueux, l'acidification de la solution de silicates alcalins solubles conduit à des gels et à des silices de précipitation. L'addition d'acide conduit d'abord à la formation d'acide

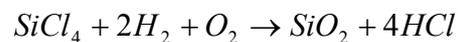
silicique, $\text{Si}(\text{OH})_4$, qui, par polymérisation-polycondensation, conduit à la formation de particules colloïdales, les germes. Ensuite, la texture des silices formées résulte d'un subtil équilibre entre croissance et agrégation (coagulation) de ces germes, qui est principalement contrôlé par le pH, la température, la force ionique et la concentration. Ce processus est illustré par le schéma de la *Figure I-7* [31].

La croissance est elle-même un processus complexe dans la mesure où elle implique des processus de dissolution des plus petites particules pour nourrir les plus grosses (mûrissement d'Ostwald [32]). Les gels sont obtenus en favorisant la connectivité dans un système de très petites particules primaires. Les silices de précipitation sont obtenues en favorisant d'abord la croissance puis, au moment choisi, l'agrégation. Enfin, la conversion des gels aqueux et des précipités en poudres ou en granulés implique une opération de séchage, qui peut modifier la (micro)texture du milieu par l'apparition de forces capillaires.

L'hydrolyse des alcoxysilanes en milieu alcoolique conduit généralement à des gels, qui pourront être transformés ensuite en aérogel ou xérogel.

1.3.1.2.2 Synthèse en phase gazeuse

Les silices *de pyrogénéation* ou *pyrogénées* (ou encore silices *de combustion* ou *de pyrohydrolyse*) sont généralement obtenues par décomposition des halogénures en phase gazeuse, typiquement dans une flamme d'hydrogène et d'air, vers 1000 à 1100°C [33] :



Ce procédé donne naissance à une silice formée de chapelets de grains soudés entre eux selon le même schéma qu'en phase liquide. Les conditions de préparation permettent de faire varier la taille des grains élémentaires, qui est typiquement située entre 5 et 25 nm. Les basses températures conduisent à des tailles de grains élémentaires plus faibles. Les halogénures ne sont pas les seuls précurseurs de silices de haute température. La fusion du sable dans un plasma conduit à des particules du même type.

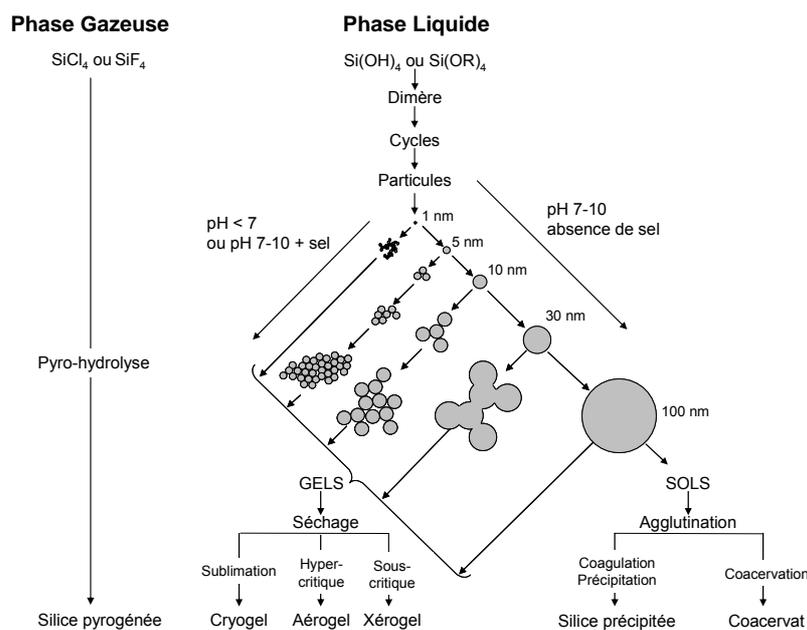


Figure I-7. Schéma de formation de silices amorphes [31]

I.3.2 Adsorption de l'eau

I.3.2.1 Description simplifiée des mécanismes d'adsorption d'eau en surface d'une silice

I.3.2.1.1 Chimisorption de l'eau - Formation de silanols

Lorsqu'une surface de silice est nouvellement formée, par fracture par exemple, les premiers atomes seront donc des oxygènes et des silicium. Selon la structure du matériau, ils seront ordonnés (cristaux) ou bien désordonnés (amorphes) ; les liaisons siloxanes seront plus ou moins contraintes [34]. La capacité d'un gaz à se chimisorber sur une telle surface dépendra alors de l'angle des liaisons Si-O-Si qui y sont présentes. Une liaison siloxane non contrainte est hautement résistante à la dissociation par l'eau [35]. Lorsqu'une molécule d'eau vient à se chimisorber sur un siloxane (

Figure I-8), la réaction mise en œuvre est dissociative car, à partir de la molécule HOH, elle produit deux *silanols* Si-OH. Cette réaction est appelée *hydroxylation*.

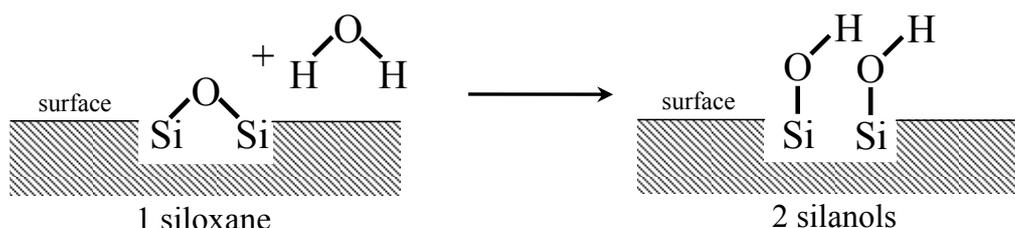


Figure I-8. Schéma de formation de silanols à la surface de silice : Hydroxylation

Bien que les silanols constituent l'état chimisorbé de l'eau, l'hydroxylation n'est pas la seule voie de leur formation en surface des silices. En effet, pour les silices de synthèse en milieu aqueux, les silanols sont présents dès la formation du précurseur $\text{Si}(\text{OH})_4$ et, jusqu'à la fin du processus de condensation et de polymérisation créant les particules, ils forment une monocouche complète de chimisorption (*Figure I-9*). De plus, ce procédé de synthèse génère également des silanols qui se retrouvent piégés au sein de la structure que l'on nomme *silanols internes* [18].

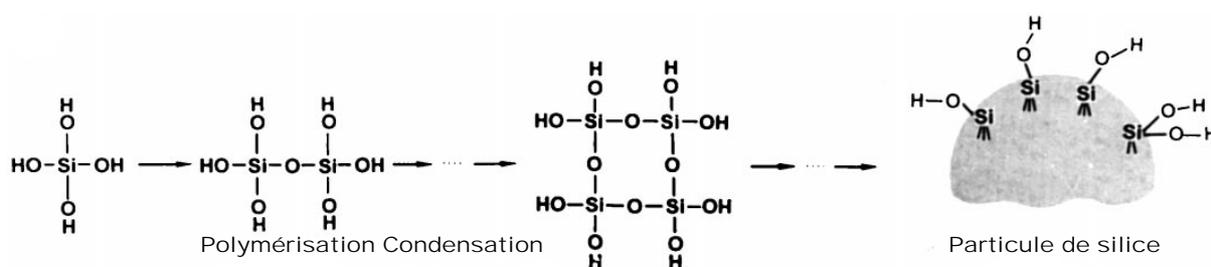


Figure I-9. Schéma de formation de silanols à la surface de silice : Condensation polymérisation en milieu liquide.

Pour une surface pleinement hydroxylée, la concentration de groupements $-\text{OH}$, exprimée en $\text{OH} \cdot \text{nm}^{-2}$, dépend de la nature de la silice. Cela est surtout vrai dans le cas des silices cristallisées. En effet, la densité d'atomes de silicium hydroxylés et leur niveau d'hydroxylation en surface dépendra directement de la face cristallographique concernée [36, 37]. Par contre, dans le cas des silices amorphes, en rassemblant les résultats de quantification d'une centaine de références, Zhuravlev a mis en évidence que cette famille de silice présente une valeur moyenne de $4,6 \pm 0,5 \text{ OH} \cdot \text{nm}^{-2}$ [18, 38].

Pour soustraire cette eau chimisorbée par *déshydroxylation* (réaction inverse de l'hydroxylation), il est nécessaire d'appliquer une température supérieure à 200°C , et jusqu'à 1200°C pour obtenir une surface complètement vierge de silanols [18, 39, 40].

Les silanols sont présents sur les silicates et les silices naturels [41]. C'est pourquoi les silices ayant une structure de surface uniquement constituée de silanols et de siloxanes seront qualifiées de *non fonctionnalisées*.

Dans le cas des silices ayant pour précurseurs des alkoxydes, le processus de synthèse produit des particules couvertes par les radicaux -OR. Ces silices présentent une surface que l'on qualifie de *fonctionnalisée*. Ce qualificatif s'applique à toutes les silices possédant des surfaces ayant des groupes autres que les silanols et les siloxanes.

I.3.2.1.2 Physisorption – Liaison hydrogène : interaction dominante

Les silanols présentent les mêmes caractéristiques polaires et acides que la molécule d'eau mais c'est la formation de liaisons hydrogène qui domine sur les interactions électrostatiques car de plus fortes énergies (*Figure I-10*).

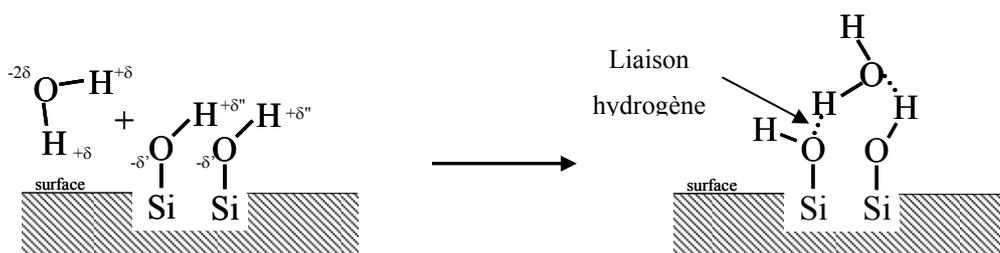


Figure I-10. Schéma de physisorption d'une molécule d'eau sur silanols.

Quant aux siloxanes, ils développent une affinité relativement plus faible que les silanols [35]. Leur basicité dépendra de la contrainte qu'ils subissent de la part de la structure environnante du solide [34, 42]. Cependant, si une molécule d'eau vient à se physisorber sur un siloxane fortement contraint, il en suivra immédiatement l'hydroxylation du site.

La conséquence de la forte différence d'affinité entre les silanols et les siloxanes envers la molécule d'eau est que, à une humidité relative fixée n'entraînant pas de condensation capillaire, la capacité d'une surface à capter de la vapeur d'eau par physisorption dépend directement de la couche chimisorbée sous forme de silanols. Le processus d'adsorption par condensation capillaire sera plus amplement abordé par la suite.

Dans le cas des silices ayant une surface fonctionnalisée, l'affinité envers l'eau dépend des radicaux -OR qui y sont présents et, justement, l'une des principales fonctions recherchées est de minimiser au maximum leur capacité d'adsorption d'eau. Les radicaux choisis présentent alors des fonctions apolaires et non favorables à la formation de liaisons hydrogène. Une première voie de fonctionnalisation est la synthèse elle-même avec l'utilisation de précurseurs appropriés de type alkoxydes tel que $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ générant des particules couvertes de radicaux -OCH₃. La seconde voie est la chimisorption, ou *greffage*, d'une molécule appropriée tel que $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$ en surface de particules de silice non fonctionnalisée couvrant la surface de radicaux -O-Si(CH₃)₃ (*Figure I-11*).

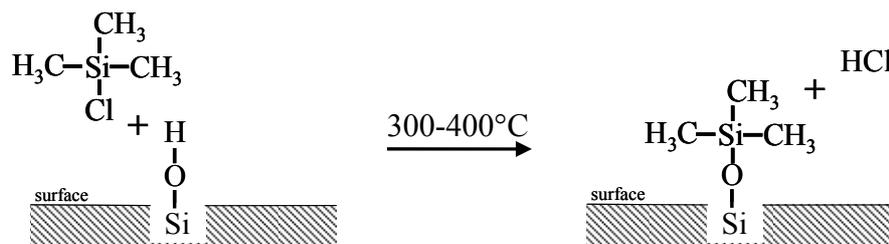


Figure I-11. Schéma d'exemple de fonctionnalisation de la surface d'une silice par greffage - Chimisorption de $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$ sur silanol.

I.3.2.2 Description des différents sites de physisorption et chimisorption en surface d'une silice non fonctionnalisée

En physisorption, selon qu'un site de surface présente une forte ou bien une faible affinité envers la molécule d'eau, il est qualifié d'*hydrophile* ou bien d'*hydrophobe*. Plus précisément, le choix du qualificatif se fait en prenant l'énergie latente de liquéfaction de l'eau, $|\Delta H_L|$, comme référence [43, 44]. Si l'énergie d'adsorption, $|\Delta H_a|$, est supérieure à $|\Delta H_L|$ ($44 \text{ kJ} \cdot \text{mole}^{-1}$), le site est hydrophile et dans le cas contraire ($|\Delta H_a| < |\Delta H_L|$), il est hydrophobe.

Au sein d'une même surface hydroxylée, différents types de silanols co-existent. Pour commencer, on différencie les silanols en fonction du nombre de radicaux -OH rattachés à un même atome de silicium. Ainsi, on distingue les silanols simples $\equiv\text{Si-OH}$ et les silanols doubles $=\text{Si}(\text{-OH})_2$ (Figure I-12) [30, 45, 46].

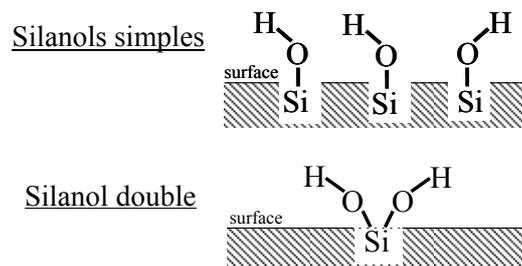


Figure I-12. Schémas de silanols simples et doubles

Sur la base de ces deux types de silanols, c'est surtout la distance qui sépare chaque groupement -OH les uns des autres qui détermine différentes configurations de site de physisorption avec des affinités plus ou moins fortes envers la molécule d'eau comme le décrivent Burneau et Gallas [47]. Le *Tableau I-1* présente les schémas des sites de physisorption ainsi considérés.

Sur la base d'une surface vierge de toute physisorption et partant des sites d'adsorption les moins avides d'eau, ce sont les *silanols simples isolés* qui présentent la plus faible affinité après les ponts siloxanes. Le qualificatif « *isolé* » correspond au fait que ces silanols sont suffisamment éloignés de tout silanol en surface pour qu'ils ne puissent pas être liés avec un autre, que ce soit directement par une liaison hydrogène ou par l'intermédiaire d'une molécule d'eau. Une molécule d'eau peut s'adsorber sur ce type de silanol mais une seule liaison

hydrogène est impliquée entre l'adsorbant et la première molécule d'adsorbat ce qui a pour conséquence de mettre en œuvre une énergie de 25 kJ.mol^{-1} inférieure à $|\Delta H_L|$ [43].

Les atomes de silicium hydroxylés en configuration de *silanol double* présentent deux groupements -OH excessivement proches l'un de l'autre. Cependant, ces groupements ne peuvent créer de liaisons hydrogène directement entre eux car leur orientation n'y est pas favorable [48-52]. Ce site offre la possibilité à une ou deux molécules d'eau de se physisorber [49, 53]. Le calcul de l'énergie mise en œuvre dans le cas de l'adsorption d'une molécule d'eau conduit à une valeur de $42,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [53, 54]. Les silanols doubles présentent ainsi une affinité plus importante que celle des silanols simples isolés qui se trouveraient proches de la frontière entre hydrophile et hydrophobe.

Ensuite, les silanols établissant des liaisons hydrogène entre eux génèrent également d'autres sites d'adsorption. Pour commencer, d'après les observations de Burneau et al. [55], il est possible que certains présentent des liaisons assez fortes pour ne pas être rompues au profit de nouvelles avec une molécule d'eau et donc seraient également plutôt hydrophobes. On parlera de *silanols fortement liés*.

Une autre conséquence de la formation de liaisons hydrogène inter-silanols est l'existence de groupements -OH dont l'atome d'oxygène est impliqué dans un pont hydrogène mais dont le proton en est exempt. Cette configuration a pour effet d'accroître la délocalisation des électrons de la liaison covalente entre les deux atomes vers celui d'oxygène en accroissant le caractère acide du proton [53, 56-58]. En retenant le schéma d'une chaîne de silanols liés entre eux, celui qui terminera cette chaîne selon cette structure est nommé *silanol terminal*. Il est désigné comme étant l'un des sites les plus avides d'eau [30] et intervient surtout dans le cas des silices pyrogénées.

Le cas des silanols non liés mais suffisamment proches pour qu'une molécule d'eau puisse établir un pont entre deux est également à considérer. Ces silanols sont appelés *silanols proches*. Une liaison hydrogène ne peut pas s'établir entre des silanols dont les atomes d'oxygène sont séparés de plus de $3,3 \text{ \AA}$ [59-61]. Les calculs d'énergie d'adsorption d'une molécule d'eau sur deux silanols simples réalisés par Fubini et al. [53] indiquent que des silanols distants de $4,9 \text{ \AA}$ constituent un site optimal de physisorption de $47,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ en terme de proximité de silanols et sont donc hydrophiles. Notons que cette distance est très proche de celles qui existent sur des surfaces de silices cristallisées telles que les faces de type (111) de la structure cristobalite β (5 \AA) [37] ou bien celles de type (100) et (010) de la structure quartz α [53].

Types de silanols	Schéma d'exemple	Affinité H ₂ O
Silanols terminaux		
Silanols proches non liés ou faiblement liés entre eux (exemple : anneau trisiloxane hydroxylée)		Très forte
Silanols doubles non liés		Moyenne
Silanols fortement liés entre eux		Faible à moyenne
Silanols simples isolés		Faible
Siloxanes contraints : Anneau disiloxane		Très faible mais hautement hydroxylable
Anneau trisiloxane		Très faible mais très facilement hydroxylable
Siloxanes peu contraints		Très faible

Tableau I-1. Différentes configurations de sites de physisorption non colonisés et leurs affinités envers la molécule d'eau

En chimisorption, l'aptitude d'un pont siloxane de surface à être hydroxylé est directement liée au niveau de contraintes auxquelles il est soumis. Lorsque ces défauts sont en surface, ils présentent une basicité plus élevée que les siloxanes peu contraints et donc une affinité envers la molécule d'eau un peu plus élevée mais, surtout, ils sont très facilement hydroxylables. Ces contraintes prennent source dans la taille des *cycles*, ou *anneaux*, que forment l'enchaînement de paires -Si-O-. Plus le cycle est petit, plus les ponts siloxanes qui le composent sont contraints. Ainsi le niveau de contraintes le plus élevé est obtenu pour les anneaux à deux -Si-O- ou *disiloxane*. De tels cycles se forment uniquement à haute température (>500°C) par déshydroxylation de silanols selon la configuration décrite en *Figure I-13* [37, 46, 62]. Cette configuration de silanols correspond exactement à celle d'une surface de plan (111) de la cristobalite β avec des silanols isolés distants d'environ 0,5nm. Dans le cas des silices amorphes, cette structure reste minoritaire [63, 64].

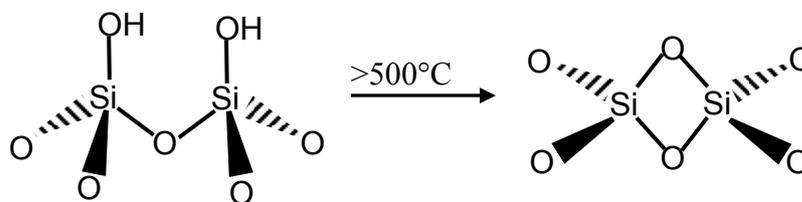


Figure I-13. Schéma de formation d'anneaux disiloxanes en surface d'une silice

Ensuite, la structure la plus contraignante est l'enchaînement cyclique de trois siloxanes formant donc des *anneaux trisiloxanes* (*Tableau I-1*). Ces cycles se forment par déshydroxylation de silanols entre 200 et 400°C principalement en surface des silices non fonctionnalisées et synthétisées en phase liquide. Selon Papirer et Balard, un anneau trisiloxane est 75 fois moins résistant qu'un anneau de quatre siloxanes [65]. Les silanols qui résultent de l'ouverture de ces anneaux par dissociation d'une molécule d'eau sont faiblement liés entre eux et sont également considérés comme étant très hydrophiles par Burneau et Gallas [47]. Ces anneaux trisiloxanes sont absents de la structure des silices issues de phase liquide [65]. Par contre à l'état hydroxylé, ils occupent de fortes concentrations en leurs surfaces [65, 66].

I.3.3 Mécanismes d'hydratation des surfaces de silice – Formation de clusters

Le fait qu'une surface sèche présente des sites d'affinités différentes envers la molécule d'eau régit la localisation de la physisorption des toutes premières molécules que rencontrera cette surface. Puis, quelle que soit l'énergie impliquée par les sites les plus avides, hydrophiles

($\Delta H_a > \Delta H_L$) ou hydrophobes ($\Delta H_a < \Delta H_L$), dès qu'ils sont colonisés par plusieurs molécules, l'énergie de physisorption mise en œuvre pour des molécules supplémentaires sur ces mêmes sites est ΔH_L . Cependant, Klier, Zettlemyer et al. [43, 44] mirent en évidence que l'hydratation d'une silice suivra deux processus différents selon que sa surface présente ou non des sites hydrophobes.

I.3.3.1 Surface pleinement hydroxylée – hydratation homogène

La surface n'expose pas de siloxane et les configurations de silanols ont une affinité qui est au minimum proche de ΔH_L (en considérant les silanols fortement liés entre eux minoritaires). Après introduction d'un minimum de vapeur d'eau, la physisorption est homogène sur toute la surface.

I.3.3.2 Surface en tout ou partie hydrophobe – hydratation hétérogène

Après un traitement thermique supérieur à 200°C mais plus encore supérieur à 400°C, sous vide, la surface présente une fraction surfacique importante de silanols simples isolés et/ou de siloxanes [18]. Si des sites hydrophiles existent, ils sont les premiers à être colonisés. Le fait qu'ils soient recouverts de molécules d'eau déplace leurs niveaux d'énergie d'adsorption au niveau de ΔH_L . Or, cette énergie reste supérieure à celle impliquée pour les sites hydrophobes. Par conséquent, la physisorption se poursuit en se cantonnant à ces agrégats que l'on nomme *clusters*. Klier et al [43] les définissent comme étant des « paquets » isolés de molécules d'eau physisorbées au sein desquelles elles ont le même degré de liberté qu'au sein de la phase liquide proprement dite. Ils observèrent que ce processus peut se produire également sur une surface totalement hydrophobe contenant des silanols simples isolés. Il suffit que quelques silanols soient le siège de la physisorption de 5 ou 6 molécules chacun pour que les clusters ainsi formés soient stables et constituent ainsi des sites favorables à la physisorption d'eau. La conséquence est l'existence d'une surface composée d'une fraction couverte d'eau liquide et d'une seconde parfaitement sèche.

L'existence de clusters d'eau sur une surface de silice présentant des siloxanes a pour conséquence de réaliser une mise en proximité permanente de ces molécules d'eau avec les siloxanes périphériques à ces clusters, et donc d'accélérer leur hydroxylation [47]. Le résultat en est un accroissement de zone hydroxylée. Selon Zhuravlev [18], c'est essentiellement ce processus qui provoque l'hydroxylation des siloxanes peu contraints.

I.3.4 Adsorption par condensation capillaire

Les mécanismes d'adsorption exposés jusqu'alors ne prennent pas en compte la microstructure. Or, la taille et la morphologie des pores jouent également un rôle important dans la capacité d'un matériau à capter un gaz quel qu'il soit, donnant lieu au processus de *condensation capillaire* [10].

Le processus de condensation capillaire repose sur l'équation de Kelvin-Laplace. Si un pore est rempli d'un liquide mouillant, il se forme en surface de ce dernier un ménisque du fait de l'affinité entre les molécules du liquide et la surface du solide. Il s'établit alors un équilibre mécanique entre les deux fluides que sont le liquide et sa vapeur, tous deux étant de pressions différentes. Dans le cas d'une interface liquide-gaz sphérique (*Figure I-14*), cet équilibre est décrit par l'équation de Laplace :

$$p' - p'' = \frac{2\gamma}{r}$$

p' : pression de vapeur, p'' : pression du liquide, r : rayon du ménisque sphérique, γ : tension superficielle

Lord Kelvin appliqua cette relation au cas de la condensation capillaire au sein de pores cylindriques, aboutissant à la mise en relation entre le rayon sphérique du ménisque et la pression partielle du gaz i , p_i/p_i^* :

$$\ln \frac{p}{p^*} = - \frac{2\gamma v^l}{rRT}$$

p : pression de vapeur, p^* : pression de vapeur saturante, r : rayon du ménisque sphérique, γ : tension superficielle, v^l : volume molaire du liquide, R : constante des gaz parfaits, T : température

Cette équation permet de déterminer, à une pression et une température données, le rayon du ménisque au dessous duquel se produit la condensation capillaire. Comme le montre la *Figure I-14*, le rayon du ménisque d'un liquide parfaitement mouillant se rapporte directement à celui du pore cylindrique par

$$r_p = r + t$$

où r_p est le rayon du pore et t l'épaisseur du film adsorbé. C'est pourquoi il convient de connaître la distribution de tailles de pores d'un matériau afin d'estimer les seuils de

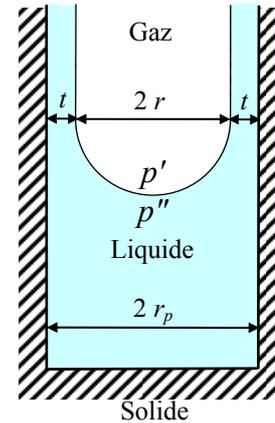


Figure I-14. Schéma d'un ménisque sphérique au sein d'un pore cylindrique

condensation capillaire d'un gaz au sein de ce matériau. Si le liquide capillaire n'est pas parfaitement mouillant mais forme un angle fini, θ , avec le film adsorbé alors la relation entre r_p et r devient

$$r_p = r \cos \theta + t$$

Dans le cas du système silice-H₂O, l'angle θ est directement fonction du niveau d'affinité envers l'eau de la surface. Pour des silices fonctionnalisées hydrophobes, le système peut être inversé avec un angle θ supérieur à 90°. La conséquence est qu'il est alors nécessaire d'augmenter la pression du liquide pour qu'il pénètre le réseau de porosité [67].

Ainsi, bien que la microstructure occupe une place importante dans le comportement hydrique d'un matériau, c'est avant tout sa chimie de surface qui est le paramètre principal.

I.3.5 Evolution de la chimie de surface des silices amorphes non fonctionnalisées, en pression de gaz et en température

Pour retirer les molécules des gaz captés par une surface, il est nécessaire de déplacer l'équilibre thermodynamique du système adsorbat-adsorbant. Pour ce faire, deux paramètres peuvent être utilisés. Le premier paramètre est la pression de vapeur de la molécule adsorbée. A température constante, la diminution de la pression du gaz adsorbé entraîne celle du nombre de contacts entre les molécules gazeuses et la surface, et par conséquent diminue la statistique du nombre de molécules restant adsorbées. Le second paramètre est la température. L'adsorption étant exothermique, une élévation de la température défavorise ce processus.

Dans le cas du système silice-H₂O, l'ensemble des travaux menés sur ce sujet a permis d'établir des modèles de plages en température et en pression conditionnant différents états remarquables de la chimie de surface des silices non fonctionnalisées [18, 37, 46, 68, 69]. Dans le cas des silices amorphes, l'un des modèles le plus complet est celui de Zhuravlev [18]. Il définit les groupes de surface en quatre types :

- les silanols simples non liés avec d'autres silanols incluant les silanols isolés et proches, notés **OH,i** (isolated),
- les silanols simples liés entre eux, notés **OH,v** (vicinal),
- les silanols doubles liés ou non, notés **OH,g** (geminal),
- les siloxanes et plus précisément les atomes de silicium non hydroxylés, notés **Si**.

θ_{OH} désigne le taux surfacique d'atomes de silicium hydroxylés et θ_{Si} le taux surfacique d'atomes de silicium non hydroxylés.

α_{OH} représente la concentration surfacique exprimée en nombre de groupements -OH par nanomètre carré.

Partant d'une surface pleinement hydroxylée, il décrit l'évolution de ces groupes selon des étapes en fonction de la pression de vapeur et de l'élévation en température.

Etape 1 : l'état initial (25°C sous air humide)

- La surface de silice est dans un état d'hydroxylation maximal, ($\theta_{OH} = 1$, $\alpha_{OH} = 4,6 \text{ OH.nm}^{-2}$).
- Tous les types de silanols (simples non liés, doubles, liés) sont présents.
- La surface est recouverte par de l'eau physisorbée (couches multiples de H_2O), $\theta_{\text{H}_2\text{O}} > 1$.
- Les silanols de surface et les molécules d'eau adsorbées sont reliées par un réseau de liaisons hydrogène.
- Les silanols internes sont présents au sein du squelette de silice.

Transition de l'étape 1 à l'étape 2 (Figure I-15)

- Première condition de transition : 25°C sous vide.
- Disparition des multicouches d'eau physisorbée.
- Le processus de transition est réversible par l'introduction d'un excès de vapeur d'eau.

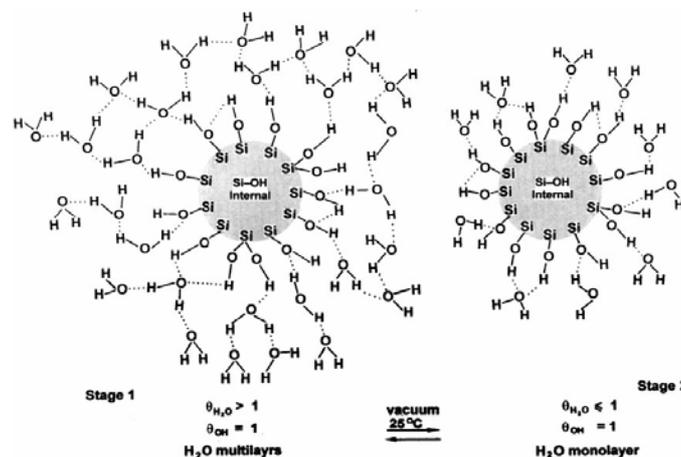


Figure I-15. Transition de l'étape 1 à 2 [18]

Etape 2 : de 25 à 190°C, sous vide

- La surface de silice est dans un état d'hydroxylation maximal ($\theta_{OH} = 1$, $\alpha_{OH} = 4,6 \text{ OH.nm}^{-2}$).
- Tous les types de silanols (simples non liés, doubles, liés) sont présents.
- La surface est couverte par au plus une monocouche d'eau physisorbée qui disparaît complètement vers la fin de l'étape 2 ($1 \geq \theta_{\text{H}_2\text{O}} \geq 0$).

- Les groupes de silanols de surface et les molécules d'eau adsorbées sont liés par liaisons hydrogène.
- Les silanols internes sont présents au sein du squelette de silice.

Transition de l'étape 2 vers l'étape 3 (Figure I-16)

- Seconde température de transition : $190 \pm 10^\circ\text{C}$ sous vide.
- Retrait complet des dernières molécules d'eau physisorbée alors que la surface reste pleinement hydroxylée.
- Le processus est réversible par l'introduction d'un excès de vapeur d'eau.

Etape 3 : de 190°C à 400°C sous vide

- Le taux total d'hydroxylation décroît significativement ($1 \geq \theta_{\text{OH}} \geq 0,50$ et $4,60 \geq \alpha_{\text{OH}} \geq 2,35 \text{ OH.nm}^{-2}$).
- Tous les types de silanols (simples non liés, doubles, liés) sont présents.
- La concentration de silanols simples non liés, $\alpha_{\text{OH},i}$, augmente de $1,20 \text{ OH.nm}^{-2}$ jusqu'à un maximum de $2,05 \text{ OH.nm}^{-2}$ à 400°C .
- La concentration de silanols liés, $\alpha_{\text{OH},v}$ décroît (de $2,80$ à $0,00 \text{ OH.nm}^{-2}$), et ces silanols disparaissent à environ 400°C .
- Les silanols internes disparaissent progressivement avec l'élévation de température et de la durée de traitement thermique de la silice.

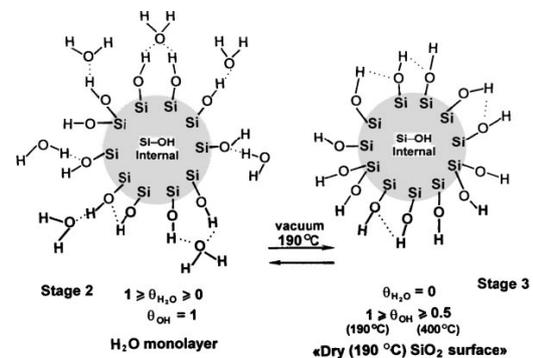


Figure I-16. Transition de l'étape 2 à 3 [18]

Transition de l'étape 3 à l'étape 4 (Figure I-17)

- Troisième seuil de température : 400°C , sous vide.
- Départ complet des silanols liés par ponts hydrogènes, seuls restent les silanols simples et doubles non liés en surface.
- Le processus est réversible par l'introduction d'un excès de vapeur d'eau et la complète réhydroxylation se produit par l'ouverture des ponts siloxanes contraints.

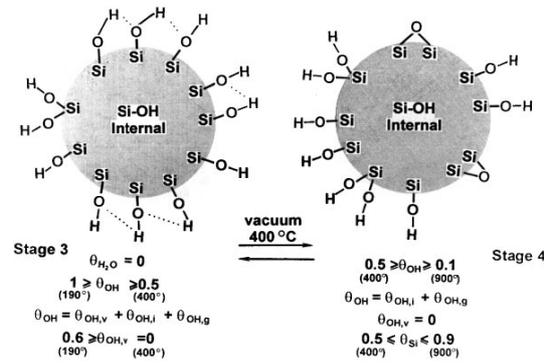


Figure I-17. Transition de l'étape 3 à 4 [18]

Etape 4 : de 400°C à 900°C sous vide

- Le taux total d'hydroxylation de surface continue de décroître mais la baisse est plus lente ($0,50 \geq \theta_{OH} > 0,40$ et $2,35 \geq \alpha_{OH} > 0,40 \text{ OH.nm}^{-2}$).
- La surface ne contient que des silanols simples et doubles non liés
- Les concentrations de silanols simples et doubles décroissent ($2,05 \geq \alpha_{OH,i} > 0,40 \text{ OH.nm}^{-2}$ et $0,30 \geq \alpha_{OH,g} \geq 0,00 \text{ OH.nm}^{-2}$).
- Aux températures proches de 800-900°C, la surface devient vierge de silanols doubles.
- Les silanol internes disparaissent complètement du squelette de silice.
- La concentration de ponts siloxanes s'accroît considérablement recouvrant majoritairement la surface.
- Le processus de frittage s'enclenche avec retraits dimensionnels.

A partir de 400-450°C, selon Brinker et al. [66], une modification de la structure se produit autour des anneaux trisiloxanes pour produire des anneaux à quatre siloxanes moins hydroxylables [66] (Figure I-18).

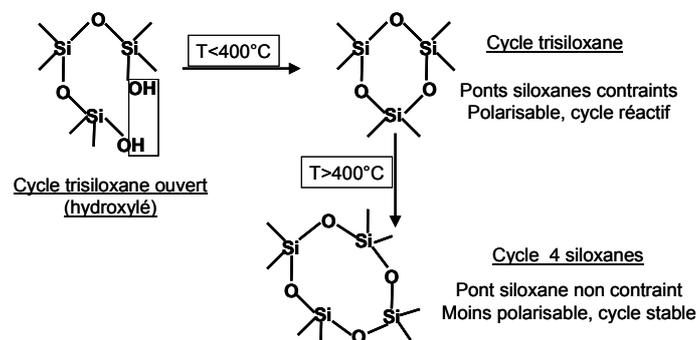


Figure I-18. Formation et disparition des anneaux trisiloxanes en surface d'une silice [66]

Transition de l'étape 4 à l'étape 5 (Figure I-19)

- Quatrième température seuil : 900°C
- Il y a une complète disparition des silanols doubles en surface et des silanols internes. Seuls restent en surface les silanols simples non liés.
- A température ambiante, le processus est difficilement réversible par l'introduction d'un excès de vapeur d'eau, il peut s'étendre sur une très longue période (plusieurs années). Mais la totale hydroxylation peut être complètement et rapidement restaurée en se plaçant à 100°C.

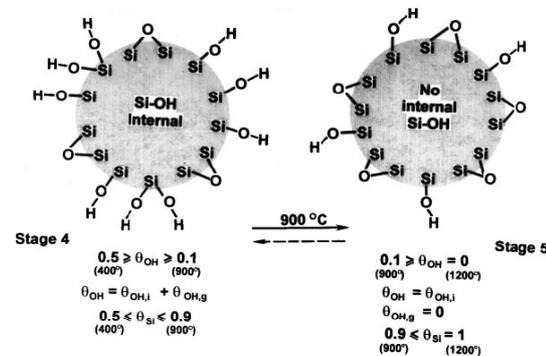


Figure I-19. Transition de l'étape 4 à 5 [18]

Etape 5 : de 900 à 1200°C

- Le taux d'occupation des atomes de silicium de surface et la concentration des silanols simples continuent de décroître jusqu'à la complète disparition de ces silanols ($0,10 \geq \theta_{OH,i} \geq 0,00$ et $0,40 \geq \alpha_{OH,i} \geq 0,02 \text{ OH.nm}^{-2}$).
- Le taux d'occupation et la concentration en surface des ponts siloxanes et des atomes de silicium non hydroxylés continuent d'augmenter jusqu'à ce qu'ils occupent la totalité de la surface ($0,9 \leq \theta_{Si} \leq 1,0$).
- Le frittage et la densification de la matrice de silice continuent.

Transition de l'étape 5 à l'étape 6 (Figure I-20)

- Cinquième température seuil : environ 1200°C.
- Disparition complète de tous les silanols de la surface de la silice.
- La surface n'est constituée que de groupes siloxanes

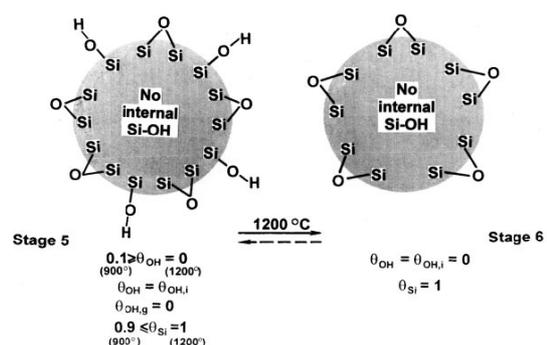


Figure I-20. Transition de l'étape 5 à 6 [18]

Etape 6 : étape finale, $\geq 1200^\circ\text{C}$

- La surface de la silice ne contient que des groupes siloxanes

Les plages de température et de vide ainsi décrites constituent un outil pour la préparation et le traitement de la chimie de surface des silices amorphes non fonctionnalisées. Deux paliers présentent un intérêt particulier. Le premier est $190\pm 10^\circ\text{C}$ sous vide. Cette condition permet de rendre une surface vierge d'eau adsorbée par liaison hydrogène tout en conservant le taux d'hydroxylation constant. La seconde est 400°C sous vide. Au-delà de cette température, les silices amorphes stabilisent leur structure par la disparition des cycles à trois siloxanes de leur surface pour former des siloxanes plus stables dont la cinétique de réhydroxylation est nettement plus lente. Leur proportion, donc la fraction de surface hydrophobe, sera d'autant plus importante que la température est élevée. Cependant, il convient alors de considérer également l'activation des mécanismes de frittage du matériau modifiant irréversiblement leur microstructure [70].

I.4 Conclusion

Le comportement hydrique de silice est avant tout gouverné par leur chimie de surface. Dans le cas des silices non fonctionnalisées, c'est l'aptitude des silanols à réaliser des liaisons hydrogène qui est responsable de leur capacité d'adsorption d'eau. Leur concentration est étroitement liée à l'histoire thermique du matériau qui, par exposition à des températures supérieures à 400°C , développe des pont siloxanes peu contraints et donc peu aptes à être hydroxylés. Ainsi, se pose clairement la différence entre les silices pyrogénées et celles issues de phases liquides. Les premières, synthétisées à plus de 1000°C , présentent le minimum d'affinité envers la vapeur d'eau. Les secondes ayant des surfaces totalement hydroxylées sont donc pleinement hydrophiles. Cependant, la présence de siloxanes contraints n'est jamais nulle et par conséquent, à température ambiante, une concentration minimale non nulle en silanols existe et elle augmentera irréversiblement en fonction de l'histoire hydrique du matériau. Enfin, il est également indispensable de considérer la microstructure des silices, d'une part en termes de surface spécifique qui quantifie la taille du capteur de gaz qu'est la surface et d'autre part en termes de distribution de tailles de pores qui influe sur le mécanisme de condensation capillaire.

Références Chapitre I

1. ZIMMERMANN, M. Vacuum Insulation - Challenges and Opportunities for Becoming a Standard Insulation Technology. In *8th International Vacuum Insulation Symposium, Würzburg, September 18-19 2007*.
2. LANGLAIS, C. Isolation thermique à température ambiante. Propriétés. *Techniques de l'Ingénieur*, BE 9 860.
3. COMMUNAUTE EUROPEENNE. *Livre Vert - Vers une stratégie européenne de sécurité d'approvisionnement énergétique*. Paris: Journal Officiel - Service des publications de CE, 2001.
4. QUENARD, D. and SALLEE, H. Micro-nano porous materials for high performance thermal insulation. In *2nd Symposium on Nanotechnology in Construction, Bilbao, November 13-16 2005*.
5. NUSSBAUMER, T., WAKILI K.G. and TANER C. Experimental and numerical investigation of the thermal performance of a protected vacuum-insulation system applied to a concrete wall. *Applied Energy*, 2006, 83, p. 841-855.
6. SIMMLER, H. and BRUNNER, S. Vacuum insulation panels for building application. Basic properties, aging mechanisms and service life. *Energy and Buildings*, 2005, 37, p. 1122-1131.
7. CAPS, R. et al. Evacuated insulation panels filled with pyrogenic silica powders: properties and applications. *High Temperatures - High Pressures*, 2001, 33, p. 151-156.
8. CAPS, R. and FERRARI, A.M. Thermal Conductivity of Opacified Powder Filler Materials for Vacuum Insulation. *International Journal of Thermophysics*, 2000, 21 (2).
9. GARNIER, G. et al. Optimization, Design, and Durability of Vacuum Insulation Panels. In *8th International Vacuum Insulation Symposium, Würzburg, September 18-19 2007*.
10. ROUQUEROL, F., ROUQUEROL, J. and SING K. *Adsorption by Powders & Porous Solids*. London, Academic Press, 1999.
11. LEGRAND, A.P. *The Surface Properties of Silicas*. Chichester, John Wiley & Sons Ltd, 1998.
12. AGZAMKHODZHAEV, A.A. et al. Rehydroxylation of the surface of amorphous silicas. *Kolloidnyi Zhurnal*, 1974, 36 (6), p. 1145-1148.
13. GUN'KI, V.M. et al. Influence of morphology and composition of fumed oxides on changes in their structural and adsorptive characteristics on hydrothermal treatment in steam phase at different temperature. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 269, p. 403-424.
14. BONSACK, J.P. Effect of Aging on Surface Properties of Silica Powders Produced by Plasma-Arc Vaporization. *Powder Technology*, 1976, 15, p. 53-62.
15. SHEINFAIN R.Y. and STAS, O.P. Influence of Storage Time on the Adsorption Properties of Silica Xerogel. *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, 1969, 42 (10), p. 2363-2365.

16. IMAI, H. et al. Structural Changes in Sol-Gel Derived SiO₂ and TiO₂ Films by Exposure to Water Vapor. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1997, 10, p. 45-54.
17. BOGDAN, A. and KULMALA, M. Effect of Acids on Water Vapor Uptake by Pyrogenic Silica. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997, 191, p. 95-101.
18. ZHURAVLEV, L.T. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. *Colloids and Surfaces A*, 2000, 173, p. 1-38.
19. BYE, G.C. and CHIGBO, G.O. Ageing of Some High Surface Area Solids. *Journal of Applied Chemical Biotechnology*, 1973, 23, p. 589-599.
20. TRAPNELL, B.M.W. Chapter I. In *Chemisorption*. London, Butterworths & Co. Ltd, 1955.
21. YOUNG, D.M. and CROWELL, A.D. Introduction. In *Physical adsorption of gases.*, London, Butterworth & Co. Ltd, 1962.
22. ROUQUEROL, F., ROUQUEROL, J. and SING K. Chapter 1, Introduction 1.4. In *Adsorption by Powders & Porous Solids*. London, Academic Press, 1999.
23. BARRER, R.M. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1966, 21, p. 415.
24. LONDON, F. Z. *Phys*, 1930, 63, p. 245.
25. EITEL, W. *The physical Chemistry of the Silicates*. Chicago, University of Chicago Press, 1954.
26. HAUSER, E.A. *Silicic Science*. Princeton, Van Nostrand, 1955.
27. ILER, R.K. *The Colloid Chemistry of Silica and Silicates*. New York, Cornell University Press 1955.
28. MARSHALL, C.E. *The colloid Chemistry of the Silicate Minerals*. New York, Academic Press, 1949
29. JOUENNE, C.A. Chapitre I : Les Différents Etats de la Matière. In *Traité de Céramiques et Matériaux Minéraux*. Paris, Septima, 2001
30. LEGRAND, A.P. et al. Hydroxyles des Silices Divisées. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1990. 33, p. 91-330.
31. LEGRAND, A.P. Chapter1. On the Silica Edge. In *The Surface Properties of Silicas* (ed. Legrand, A.P.). Chichester, John Wiley & Sons Ltd, 1998.
32. ILER, R.K. Chapter 1, The Occurrence, Dissolution, and Deposition of Silica. In *The chemistry of Silica* (ed. Iler, R.K.). London, John Wiley & Sons Ltd, 1979.
33. HANNEBAUER, B. and MENZEL, F. The Combustion of SiCl₄ in Hot O₂/H₂ Flames. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 2003, 629, p. 1485-1490.
34. SAUER, J. et al. Theoretical Study of van der Waals Complexes at Surface Sites in comparison with the experiment. *Chemical Reviews*, 1994, 94, p. 2095-2160.
35. YOUNG, G.J. Interaction of Water Vapor with Silica Surfaces. *Journal of Colloid Sciences*, 1958, 13, p. 67-85.
36. CHUANG, I.-S. and MACIEL, G.E. Probing Hydrogen Bonding and the Local Environment of Silanols on Silicas Surfaces via Nuclear Spin Cross Polarization Dynamics. *Journal of the American Chemical Society*, 1996, 118, p. 401-406.

37. CHUANG, I.-S. and MACIEL, G.E. A Detailed Model of Local Structure and Silanol Hydrogen Bonding of Silica Gel Surfaces. *Journal of Physical Chemistry B*, 1997, 101, p. 3052-3064.
38. ZHURAVLEV, L.T. Concentration of Hydroxyl Groups on the surface of Amorphous Silicas. *Langmuir*, 1987, 3, p. 316-318.
39. YOUNG, G.J. and BURSH, T.P. Immersion calorimetry studies of the interaction of water with silica surfaces. *Journal of Colloids Sciences*, 1960, 15, p. 361.
40. ZHURAVLEV, L.T. Surfaces characterization of amorphous silica - a review of work from the former USSR. *Colloids and Surfaces A*, 1993, 74, p. 71.
41. ILLER, R.K. *The Chemistry of Silica*. London, John Wiley & Sons Ltd, 1979.
42. FROLOV, Y.L. et al. Hydrogen bonding involving the siloxane group. *Journal of Molecular Structure*, 1992, 270, p. 205-215.
43. K. KLIER and A.C. ZETTLEMOYER, Water at Interfaces: Molecular Structure and Dynamics. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1977, 58 (2) p. 216-229.
44. KLIER, K., SHEN, J.H. and ZETTLEMOYER, A.C. Water on Silica and Silicate Surfaces. I. Partially Hydrophobic Silicas. *Journal of Physical Chemistry*, 1973, 77 (11), p. 1458-1465.
45. MACIEL, G.E. and SINDORF, D.W. Silicon-29 Nuclear Magnetic Resonance Study of the Surface of Silica Gel by Cross Polarization and Magic-Angle Spinning. *Journal of the American Chemical Society*, 1980, 102, p. 7606-7607.
46. SINDORF, D.W. and MACIEL, G.E. ²⁹Si NMR Study of Dehydrated/Rehydrated Silica Gel Using Cross Polarization and Magic-Angle Spinning. *Journal of the American Chemical Society*, 1983, 105, p. 1487-1493.
47. BURNEAU, A. and GALLAS, J.-P. Hydroxyl groups on silica surfaces. In *The Surface Properties of Silicas* (ed. Legrand, A.P.). Chichester, John Wiley & Sons Ltd, 1998.
48. BRONNIMANN, C.E., ZEIGLER, R.C. and MACIEL, G.E. Proton NMR study of the dehydration of the silica surface. *Journal of the American Chemical Society*, 1988, 110, p. 2023.
49. FERRARI, A.M., Ugliengo, P. and GARRONE, E. Geminal silica hydroxyls as adsorbing sites: an ab initio study. *Journal of Physical Chemistry*, 1993, 97, p. 2671.
50. KINNEY, D.R., CHUANG, I.-S. and MACIEL, G.E. Water and the silica surface as studied by variable temperature high resolution proton NMR. *Journal of the American Chemical Society*, 1993, 115, p. 6786.
51. CHUANG, I.-S., KINNEY, D.R. and MACIEL, G.E. Interior hydroxyls of the silica gel system as studied by silicon-29 CP-MAS NMR spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, 1993, 115, p. 8695.
52. CHUANG I.-S. and MACIEL, G.E. Probing Hydrogen Bonding and the Local Environment of Silanols on Silica Surfaces via Nuclear Spin Cross Polarization Dynamics. *Journal of the American Chemical Society*, 1996, 118, p. 401.
53. FUBINNI, B. et al. Structural and induced heterogeneity at the surface of some SiO₂ polymorphs from the enthalpy of adsorption of various molecules. *Langmuir*, 1993, 9, p. 2712.

54. BOLIS, V. et al. Hydrophilic and Hydrophobic Sites on Dehydrated Crystalline and Amorphous Silicas. *Journal of the Chemical Society of Faraday Trans.*, 1991, 87, p. 497.
55. BURNEAU, A. et al. Comparative study of the surface hydroxyl groups of fumed and precipitated silicas. 2. Characterization by infrared spectroscopy of the interactions with water. *Langmuir*, 1990, 6, p. 1364.
56. BELLAMY, L.J. and PACE, R.J. Hydrogen bonding by alcohols and phenols—I. The nature of the hydrogen bond in alcohol dimers and polymers. *Spectrochemistry Acta A*, 1966, 22, p. 525.
57. DEL BENE, J. Theoretical Study of Open Chain Dimers and Trimers Containing CH₃OH and H₂O. *Journal of Chemical Physics*, 1971, 55, p. 4633.
58. GALLAS, J.P. and BINET, C. Autoassociation du cyclohexanol. II - Caractéristiques spectroscopiques des vibreurs $\nu(\text{OH})$ dans les complexes d'autoassociation. *Journal of Mol. Liquids*, 1984, 29, p. 185.
59. LIPPINCOTT, E.R. and SCHROEDER, R. One-Dimensional Model of the Hydrogen Bond. *Journal of Chemical Physics*, 1955, 23, p. 1099.
60. BRINKER, C.J. and SCHERER, G.W. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. New York, Academic Press, 1990.
61. PIMENTEL, G.C. Correlation of Infrared Stretching Frequencies and Hydrogen Bond Distances in Crystals. *Journal of Chemical Physics*, 1956, 24, p. 639.
62. MORROW, B.A., CODY, I.A. and LEE, L.S.M. Infrared Studies of Reaction on Oxide Surfaces. 7. Mechanism of the Adsorption of Water and Ammonia on Dehydroxylated Silica. *Journal of Physical Chemistry*, 1976, 80, p. 2761-2767.
63. BUNKER, B.C., HAALAND, D.M. and WARD, K.I. *Surface Science*, 1989, 210, p. 406.
64. GRABBE, A., MICHALSHE, T.A. and SMITH, W.L. Strained Siloxane Rings on the surface on Silica: Their Reaction with Organosiloxanes, Organosilanes and Water. *Journal of Physical Chemistry*, 1995, 99, p. 4648.
65. PAPIRER, E. and BALARD, H. Surface Energy of Silicas. In *The Surface Properties of Silicas* (ed. Legrand, A.P.). Chichester, John Wiley & Sons Ltd, 1998.
66. BRINKER, C.J. et al. Surface structure and chemistry of high surface area silica gels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1990j 120j p. 26.
67. FADEEV, A.Y. and EROSHENKO, V.A. Study of Penetration of Water into Hydrophobized Porous Silicas. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997, 187, p. 275-282.
68. NAWROCKI, J. The Silanol Group and Its Role in Liquid Chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1997, 779, p. 29-71.
69. BRANDA, M.M., MONTANI, R.A. and CASTELLANI, N.J. Monte Carlo simulation of amorphous silica dehydration. *Surface Science*, 1995, 341, p. 295-303.
70. UCHINO, T. et al. Microscopic structure of nanometer-sized silica particles. *Physical Review B*, 2004, 69, (155409).

Chapitre II - Moyens et protocoles expérimentaux

II.1 Introduction

Nous avons vu dans le Chapitre I que la quantité de vapeur d'eau condensée par un matériau est le résultat de plusieurs facteurs :

- la chimie de surface de l'adsorbant qui englobe les espèces déjà adsorbées chimiquement ou physiquement
- sa microstructure au travers de son aire spécifique et de sa porosité (volumes et tailles de pores),
- la température et l'humidité relative ambiante qui sont indépendantes du matériau mais directement fonction de la météorologie dans le cas de son exposition à l'atmosphère de laboratoires non régulés climatiquement.

L'objectif de notre étude est d'évaluer l'impact de l'exposition prolongée de silices nanométriques, à différentes conditions climatiques, sur leurs propriétés hydriques et thermiques. Dans ce chapitre, nous décrirons les principaux moyens et protocoles de caractérisation qui ont été mis en œuvre pour cela.

II.2 Caractérisation de la composition chimique de surface

II.2.1 Masse - Définition d'un état de référence

II.2.1.1 Problématiques de mesures

Pour déterminer la composition chimique d'un matériau, il est généralement obligatoire de réaliser une étape de pesée préalablement à sa caractérisation. Par ailleurs, le suivi de la masse d'un échantillon à l'aide d'une balance est une méthode simple pour mettre en évidence une évolution de sa composition chimique éventuelle. Cependant, dans le cas de matériaux pulvérulents tels que les silices employées dans les super isolants sous vide, il est nécessaire de prendre en compte plusieurs paramètres afin de ne pas subir une dérive et une non-reproductibilité de la mesure pouvant fausser l'interprétation des résultats.

II.2.1.1.1 Aéro-transportabilité

Compte tenu de l'état hautement divisé des matériaux étudiés, ceux-ci développent des densités apparentes extrêmement faibles. Une des conséquences de cette caractéristique est une forte aptitude à pouvoir s'envoler et à être déplacé au moindre courant d'air. Cette propriété peut donc avoir pour effet d'introduire une dérive négative de la mesure et également de poser la problématique d'une contamination des lieux par le matériau.

Au cours de la fabrication des âmes de VIP, celles-ci sont mises en forme par pressage afin de produire des panneaux ayant de bonnes propriétés de résistance mécanique. Une partie de leur rigidité ainsi obtenue provient de l'aptitude des silices à s'agréger. Cette technique est celle retenue pour limiter la problématique de perte de matière par envol. Les poudres de silices étudiées sont donc faiblement comprimées (sous 1MPa par exemple) afin de former des échantillons compacts (*Figure II-1*). Cela permet également d'optimiser la représentativité du comportement hydrique du matériau par rapport à ses applications concrètes au sein des systèmes d'isolation thermique reposant sur la technologie des VIP.

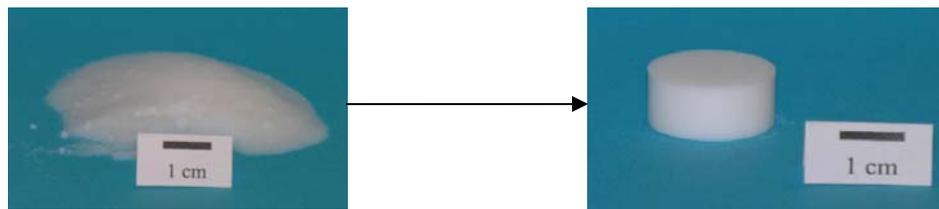


Figure II-1. Illustration du passage de l'état pulvérulent à l'état compact d'une poudre de silice pyrogénée

Expérimentalement, la majorité des échantillons ont été mis en forme à l'aide d'un moule de pressage ayant un diamètre interne de 20 mm. Selon la référence et la nature des poudres de silice, leur aptitude à l'agrégation s'avère être plus ou moins forte. Cependant, une pression minimale de l'ordre de 1MPa, pression équivalente à l'application d'une masse de 30 kg, permet d'obtenir des échantillons autoporteurs et manipulables quelle que soit la silice étudiée. L'établissement de cette charge de compression a été réalisé par empilement de poids de 5 kg ou bien à l'aide d'une presse hydraulique équipée d'un capteur de pression dans le cas d'échantillons dont les propriétés mécaniques ont été évaluées (cf. II.3.4). Les propriétés des silices étudiées ont été déterminées sur ces échantillons compacts ou en morceaux selon la technique et le paramètre évalué.

II.2.1.1.2 Impact des conditions météorologiques

Compte tenu de l'aptitude des silices à condenser la vapeur d'eau qui évolue en fonction de la pression de vapeur et de la température, il est obligatoire de se poser la question de l'impact

des conditions opératoires de pesée et plus précisément des caractéristiques de l'atmosphère ambiante d'un point de vue climatique.

La *Figure II-2* trace l'évolution de la masse d'une pastille de silice pyrogénée HDK T30 (Wacker) suivant l'enchaînement de différents paliers d'humidité relative. Cette mesure a été réalisée à pression ambiante sur un montage automatisé dont le changement de consigne en humidité est conditionné par le niveau de stabilité de la masse de l'échantillon. Ce montage est plus amplement détaillé en Annexe I.

Ce graphe permet d'identifier plusieurs problématiques expérimentales. La première est, que pour une même quantité de silice, la masse de l'échantillon peut fortement varier en fonction de l'humidité relative du fait de l'adsorption de surface et de la condensation capillaire de la vapeur d'eau. Cet aspect est mieux souligné par la transposition des variations de masse sous forme d'isothermes d'adsorption et de désorption tracées en *Figure II-3*.

Par conséquent, la première action à réaliser est de placer l'échantillon dans une atmosphère contrôlée en température et en humidité pour qu'il s'y stabilise avant chaque pesée. Cependant, la représentation en isothermes (*Figure II-3*) souligne également un deuxième aspect : l'hystérésis entre le processus d'adsorption et celui de désorption. Ce phénomène existe pour tout système solide-gaz et son origine est associée aux mécanismes de remplissage et de vidage des pores par condensation capillaire [1]. Ainsi, lors des pesées après stabilisation dans une atmosphère contrôlée en température et en humidité d'un même échantillon, il est possible que celui-ci présente une masse différente d'une fois à l'autre selon le niveau d'humidité relative auquel il a été exposé juste avant sa stabilisation.

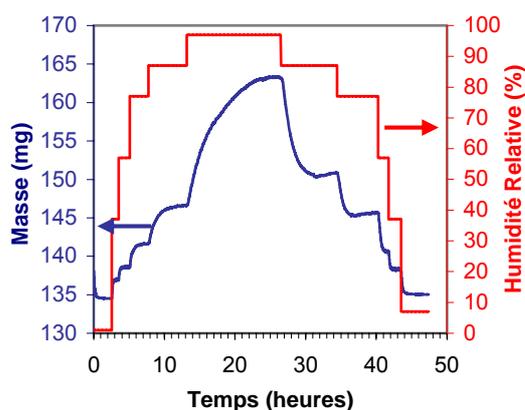


Figure II-2. Evolution de la masse d'une pastille de silice HDK T30 ($\varnothing = 20$ mm, $e = 2$ mm, $\rho = 200$ kg.m⁻³) en fonction de l'enchaînement de différents paliers d'humidité relative à 22°C

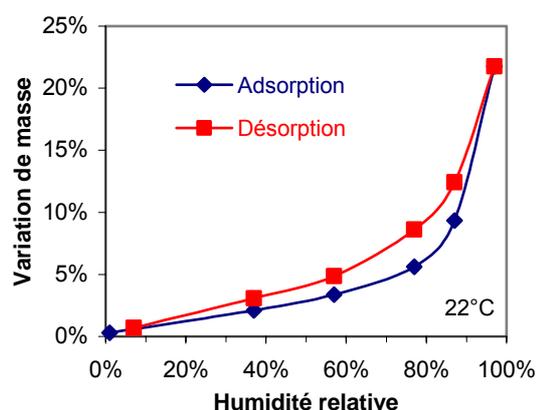


Figure II-3. Isothermes d'adsorption et de désorption tracées à partir des couples « masse stabilisée/humidité relative » de l'échantillon étudié en *Figure II-2*

Dans le cas du couple silice-vapeur d'eau, notamment pour les silices pyrogénées, l'écart enregistré entre l'adsorption et la désorption peut avoir une seconde origine conjuguée à la première. Suite à l'exposition de la silice à de fortes humidités relatives, une augmentation de la concentration de silanols et donc de celle d'eau physisorbée à sa surface est possible [2] (Cf. Chapitre I). Cela peut donc accroître irréversiblement la masse de l'échantillon pour une même humidité relative donnée. Afin de s'abstraire du phénomène d'hystérésis d'une part, et de clairement mettre en évidence une éventuelle évolution des phases adsorbées d'autre part, il convient d'appliquer une étape préalable à celle de la stabilisation de l'échantillon pour la pesée. Il s'agit de sécher l'échantillon à une humidité la plus basse possible, le plus simple étant par stockage en atmosphère sèche ou par pompage sous vide, puis de le placer dans l'atmosphère retenue pour l'enregistrement de sa masse.

Le tracé de l'évolution de masse réalisé en *Figure II-2* illustre un troisième paramètre à considérer : la cinétique de mise en équilibre entre la pression relative d'un gaz et les quantités adsorbées en surface et/ou dans la porosité d'un matériau dense. Lorsque ce matériau est soumis à un brusque changement d'ambiance, sa cinétique de variation de masse est la plus élevée à $t = 0$ et elle devient nulle pour $t \rightarrow \infty$, le flux de vapeur étant directement fonction du gradient de concentration.

Du point de vue expérimental, la *Figure II-4* illustre la problématique que cette évolution de cinétique implique pour effectuer la pesée d'échantillons de silice. Après avoir été séché sous un flux d'azote sec, l'évolution gravimétrique d'un échantillon a été enregistrée à l'aide d'une balance placée dans une atmosphère régulée en température et en humidité. On observe dans ce cas que presque 50% de la variation de masse se produit durant les 6 premières minutes mais que 10 heures ont été nécessaires pour atteindre la stabilisation définitive.

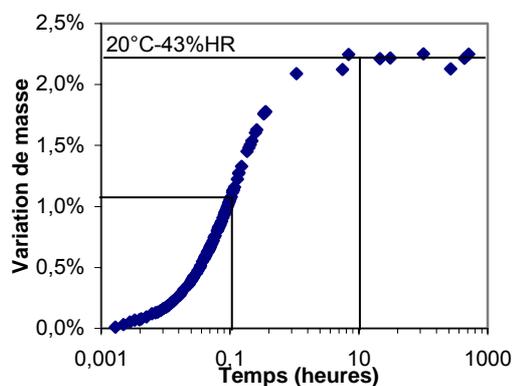


Figure II-4. Suivi gravimétrique à 20°C et 43%HR de la reprise hydrique d'un échantillon de silice pyrogénée HDK T30 (Wacker) pressée ($\varnothing = 20$ mm, $e = 10$ mm et $\rho = 200$ kg.m⁻³) et séchée sous flux d'azote sec

Ainsi, quelques minutes d'exposition à une atmosphère différente suffisent pour déstabiliser la masse d'un échantillon de silice ; par contre, plusieurs heures sont nécessaires pour la restabiliser.

Lors de manipulations en laboratoires, selon la météorologie du jour et les spécificités de chaque local, les conditions hydriques peuvent être différentes d'un local à un autre. Deux exemples de scénarios climatiques possibles sont résumés sur le diagramme de l'air humide [3] présenté par la *Figure II-5*. Ce diagramme relie température ($^{\circ}\text{C}$), humidité relative ($p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2\text{O}}^*$ en %) et humidité spécifique ($\text{g}_{\text{eau}}/\text{kg}_{\text{air sec}}$). Ces scénarios décrivent le changement d'humidité relative d'une pièce non régulée en température s'adaptant aux conditions atmosphériques vers une pièce régulée à 22°C . Pour le premier cas, **A**, la pièce non régulée est à 15°C et 40%HR (conditions probables en hiver). L'humidité spécifique étant constante, le passage à 22°C amène alors l'humidité relative à se placer à environ 25% ce qui constitue une atmosphère plus sèche. Dans le second cas de figure, **B**, la pièce non régulée est à 35°C et 40%HR (possible en été), la régulation de l'air à 22°C conduit cette fois à une atmosphère chargée en humidité du point de vue relatif car de l'ordre de 85%HR.

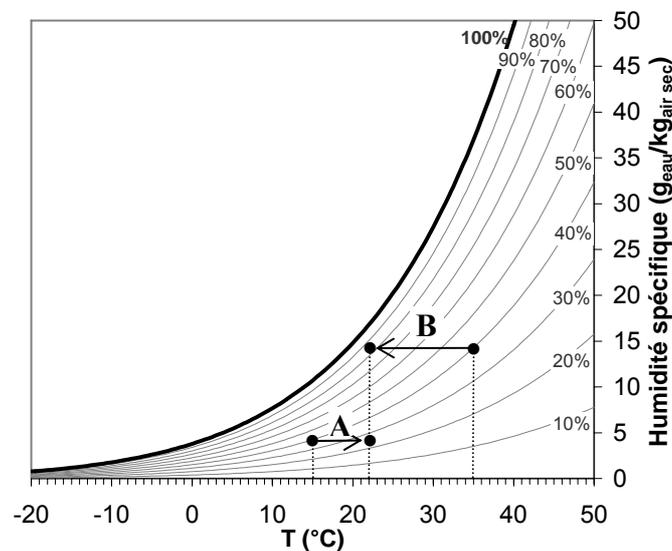


Figure II-5. Diagramme de l'air humide de Véron et Casari [3] – Evolution de l'humidité relative en fonction des variations de température

Au bilan, afin d'éviter tout accident d'exposition à de fortes humidités relatives pouvant modifier irréversiblement la chimie de surface de silices, pyrogénées en particulier, et surtout pour permettre une excellente comparaison des quantifications chimiques de matériaux, quels qu'ils soient, ayant de fortes interactions avec la vapeur d'eau par adsorption, il est indispensable de maîtriser leurs conditions de stockage, de transport et de caractérisations en terme de température et d'humidité.

II.2.1.2 Maîtrise de la température et de l'humidité relative

Plusieurs moyens permettent de réguler climatiquement une atmosphère de stockage et/ou de travail. Il s'agit soit de procédés purement chimiques, utilisant des solutions aqueuses, soit de systèmes de régulation automatisés.

II.2.1.2.1 Solutions salines saturées

Les procédés chimiques reposent sur l'utilisation de solutions aqueuses [4]. Trois types peuvent être utilisés : les solutions salines saturées, les solutions de glycérol et les solutions d'acide sulfurique. Selon la nature du composé dissous, de sa concentration et de la température, il s'établit un équilibre entre la solution aqueuse et la pression de vapeur qui existe en sa surface. Elles sont généralement utilisées dans des petits conteneurs tels que les dessiccateurs. Les solutions les plus utilisées sont les solutions salines saturées car très simples d'emploi. Alors que pour les solutions de glycérol et d'acide sulfurique, il est nécessaire de vérifier périodiquement leurs concentrations, le contrôle de conformité de la solution saline se fait visuellement par l'opérateur en vérifiant si trop d'eau ne s'est pas évaporée ou bien s'il reste des cristaux de sel non dissous attestant de l'état saturé de la solution.

Le *Tableau II - 1* établi à partir de la norme NF EN ISO 483 [4] donne les humidités relatives qui sont obtenues par l'utilisation de solutions salines saturées. Il est ainsi possible de produire tout un panel d'humidités relatives dont certaines restent relativement stables quelle que soit la température. C'est le cas par exemple du carbonate de potassium dihydraté ($K_2CO_3, 2H_2O$). La température quant à elle est assurée par le lieu de stockage.

Solutions salines aqueuses saturées		Humidité relative (%) à la température T									
		5°C	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	50°C	60°C
1	Hydroxyde de potassium (KOH)	14	12	11	9	8	7	7	6	6	6
2	Chlorure de lithium (LiCl.xH ₂ O)	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11
3	Acétate de potassium (CH ₃ COOK)		23	23	23	23	22				
4	Chlorure de magnésium hexahydraté [Mg(NO ₃) ₂ , 6H ₂ O]	34	34	33	33	33	32	32	32	31	29
5	Carbonate de potassium dihydraté (K ₂ CO ₃ , 2H ₂ O)	43	43	43	43	43	43				
6	Nitrate de magnésium hexahydraté [Mg(NO ₃) ₂ , 6H ₂ O]	59	57	56	54	53	51	50	48	45	
7	Bromure de sodium (NaBr)	64	62	61	59	58	56	55	53	51	50
8	Potassium iodide (KI)	73	72	71	70	69	68	67	66	65	63
9	Chlorure de sodium (NaCl)	76	76	76	75	75	75	75	75	74	75
10	Sulphate d'ammonium [(NH ₄) ₂ SO ₄]	82	82	82	81	81	81	80	80	79	
11	Chlorure de potassium (KCl)	88	87	86	85	84	84	83	82	81	80
12	Nitrate de potassium (KNO ₃)	96	96	95	95	94	92	91	89	85	
13	Sulfate de potassium (K ₂ SO ₄)	99	98	98	98	97	97	97	96	96	

Tableau II - 1. Humidité relative de l'air au-dessus de solutions salines aqueuses saturées à des températures comprises entre 5°C et 70°C

L'humidité relative étant régulée par équilibre chimique, sa stabilisation implique également une cinétique d'échange par convection entre la solution et l'air. Les solutions aqueuses sont le plus souvent employées au sein de dessiccateurs car spécifiquement conçus à cet effet et permettant de réaliser plusieurs humidités relatives différentes en parallèle. A chaque ouverture, l'atmosphère qu'ils renferment est mélangée à l'air ambiant modifiant ainsi l'humidité relative qui était établie. La *Figure II-6* retrace l'évolution de l'humidité relative au sein d'un dessiccateur de 5 litres contenant une solution saline saturée de sulfate d'ammonium (81%HR à 20°C). Dans cet exemple, suite à une ouverture d'une vingtaine de secondes, l'humidité relative, qui était alors égale à celle du local (55%HR), est revenue à plus de 70%HR quelques minutes après re-fermeture. Par contre, ce n'est seulement qu'au terme de 15 heures que l'équilibre originel a été restauré. Par conséquent, cet aspect est un autre paramètre qu'il convient de considérer lors de la stabilisation massique d'échantillons par ce procédé.

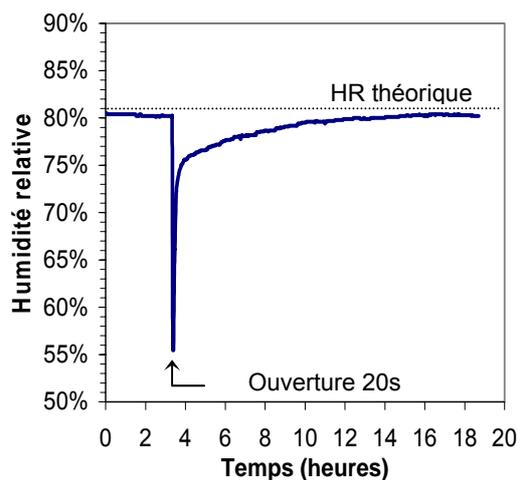


Figure II-6. Evolution de l'humidité relative au sein d'un dessiccateur contenant une solution aqueuse saline saturée de $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ (20°C -81%HR) [4]

II.2.1.2.2 Régulation automatisée

Le terme « automatisé » se rapporte aux systèmes de régulation d'humidité relative et, le cas échéant, de température, qui utilisent un automate commandant un ensemble électromécanique. Deux principaux systèmes commerciaux ont été utilisés.

Le premier système est une chambre climatique. Son mode d'ajustement de l'humidité relative utilise la méthode du point de rosée. Il s'agit d'une « étuve » au sein de laquelle se trouve un bain d'eau régulé à une température différente de celle de l'air, et l'humidité relative est ajustée par la température de ce bain. Le principe est de porter la température de l'eau liquide à celle du point de rosée générant cette humidité spécifique ($\text{g}_{\text{eau}}/\text{kg}_{\text{air sec}}$) égale à celle du couple « température d'air / humidité relative » visé (Figure II-7). A 20°C , sa technologie ne permet pas de produire une humidité relative inférieure à 50%HR. Jusqu'à huit chambres climatiques ont été utilisées simultanément afin de tester l'impact de conditions allant de 20°C -55%HR jusque 60°C -95%HR.

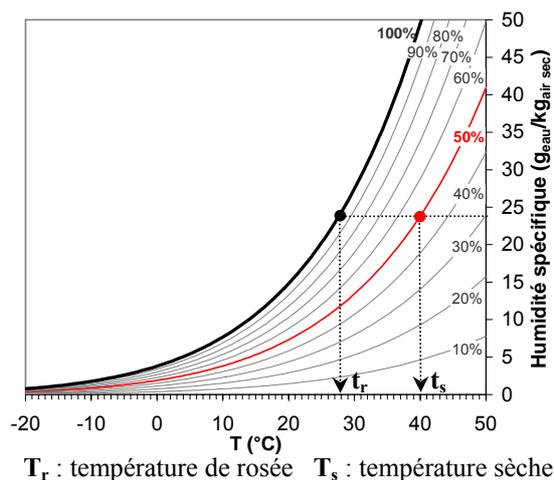


Figure II-7. Exemple de détermination de la température du bain d'eau liquide ($T_r = 28^\circ\text{C}$) correspondant à la condition climatique désirée ($T_s = 40^\circ\text{C}$ et 50%HR)

L'idée de placer une balance au sein d'une chambre climatique a été envisagée. Mais le flux d'air pulsé étant trop important et non adaptable, une stabilisation satisfaisante de la balance ne peut être atteinte.

Le second système est un générateur d'humidité relative (WETSYS de SETARAM) qui a pour fonction de produire un flux de gaz humide. Le niveau d'humidité est obtenu par le mélange de deux lignes de gaz, l'une sèche et la seconde saturée en humidité. Le débit de chacune est asservi à l'aide de contrôleurs de débit massique afin de se rapporter à la consigne fixée par l'opérateur. Ce système a été employé dans les montages où une vitesse élevée de mise en équilibre de l'humidité est nécessaire et en complément des chambres climatiques pour l'obtention d'humidités relatives inférieures à 50%. Compte tenu de son très faible débit de gaz, $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, le volume d'air à contrôler est limité à quelques centimètres cubes.

II.2.1.3 Définition d'un état de référence et d'un protocole de conditionnement

Compte tenu de la variabilité de la masse effective d'échantillons de silices pulvérulentes, liée aux aléas climatiques et des moyens disponibles, un protocole de pesée a été établi (Figure II-8). Il tient compte de l'ensemble des observations précédemment décrites en II.2.1.1. et II.2.1.2. Afin de pouvoir réaliser la stabilisation et la pesée d'échantillons en grand nombre, une boîte à gants a été adaptée (Figure II-9). La température est maintenue à $20 \pm 2^\circ\text{C}$ par la régulation du local et l'humidité relative fixée autour de 44%HR à l'aide de solutions salines saturées de carbonate de potassium dihydraté ($\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Bien que cette solution saline soit associée à 43%HR, c'est l'humidité de 44%HR qui est constatée expérimentalement par différentes sondes. Avec une contenance de 640 litres, le volume d'air de la boîte à gants

employée constitue un tampon en terme d'humidité relative vis-à-vis des échanges avec l'atmosphère du local lors des entrées et des sorties des échantillons. Une circulation de l'atmosphère est réalisée afin de l'homogénéiser et d'optimiser la cinétique de mise en équilibre avec les solutions salines. Cependant, du fait des variations occasionnelles de températures cumulées avec celles de l'humidité du local, l'humidité de la boîte à gants peut ponctuellement varier. C'est pourquoi, elle est contrôlée systématiquement à l'aide d'un thermo-hygromètre dont la vérification et l'étalonnage sont réalisés périodiquement. La pesée d'échantillons n'est effectuée qu'à la condition que l'humidité soit de $44 \pm 2\%HR$. Cette humidité a été retenue après des premiers tests de stabilité de suivi gravimétrique d'échantillons de silice pyrogénée HDK T30. En effet, pour cette condition de stockage, aucune variation de masse n'a été observée au bout de 200 jours. Cette observation est en accord avec l'étude de Young (1958) sur une silice de même nature [5] dans laquelle une variation de masse irréversible ne fut observée que pour des humidités relatives supérieures à 50%. La balance utilisée est un modèle Sartorius ME235S à affichage de $10 \mu g$.

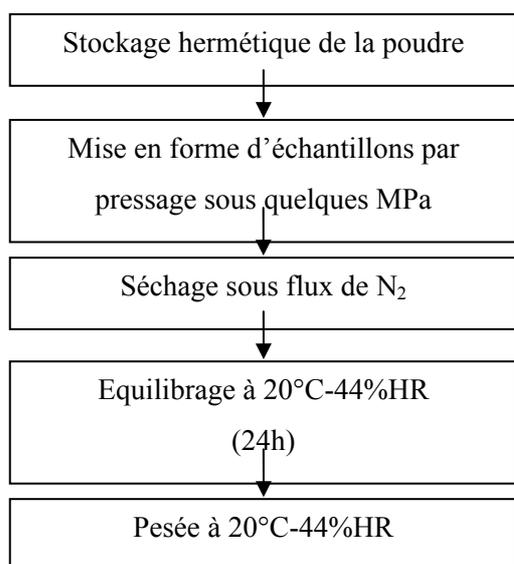


Figure II-8. Protocole de conditionnement d'échantillon utilisé pour chaque pesée

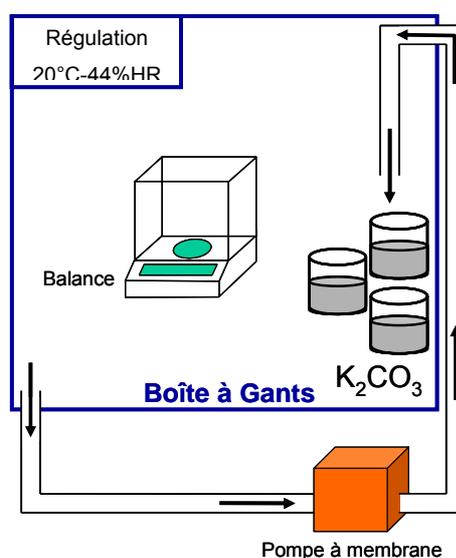


Figure II-9. Schématisation de l'enceinte de pesée

II.2.2 Analyse thermogravimétrique – Identification et quantification des types d'eau adsorbée

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est un moyen de caractérisation physico-chimique des plus répandus. Son principe consiste à suivre l'évolution de la masse d'un solide, ou d'un liquide, en fonction du temps et de la température à laquelle il est exposé. Dans le cas des silices de très grande pureté, non fonctionnalisées, les seules pertes de masse possibles, sous air ou sous gaz neutre, sont uniquement dues aux départs d'eau qu'elle soit physiquement ou chimiquement adsorbée. Par conséquent, en portant l'échantillon analysé jusqu'à une température supérieure à 1200°C, pour une totale déshydroxylation [2] et en relevant la masse résiduelle correspondante, il est possible d'établir la quantité d'eau effectivement adsorbée au début de l'analyse en l'exprimant en $\text{mg} \cdot \text{g}_{\text{SiO}_2}^{-1}$.

De cette manière, il est possible de comparer la capacité d'adsorption de l'ensemble des échantillons testés en prenant soin de se rapporter à une même condition d'équilibre en température et en humidité relative.

L'appareillage utilisé est une thermobalance TG92-16 (SETARAM) en configuration TG seule permettant l'analyse d'une centaine de milligrammes de silice pulvérulente. Le gaz de balayage employé est de l'air sec ou de l'hélium. La détermination de la masse résiduelle d'échantillon après analyse, m_{SiO_2} , est déterminée par la différence entre la masse du creuset vide avant analyse et celle du creuset avec échantillon après analyse. Leurs mesures sont réalisées sous air ambiant avec une balance à 0,01 mg de précision. Concernant la pesée réalisée après analyse, aucune variation de masse n'est observée durant les minutes qui suivent la ré-exposition de la silice à l'air ambiant ce qui permet de supposer que la réhydroxylation possible de sa surface par la vapeur d'eau n'est pas significative vis-à-vis de la pesée elle-même, ou qu'elle est suffisamment lente pour être négligée.

L'étude suivante réalisée par ATG (*Figure II-10*) sur un même lot de silice pyrogénée HDK T30 a deux objectifs. Le premier est de tester la pertinence de la condition « 190°C sous vide » indiquée par plusieurs auteurs comme permettant de réaliser la désorption de la vapeur d'eau physisorbée dans sa totalité sans altérer la concentration de l'eau chimisorbée [2, 6-9]. Le cas échéant, le second objectif est de quantifier les concentrations en vapeur d'eau adsorbée par physisorption et celle par chimisorption.

Pour cela, un échantillon a été directement analysé sous air sec après introduction dans la thermobalance et un second a subi un prétraitement à 190°C, sous vide, durant 3 heures au sein même de l'appareil, sans ré-exposition à l'atmosphère ambiante, afin de garantir au mieux son état hydrique avant l'analyse. Un troisième échantillon a été analysé après un temps d'attente de 8 heures sous flux d'air sec au sein de la thermobalance afin d'illustrer l'impact du flux de gaz sec sur le résultat de l'analyse.

Le thermogramme de l'échantillon non prétraité montre que la désorption se produit sans que des paliers ne s'établissent avec la montée en température jusqu'à 1250°C. Le tracé de la dérivée (DTG) permet de mettre en évidence l'existence de différentes étapes de désorption dont trois avant 400°C notées ①, ② et ③. La superposition de la courbe et de la DTG obtenues suite au passage à 190°C sous vide montre que la perte de masse relative à ① et ② s'est effectuée lors de ce traitement sans altérer l'étape ③ ainsi que l'ensemble du processus de désorption qui suit au cours de l'ATG. En se rapportant aux modèles de désorption établis [2], les étapes ① et ② correspondent aux départs de molécules d'eau physisorbées selon deux gammes d'énergie de physisorption. La première gamme (①) est celle de l'eau en environnement liquide et la seconde (②) correspond aux molécules d'eau physisorbée sur les sites ayant de fortes affinités avec elle. Ensuite, la perte de masse de l'étape ③ traduit la première étape de déshydroxylation où disparaissent des silanols liés entre eux par liaison hydrogène. Au bilan, la superposition de ces deux analyses est un moyen graphique et expérimental de distinguer les pertes de masse liées aux départs d'eau physisorbée et celles provenant de l'eau chimisorbée.

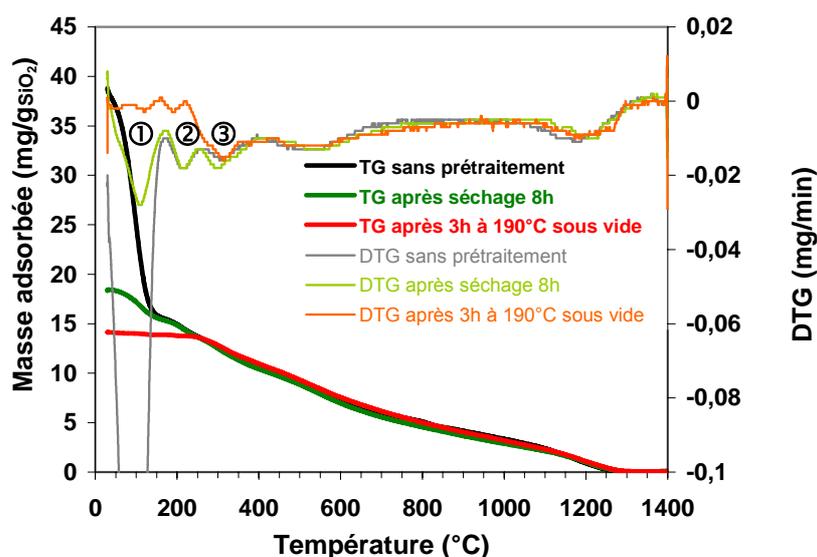


Figure II-10. Analyses thermogravimétriques de la silice pyrogénée HDK T30 portée à 3 états d'hydratation différents (10°C.min⁻¹ sous air sec)

L'application du prétraitement à 190°C sous vide permet donc de quantifier directement par ATG la concentration massique de l'eau chimisorbée, notée M_{-OH} et exprimée en $\text{mg}\cdot\text{g}_{\text{SiO}_2}^{-1}$. On a ainsi, pour le lot de silice HDK T30 étudié :

$$M_{-OH} = 14,0 \text{ mg}\cdot\text{g}_{\text{SiO}_2}^{-1}$$

Concernant la concentration d'eau physisorbée, notée $M_{\text{H}_2\text{O}}$, la valeur obtenue par une ATG sans prétraitement ne peut être retenue car, en début d'analyse, elle ne correspond pas à un état d'équilibre établi avec une atmosphère contrôlée. C'est le flux de gaz anhydre de balayage qui dessèche immédiatement l'échantillon qui est en cause.

L'analyse réalisée après une attente de 8 heures à température ambiante et avec la circulation d'air sec (*Figure II-10*) illustre un cas extrême de cet aspect. Notons que la variation des quantités d'eau physisorbée ne concerne que la première gamme (①) alors que la deuxième (②) reste constante. Ceci est également observé après que l'échantillon ait été préalablement dégazé sous vide lors de la purge de l'atmosphère nécessaire à une analyse sous gaz neutre (*Figure II-11*). Par ailleurs, on note également que les analyses sous air sec ou sous gaz neutre sont identiques.

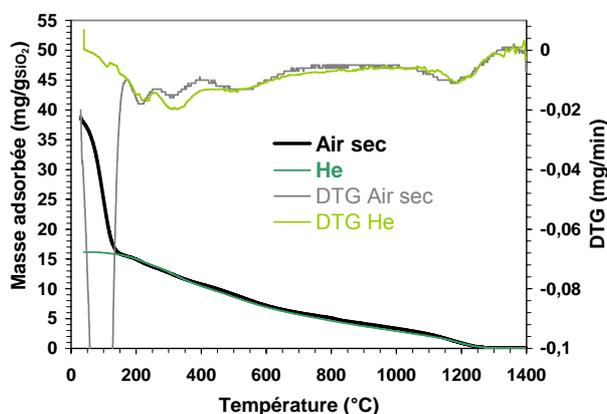


Figure II-11. Analyses thermogravimétriques de la silice HDK T30 sous air sec et sous hélium associées à un pompage préliminaire

Afin de se rapporter à la concentration d'eau physisorbée relative à la condition de référence de 20°C-44%HR, une caractérisation complémentaire a été effectuée. La silice a été pressée dans un tube en titane (*Figure II-12*) et mise en stabilisation à 20°C-44%HR selon le protocole établi en II.2.1.3.

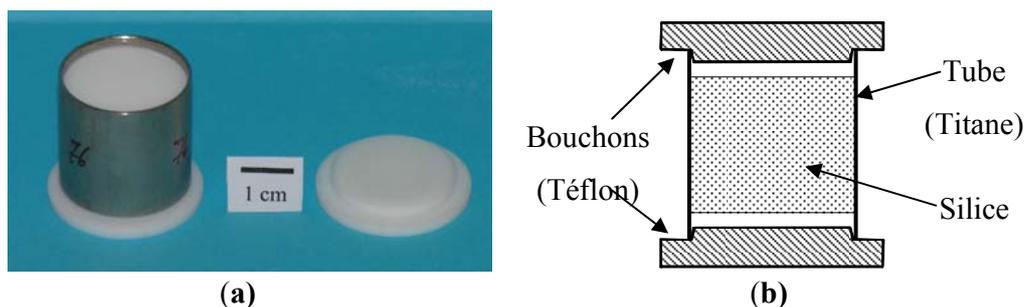


Figure II-12. Photographie (a) et schéma (b) du système de confinement de poudre de silice

Une fois la masse de l'échantillon stabilisée, celle-ci est équivalente à :

$$M_{(20^{\circ}\text{C}-44\%\text{HR})} = M_{\text{SiO}_2} + M_{-\text{OH}} + M_{\text{H}_2\text{O}} (20^{\circ}\text{C}-43\%\text{HR})$$

Ensuite, l'ensemble silice+tube a été traité à 190°C sous vide pendant 3 heures au sein d'une cellule de dégazage décrite en Annexe II. Afin d'éviter la ré-adsorption de vapeur d'eau, la cellule est remise à pression ambiante sous azote et maintenue à 60°C . Lors de l'ouverture de celle-ci, le tube est maintenu sous courant d'azote, immédiatement scellé à l'aide des bouchons en téflon. L'ensemble est alors pesé dans la minute qui suit. Connaissant les masses du tube et des bouchons, une perte de masse moyenne de $-2,81\%$ avec un écart type de $0,04\%$ a été observée sur trois mesures consécutives. On a alors la relation :

$$M_{(190^{\circ}\text{Cvide}-0\%\text{HR})} = M_{\text{SiO}_2} + M_{-\text{OH}} = M_{(20^{\circ}\text{C}-44\%\text{HR})} \times (1-0,0281)$$

Et donc :

$$M_{\text{H}_2\text{O}} (20^{\circ}\text{C}-44\%\text{HR}) = \frac{M_{-\text{OH}} + M_{\text{SiO}_2}}{(1-0,0281)} - M_{\text{SiO}_2} - M_{-\text{OH}}$$

avec $M_{\text{SiO}_2} = 1000,0 \text{ mg}\cdot\text{g}_{\text{SiO}_2}^{-1}$ et $M_{-\text{OH}} = 14,0 \text{ mg}\cdot\text{g}_{\text{SiO}_2}^{-1}$, on obtient :

$$\boxed{M_{\text{H}_2\text{O}} (20^{\circ}\text{C}-44\%\text{HR}) = 44,4 \text{ mg}\cdot\text{g}_{\text{SiO}_2}^{-1}}$$

Il est alors également possible de déterminer les quantités d'eau physisorbée relatives aux étapes de désorption ① et ②, notées $M_{1\text{H}_2\text{O}}$ et $M_{2\text{H}_2\text{O}}$. La valeur de $M_{2\text{H}_2\text{O}}$ est d'abord déterminée comme étant la différence entre la quantité encore adsorbée au moment de la transition des étapes ①-② d'une part et la concentration $M_{-\text{OH}}$ d'autre part (Figure II-13). On a ainsi :

$$\boxed{M_{2\text{H}_2\text{O}} = 1,5 \text{ mg}\cdot\text{g}_{\text{SiO}_2}^{-1}} \quad \text{et} \quad \boxed{M_{1\text{H}_2\text{O}} = 28,9 \text{ mg}\cdot\text{g}_{\text{SiO}_2}^{-1}}$$

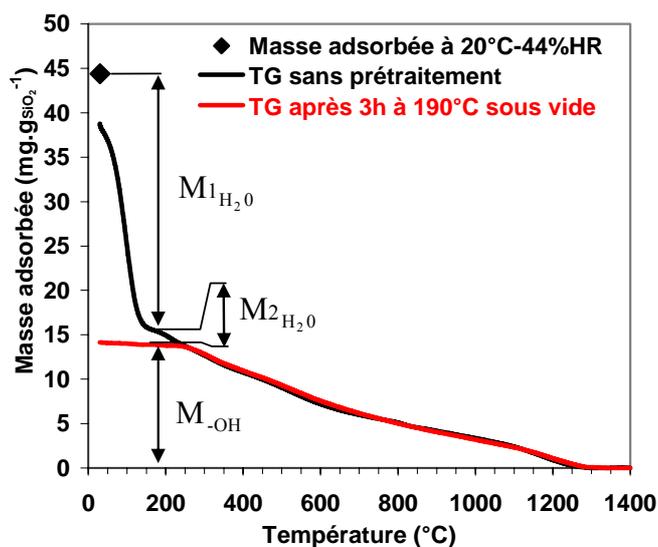


Figure II-13. Détermination des quantités d'eau physisorbée et chimisorbée en surface d'une silice pyrogénée non fonctionnalisée

II.2.3 Résonance magnétique nucléaire

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une méthode de caractérisation physico-chimique qui utilise le spin des noyaux des atomes. Plus précisément, elle s'adresse aux noyaux dont le spin non nul est porteur d'un moment magnétique. Mis en présence d'un champ magnétique intense B_0 , les moments magnétiques s'orientent et donnent naissance à une aimantation macroscopique. Le principe de la RMN consiste à perturber cette aimantation par l'application d'un champ magnétique radiofréquence ayant la puissance et la fréquence appropriée (mise en résonance). La fréquence de résonance est proportionnelle au champ statique B_0 et le facteur de proportionnalité est le rapport gyromagnétique qui est une caractéristique intrinsèque de chaque élément. Son retour à l'équilibre (la relaxation) entraîne l'émission d'une onde électromagnétique dont la fréquence est caractéristique du noyau et de façon très fine de leur environnement moléculaire. Ce signal est capté et traité par transformée de Fourier, formant le spectre RMN qui est ensuite interprété en termes chimiques.

Afin de caractériser la chimie de surface des silices étudiées, la RMN du solide est principalement réalisée sur un spectromètre RMN BRUCKER AVANCE 300MHz équipé d'une sonde fonctionnant par polarisation croisée à l'angle magique (CP/MAS) de 7 mm tournant à 7 kHz. Cette technique permet de comparer l'état d'hydroxylation entre les silices via la RMN ^1H MAS et la RMN ^{29}Si CP/MAS [10-12].

II.2.3.1 RMN du proton

En RMN ^1H MAS, la présence de silanols isolés est mise en évidence par un pic centré autour de 1,6-1,8ppm. Ensuite, on observe également un second pic de position variable correspondant à l'eau adsorbée et un épaulement de 4,8 à environ 8 ppm produit par les silanols en interaction par liaisons hydrogènes avec l'eau adsorbée. La densité d'eau adsorbée et de silanols isolés étant fonction de l'humidité relative, les intensités de ces pics sont donc variables selon l'humidité relative avec laquelle le matériau est en équilibre lors de la caractérisation (*Figure II-14*). De plus, ceci est responsable de la variation de position du pic relatif à l'eau adsorbée qui se situe autour de 2,6-2,7 ppm pour de faible quantité d'eau adsorbée et autour de 3,8-4,6 ppm à saturation d'adsorption d'eau [13]. Par conséquent, préalablement à chaque caractérisation les échantillons sont équilibrés à 20°C-44%HR afin qu'une comparaison de leur chimie de surface puisse être appliquée.

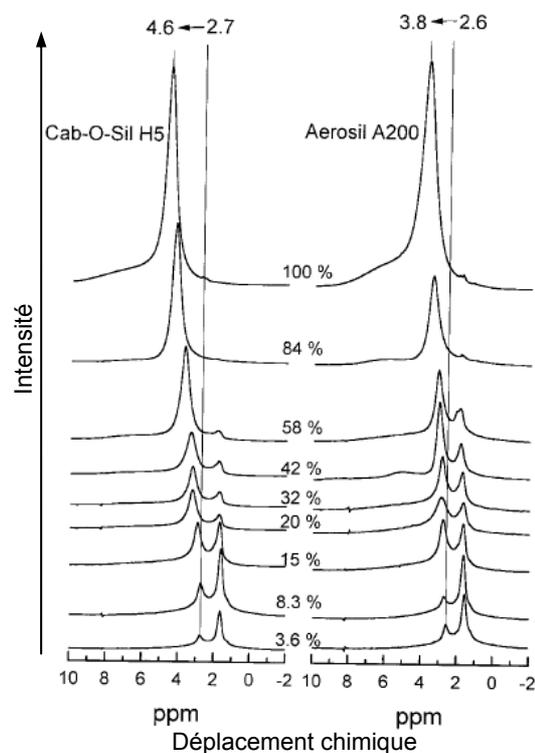


Figure II-14. Spectres RMN ^1H MAS simple impulsion de silices pyrogénées équilibrées à différentes humidités relatives (Etude réalisée par d'Espinose de la Caillerie et al. [13])

II.2.3.2 RMN du silicium

Via l'isotope ^{29}Si , il est possible de distinguer les atomes de silicium selon les fonctions chimiques avec lesquelles des liaisons covalentes sont réalisées. Dans le cas des silanols, la RMN confirme que principalement deux niveaux d'hydroxylation existent en surface d'une silice. La notation classique des groupements en RMN est la suivante : un atome de silicium du réseau SiO_2 engageant 4 liaisons siloxane Si-O-Si est noté Q_4 (déplacement chimique -110 ppm), les silanols simples Si-OH sont notés Q_3 (-100 ppm), et les silanols doubles $\text{Si}(\text{-OH})_2$ sont notés Q_2 (-90 ppm) (*Figure II-15*). La RMN ^{29}Si CP/MAS est la technique qui

permet d'apporter la meilleure résolution des signatures d'atomes de silicium ayant des protons dans leur environnement proche [10-12], c'est-à-dire les atomes de surface. Le principe est de mettre en résonance les protons dans un premier temps et d'exciter les atomes de silicium environnants par polarisation croisée dans un second temps. Elle permet ainsi de comparer le rapport entre la quantité de silanols simples et celle de silanols doubles qui nous renseignera sur l'état d'hydroxylation de la surface du matériau [11, 12].

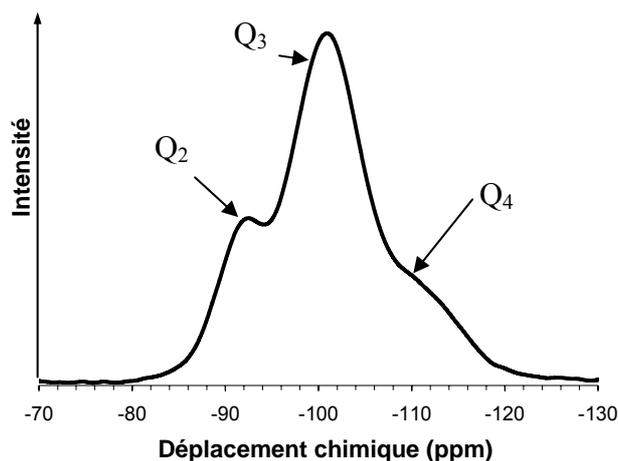


Figure II-15. Spectre RMN ^{29}Si CP MAS de la silice HDK T30

II.2.4 Caractérisation infrarouge

L'adsorption infrarouge est une technique incontournable de la caractérisation semi-quantitative de la chimie de surface des silices permettant de mettre en évidence des mécanismes d'hydratation/déshydratation et d'hydroxylation/déshydroxylation dont elles sont le siège [14-18].

Un matériau exposé à un rayonnement infrarouge ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) présente des bandes d'absorption dont les nombres d'ondes sont caractéristiques de la nature et de la fréquence de vibration ou de rotation des liaisons chimiques qu'il possède. Une identification des signatures des silanols dans le domaine $3750\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ en fonction de leur localisation, internes ou accessibles à une molécule d'eau, de leur affinité envers la molécule d'eau et du fait qu'ils soient isolés ou bien liés entre eux par liaison hydrogène, est proposée par Burneau et Gallas [15]. Cependant, la caractérisation spécifique de l'état d'hydroxylation et d'hydratation de silice est systématiquement réalisée à l'aide d'équipement permettant de contrôler parfaitement l'état hydrique des silices, via des systèmes de mise sous vide et/ou de traitement thermique s'intégrant à l'appareillage de mesure. Ce type d'équipement assure

ainsi que le matériau ne subit pas de réhydratation entre l'étape de prétraitement et la caractérisation, ce qui rend possible d'effectuer une quantification de l'état d'hydroxylation. Dans le cadre des travaux réalisés, le spectromètre utilisé (BRUKER Equinox 55/S) ne disposant pas de ce type d'option, les caractérisations ont été effectuées sous simple balayage d'azote. Des essais de faisabilité ont été réalisés afin d'évaluer l'impact potentiel de cette configuration sur la mesure. Des caractérisations par transmission Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) ont ainsi été réalisées sur des échantillons préparés par pastillage de matériau mélangé à du bromure de potassium.

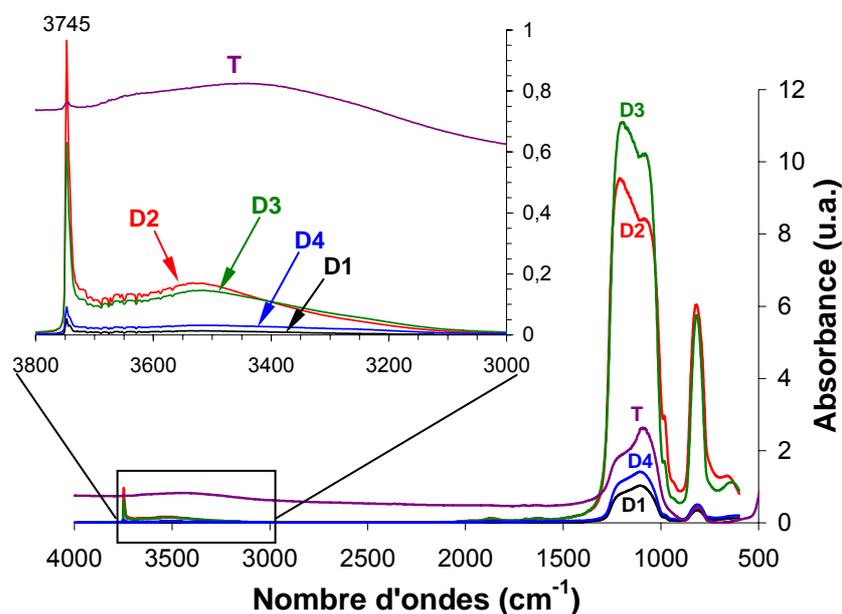


Figure II-16. Spectres obtenus par transmission (T) et réflexion diffuse (D1, D2, D3 et D4) sur la silice HDK T30

Un signal non saturé a été obtenu pour des pastilles contenant moins de 5% de silice, permettant ainsi, notamment, de mettre en évidence la présence de silanols isolés à 3747 cm^{-1} (Figure II-16). Le KBr étant un matériau fortement hygroscopique, des caractérisations par réflexion diffuse à transformée de Fourier (DRIFT) sur de la poudre de silice pure ont également été réalisées. Dans ce cas, la silice a été déposée au sein d'une coupelle et aplatée avec une lame de verre pour obtenir un état de surface homogène. Les spectres ainsi recueillis sont très différents de ceux obtenus en transmission, avec une signature des silanols isolés nettement plus marquée. Un second test, a consisté à tester la reproductibilité de la mesure, en réalisant 4 mesures successives, notée D1, D2, D3 et D4, sur le même échantillon (subissant une rotation de 120° à chaque fois). La mesure D4 correspondant à une rotation de 360° est réalisée exactement dans la même configuration que D1. La superposition des quatre spectres

montre une non-reproductibilité de la mesure, y compris après une rotation complète de l'échantillon, qui n'est pas simplement due à une intensité diffusée globale différente, compte tenu des différences de profil des larges bandes des siloxanes à 1200 et 1076 cm^{-1} . La normalisation des spectres sur la plage 3000-3800 cm^{-1} par rapport à la fine bande d'absorption des silanols isolés, confirme ce fait, et montre la difficulté de quantification, même relative, des silanols isolés par rapport à ceux liés entre eux et ceux hydratés (*Figure II-17*). C'est pourquoi, finalement, la spectroscopie infrarouge ne sera pas utilisée comme un moyen de quantification dans le cadre de cette thèse.

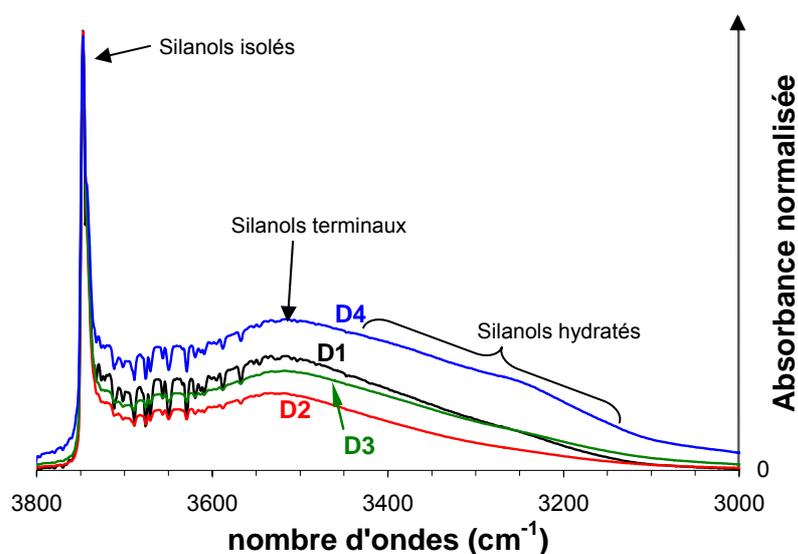


Figure II-17. Spectres infrarouges normalisés, successivement obtenus par DRIFT sur le même échantillon de silice HDK T30 avec une rotation de 120° entre chaque mesure.

II.2.5 Energie de surface : Calorimétrie d'adsorption couplée à la volumétrie

La calorimétrie d'adsorption, couplée à la volumétrie, est une méthode permettant de mesurer les chaleurs différentielles d'adsorption et ainsi de caractériser les énergies des sites de surface d'un solide [19, 20]. Ces mesures consistent à déterminer la chaleur dégagée pendant l'adsorption d'une molécule-sonde en phase gazeuse. Dans le cas de la vapeur d'eau, en se référant à sa chaleur latente de liquéfaction, $Q_L = 44 \text{ kJ.mol}^{-1}$, il est possible d'évaluer le niveau d'affinité d'une surface envers elle en fonction de la pression (P), c'est-à-dire en fonction de la quantité de gaz adsorbé (n_a) (*Figure II-18*).

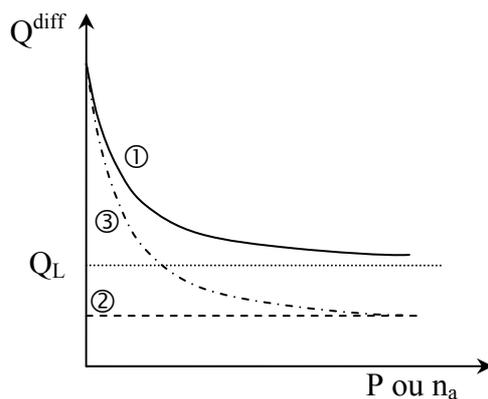


Figure II-18. Représentation schématique de l'évaluation du niveau d'affinité envers la vapeur d'eau d'une surface, basée sur la chaleur latente de condensation de l'eau. ① : surface pleinement hydrophile, ② : pleinement hydrophobe, ③ : partiellement hydrophile

Des mesures de chaleurs différentielles d'adsorption de la vapeur d'eau ont été effectuées à l'Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON, UMR 5256, CNRS – Université Lyon 1). Le banc de mesure est constitué d'un microcalorimètre à flux de type Tian-Calvet (C80 de SETARAM) couplé à une rampe volumétrique calibrée, permettant l'introduction de petites doses successives de vapeur (*Figure II-19*). La mesure d'énergie d'adsorption se fait par la mesure de la différence de chaleur entre la cellule contenant l'échantillon et celle de référence qui est vide. Les solides caractérisés sont préalablement dégazés avec leur cellule de mesure sur une rampe annexe à une température pouvant monter jusqu'à 800°C.

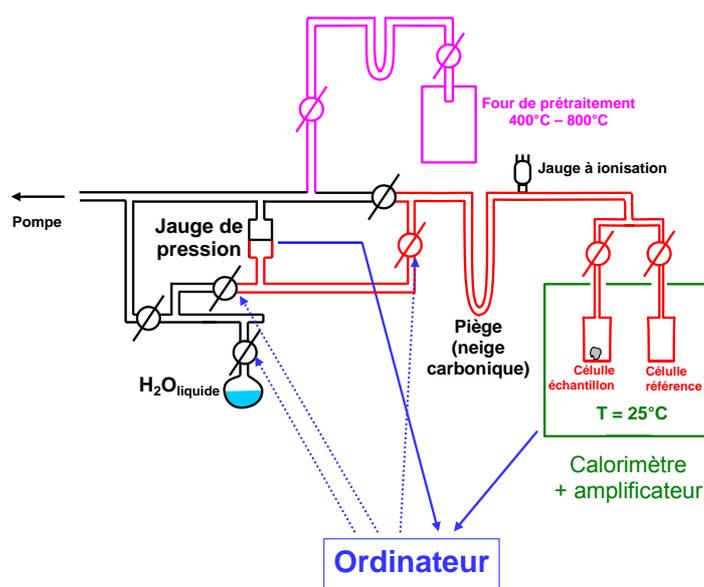


Figure II-19. Schéma du banc de mesure des chaleurs différentielles d'adsorption de vapeur d'eau par un solide, par calorimétrie couplée à la volumétrie

II.2.6 Dosage de carbone par combustion

L'eau n'est pas le seul composé à pouvoir être adsorbé par les silices. D'autres molécules sont capables d'être captées par leur surface [21-23] telles que les composés organiques volatils (COV). Ainsi, le dosage du carbone peut être utilisé comme indicateur de la proportion de composés carbonés adsorbés par les silices. Il a été effectué par la méthode de combustion solide d'échantillon dans un analyseur LECO CS 200. Le principe est de porter en fusion la quantité d'échantillon à doser, additionnée de fondants (fer et tungstène), à une température de 1800°C sous courant d'oxygène. Le carbone présent est alors entièrement converti en CO₂ qui est ensuite quantifié par spectroscopie infrarouge. Avant analyse, les quantités de silice ont été pesées à 20°C-44%HR selon le protocole décrit en II.2.1.3 afin de comparer les résultats aux concentrations mesurées par ATG (cf. II.2.2).

II.3 Observations et quantifications morphologiques de la matière

La fonction des silices employées au sein des systèmes appelés « super isolants thermiques sous vide » est celle d'une matrice présentant le minimum de chemin de percolation et développant un volume poreux maximal. Ces caractéristiques imposent des surfaces et des architectures de la matière qui, associées à une chimie de surface favorable, sont responsables de la forte aptitude de ces silices à condenser la vapeur d'eau. L'état de l'art montre qu'elles peuvent évoluer physiquement et chimiquement par une exposition prolongée à une atmosphère humide [24]. C'est pourquoi, un ensemble de moyens expérimentaux a été mis en œuvre afin de donner une description de leur microstructure aussi bien à l'échelle de la particule élémentaire que de l'ensemble du matériau et, le cas échéant, de quantifier certains paramètres et d'établir des lois ou modèles d'évolution de leurs valeurs, en les corrélant si possible aux évolutions physico-chimiques.

II.3.1 Microscopie

La microscopie électronique à transmission (MET) est l'outil privilégié d'observation morphologique de particules nanométriques. La majeure partie des observations a été réalisée avec un MET-FEG JEOL 2100F.

La préparation des échantillons est faite par broyage au mortier dans l'acétone, puis la préparation est déposée et séchée sur grille de carbone.

La silice est un très faible conducteur électrique, ce qui génère deux contraintes lors des observations : la première est une réorganisation des particules causée par l'accumulation de

charges électrostatiques ; la seconde est une élévation locale importante de la température pouvant conduire à une coalescence des particules comparable à un phénomène de frittage (*Figure II-20*). Or les microstructures ainsi obtenues sont semblables à celles présentes intrinsèquement au sein de certains échantillons. C'est pourquoi, lors de l'enregistrement de clichés, ce phénomène a été scrupuleusement évité notamment en baissant l'intensité du faisceau, afin de ne pas fausser leur interprétation.

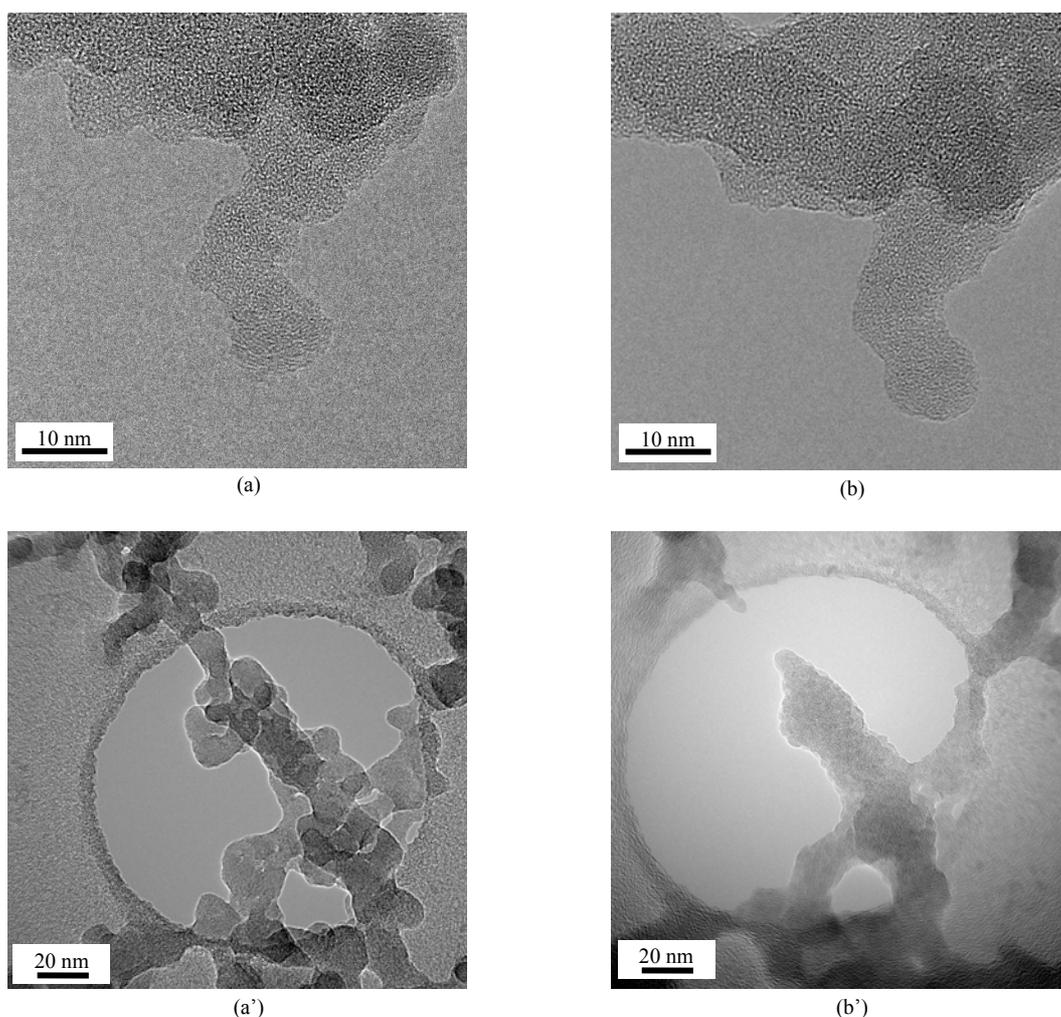


Figure II-20. Modification de la microstructure des particules de silice sous faisceau d'électron, (a) et (a') avant, (b) et (b') après irradiation

II.3.2 Diffusion centrale aux petits angles

La diffusion aux petits angles des neutrons ou des rayons X par un matériau divisé et formé d'agrégats est une technique qui peut fournir des informations à la fois sur la rugosité de la surface des particules élémentaires et sur la morphologie des agrégats. Comparativement à l'observation par microscopie, elle explore simultanément tout un volume d'échantillon

(plusieurs mm^3) permettant ainsi de recueillir une information « moyenne » de l'ensemble du matériau.

Lorsqu'un solide est traversé par un faisceau de neutrons ou de rayons X de longueur d'onde λ , le vecteur de diffusion q vaut :

$$q = 4\pi/\lambda \sin(\theta)$$

et l'intensité $I(q)$ diffusée selon l'angle θ suit la loi :

$$I(q) = \phi P(q) S(q)$$

où ϕ est un nombre relatif à la densité de l'élément diffusant (les particules élémentaires de silice), $P(q)$ un facteur de forme relatif à la morphologie des éléments diffusants et au contraste à l'interface matière/vide et $S(q)$ le facteur de structure résultant de l'arrangement spatial des éléments diffusants.

Les informations sur la surface sont obtenues dans le régime de Porod. Il s'agit, pour un matériau formé de domaines compacts et homogènes, du régime défini par :

$$1/d \gg q \gg 1/a$$

où d est le paramètre du réseau (la taille d'un tétraèdre dans ce cas) et a la taille caractéristique des domaines (le diamètre de la particule élémentaire de silice).

Si la surface constitue une interface lisse et franche (abrupte), l'intensité diffusée, $I(q)$, en géométrie ponctuelle décroît en :

$$I(q) \propto q^{-4}$$

C'est la loi de Porod. Si les particules présentent une surface fractale, la loi devient [25] :

$$I(q) \propto q^{Ds-6}$$

où Ds est la dimension fractale de surface ($2 \leq Ds < 3$).

Dans le cas d'agrégats, dont l'arrangement des particules élémentaires est tel qu'ils rentrent dans la définition d'objets fractals ayant une taille limite ξ [26], on a pour $1/\xi < q < 1/a$:

$$I(q) \propto S(q) \propto q^{-Dm}$$

Plusieurs études de silices nanométriques ou de systèmes fractals ont déjà été effectuées par diffusion des rayons X ou des neutrons [26-29], validant la pertinence de ces moyens d'investigation dans des études similaires. C'est pourquoi des diagrammes de diffusion des neutrons sur poudre compactée ont été réalisés à température ambiante sur le diffractomètre PAXE du réacteur ORPHEE au laboratoire Léon Louis Brillouin (LLB, CEA-Saclay).

II.3.3 Adsorption et désorption de gaz

II.3.3.1 Aire spécifique

Lors de processus d'adsorption purement surfacique, c'est-à-dire hors condensation capillaire, la quantité de gaz captée par un gramme de solide est directement proportionnelle à l'étendue de surface disponible. Une des méthodes pour quantifier cette étendue, nommée « surface spécifique » ou bien « aire spécifique » (en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) [30], est celle développée par Brunauer, Emmett et Teller ou encore méthode BET [30, 31]. Cette méthode repose sur la mise en équation de l'évolution statique du nombre de couches d'adsorbat condensé en fonction de sa pression partielle. A partir des points expérimentaux de l'isotherme d'adsorption du gaz sur le solide, le nombre de molécules nécessaires à la formation de la première monocouche peut alors être déterminé et, connaissant la surface d'encombrement de la molécule, on peut établir ainsi l'aire spécifique notée S_{BET} . Expérimentalement, l'établissement de S_{BET} est obtenu sur une plage de pression réduite : $p/p^0 < 0,35$.

Avec le développement de bancs automatisés d'adsorption, cette méthode constitue un standard dans le secteur de la recherche et dans celui du contrôle en industrie. L'adsorbat couramment utilisé est le diazote, N_2 , à sa température liquide, car pratique d'utilisation et facile d'approvisionnement. Cependant, d'autres gaz peuvent être employés tels que l'argon, la vapeur d'eau [32].

Cependant, il convient de garder à l'esprit différents aspects lors de l'interprétation des résultats obtenus. Le premier est que selon l'encombrement de l'adsorbat celui-ci épousera différemment le relief de la surface (*Figure II-21*). Plus l'encombrement est élevé, moins les détails de surfaces sont perçus et donc plus l'aire spécifique peut être sous estimée.

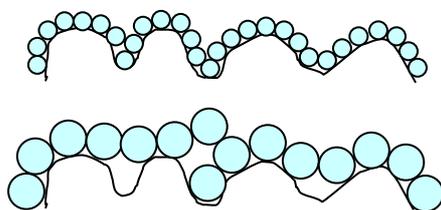


Figure II-21. Schématisation de la formation d'une monocouche pour deux tailles d'adsorbats sphériques

Un deuxième paramètre à considérer est la géométrie de l'adsorbat et la nature des interactions avec la surface de l'adsorbant. De ce point de vue, l'adsorbat idéal est l'argon puisque ce gaz n'est constitué que d'atomes apolaires qui ne mettent en jeu que des interactions non spécifiques. Le diazote possède un moment quadripolaire, par conséquent

une orientation de la molécule est possible lors de la physisorption de la première couche. L'encombrement recommandé par l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) pour le diazote est $\sigma_{N_2} = 0,162 \text{ nm}^2$. Cette valeur fut calculée par Brunauer à partir de la densité de l'azote liquide [31]. Néanmoins, dans le cas des silices, Legrand et al. [32] ont calculé, par recouplement avec les aires spécifiques établies avec l'argon sur quatre silices de natures différentes, qu'en moyenne σ_{N_2} vaut $0,126 \text{ nm}^2$ avec $0,003 \text{ nm}^2$ comme plus grand écart à la moyenne. L'origine de cette différence est l'interaction des molécules d'azote avec le moment polaire des silanols qui les rendrait plus verticales. Cela signifie donc que l'aire spécifique mesurée avec le diazote en prenant le paramètre standard $\sigma_{N_2} = 0,162 \text{ nm}^2$ peut être surestimée de presque +30%. Dans le cas de la vapeur d'eau, du fait des interactions privilégiées avec les silanols et les clusters, la colonisation de la surface des silices est plus ou moins complète et par conséquent l'aire spécifique $S_{\text{BET-H}_2\text{O}}$ serait sous-estimée. De plus, sa surface d'encombrement $\sigma_{H_2O} = 0,125 \text{ nm}^2$ est établie avec une incertitude relativement élevée de $\pm 0,065 \text{ nm}^2$ [33].

En conclusion lors de comparaisons de résultats, il conviendra de bien préciser la nature de l'adsorbat et de considérer l'écart potentiel de mesure. L'adsorption physique de gaz est un excellent outil de caractérisation de nanomatériaux qui peut donner, non pas des valeurs exactes, mais des ordres de grandeurs utiles pour prévoir les propriétés des matériaux étudiés.

Les mesures des aires spécifiques des échantillons de silice ont été effectuées sur la base de leurs isothermes d'adsorption de N_2 à 77K. L'appareillage utilisé un banc automatisé (Micromeritics Tristar3000) équipé pour établir les isothermes d'adsorption et de désorption sur la plage de pression $0,05 \leq p/p^0 \leq 1$. Afin d'assurer une complète désorption de l'eau physisorbée, les échantillons sont dégazés préalablement sous vide à 250°C au sein des cellules d'analyse.

A l'aide d'un analyseur de sorption de vapeur d'eau (BELSORP-aqua3 de BEL JAPAN) fonctionnant exactement sur le même principe que la technologie utilisée pour réaliser les isothermes d'adsorption de N_2 , des isothermes d'adsorption et de désorption de vapeur d'eau ont également été établies pour des humidités relatives comprises entre 0%HR et 90%HR (APPOLO INSTRUMENT).

II.3.3.2 Porosité

En processus d'adsorption capillaire, ce sont les diamètres d et les volumes des pores qui régissent les quantités de gaz condensé en fonction de sa pression partielle. Ainsi, toujours via le processus de condensation de l'azote à 77K, deux domaines de porosité d'un matériau peuvent être analysés à l'aide des isothermes d'adsorption et de désorption. Il s'agit des micropores ($d \leq 2$ nm) et des mésopores ($2 < d \leq 50$ nm) [34]. Le principe général de condensation capillaire est que plus le diamètre de pore est petit, plus la pression partielle de remplissage est faible. Si, dans le cas des mésopores, ce processus suit la loi de Kelvin-Laplace :

$$\ln \frac{p_i}{p_i^*} = -\frac{2\gamma v_i^l}{rRT}$$

p_i : pression de vapeur, p_i^* : pression de vapeur saturante, r : rayon du ménisque sphérique, γ : tension superficielle, v_i^l : volume molaire du liquide i , R : constante des gaz parfaits, T : température en Kelvin

il n'en est pas de même pour les micropores. Du fait de leur taille de l'ordre de grandeur du diamètre de molécules, d'autres facteurs tels que la chimie de surface, la morphologie des pores et des surfaces, les types d'interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant, deviennent prépondérants. Ceci implique des méthodes différentes d'évaluation entre ces deux gammes de porosité.

II.3.3.2.1 Volume de microporosité ($\varnothing < 2$ nm) – Méthodes α_s

La méthode retenue pour mettre en évidence l'existence de micropores au sein des échantillons de silice, et de déterminer le cas échéant leur volume, est la méthode α_s [30]. Son principe est de prendre comme référence l'isotherme d'adsorption d'un matériau ne présentant pas de microporosité et de même nature chimique que ceux analysés. La méthode consiste à tracer l'évolution du volume de diazote liquide condensé au sein de la porosité de l'échantillon testé, non pas en fonction de p/p_i^* , mais en fonction de la quantité de diazote adsorbé par le matériau référence aux mêmes pressions relatives P/P^0 (Figure II-22) et exprimée en valeurs relatives α_s par la relation :

$$\alpha_s = \frac{n_{\text{ads}, p_i/p_i^*}}{n_{\text{ads}, p_i/p_i^* = 0,4}}$$

L'intérêt de cette méthode est de comparer les étapes d'adsorption aux basses pressions entre deux matériaux ayant la même chimie de surface et donc ayant les mêmes interactions avec

l'adsorbat. Dans le domaine de pression où le processus d'adsorption est surfacique pour les deux matériaux, il en résulte une droite dont la pente est fonction du rapport de l'aire spécifique de chacun. Si une microporosité est présente, celle-ci se remplit préférentiellement. Une fois les micropores saturés, on se place alors uniquement dans un processus surfacique d'adsorption avec la formation également d'une droite mais dont l'ordonnée à l'origine est différente de zéro et est égale au volume de microporosité.

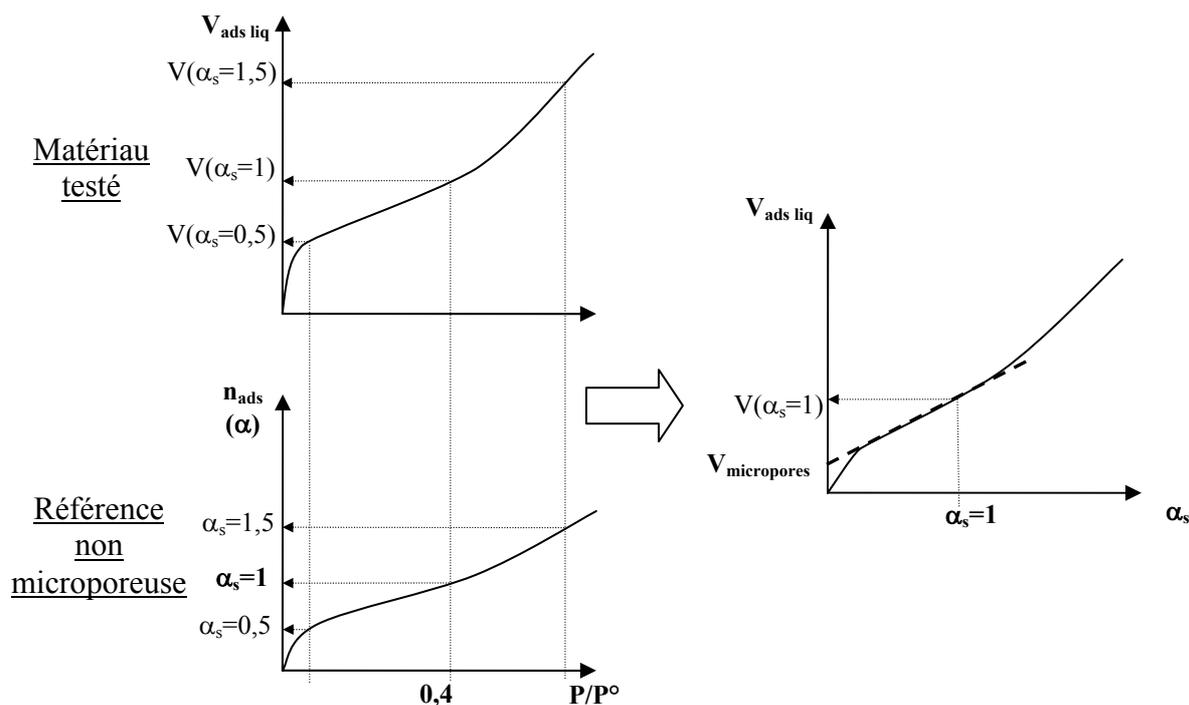


Figure II-22. Détermination du volume de microporosité d'un matériau selon la méthode α_s

II.3.3.2.2 Distribution de tailles des mésopores ($2 \leq \varnothing < 200 \text{ nm}$) - Méthode BJH

La méthode de Barrett, Joyner et Halenda [35], ou méthode BJH, est la plus utilisée [30] pour estimer la distribution de taille des mésopores [34]. Elle implique essentiellement qu'il se produise un phénomène de condensation capillaire dans les mésopores. Cette méthode consiste à analyser pas à pas les isothermes d'adsorption-désorption du diazote à 77K, de type IV selon la classification de l'IUPAC [36] présentant une boucle d'hystérésis. Cette méthode suppose que le liquide condensé soit parfaitement mouillant vis-à-vis des parois. Par conséquent, elle ne s'applique de manière juste que durant la phase de désorption après que toutes les parois eurent été mouillées. Le principe de calcul est notamment décrit par F. Rouquerol et al [30]. Il consiste en la mise en équation de la relation entre de la quantité de gaz condensée entre 2 pressions d'équilibre différentes avec les variations de rayon de kelvin

r_k et l'épaisseur de la couche multimoléculaire t restant adsorbée sur les parois (cf. I.3.4.). L'équation statistique ainsi obtenue s'écrit :

$$\delta v_{p,n} = \left(\frac{\bar{r}_{p,n}}{\bar{r}_{p,n} - t_n} \right)^2 \left[\delta v_n^\ell - \delta t_n \sum_{i=1}^{n-1} \delta a_{p,i} \left(1 - \frac{t_n}{\bar{r}_{p,i}} \right) \right]$$

où n est le numéro de l'étape de désorption, p est la pression d'équilibre, $\delta v_{p,n}$ est le volume de pores affectés par la disparition de condensation capillaire durant l'étape n , $\bar{r}_{p,n}$ est le rayon poreux moyen calculé entre les valeurs de $r_{p,n}$ et $r_{p,n-1}$, t_n est l'épaisseur de la couche multimoléculaire restant adsorbée à la pression p_n , δv_n^ℓ est la quantité de liquide retirée durant l'étape n et $a_{p,i}$ est la surface libérée durant l'étape de désorption. Plusieurs équations empiriques décrivent l'évolution de du paramètre t en fonction de la pression d'équilibre p dont la plus couramment employée est celle de Harkins et Jura [30]. Au final, il est possible de déterminer un volume pour un intervalle de rayon de pores à chaque étape de désorption.

Pour que analyse puisse être parfaitement appliquée, il conviendra également de vérifier que les contraintes internes induites par les tensions de remplissage capillaire n'implique pas une déformation de la microstructure elle-même [34].

II.3.4 Résistance mécanique

Dans le cas des matériaux denses, leurs propriétés physiques sont régies par leur microstructure. Afin de mettre en évidence une évolution de la microstructure des échantillons de silices pyrogénées induite par leur vieillissement en atmosphère humide, un protocole de mesure de module d'Young en compression a été développé et appliqué sur la silice HDK T30.

II.3.4.1 Mise en forme des échantillons

La mise en forme d'échantillons par pressage de poudre dans un moule cylindrique permet de produire facilement des éprouvettes idéales pour la mesure de module d'Young en compression. En effet, la géométrie ainsi produite offre deux faces théoriquement parallèles et perpendiculaires à l'axe de révolution. Pour l'ensemble des silices étudiées, le moule utilisé possède un diamètre intérieur de 20 mm et la mise en forme des échantillons denses a été réalisée par l'empilement manuel de poids de 5 kg jusqu'à un total de 30 kg. Bien que cette procédure permette de produire aisément un grand nombre d'échantillons, la dispersion de la masse volumique correspondante n'est pas optimale. C'est pourquoi, dans le cadre des mesures de modules d'Young, afin de minimiser la part de dispersion des mesures liée à celle de la masse volumique des

échantillons, et donc de leur microstructure, le pressage de la poudre a été réalisé à l'aide d'une presse hydraulique équipée d'un capteur de force numérique d'une précision de 1 kg. La montée en pression est effectuée progressivement jusqu'à 30 kg de charge, puis elle est maintenue constante pendant 2 minutes. La masse volumique ainsi obtenue avec la silice pyrogénée HDK T30 est de 200 kg.m^{-3} . Les silices amorphes ayant une densité squelettique de 2,2, le taux volumique de porosité correspondant est de l'ordre de 91%. La *Figure II-23* illustre, par le tracé de l'évolution de l'épaisseur en fonction de la quantité de silice utilisée, le gain de reproductibilité de la méthode avec la presse vis-à-vis de celle de l'empilement de poids.

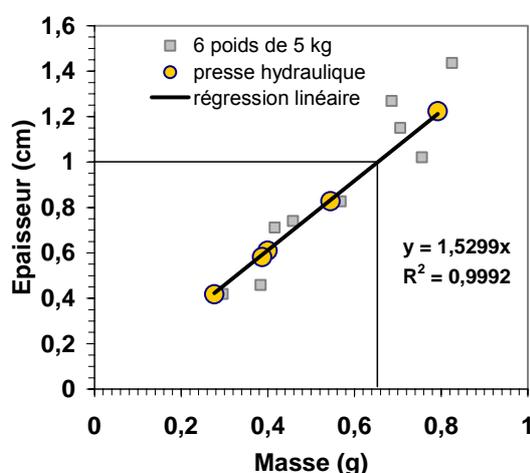


Figure II-23. Evolution de l'épaisseur obtenue en fonction de la quantité de silice HDK T30 utilisée – Comparaison entre la méthode manuelle et celle de la presse

L'utilisation de la presse hydraulique permet d'obtenir un rapport constant entre la quantité de silice et l'épaisseur obtenue. Une épaisseur de 1 cm, correspondant à 660 mg de silice HDK T30, a été retenue pour les échantillons destinés aux mesures de module d'Young. Un contrôle dimensionnel et massique est systématiquement effectué afin d'écarter les éprouvettes présentant un écart de masse volumique supérieur à $\pm 5 \text{ kg.m}^{-3}$.

Cependant, lors du pressage uniaxial de poudre quelle qu'elle soit, une fraction de la charge appliquée est transmise aux parois du moule et les forces de frottement poudre/parois résultantes conduisent à des gradients de pression [37]. La *Figure II-24* schématise les profils de pression au sein d'une pièce compactée à partir d'une poudre dont la mobilité des particules est faible. Il en résulte une accumulation d'énergie élastique conduisant à une expansion de la pièce lors du démoulage. Dans le cas des échantillons de silice, ce rebond se traduit par la formation d'un léger dôme sur la face qui était en contact avec le poinçon (*Figure II-25*).

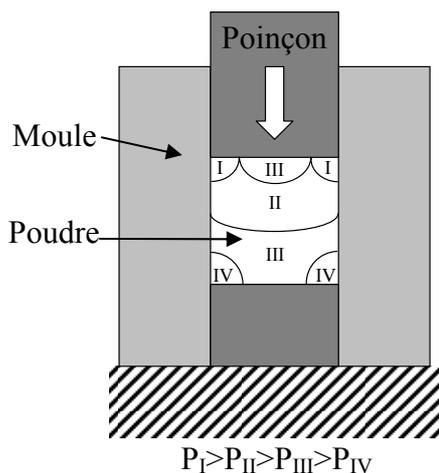


Figure II-24. Profil de pression au sein d'une pièce compactée à partir d'une poudre [37]

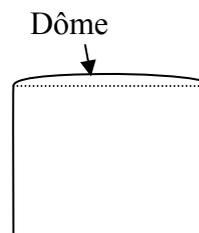


Figure II-25. Profil des échantillons de silice HDK T30 après pressage uniaxial

II.3.4.2 Mesure de module d'Young

Le module d'Young ou « module d'élasticité » correspond au rapport constant entre la contrainte appliquée à un matériau et la déformation qui en résulte, dans le domaine élastique. On parle alors de la loi d'élasticité ou loi Hooke :

$$\sigma = E \frac{\Delta l}{l_0}$$

σ : contrainte en MPa

E : module d'Young en MPa

$\frac{\Delta l}{l_0}$: déformation relative

L'appareillage utilisé est un banc d'essai électromécanique INSTRON 5866. Les essais sont réalisés par compression entre plateaux à une vitesse de déplacement de $0,2 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ permettant ainsi de se placer dans un régime de déformation quasi statique. La contrainte est mesurée par une cellule de charge de 10 kN. L'épaisseur de chaque échantillon est mesurée à $\pm 0,01 \text{ mm}$ à l'aide d'un pied à coulisse numérique.

La Figure II-26 présente un exemple type de l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation d'une pastille de silice HDK T30. Elle se caractérise par l'existence d'une étape de transition (❶) avant l'entrée dans un régime linéaire (❷) caractéristique du domaine de déformation élastique. L'origine de cette étape provient de l'aplatissement progressif du dôme qui se forme lors de la relaxation des contraintes après pastillage. Lors du calcul de la valeur du module, seule la zone linéaire est prise en compte car elle renvoie, a priori, à un champ de

contrainte homogène dans l'éprouvette. Une correction sur l'épaisseur est appliquée en soustrayant l'épaisseur du dôme qui correspond au déplacement nécessaire pour entrer dans le régime ② :

$$l_0 = e_{\text{pied à coulisse}} - e_{\text{dôme}}$$

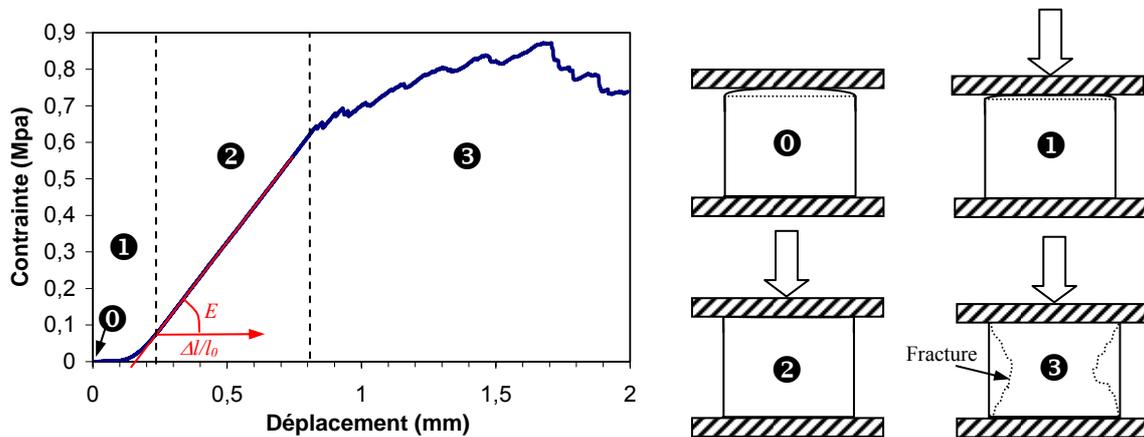


Figure II-26. Différents régimes d'évolution de la contrainte en fonction de la déformation d'une pastille de silice pyrogénée HDK T30

La zone ③ correspond à la zone de dégradation de l'échantillon par fracturation multiple. Dans le but de conserver les échantillons intacts pour d'autres caractérisations, les essais ont été réalisés jusqu'à une charge de 0,18 MPa, garantissant à la fois de ne pas atteindre l'endommagement, tout en ayant une plage de linéarité suffisante pour déterminer la valeur du module d'Young.

II.4 Propriétés thermiques

Le critère d'évaluation de la performance d'un isolant thermique est sa conductivité thermique. Plusieurs méthodes existent pour mesurer ce paramètre [38]. Elles se distinguent notamment par le type de régime thermique, la géométrie de l'appareillage et des éprouvettes.

Les méthodes dites « plaques chaudes gardées » et « fluxmètre » réalisent des mesures en régime stationnaire sur des matériaux à géométrie plane. Leur principe est de déterminer le flux de chaleur transmis en appliquant un gradient thermique unidirectionnel avec une différence de température de l'ordre de 15°C. Ces méthodes conviennent parfaitement dans le cas d'échantillons secs.

Cependant, plusieurs difficultés inhérentes aux systèmes ultraporeux à base de silice rendent les mesures très délicates. Lorsque le matériau n'est pas sec, l'eau adsorbée avant la mesure se

répartit en fonction du gradient thermique imposé, ce qui conduit à l'établissement d'un gradient de concentration d'eau. La quantité d'eau adsorbée sera plus élevée sur la face « froide » et plus faible sur la face « chaude » de l'échantillon. De ce fait, le matériau testé n'est pas homogène en régime stationnaire. La mesure dépend alors des conditions expérimentales : mesures de températures et de l'épaisseur du matériau. De plus, dans le cas de matériaux ayant de très faibles conductivités thermiques ($\approx 20 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), il est préférable de disposer d'éprouvettes de grande taille, afin de minimiser les erreurs de mesures induites notamment par les effets de bords. Or, les moyens permettant de produire des échantillons de taille suffisante ne sont pas aisés à mettre en œuvre pour ce type de matériaux.

Contrairement aux méthodes de type stationnaire, celles de type transitoire offrent l'intérêt de ne pas ou peu altérer l'homogénéité de la concentration d'eau adsorbée. Leur principe est de réaliser un apport instantané d'une quantité d'énergie calorifique donnée et de mesurer l'aptitude de cette énergie à se propager au sein du matériau. La mesure ne dure alors que quelques secondes contre plusieurs dizaines de minutes ou heures nécessaires à l'instauration d'un régime stationnaire pour les méthodes précédentes. Une méthode de ce type est utilisée pour évaluer l'impact de l'interaction de l'humidité avec la silice sur ses propriétés thermiques.

Elle consiste à mesurer l'effusivité d'un matériau. L'effusivité, notée e ($\text{W}\cdot\text{s}^{1/2}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$), est l'aptitude d'un matériau à arracher la chaleur d'un autre par contact et se relie à la conductivité thermique par la relation :

$$e = \sqrt{\lambda \cdot \rho \cdot C_p}$$

où λ est la conductivité thermique ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), ρ la masse volumique ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) et C_p la chaleur spécifique du matériau ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

En connaissant ou en établissant les valeurs de ρ et C_p de l'échantillon testé, ce type de mesure permet offre ainsi la possibilité de mesurer de manière indirecte la conductivité thermique λ de ce même échantillon.

Pour réaliser cette mesure, un capteur est mis en contact avec la surface de l'échantillon et une élévation de la température est réalisée par celui-ci au niveau de l'interface à l'aide d'une varistance (cf. *Figure II-27*).

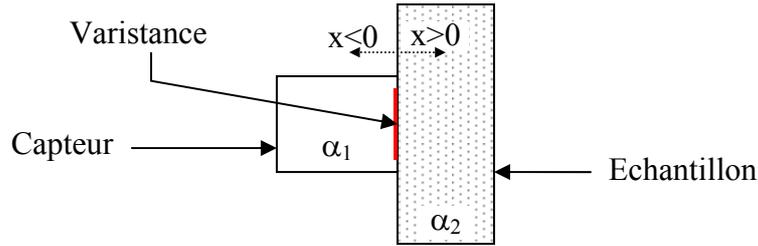


Figure II-27. Schéma de l'ensemble échantillon/capteur d'effusivité

Dans l'hypothèse où aucune résistance de contact n'existe entre lui et l'échantillon, l'augmentation de la température ΔT en fonction du temps t selon l'axe x est respectivement régie par les équations :

$$\Delta T_1(x, t) = \frac{2G\sqrt{t}}{e_1 + e_2} \operatorname{ierfc} \frac{|x|}{2\sqrt{\alpha_1 \cdot t}} \quad \text{pour } x < 0, t > 0$$

$$\Delta T_2(x, t) = \frac{2G\sqrt{t}}{e_1 + e_2} \operatorname{ierfc} \frac{x}{2\sqrt{\alpha_2 \cdot t}} \quad \text{pour } x > 0, t > 0$$

où :

- ΔT est la variation de température ($^{\circ}\text{C}$) sur les plans orthogonaux à l'axe x ,
- G est le flux d'énergie apporté à la varistance ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$),
- t est le temps écoulé depuis le début du processus de mesure (s),
- e_1 est l'effusivité équivalente du capteur ($\text{W}\cdot\text{s}^{1/2}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$),
- e_2 est l'effusivité de l'échantillon ($\text{W}\cdot\text{s}^{1/2}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$),
- α_1 est la diffusivité équivalente du capteur ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$),
- α_2 est la diffusivité de l'échantillon ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$).

A condition que l'échantillon et le capteur soient à la même température lors du début de la mesure et qu'il n'existe pas de résistance de contact à leur interface, alors la variation de température au sein du plan de contact se réduit à¹ :

$$\Delta T(x = 0, t) = 1,1284 \cdot \frac{G\sqrt{t}}{e_1 + e_2}$$

Cette méthode de caractérisation est retenue selon plusieurs critères. Le premier est que l'appareillage utilisé (Mathis-TCi, SETARAM – Annexe III) permet la caractérisation

¹ en $x=0$, $\operatorname{ierfc}(x) = 0,5642$

d'échantillons ayant une surface plane de diamètre minimale de 17 mm, ce qui est en adéquation avec la géométrie des éprouvettes de silices ($\varnothing = 20$ mm) mises en forme par pressage. De plus, le capteur peut être déporté et inclus dans des montages permettant de contrôler l'état hydrique de l'échantillon au moment de la mesure.

Néanmoins, ce système n'a pas été développé pour caractériser des matériaux du type « super isolant ». Le signal de mesure utilisé est la tension aux bornes d'une varistance placée à l'interface de contact et dont la variation d'impédance est proportionnelle à la variation de température. Lors de la mesure, la variation de tension ΔV est reliée à l'effusivité par la relation :

$$\Delta V = I \cdot \Delta R = I \cdot A \cdot \Delta T = 1,1284 \cdot \frac{I \cdot A \cdot G \sqrt{t}}{e_1 + e_2}$$

où I est l'intensité de courant et A le coefficient de varistance constant sur la plage de température testée.

Or, expérimentalement, l'évolution de la tension en fonction de la racine carré du temps de mesure montre que, dans le cas d'un échantillon sec de silice, la relation linéaire n'est pas établie sur l'intervalle de temps fixé par le programme de mesure alors que c'est effectivement le cas d'un matériau métallique étalon utilisé pour tester la conformité de la mesure (*Figure II-28*). Cet intervalle de temps, fixé par le constructeur, n'est pas modifiable par l'utilisateur. Le programme établit une pente asymptotique inférieure à la réalité. La conséquence est qu'il surestime l'effusivité effective du matériau.

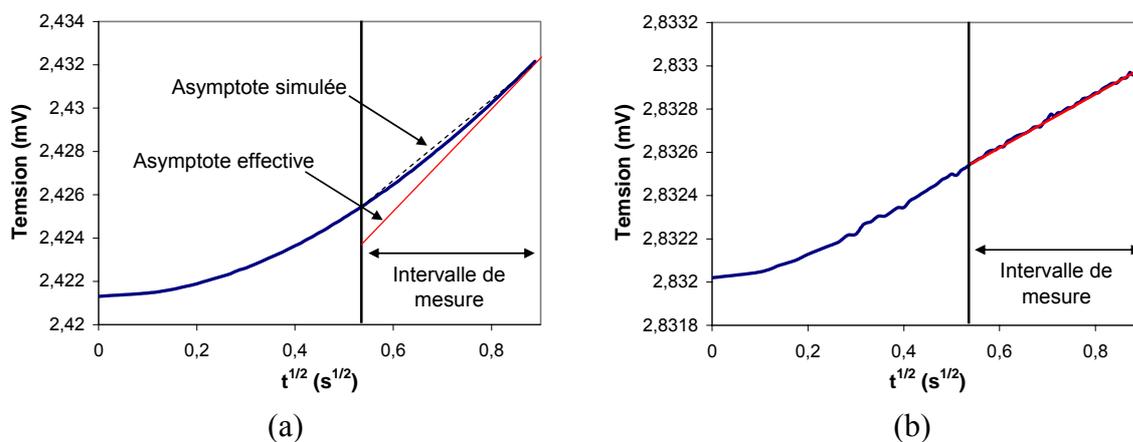


Figure II-28. Evolution de la tension de mesure à 20°C-0%HR dans le cas d'une éprouvette de silice HDK T30 préalablement dégazée à 190°C sous vide (a) et d'un bronze (b)

Néanmoins, cet équipement de mesure possède une sensibilité suffisante pour permettre de mettre en évidence des différences d'un échantillon à l'autre telle que la masse volumique (Figure II-29).

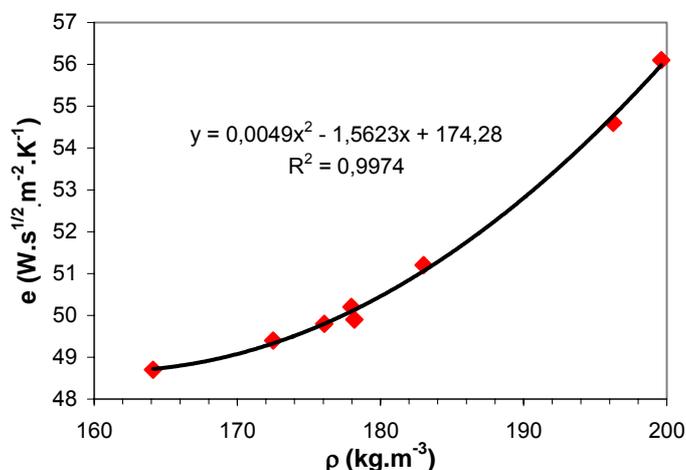


Figure II-29. Evolution de l'effusivité (e) mesurée en fonction de la masse volumique (ρ) d'éprouvettes de silice HDK T30 à 20°C-0%HR

Afin de minimiser l'incertitude, chaque valeur correspond à la moyenne de 20 points de mesure minimum. Les valeurs d'effusivité obtenues sur les échantillons de silice sont comprises entre 50 et 130 $\text{W}\cdot\text{s}^{1/2}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ et l'écart type moyen obtenu est de 1,5 $\text{W}\cdot\text{s}^{1/2}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$.

II.5 Conclusion

Plusieurs moyens expérimentaux ont été utilisés, dont certains spécifiquement adaptés, afin de caractériser l'état hydrique et microstructural de silices nanométriques et de les corréler aux propriétés thermiques.

Un système permettant de se rapporter à un état hydrique de référence correspondant à la condition 20°C-44%HR a été développé et un protocole de quantification des taux de vapeur d'eau adsorbée chimiquement et physiquement relatif à cette condition a été mis au point dans le cas d'une silice pure.

Références Chapitre II

1. ROUQUEROL, F., ROUQUEROL, J. and SING, K. *Adsorption by Powders & Porous Solids*. London, Academic Press, 1999.
2. ZHURAVLEV, L.T. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. *Colloids and Surfaces A*, 2000, 173, p. 1-38.
3. CRETINON, B. and BLANQUART, B. Air humide - Notions de base et mesure. *Techniques de l'Ingénieur*, BE 8025.
4. AFNOR. Petites enceintes de conditionnement et d'essai utilisant des solutions aqueuses pour maintenir l'humidité à une valeur constante. *Norme NF EN ISO 483*, 2006.
5. YOUNG, G.J. Interaction of Water Vapor with Silica Surfaces. *Journal of Colloid Sciences*, 1958, 13, p. 67-85.
6. CHUANG, I.-S. and MACIEL, G.E. A Detailed Model of Local Structure and Silanol Hydrogen Bonding of Silica Gel Surfaces. *Journal of Physical Chemistry B*, 1997, 101, p. 3052-3064.
7. SINDORF, D.W. and MACIEL, G.E. ²⁹Si NMR Study of Dehydrated/Rehydrated Silica Gel Using Cross Polarization and Magic-Angle Spinning. *Journal of the American Chemical Society*, 1983, 105, p. 1487-1493.
8. NAWROCKI, J. The Silanol Group and Its Role in Liquid Chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1997, 779, p. 29-71.
9. BRANDA, M.M., MONTANI, R.A. and CASTELLANI, N.J. Monte Carlo simulation of amorphous silica dehydration. *Surface Science*, 1995, 341, p. 295-303.
10. HOMMEL, H. et al. NMR Spectroscopies. In *The Surface Properties of Silicas* (ed. LEGRAND, A.P.). Chichester, John Wiley & Sons Ltd, 1998.
11. LEGRAND, A.P., HOMMEL, H. and D'ESPINOSE DE LA CAILLERIE, J.-B. On the silica edge, an NMR point of view. *Colloids and Surfaces A*, 1999, 158, p. 157-163.
12. LEGRAND, A.P. et al. Silicon functionality distribution on the surface of amorphous silicas by ²⁹Si solid state NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1993, 155, p. 122-130.
13. D'ESPINOSE DE LA CAILLERIE, J.-B. et al. Water Adsorption on Pyrogenic Silica Followed by ¹H MAS NMR. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997, 194, p. 434-439.
14. MCDONALD, R.S. Surface functionality of amorphous silica by infrared spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry*, 1958, 62, p. 1168-1178.
15. BURNEAU, A. and GALLAS, J.-P. Hydroxyl groups on silica surfaces. In *The Surface Properties of Silicas* (ed. Legrand, A.P.). Chichester, John Wiley & Sons Ltd, 1998.
16. MCFARLAN, A.J. and MORROW, B.A. Infrared Evidence for two Isolated Silanol Species on activated Silicas. *Journal of Physical Chemistry*, 1991, 95, p. 5388-5390.

17. BURNEAU, A. and BARRES, O. Comparative Study of the Surface Hydroxyl Group of Fumed and precipitated Silicas. 4. Infrared Study of Dehydroxylation by thermal Treatments. *Langmuir*, 1991, 7, p. 1235-1240.
18. BURNEAU, A. et al. Comparative Study of the Surface Hydroxyl Group of Fumed and precipitated Silicas. 2. Characterization by Infrared Spectroscopy of the Interaction with Water. *Langmuir*, 1990, 6, p. 1364-1372.
19. FUBINNI, B. Adsorption calorimetry in surface chemistry. *Thermochimica Acta*, 1988, 135, p. 19-29.
20. AUROUX, A. Microcalorimetry methods to study the acidity and reactivity of zeolites pillared clays and mesoporous materials. *Topics in Catalysis*, 2002, 19, p. 205-213.
21. LIGNER, G. et al. Variation of the Specific Interaction Capacity of Heat-Treated Amorphous and Crystalline Silicas. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1989, 134, p. 486-496.
22. PAPIRER, E. and BALARD, H. Surface Energy of Silicas. In *The Surface Properties of Silicas* (ed. Legrand, A.P.). Chichester, John Wiley & Sons Ltd, 1998.
23. COMTE, S. et al. Surface properties of low specific surface powders using inverse gas chromatography. *Powder Technology*, 2005, 157, p. 39-47.
24. BONSACK, J.P. Effect of Aging on Surface Properties of Silica Powders Produced by Plasma-Arc Vaporization. *Powder Technology*, 1976, 15, p. 53-62.
25. BALE, H.D. and SCHMIDT, P.W. Small-Angle X-Ray-Scattering Investigation of Submicroscopic Porosity with Fractal Properties. *Physical Review Letter*, 1984, 53, p. 596.
26. FRELTOFT, T., KJEMS, J.K. and SINHA, S.K. Power-law correlations and finite-size effects in silica particules aggregates studied by small-angle neutron scattering. *Physical Review B*, 1986, 33, (269-275).
27. TEIXEIRA, J. Small-Angle Scattering by Fractal Systems. *Journal of Applied Crystallography*, 1988, 21, p. 781-785.
28. HAEREID, S. et al. Thermal and temporal aging of TMOS-based aerogel precursors in water. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1995, 185, p. 221-226.
29. LOURS, T. et al. SAXS and BET studies of aging and densification of silica aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1987, 95 & 96, p. 1151-1158.
30. ROUQUEROL, F. et al. Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. *Techniques de l'Ingénieur*, P1050.
31. BRUNAUER, S., EMMETT, P.H., and TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 1938, 60, p. 309-319.
32. LEGRAND, A.P. et al. Hydroxyles des Silices Divisées. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1990, 33, p. 91-330.
33. MCCLELLAN, A.L and HARNBERGER, H.F. Cross-sectional Areas of Molécules Adsorbed on Solid Surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1967, 23, p. 577-599.
34. ROUQUEROL, J. et al. Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure & Applied Chemistry*, 1994, 66 (8), p. 1739-1758.

35. BARRETT, E.P., JOYNER, L.G. and HALENDA, P.P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, 1951, 73, p. 373-380.
36. SING, K.S.W. et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure & Applied Chemistry*, 1985, 57, p. 603-6019.
37. CHARTIER, T. Procédés de mise en forme des céramiques, in *Matériaux et processus céramiques* (ed. BOCH, P.). Paris, HERMES Sciences Europe Ltd, 2001.
38. DE PONTE, F. and KLARSFELD, S. Conductivité thermique des isolants. *Techniques de l'Ingénieur*, R 2930.

Deuxième partie

--

Evolutions physico-chimiques,
microstructurales et des propriétés induites par
une exposition à des atmosphères humides

Chapitre III - Evolutions chimiques

III.1 Introduction

La bibliographie a montré que l'eau développe de fortes interactions avec les silices du fait de leur chimie de surface très spécifique. Ces interactions peuvent conduire à la modification de cette chimie et rendre plus hydrophile leur surface. Il est également apparu que le contact prolongé avec de la vapeur d'eau pouvait entraîner une évolution de leur microstructure [1]. Il est donc important de se poser la question de l'évolution des silices nanométriques entrant dans la formulation de super isolants lorsqu'elles sont exposées en permanence à un certain niveau d'humidité.

Afin d'établir des éléments de réponse, une étude de vieillissement accéléré sous atmosphère humide a été conduite sur différentes silices afin d'en évaluer la stabilité chimique et microstructurale.

Bien que l'évolution de la chimie et celle de la microstructure soient intimement liées, nous avons fait le choix de traiter essentiellement des résultats chimiques dans ce chapitre. La microstructure sera plus amplement détaillée au sein du chapitre suivant.

III.2 Etat chimique des silices étudiées

III.2.1 Référence et nature des silices étudiées

Les silices qui ont été utilisées pour conduire l'ensemble des études sont d'origine commerciale. Elles ont été sélectionnées car elles entrent dans la formulation de l'âme de super isolants.

La majorité des tests préliminaires et des résultats sont acquis avec un même lot de silice pyrogénée HDK T30 (WACKER). Ce lot représente une importante quantité de matière (1 kg) et a ainsi constitué une réserve suffisante de matériau « référence » pour les trois années d'études.

Afin de confirmer les observations et d'étayer les interprétations émises pour ce premier matériau, trois autres silices sont également étudiées. Les deux premières sont des silices non fonctionnalisées produites par DEGUSSA : la silice Aerosil 200 (pyrogénée), notée par la

suite A200, et la silice Sipernat 500LS (précipitée), notée 500LS. Quant à la troisième, elle a pour particularité de posséder une chimie de surface hydrophobe. Elle est commercialisée par WACKER sous la référence HDK H30RM, notée H30RM, et est produite à partir de silice HDK T30 dont la surface a été fonctionnalisée par greffage de radicaux $-O-Si(-CH_3)_3$.

Enfin, le lot de silice HDK T30 se distingue des autres lots de silice par son ancienneté de 3 ans alors que les autres lots sont des échantillons de 200 g qui ont été étudiés dès leur approvisionnement.

Le *Tableau III-1* présente les principales données communiquées par les fournisseurs relatives à ces quatre silices. Sur la base de la nature et de l'aire spécifique de chacune de ces silices, un classement de leur aptitude à condenser la vapeur d'eau peut être émis a priori. L'affinité la plus élevée appartiendrait à la silice Sipernat 500LS. Elle est de type précipitée ce qui implique une surface pleinement hydroxylée. De plus, elle possède la plus grande aire spécifique. Ensuite, viennent les silices pyrogénées HDK T30 et Aerosil 200 qui possèdent des surfaces partiellement hydroxylées. De ces deux silices, HDK T30 serait la plus hydrophile car son aire spécifique est la plus élevée. Enfin, l'affinité la plus faible est attribuée à HDK H30RM à cause de son greffage hydrophobe.

Référence	Nature	S_{BET} (fournisseur) (m^2/g)	Teneur minimale en SiO_2 (fournisseur) (% massique)	Age
T30	Pyrogénée	300±30	99,8	3 ans
A200	Pyrogénée	200±25	99,8	1-3 mois
500LS	Précipitée	450	98,5	1-3 mois
H30RM	Pyrogénée avec greffage hydrophobe $-O-Si(-CH_3)_3$	300±30	--	1-3 mois

Tableau III-1. Natures et propriétés des principales silices étudiées

III.2.2 Caractérisation de l'état chimique de surface à 20°C-44%HR des lots de silice

III.2.2.1 Détermination de l'état hydrique des silices non fonctionnalisées

III.2.2.1.1 Recherche d'impuretés adsorbées par les silices non fonctionnalisées

Le protocole établi en II.2.2. étant basé sur la pureté des silices, nous avons vérifié que les lots de silice non fonctionnalisée n'avaient pas ou peu capté des composés volatils autre que la vapeur d'eau en estimant leur teneur en carbone élémentaire. Les valeurs de dosage par combustion obtenues sont données par le *Tableau III-2*.

Référence	Fraction massique en carbone du matériau (%)	M_C ($\text{mg} \cdot \text{g}_{\text{SiO}_2}^{-1}$)	M_{ads} ($\text{mg} \cdot \text{g}_{\text{SiO}_2}^{-1}$)	M_C/M_{ads} (%)
T30	0,020	0,21	44,4	0,47
A200	0,044	0,44	21,4	2,05
500LS	0,018	0,20	138,8	0,014

Tableau III-2. Concentrations élémentaires en carbone des lots de silice HDK T30, Aerosil 200 et Sipernat 500LS à 20°C-44%HR

Ces analyses mettent en évidence la présence de composés carbonés mais dont les teneurs vis-à-vis de la masse totale adsorbée à 20-44%HR sont faibles. Une recherche de la nature des impuretés auxquelles ces concentrations de carbone sont associées a été effectuée par infrarouge et par RMN ^{13}C CP/MAS sans succès. Par défaut, les désorptions observées en analyse thermogravimétrique pour ces silices seront considérées comme étant seulement dues à l'eau.

III.2.2.1.2 Dosage des concentrations d'eaux physisorbées et chimisorbées

Les lots de silices non fonctionnalisées ont été caractérisés selon le protocole décrit en II.2.2. Les thermogrammes obtenus, avec et sans prétraitement à 190°C sous vide, permettent de quantifier les masses d'eau chimisorbée et physisorbée de chacun des lots de silice et sont présentés en *Figure III-1*.

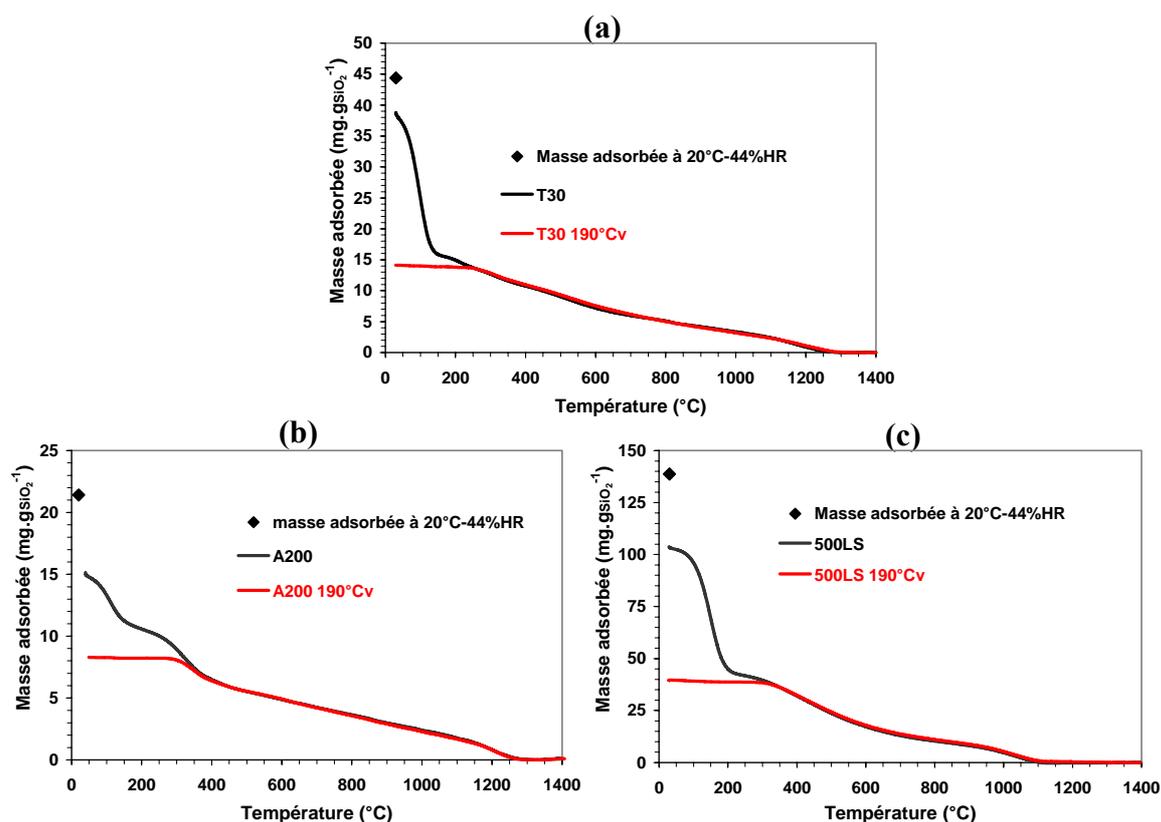


Figure III-1. Thermogrammes de quantification de la masse adsorbée des lots étudiés de silice HDK T30 (a), Aerosil 200 (b) et Sipernat 500LS (c) (10K/min sous air sec)

Les concentrations massiques, notées M , d'eau physisorbée et chimisorbée ainsi mesurées pour une atmosphère à 20°C-44%HR sont présentées par la *Figure III-2 (a)*. Il apparaît que la silice Sipernat 500LS possède une très forte aptitude à condenser la vapeur d'eau avec une concentration massique d'eau physisorbée trois fois supérieure à celle de HDK T30 et sept fois supérieure à celle de l'Aerosil 200. On observe également que l'évolution de la part d'eau physisorbée d'une silice à l'autre correspond également à une augmentation de la part d'eau chimisorbée. Ceci s'explique par le fait que plus la concentration en silanols augmente, plus le nombre de sites hydrophiles augmente. Néanmoins, il convient de garder à l'esprit que la méthode de dosage des silanols ne distingue pas ceux qui sont effectivement situés en surface du matériau de ceux qui sont internes et ne participent pas au processus d'adsorption. Dans le cas des silices pyrogénées, théoriquement ce type de silanols est rare mais ils peuvent représenter une part non négligeable dans le cas des silices précipitées.

Au bilan, la quantité totale d'eau adsorbée au sein du lot de Sipernat 500LS représente +13,88% par rapport à la masse de silice pure, c'est-à-dire vierge d'eau physisorbée et de silanol, +4,44% et +2,14% pour les lots de HDK T30 et Aerosil 200. Ces résultats confirment

la hiérarchie d'affinité hydrique qui avait été présupposée entre ces trois silices sur la base des données fournisseurs.

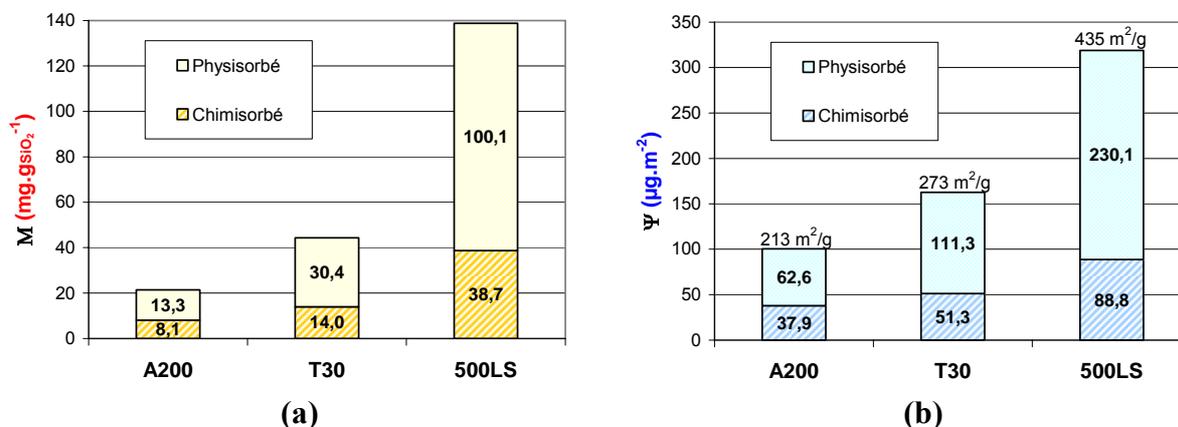


Figure III-2. Quantités d'eau chimisorbée et physisorbée des lots de silice HDK T30, Aerosil 200 et Sipernat 500LS à 20°C-44%HR exprimées en concentration massique (a) et surfacique (b)

Afin de comparer les états chimiques de surface de ces silices, il convient de rapporter les quantités adsorbées par unité d'aire spécifique offerte à l'adsorption selon la relation :

$$\Psi = \frac{M}{S_{\text{BET}}} \times 1000$$

où Ψ est la concentration surfacique en $\mu\text{g.m}^{-2}$ et S_{BET} , l'aire spécifique en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ mesurée par adsorption d'azote.

L'application de ce calcul (*Figure III-2 (b)*) illustre que la différence d'aire spécifique entre ces silices n'est pas le seul facteur responsable de leur différence d'affinité hydrique mais que cela est également dû à leur différence de densité surfacique de silanols. On note que comme cela était supposé, la silice précipitée possède effectivement la plus forte densité de silanols. Par contre, la silice HDK T30 est plus hydroxylée que la silice Aerosil 200 bien qu'elles soient issues du même procédé d'élaboration.

III.2.2.1.3 Caractérisations RMN

La RMN du proton permet d'obtenir des informations qualitatives sur l'état d'hydratation de surface des lots de silice. Les spectres des deux silices pyrogénées non fonctionnalisées sont semblables (*Figure III-3*). Néanmoins, la silice Aerosil 200 affiche une signature de silanols isolés plus intense que celle de HDK T30, traduisant un état d'hydroxylation moins important. En ce qui concerne la silice Sipernat 500LS, les silanols isolés sont absents. Alors que les pics

attribués à l'eau adsorbée des HDK T30 et Aerosil 200 présentent des déplacements chimiques respectivement centrés à 3,8 et 3,7 ppm et ont une largeur à mi-hauteur de 0,5 ppm et 0,3 ppm, celui de la silice précipitée se positionne à 4,4 ppm et possède une largeur de 1 ppm. Ces différences de positionnement et de largeur à mi-hauteur des pics d'eau adsorbée (cf. II.2.3.1.) sont représentatives des différences d'hydratation de ces silices constatées précédemment.

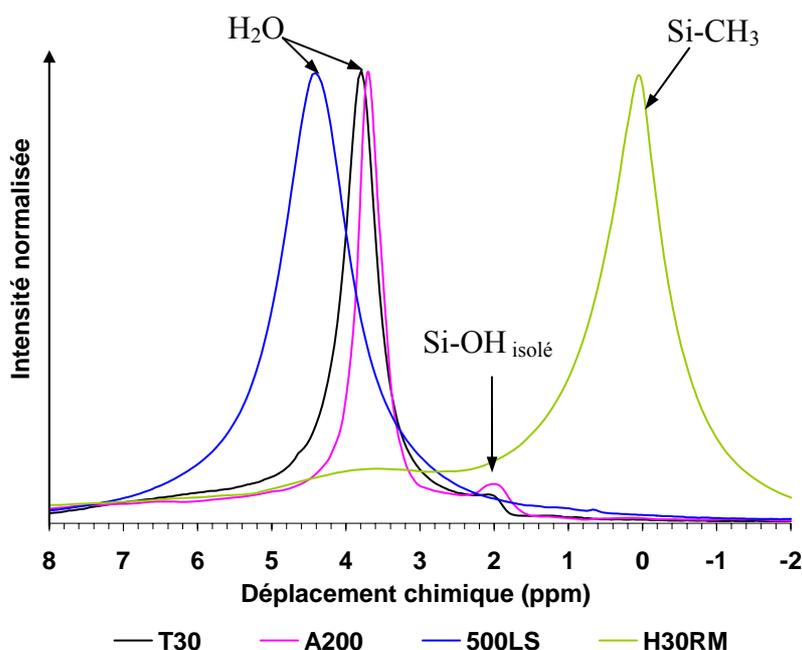


Figure III-3. Spectres RMN ¹H MAS normalisés des lots de silices HDK T30, Aerosil 200, Sipernat 500LS et HDK H30RM

Le greffage de la fonction triméthylsiloxane en surface de la silice HDK H30RM se traduit par un large pic centré à 0,03 ppm correspondant à la signature de Si-CH₃. En dépit de ce greffage hydrophobe, l'épaule centrée à 3,8 ppm indique la présence d'eau adsorbée. Après séchage sous gaz neutre pendant 24 heures, sa reprise hydrique suivie par pesée à 20°C-44%HR a permis de montrer que cette quantité d'eau représentait seulement 0,6% de sa masse contre 2,8% pour la silice HDK T30.

III.2.2.2 Mise en évidence de la différence d'âge entre les lots de silice HDK T30 et Aerosil 200

La comparaison des dérivées, notées DTG, des thermogrammes obtenus sans prétraitement sur les lots de silices pyrogénées (*Figure III-4*) montre que seul celui de HDK T30 affiche trois étapes de perte de masse avant 400°C. Pour rappel, les deux premières (❶ et ❷) correspondent respectivement à de l'eau faiblement physisorbée et fortement liée, la troisième

(③) étant due à la déshydroxylation des silanols liés entre eux par liaison hydrogène (cf. I.3.5.). La silice pyrogénée Aerosil 200 affiche seulement deux étapes de désorption (① et ②) avant 400°C dont la deuxième recouvre la plage 200°C-400°C.

Cependant, les dérivées restent négatives, les transitions entre ces étapes ne marquent pas un arrêt mais un ralentissement de la désorption. Ceci indique que ces étapes de désorption se superposent en partie au cours de la montée en température. On peut avancer l'hypothèse que l'étape ② englobe effectivement les étapes ② et ③ sans qu'elles ne puissent être distinguées par la dérivée. Le fait que le thermogramme obtenu après prétraitement à 190°C sous vide de la silice Aerosil 200 situe la démarcation entre les phases physisorbée et chimisorbée à mi chemin de l'étape ② appuie fortement cette hypothèse.

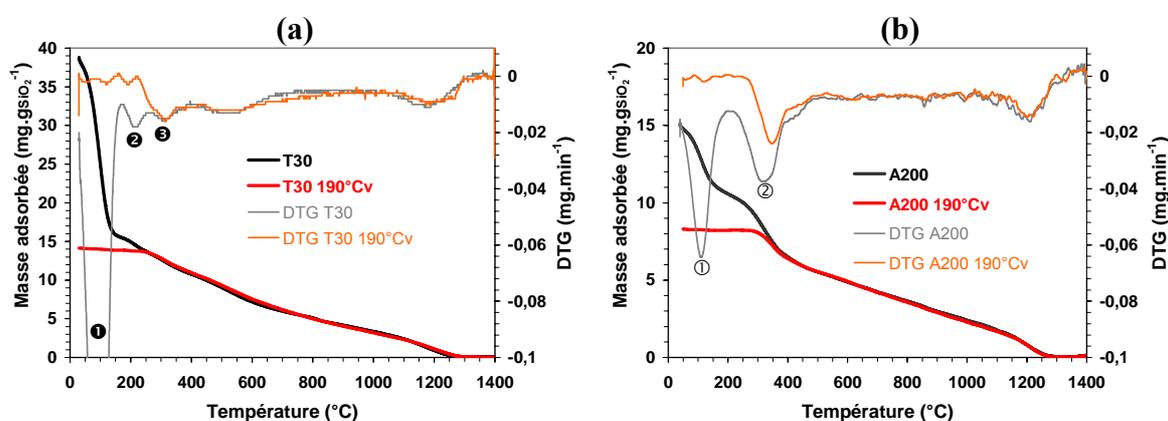


Figure III-4. Thermogrammes et dérivées obtenus sur les deux lots de silices pyrogénées HDK T30 (a) et Aerosil 200 (b)

L'origine de cette transition marquée entre ces deux étapes de désorption est mise en évidence à l'aide de mesures complémentaires. Deux séries de thermogrammes sont réalisées sur trois silices pyrogénées n'ayant pas plus de 5 mois d'âge (*Figure III-5*). Il s'agit de Aerosil 200, présentée précédemment, de Aerosil 300 (DEGUSSA), notée A300, et de HDK T40 (WACKER), notée T40 ; silices que l'on pourrait qualifier de « neuves ». La première série d'analyses est réalisée sur des échantillons prélevés directement dans chaque lot de silice. La deuxième série est réalisée sur des échantillons qui ont été placés préalablement en enceinte climatique à 20°C-80%HR pendant 60 heures.

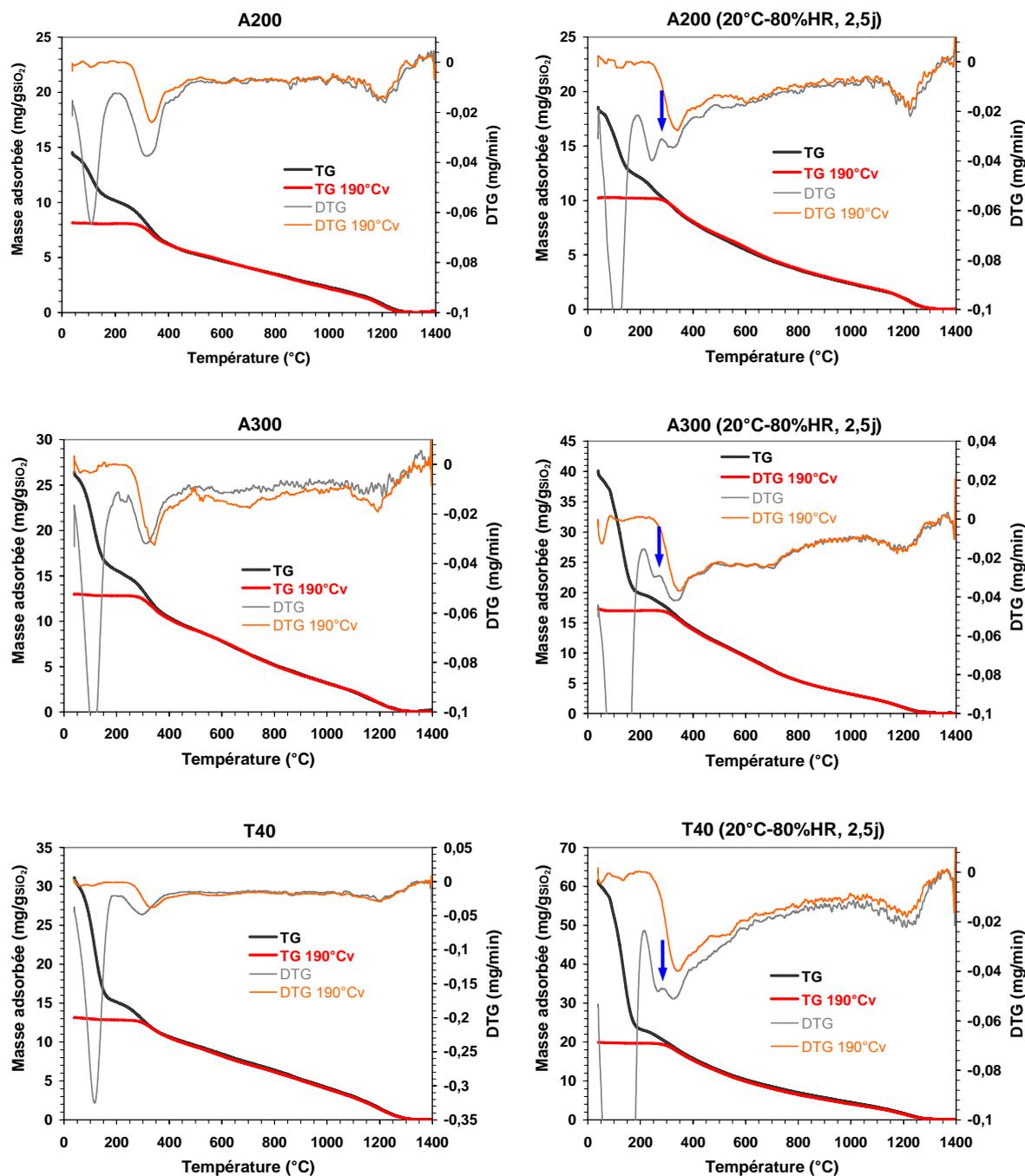


Figure III-5. Thermogrammes obtenus pour trois silices pyrogénées : Aerosil 200, Aerosil 300 et HDK T40 avant et après leur exposition durant 2,5 jours à une atmosphère régulée à 20°C et 80%HR (10K/min sous air sec)

Lors de la première série d'analyses, comme l'Aerosil 200, les silices Aerosil 300 et HDK T40 n'affichent que deux étapes de désorption avant 400°C et la distinction entre les phases chimisorbée et physisorbée se situe au milieu de la seconde étape. Ensuite, au-delà de 500°C, leurs cinétiques de désorption sont constantes jusque vers 1100°C, avant que ne se produise une dernière étape de désorption accompagnant leur recristallisation à 1200°C

(confirmée par diffraction de rayons X). Par contre, la seconde série d'analyses fait apparaître clairement la transition observée pour le lot de HDK T30, indiquée par une flèche, entre la dernière étape de désorption des espèces physisorbées et le début de la déshydroxylation. On observe également une augmentation généralisée de la quantité de matière chimisorbée. Celle-ci révèle une évolution de la chimie de surface par hydroxylation de siloxanes consécutive à l'exposition à une atmosphère ayant une humidité relative élevée.

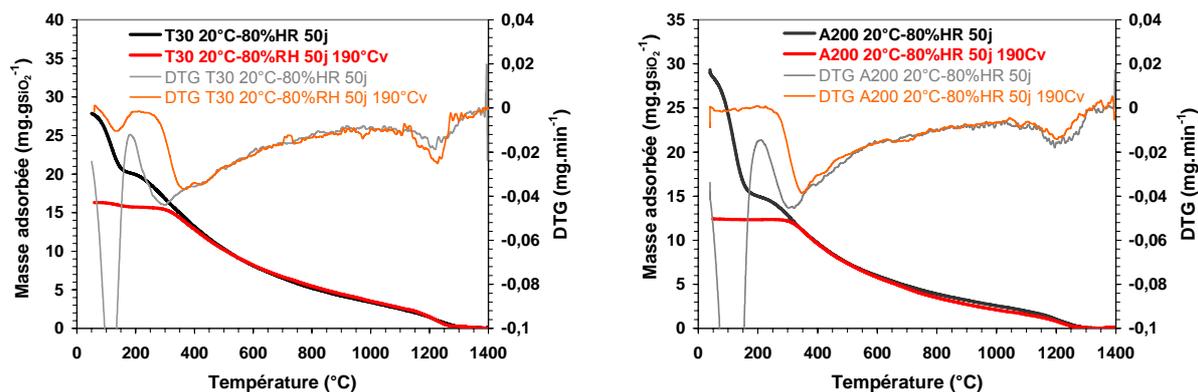


Figure III-6. Thermogrammes des silices pyrogénées HDK T30 et Aerosil 200 stockée 50 jours à 20°C-80%HR (10K.min⁻¹ sous air sec)

Lorsque le stockage de silices pyrogénées à 20°C-80%HR est prolongé, le taux d'eau chimisorbée continue d'augmenter. La transition entre les étapes ② et ③ disparaît (Figure III-6) et la cinétique de désorption entre 500°C et 1100°C n'est plus constante mais décroît progressivement. Le profil des thermogrammes ainsi obtenus est très proche de celui de silices précipitées (Figure III-7).

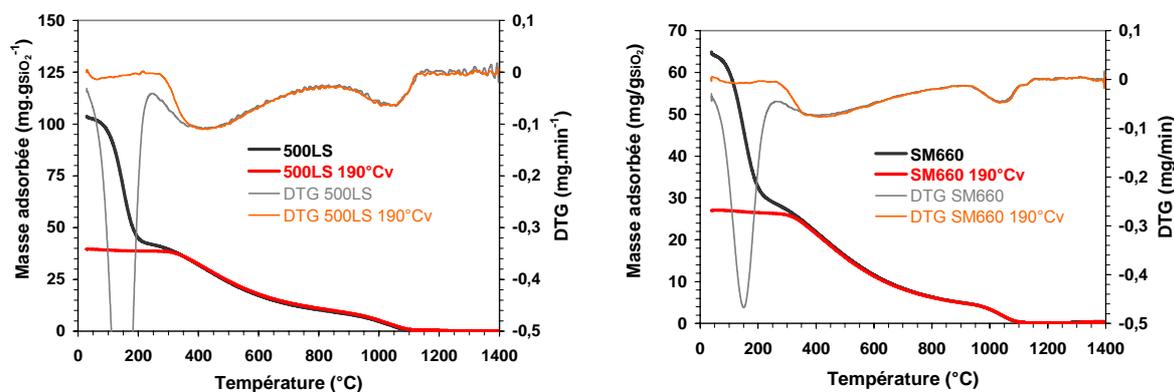


Figure III-7. Thermogrammes des silices précipitées Sipernat 500LS et Perkasil SM660 (GRACE) (10K.min⁻¹ sous air sec)

En conclusion, dans le cas des silices pyrogénées, le profil des thermogrammes permet de statuer sur leur état de réhydroxylation. Une DTG constante entre 500°C et 1100°C indique que le matériau est relativement neuf. La visualisation par DTG de la transition entre les étapes ② et ③ de désorption indique un état intermédiaire de réhydroxylation. Enfin, l'absence de transition associée à une cinétique de désorption progressivement décroissante entre 500°C et la température de recristallisation à 1000°C-1100°C correspond à une silice fortement réhydroxylée.

Le lot de silice HDK T30 a donc connu une réhydroxylation partielle au cours des trois années qui ont suivi sa production : il a vieilli.

III.2.2.3 Caractérisation par ATG de la silice HDK H30RM

La silice HDK H30RM a également été caractérisée par thermogravimétrie. La *Figure III-8* présente une analyse réalisée sous flux d'air sec et une seconde sous flux d'argon. On constate que l'analyse sous air est proche de celle des silices pyrogénées non greffées. Trois étapes de désorption se produisent avant 400°C ; les deuxième et troisième sont identifiables via l'accélération de perte de masse à 300°C. Puis une perte progressive et sans grande fluctuation de cinétique est enregistrée jusque 1400°C. Une perte de masse globale de -5% a ainsi été observée. Contrairement à ce qui a été observé pour la silice HDK T30 (*Figure III-4*), l'analyse sous gaz neutre affiche un comportement différent de celle faite sous air. Jusqu'à 300°C, les désorptions sont identiques, mais au lieu de s'accélérer, la perte de masse ralentit. Puis, entre 630°C et 800°C un départ important se produit suivi d'une stabilisation (DTG = 0 %/min). Enfin, à partir de 1100°C, on observe la reprise de la perte de masse. Celle-ci s'accélère fortement à partir de 1300°C jusque 1400°C.

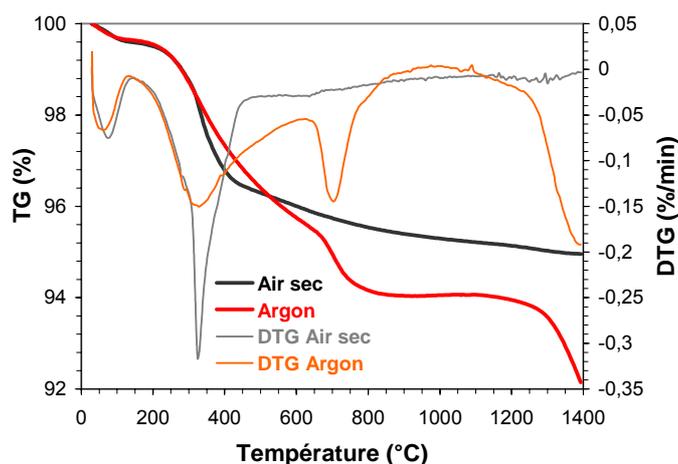


Figure III-8. Analyses thermogravimétriques sous air sec et sous argon de la silice HDK H30RM (10K/min)

Ce matériau est blanc de nature. Après analyse, on constate que le résidu obtenu sous air est également blanc (*Figure III-9*). Sous gaz neutre, hormis la partie supérieure de l'échantillon qui présente une pellicule blanche, celui-ci est devenu complètement noir traduisant une dégradation incomplète du greffage sous argon alors qu'elle est complète sous air.



Figure III-9. Résidus obtenus après analyses thermogravimétriques de HDK H30RM jusque 1400°C sous air et sous argon

Les différentes réactions mises en œuvre lors de la détérioration du greffage sous air ne sont pas exactement identifiées. Cependant, l'hypothèse d'une réaction d'oxydation entre le groupement greffé et l'oxygène conduisant à la formation d'une couche atomique de silice supplémentaire en surface du solide permet de comprendre pourquoi la perte de masse est moins importante sous air que sous gaz neutre (*Figure III-10*).

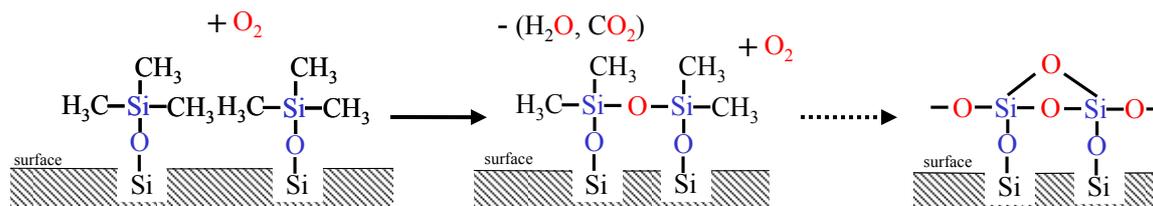


Figure III-10. Schéma de dégradation des fonctions triméthylsiloxanes greffées en surface de la silice HDK H30RM durant l'analyse thermogravimétrique sous air

Sous gaz neutre, il s'agirait plus probablement d'une réaction de dégradation plutôt que d'une oxydation, ne conduisant pas à la formation de silice, d'où une perte de masse plus élevée (mais avec présence de résidus noirs). Ainsi, cette différence ne permet pas d'évaluer quantitativement l'état chimique de la silice HDK H30RM.

III.3 Etude de vieillissement en conditions climatiques contrôlées

III.3.1 Protocole de vieillissement

Afin de déterminer quelles sont les tendances évolutives d'un système sur des durées de plusieurs dizaines d'années, il est nécessaire de réaliser une étude de vieillissement accéléré. Lorsqu'il est question d'un mécanisme chimique, le principe est d'en accroître la cinétique de réaction en imposant au système des conditions qui sont favorables à la réaction. Dans le cas du système silice/H₂O, deux facteurs d'activation sont identifiés :

- la température qui intervient directement sur l'énergie d'activation (loi d'Arrhenius),
- l'humidité relative qui impose la quantité d'eau en interaction avec la surface de silice.

Pour cela, différentes conditions climatiques ont été retenues afin de tester sur la silice l'impact relatif et conjugué de ces deux facteurs, par caractérisation d'échantillons prélevés au terme de durées différentes. Trois températures sont ainsi testées : 20°C, 35°C et 60°C avec des humidités relatives allant de 44%HR à 95%HR. Des enceintes climatiques sont utilisées pour générer l'ensemble de ces conditions, sauf celle à 20°C-44%HR qui est produite en dessiccateur à l'aide d'une solution saline saturée de carbonate de potassium dihydraté (K₂CO₃, 2H₂O) (*Tableau III-3*). Afin de confirmer les premières tendances observées sur HDK T30, les silices Aerosil 200, Sipernat 500LS et HDK H30RM seront également étudiées dans un second temps sur quelques conditions.

	20°C 44%HR	20°C 55%HR	20°C 80%HR	20°C 95%HR	35°C 55%HR	35°C 80%HR	60°C 55%HR	60°C 80%HR	60°C 95%HR
T30	X	X	X	X	X	X	X	X	X
A200	X		X			X		X	X
500LS	X		X			X		X	X
H30RM			X			X		X	X

Tableau III-3. Conditions climatiques testées sur les lots de silice HDK T30, Aerosil 200 et Sipernat 500LS

Compte tenu de la cinétique élevée de variation de masse des échantillons lorsqu'ils sont exposés à une brusque variation d'humidité relative, tous les échantillons ont été pesés avant et après vieillissement selon le protocole établi en II.2.1.3. (*Figure III-11*). Cela permet de mettre en évidence une évolution chimique impliquant une variation de masse irréversible à 20°C-44%HR et de comparer sa cinétique et son amplitude d'une condition de vieillissement à une autre. Une fois prélevés, les échantillons sont conservés définitivement sous azote en attendant d'être caractérisés.

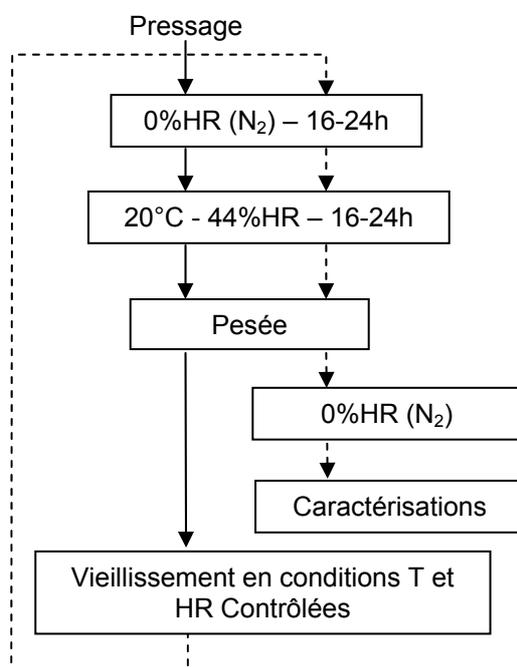


Figure III-11. Protocole de conditionnement climatique des échantillons de silice

III.3.2 Silices non fonctionnalisées

III.3.2.1 Evolution des quantités de matière adsorbées

III.3.2.1.1 Variation de masse des échantillons

Sur la base des pesées effectuées à 20°C-44%HR, les variations de masses α des échantillons sont exprimées par rapport à la masse initiale :

$$\alpha = \frac{m_t - m_0}{m_0}$$

où m_t est la masse de l'échantillon prélevé après une durée t de vieillissement et m_0 la masse initiale.

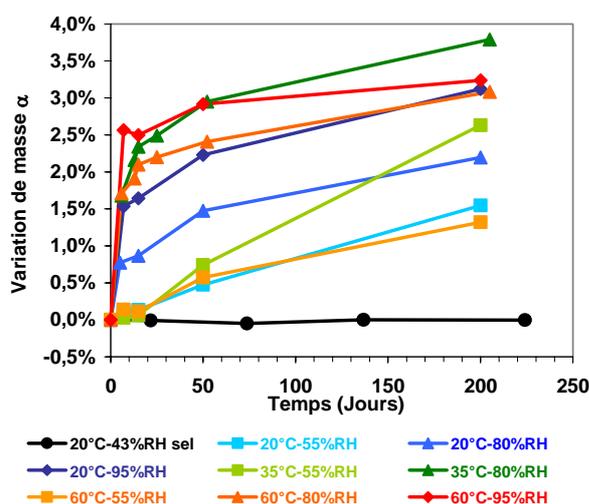


Figure III-12. Variation de masse α à 20°C-44%HR des échantillons de silice HDK T30 en fonction du temps de stockage et de la condition climatique testés

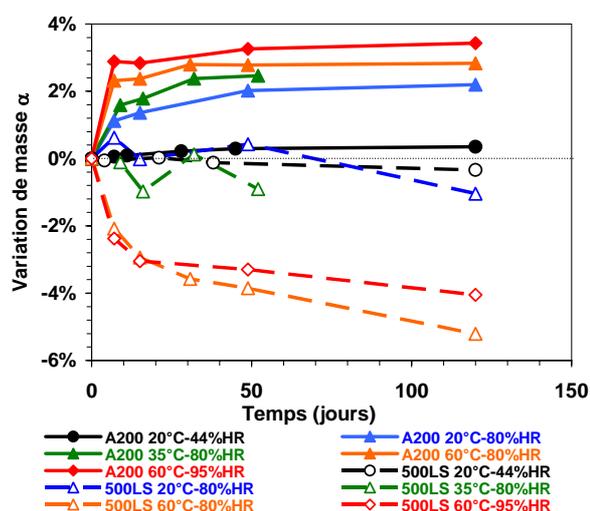


Figure III-13. Variation de masse α à 20°C-44%HR des échantillons de silice Aerosil 200 et Sipernat 500LS en fonction du temps de stockage et de la condition climatique testés

Ainsi, on constate que la masse des échantillons de silices non fonctionnalisées affiche des évolutions de l'ordre de quelques pourcents mais différent selon les conditions climatiques et la nature de la silice (Figure III-12 et Figure III-13). En effet, la tendance générale est la suivante : les échantillons de silice pyrogénées voient leur masse augmenter alors que celle des échantillons de silice précipitée diminue. Ensuite, on observe que les variations les plus importantes sont obtenues avec une température supérieure ou égale à 35°C et une humidité relative au moins égale à 80%HR. Par contre, la condition 60°C-95%HR, la plus extrême en

température et en humidité relative, n'est la condition majorante que dans le cas de la silice Aerosil 200. Pour la silice HDK T30, cette condition est à l'origine des plus forts gains de masse durant les 50 premiers jours puis elle est dépassée par la condition 35°C-80%HR. En ce qui concerne la silice Sipernat 500LS, les pertes de masse sont équivalentes entre 60°C-95%HR et 60°C-80%HR durant les 15 premiers jours, puis c'est la condition à 80%HR qui paraît avoir le plus fort impact.

Dans le cas des silices pyrogénées, les prises de masses s'effectuent continûment durant toute la durée du vieillissement. Cependant, on observe une différence de cinétique entre les conditions ayant une humidité relative supérieure ou égale à 80%HR et celles à 55%HR. Dans le premier cas, les cinétiques sont relativement élevées au début de l'étude et décroissent au cours du vieillissement donnant lieu à des courbes de type asymptotique. Dans le second cas, les cinétiques initiales sont moins élevées mais restent globalement constantes donnant lieu à des prises de masses linéaires durant toute la durée de vieillissement.

III.3.2.1.2 Concentration massique d'adsorbat à 20°C-44%HR

La silice n'étant pas un matériau volatil, les variations de masse enregistrées ne sont donc dues qu'aux variations de quantités de composés adsorbés. Ainsi, en utilisant les relations :

$$m_t \propto M_{\text{SiO}_2} + M_{\text{ads } t} \quad \text{et} \quad m_0 \propto M_{\text{SiO}_2} + M_{\text{ads } 0}$$

où M_{SiO_2} est la masse équivalente de silice ($1000 \text{ mg/g}_{\text{SiO}_2}$), $M_{\text{ads } t}$ est la concentration massique totale de la phase adsorbée au temps t et $M_{\text{ads } 0}$ est celle mesurée avant vieillissement à 20°C-44%HR (cf. III.2.2.1.1), la variation de masse α s'exprime alors :

$$\alpha = \frac{(M_{\text{SiO}_2} + M_{\text{ads } t}) - (M_{\text{SiO}_2} + M_{\text{ads } 0})}{(M_{\text{SiO}_2} + M_{\text{ads } 0})}$$

et donc $M_{\text{ads } t}$ peut être calculée en chaque point de prélèvement par la relation :

$$M_{\text{ads } t} = \alpha \cdot (1000 + M_{\text{ads } 0}) + M_{\text{ads } 0}$$

Les courbes obtenues ne changent pas les observations précédemment émises mais permettent de comparer la phase des échantillons d'un point de vue quantitatif (*Figure III-14* et *Figure III-15*).

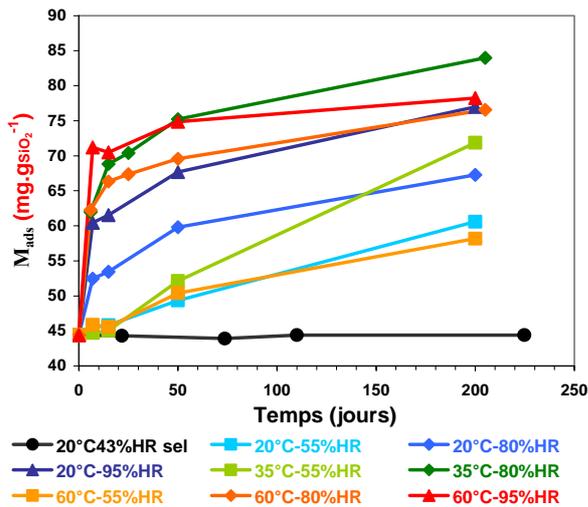


Figure III-14. Concentration massique de matière adsorbée à 20°C-44%HR des échantillons de silice HDK T30 en fonction du temps de stockage et de la condition climatique testés

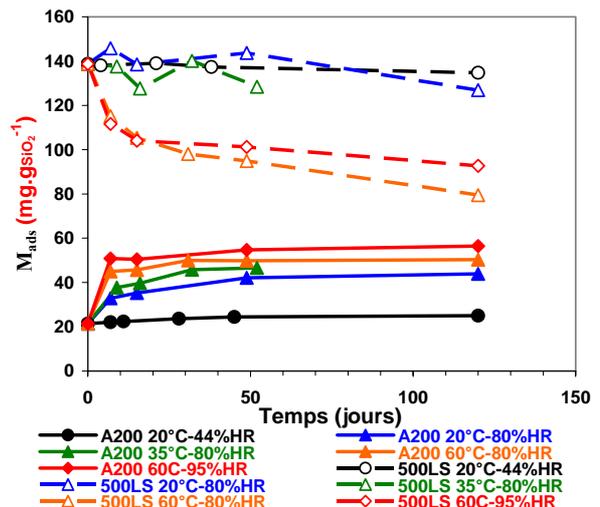


Figure III-15. Concentration massique de matière adsorbée à 20°C-44%HR des échantillons de silice Aerosil 200 et Sipernat 500LS en fonction du temps de stockage et de la condition climatique testés

Les quantités adsorbées vont jusqu'à être presque doublées au cours de la période de vieillissement pour HDK T30, voire même triplées dans le cas de l'Aerosil 200. Par contre, celles de l'Aerosil 200 restent inférieures à celle de HDK T30. Quant à la silice Sipernat 500LS, les conditions à 60°C-80%HR et 60°C-95%HR génèrent une forte baisse de la masse initialement adsorbée. Ainsi, avec une perte allant jusqu'à -40%, la quantité restante est équivalente aux plus fortes valeurs obtenues sur HDK T30.

III.3.2.1.3 Evolution de l'aire spécifique des silices

Comme nous l'avons vu précédemment (III.2.2.1.1), pour comparer la chimie de surface des silices, il convient de prendre en compte leurs aires spécifiques et d'exprimer les quantités adsorbées par unité d'aire. L'aire spécifique S_{BET} a donc été systématiquement mesurée par adsorption de N_2 après chaque prélèvement (Figure III-16, Figure III-17 et Figure III-18). Dans une seconde étape, cette détermination permet aussi d'évaluer s'il existe une évolution microstructurale au cours du vieillissement.

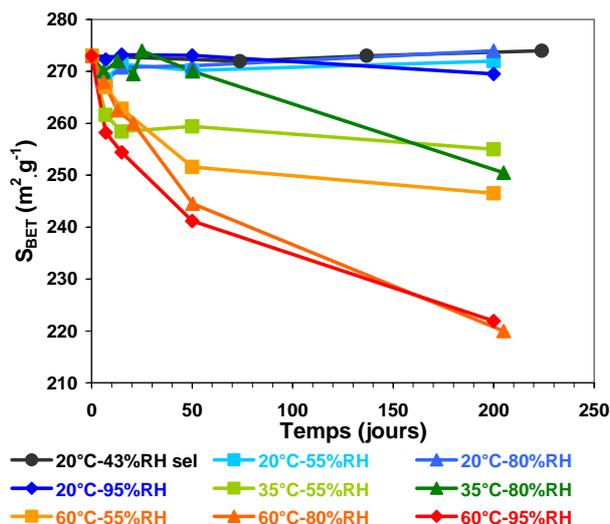


Figure III-16. Aire spécifique des échantillons de silice HDK T30 en fonction du temps de stockage et de la condition climatique testés

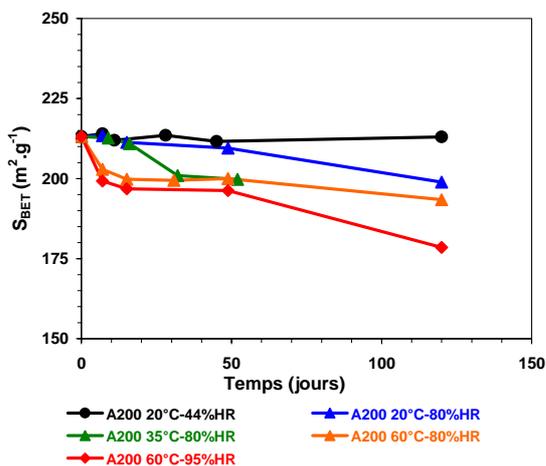


Figure III-17. Aire spécifique des échantillons de silice Aerosil 200 en fonction du temps de stockage et de la condition climatique testés

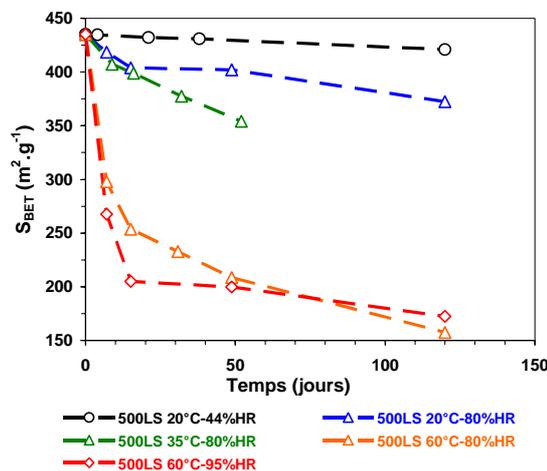


Figure III-18. Aire spécifique des échantillons de silice Sipernat 500LS en fonction du temps de stockage et de la condition climatique testés

Les mesures ainsi réalisées traduisent des diminutions d’aire spécifique selon une tendance clairement marquée : plus la température et/ou l’humidité relative augmentent, plus l’aire spécifique diminue rapidement et fortement. Ceci implique donc un mécanisme physicochimique activé thermiquement et amplifié par la quantité d’eau adsorbée. Ce mécanisme est particulièrement marqué dans le cas de la silice Sipernat 500LS dont la surface spécifique initiale de $435 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ tombe à $157 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ après 120 jours à $60^\circ\text{C}-80\%HR$, soit une perte de -74% , devenant ainsi inférieure aux plus basses valeurs mesurées sur les silices pyrogénées. Pour HDK T30, la plus forte baisse est observée à $60^\circ\text{C}-80\%HR$ avec une

évolution de $273 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ à $220 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (-20%) après 200 jours, et pour Aerosil 200 avec un passage de $214 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ à $179 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (-17%) après 120 jours à 60°C -95%HR.

Cependant, on observe quelques exceptions à la tendance générale. C'est le cas de l'évolution de l'aire spécifique de la silice Sipernat 500LS. A 60°C -80%HR, la baisse est plus importante qu'à 60°C -95%HR entre les prélèvements à 50 et 120 jours. On note également que l'évolution de l'aire spécifique de HDK T30 à 35°C -55%HR est la seconde plus importante durant les 15 premiers jours avant de se stabiliser à $260 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et être finalement devancée par celle à 35°C -80%HR, lors du prélèvement au 200^{ème} jour. Les données acquises jusqu'ici ne permettent pas d'expliquer pleinement ces observations, mais les expertises chimiques et microstructurales réalisées par la suite permettront de préciser les processus mis en jeu (Chapitre IV).

III.3.2.1.4 Concentration surfacique d'adsorbat à 20°C -44%HR

Alors qu'il n'était pas possible de corréler clairement les évolutions des quantités d'adsorbat présent au sein de différents échantillons sous forme de concentrations massiques, leur représentation en terme de concentration surfacique montre qu'il existe effectivement une cohérence évolutive de la masse des échantillons en fonction de la température et de l'humidité relative entre les trois silices (Figure III-19 et Figure III-20).

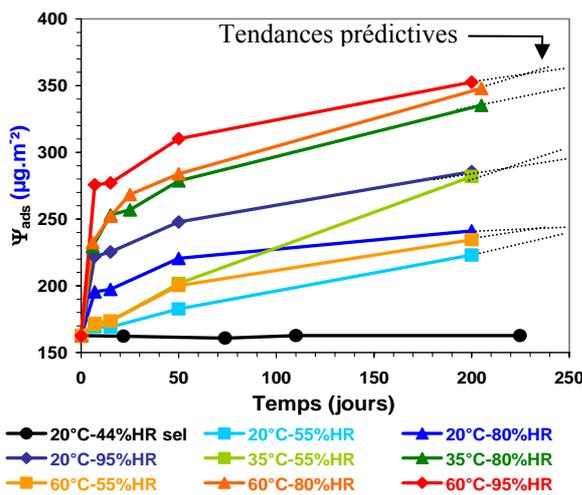


Figure III-19. Concentration surfacique d'adsorbat à 20°C -44%HR de la silice HDK T30 en fonction du temps de stockage et de la condition climatique testés

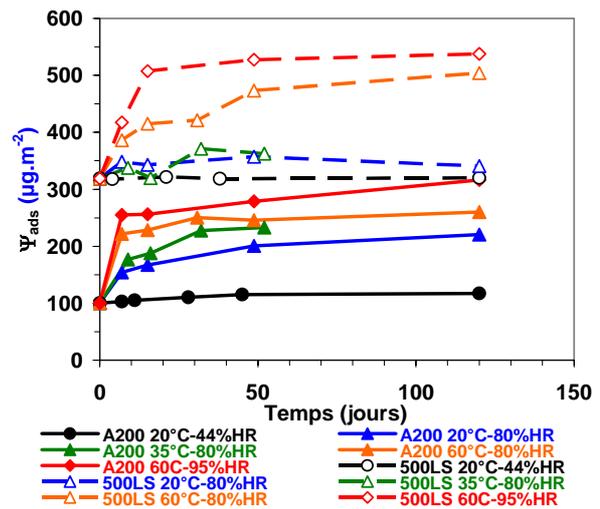


Figure III-20. Concentration surfacique de d'adsorbat à 20°C -44%HR des silices Aerosil 200 et Sipernat 500LS en fonction du temps de stockage et de la condition climatique testés

Plus la température et/ou l'humidité relative augmentent plus la quantité d'adsorbat fixé par mètre carré augmente, y compris pour la silice Sipernat 500LS. Par conséquent, l'absence de corrélation apparente entre les évolutions de masse, les conditions climatiques et la nature des échantillons est principalement due aux diminutions d'aire spécifique. Celles-ci sont tellement importantes dans le cas de la silice précipitée, jusqu'à -75%, que la quantité totale d'adsorbat diminue globalement.

Cependant, les prélèvements à 200 jours réalisés pour la silice HDK T30 suggèrent des évolutions prédictives croisées entre les conditions, contredisant la tendance générale observée. Ce fait est déjà constaté dans le cas de la condition 35°C-55%HR ce qui indique l'existence de processus différents d'une condition à une autre. Pour que cette analyse puisse être parfaitement justifiée, il conviendrait de réaliser cette extrapolation sur la base d'équations d'isothermes. Mais, les expertises menées pour identifier l'origine de ces observations établissent par la suite l'existence l'implication de paramètres plus délicats que la température et l'humidité spécifique ne permettent pas cette approche.

III.3.2.2 Identification de composés adsorbés autres que H₂O

III.3.2.2.1 Dosage des concentrations de carbone des silices non fonctionnalisées

Le dosage du carbone élémentaire présent au sein des échantillons des silices non fonctionnalisées issus des différents prélèvements (*Figure III-21* et *Figure III-22*) montre que sa concentration a systématiquement et continûment augmenté au cours du vieillissement en enceintes climatiques, alors qu'elle est restée constante pour les échantillons stockés à 20°C-44%HR en dessiccateur. Cette donnée indique que la vapeur d'eau n'est pas le seul adsorbat auquel sont exposées les silices en enceintes climatiques. La plus forte concentration de carbone est obtenue à 60°C-95%HR pour les silices Aerosil 200 et Sipernat 500LS contrairement à la silice HDK T30. Or, les échantillons des deux premières silices n'ont pas été testés en même temps que ceux de HDK T30, ni dans les mêmes enceintes générant les conditions 60°C-80%HR et 60°C-95%HR. Cette donnée indique que les teneurs en carbone adsorbé ne sont pas fonction de la condition testée mais du lieu de stockage.

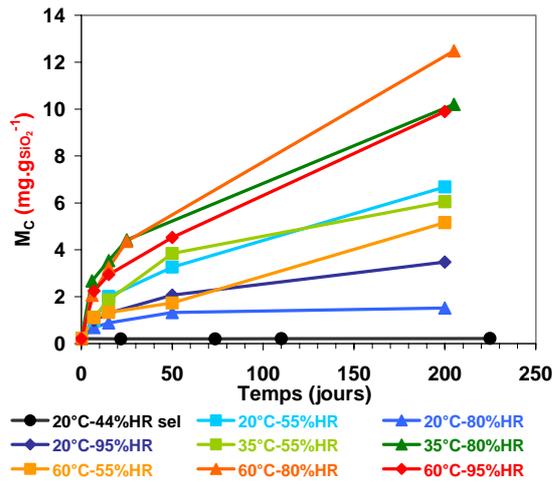


Figure III-21. Concentration massique de carbone des échantillons de silice HDK T30 à 20°C-44%HR en fonction de la durée et de la condition climatique testées

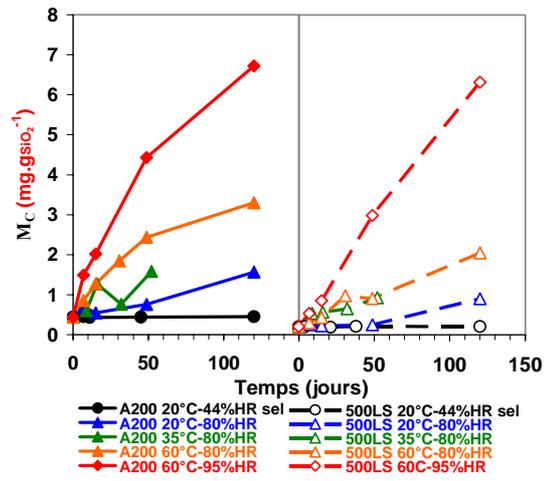


Figure III-22. Concentration massique de carbone des échantillons de silice Aerosil 200 et Sipernat 500LS à 20°C-44%HR en fonction de la durée et de la condition climatique testées

Afin d'évaluer quelle proportion les éléments carbonés adsorbés occupent dans les variations de masse adsorbée, il convient de se rapporter aux concentrations surfaciques. Le tracé des évolutions du rapport $\Delta\Psi_C / \Delta\Psi_{ads}$ (Figure III-23 et Figure III-24) entre la variation de concentration surfacique de carbone élémentaire :

$$\Delta\Psi_C = \Delta\Psi_{C-t} - \Delta\Psi_{C-0}$$

et la variation de concentration surfacique de masse totale adsorbée :

$$\Delta\Psi_{ads} = \Delta\Psi_{ads-t} - \Delta\Psi_{ads-0}$$

met en évidence que la proportion en composé carboné adsorbé durant l'étude occupe une part croissante pour toutes les conditions ayant une humidité relative supérieure ou égale à 80%HR atteignant jusqu'à 30% du gain de masse totale adsorbée par la surface de HDK T30 après 200 jours à 60°C-80%HR.

Les échantillons de HDK T30 placés dans les trois conditions à 55%HR suivent une autre tendance. La proportion de carbone a fortement augmenté durant les 15 premiers jours de vieillissement, atteignant 105% pour la condition 20°C-55%HR, puis elle a diminué au 50^{ème} jour. Ensuite, elle continue de diminuer pour les deux conditions à 20°C et 35°C alors qu'à 60°C, elle remonte de nouveau selon une tendance semblable aux autres conditions à 60°C.

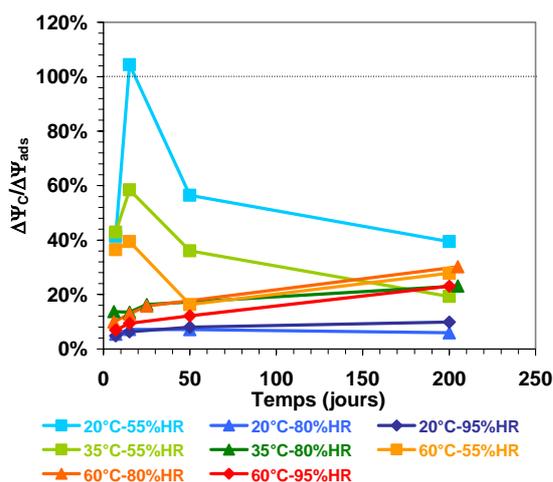


Figure III-23. Proportion de la variation de concentration surfacique de carbone par rapport à celle de la masse totale adsorbée des échantillons de silice HDK T30 à 20°C-44%HR en fonction de la durée et de la condition climatique testées

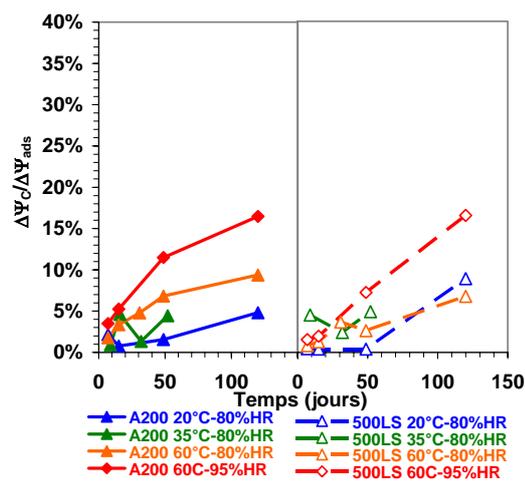


Figure III-24. Proportion de la variation de concentration surfacique de carbone par rapport à celle de la masse totale adsorbée des échantillons de silice Aerosil 200 et Sipernat 500LS à 20°C-44%HR en fonction de la durée et de la condition climatique testées

Le carbone prend donc une part importante dans les augmentations de concentration surfacique en adsorbats captés par les silices. Dans le cas de la condition 20°C-55%HR, il est déjà possible de conclure qu'au 15^{ème} jour de vieillissement, le gain de masse n'est dû qu'aux composés contenant du carbone. Pour être en mesure de conclure définitivement sur l'importance de la fraction qu'occupent ces composés vis-à-vis de l'eau adsorbée, il est nécessaire d'identifier les molécules auxquelles appartient le carbone capté.

III.3.2.2.2 Identification des fonctions carbonées par RMN

Afin d'identifier la nature des composés carbonés adsorbés par les échantillons de silice, des caractérisations par résonance magnétique nucléaire (RMN) ont été réalisées.

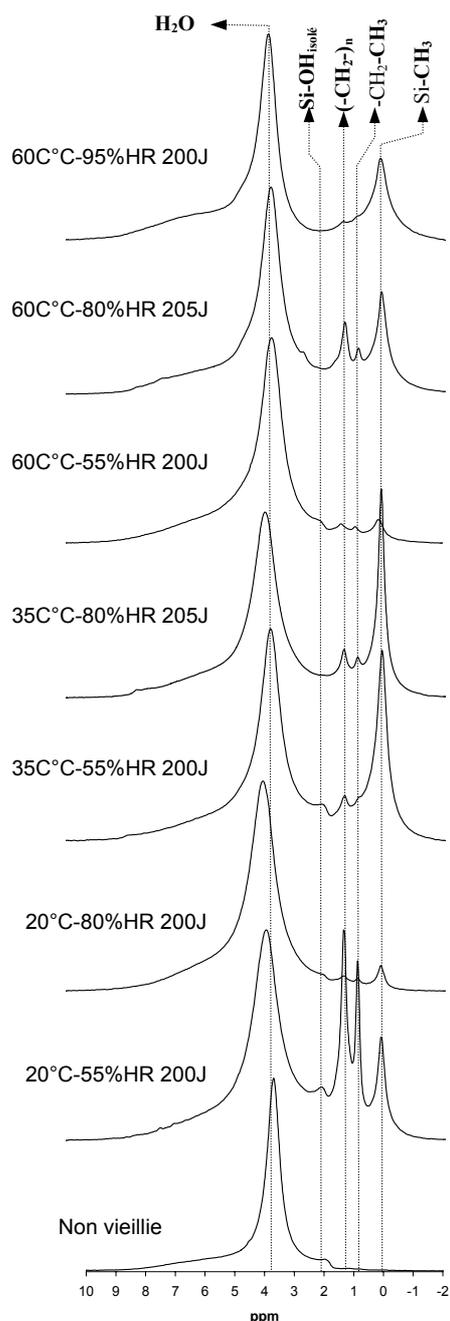


Figure III-25. Spectres RMN ^1H MAS d'échantillons de silices HDK T30 issus de différentes enceintes climatiques

La présence de méthylsiloxane est également confirmée par la RMN ^{13}C CP/MAS (Figure III-27). Par contre les fonctions aliphatiques sont absentes y compris pour l'échantillon HDK T30 placé 200 jours à 20°C -55%HR qui présente pourtant les plus intenses à 0,9 et 1,3 ppm en RMN du proton (Figure III-25). Afin de confirmer l'assignation de ce doublet à des carbones aliphatiques, une extraction des composés adsorbés par cet échantillon dans un solvant apolaire a été réalisée et une expérience de corrélation 2D

La RMN du proton des échantillons de silice HDK T30 (Figure III-25) montre l'apparition de trois signatures chimiques, à des déplacements de 0, 0,9 et 1,3 ppm, suite au vieillissement en enceintes climatiques. Le pic centré autour de 0 ppm est caractéristique de la fonction méthylsiloxane Si-CH_3 . Les deux pics situés à 0,9 et 1,3 ppm évoluent de façon similaire d'un échantillon à l'autre. Ils correspondent respectivement à des méthyles terminaux $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ et des $(-\text{CH}_2-)_n$ caractéristiques de chaînes aliphatiques.

La RMN ^{29}Si CP/MAS (Figure III-26) permet de préciser que le pic à 0 ppm en RMN du proton est généré par des groupements de diméthylsiloxane $\text{Si}(-\text{CH}_3)_2(-\text{O})_2$.

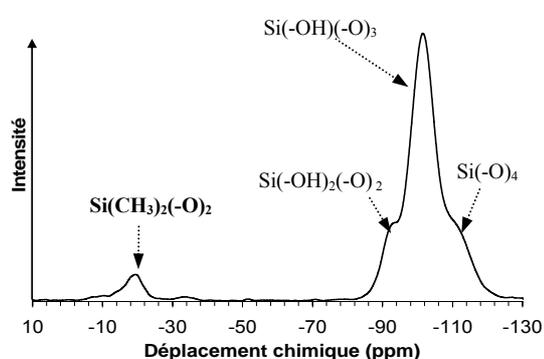


Figure III-26. Spectres RMN ^{29}Si CP/MAS de silice HDK T30 stockée 205 jours à 35°C -80%HR

$^1\text{H}/^{13}\text{C}$ en liquide a été mise en œuvre (*Figure III-28*). Le spectre ainsi obtenu permet de conclure définitivement qu'il s'agit effectivement des fonctions $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ et des $(-\text{CH}_2-)_n$.

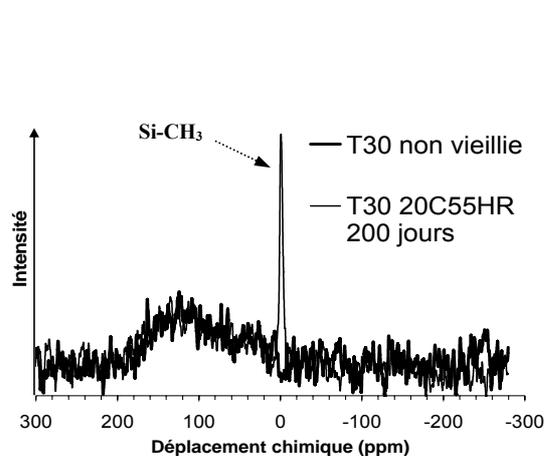


Figure III-27. Spectres RMN ^{13}C CP/MAS de silices HDK T30 non vieilles et stockées 200 jours à 20°C -55%HR

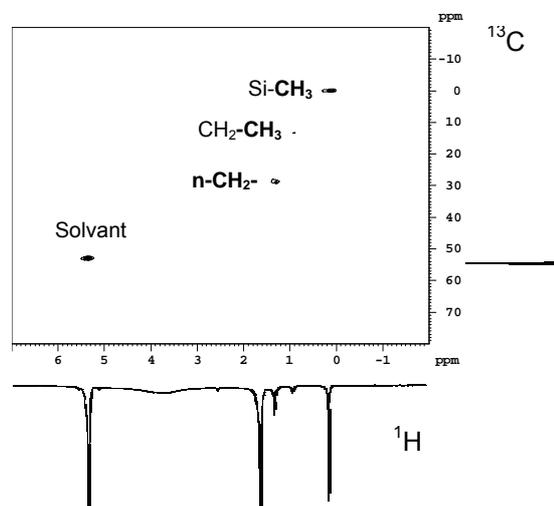


Figure III-28. Expérience RMN de corrélation 2D $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ de type HSQC sur de la silice HDK T30, stockée 200 jours à 20°C -55%HR

Les caractérisations des échantillons des silices Aerosil 200 et Sipernat 500LS (*Figure III-29* et *Figure III-30*) montrent qu'ils possèdent essentiellement des fonctions methylsiloxanes. On observe également le dédoublement du pic d'eau adsorbée de la silice précipitée entre 2 et 6 ppm. Cependant, aucune des autres caractérisations par RMN ou infrarouge n'ont permis de préciser si l'un de ces deux pics était relié à un composé particulier. Donc a priori, il s'agirait uniquement de signatures d'eau adsorbée. Sur la base des travaux effectués par d'Espinose de la Caillerie et al. [2] (cf. II.2.3.1) montrant que la position du pic d'eau adsorbée est fonction de la quantité d'eau adsorbée, une hypothèse expliquant ce dédoublement pourrait être la présence de deux types d'adsorption de l'eau.

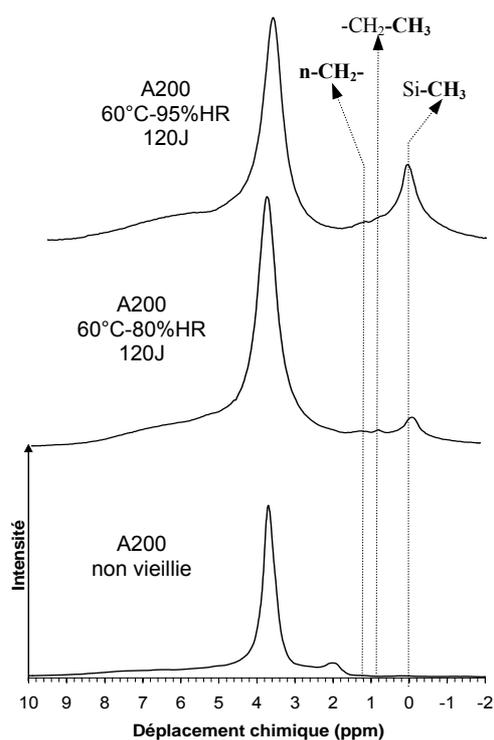


Figure III-29. Spectres RMN ^1H MAS de silice Aerosil 200 non vieillie et stockée en enceintes climatiques

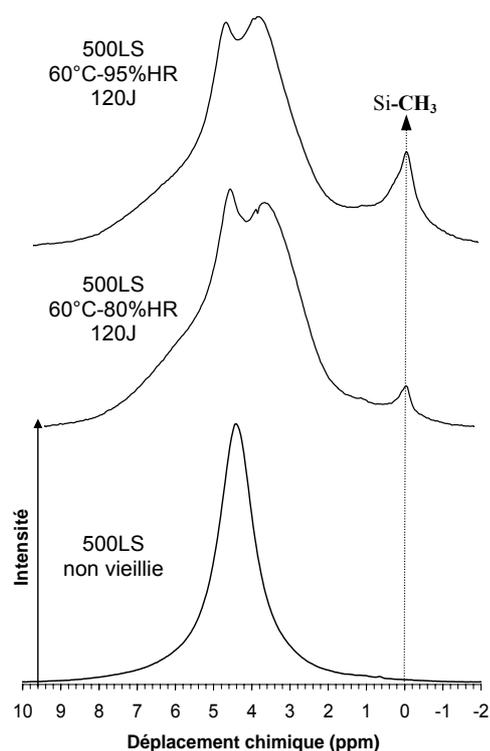


Figure III-30. Spectres RMN ^1H MAS de silice Sipernat 500LS non vieillie et stockée en enceintes climatiques

En conclusion, tous les échantillons placés en enceintes climatiques ont adsorbé les mêmes types de composés mais dans des proportions relatives variant selon l'enceinte. L'hypothèse la plus probable est l'adsorption de composés volatils carbonés (COV) [3].

III.3.2.2.3 Identification des composés organiques volatils présents dans l'atmosphère des enceintes climatiques

Afin de préciser la nature et de vérifier l'origine des COV, une analyse de la composition de l'atmosphère des enceintes a été réalisée. La technique employée est celle d'un prélèvement par fibre SPME (Solid Phase Micro Extraction) [4], analysé par un chromatographe couplé à un spectromètre de masse. Dans l'objectif de déterminer si la source des COV est externe ou interne aux enceintes, deux sites de prélèvement ont été testés :

- l'enceinte climatique générant l'atmosphère 20°C-55%HR utilisée pour l'étude,
- le local de fonctionnement des enceintes climatiques.

Les chromatogrammes obtenus pour chaque lieu de stockage présentent globalement des signatures identiques mais avec des intensités différentes (*Figure III-31*). Celles obtenues pour l'atmosphère du local sont plus faibles de deux ordres de grandeur vis-à-vis de celles de

l'atmosphère interne de l'enceinte climatique, établissant de ce fait la source d'émission des COV aux enceintes elles-mêmes.

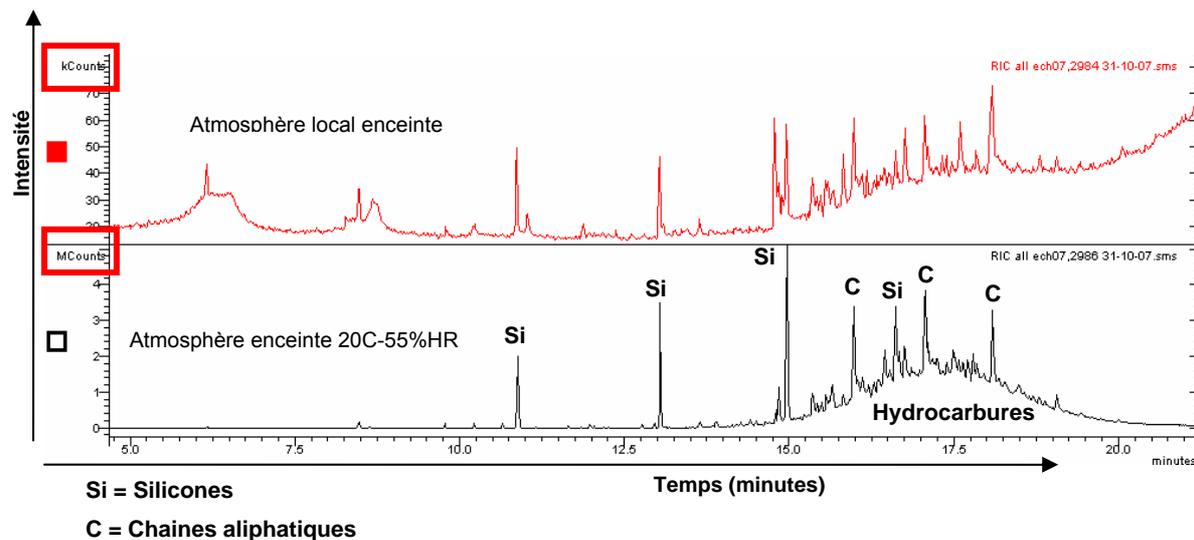


Figure III-31. Chromatogrammes obtenus par désorption des fibres SPME

Les spectres de masse correspondant à la sortie des pics de chromatographie les plus intenses (*Figure III-32* et *Figure III-33*) confirment la présence de deux familles de composés organiques volatils. La première est identifiée comme étant des silicones cycliques de formule générale $\text{Si}_n\text{O}_n\text{C}_{2n}\text{H}_{6n}$ avec des probabilités de concordance systématique de 97% parmi les composés enregistrés dans la bibliothèque de spectres utilisés. Pour la seconde, il s'agit de chaînes aliphatiques de formule $(\text{CH}_2)_n(\text{CH}_3)_2$ dont les probabilités de concordance sont données à seulement 11%, mais restent bien supérieures au second composé probable proposé (<1%).

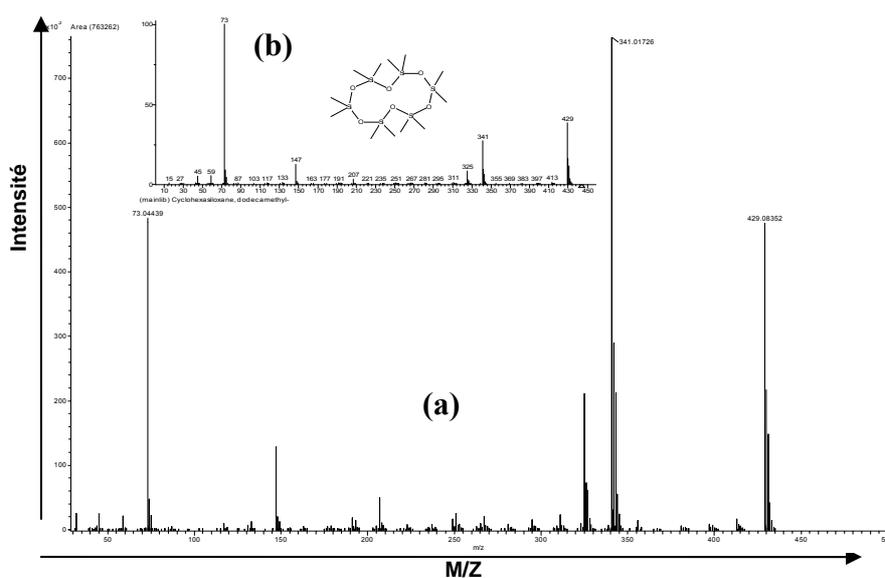


Figure III-32. Identification d'un silicone cyclique : $\text{Si}_6\text{O}_6\text{C}_{12}\text{H}_{36}$ – (a) spectre enregistré, (b) spectre concordant à 97%

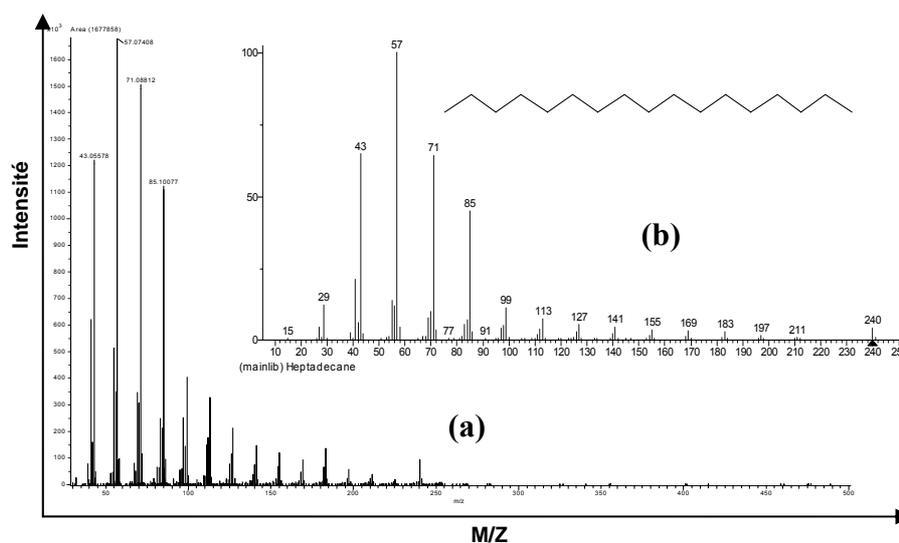


Figure III-33. Identification d'un composé aliphatique : $(\text{CH}_2)_{15}(\text{CH}_3)_2$ – (a) spectre enregistré, (b) spectre concordant à 11%

Les composés ainsi identifiés sont compatibles avec les fonctions chimiques identifiées par résonance magnétique nucléaire. Deux types de COV sont donc captés irréversiblement à température ambiante par les silices : des composés aliphatiques et des silicones.

III.3.2.2.4 Estimation des quantités de composés organiques volatils adsorbés

La RMN ^1H MAS est une technique quantitative pour laquelle l'intensité du signal est proportionnelle au nombre de protons sollicités. Les composés volatils carbonés captés par les silices étant constitués de fonctions ayant des compositions chimiques simples (Tableau III-4), leur stœchiométrie a été déterminée sur la base de l'intensité de leurs pics.

Déplacement chimique (ppm)	Fonction chimique	masse molaire : m_{mol} ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Nombre de protons	Nombre d'atomes de carbone
0	$-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$	74	6	2
0,9	$-\text{CH}_3$	15	3	1
1,3	$-\text{CH}_2$	14	2	1

Tableau III-4. Données employées pour la détermination des quantités de composés organiques volatils adsorbés

D'abord, l'intégrale I de l'intensité relative de chaque pic est déterminée telle que :

$$I_{0 \text{ ppm}} + I_{0,9 \text{ ppm}} + I_{1,3 \text{ ppm}} = 1.$$

En tenant compte du nombre de protons de chaque fonction, leurs proportions molaires sont calculées de la manière suivante :

$$n_{\text{OSi}(\text{CH}_3)_2} = \frac{I_{0 \text{ ppm}} / 6}{I_{0 \text{ ppm}} / 6 + I_{0,9 \text{ ppm}} / 3 + I_{1,3 \text{ ppm}} / 2}$$

$$n_{\text{CH}_3} = \frac{I_{0,9 \text{ ppm}} / 3}{I_{0 \text{ ppm}} / 6 + I_{0,9 \text{ ppm}} / 3 + I_{1,3 \text{ ppm}} / 2}$$

$$n_{\text{CH}_2} = \frac{I_{1,3 \text{ ppm}} / 2}{I_{0 \text{ ppm}} / 6 + I_{0,9 \text{ ppm}} / 3 + I_{1,3 \text{ ppm}} / 2}$$

Ensuite, une masse molaire équivalente notée $m_{\text{mol équiv}}$ du mélange des composés organiques volatils est établie à l'aide de la relation :

$$m_{\text{mol équiv}} = n_{\text{OSi}(\text{CH}_3)_2} \times 74 + n_{\text{CH}_3} \times 15 + n_{\text{CH}_2} \times 14$$

ainsi que le nombre de moles d'atomes de carbone $n_{\text{C équiv}}$ participant à une mole de ce mélange :

$$n_{\text{C équiv}} = \frac{n_{\text{OSi}(\text{CH}_3)_2} \times 2 + n_{\text{CH}_3} + n_{\text{CH}_2}}{n_{\text{OSi}(\text{CH}_3)_2} + n_{\text{CH}_3} + n_{\text{CH}_2}}$$

La concentration surfacique de composés organiques volatils Ψ_{COV} est finalement déterminée à partir de la variation de concentration surfacique de carbone $\Delta\Psi_{\text{C}}$:

$$\Psi_{\text{COV}} = \frac{\Delta\Psi_{\text{C}}}{12 \times n_{\text{C équiv}}} \times m_{\text{mol équiv}}$$

Le *Tableau III-5* présente les valeurs ainsi calculées dans le cas de l'échantillon de HDK T30 vieilli 200 jours à 20°C-55%HR.

Formule chimique	I (u.a.)	n (mol)	$m_{\text{mol équiv}}$ (g.mol ⁻¹)	$n_{\text{C équiv}}$ (mol)	$\Delta\Psi_{\text{C}}$ (µg.m ⁻²)	Ψ_{COV} (µg.m ⁻²)
OSi(CH ₃) ₂	0,332	0,160	23,9	1,16	23,8	40,8
CH ₃	0,260	0,250				
CH ₂	0,408	0,590				

Tableau III-5. Calcul de la concentration surfacique de COV (Ψ_{COV}) de la silice HDK T30 stockée 200 jours à 20°C-55%HR

Comme tous les échantillons n'ont pu être analysés par RMN, la même démarche de calcul a été appliquée à tous les échantillons en utilisant les hypothèses suivantes :

- la composition et la teneur en COV de l'atmosphère de chaque enceinte climatique sont restées constantes durant toute la durée de l'étude,
- les affinités de la surface des échantillons envers chaque COV ont évolué de façon identique au cours de l'évolution chimique de la surface des échantillons durant leur vieillissement,
- dans le cas de série d'échantillons pour lesquels le dosage stœchiométrique n'a pas été effectué, les COV adsorbés sont supposés être uniquement des silicones afin de majorer l'impact de la proportion massique en COV.

L'ensemble des masses molaires et du nombre de moles de carbone équivalents ainsi calculés permettent de tracer l'évolution du rapport $\Psi_{\text{COV}}/\Delta\Psi_{\text{ads}}$ propre à chaque série d'échantillons (Figure III-34 et Figure III-35).

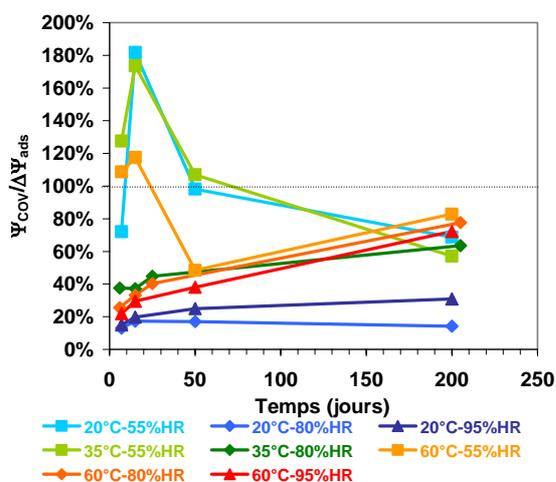


Figure III-34. Proportion de la variation de concentration surfacique de COV par rapport à celle de la masse totale adsorbée des échantillons de silice HDK T30 à 20°C-44%HR en fonction de la durée et de la condition climatique testées

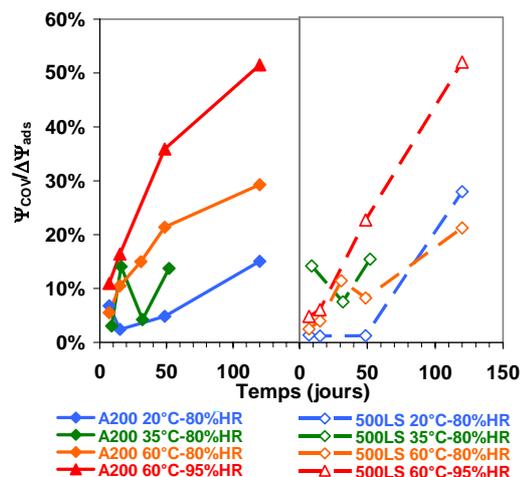


Figure III-35. Proportion de la variation de concentration surfacique de COV par rapport à celle de la masse totale adsorbée des échantillons de silice Aerosil 200 et Sipernat 500LS à 20°C-44%HR en fonction de la durée et de la condition climatique testées

Il apparaît ainsi que les composés organiques volatils peuvent occuper une part importante des gains en concentration surfacique de masse adsorbée. Par exemple, durant les premiers temps de vieillissement aux conditions à 55%HR, la proportion des composés organiques volatils est supérieure aux variations de concentration de masse totale adsorbée traduisant une

substitution d'une partie de l'eau initialement adsorbée. Pour l'ensemble des autres conditions testées, elle ne fait que globalement augmenter durant le temps de vieillissement allant jusqu'à représenter 80% de $\Delta\Psi_{\text{ads}}$ dans le cas de la silice HDK T30 au terme de 200 jours au sein de l'enceinte à 60°C-55%HR.

Dès lors qu'une quantification des composés volatils organiques est réalisée, les concentrations surfaciques d'eau $\Psi_{\text{H}_2\text{O}}$ peuvent être calculées par simple soustraction entre Ψ_{ads} (cf. III.3.2.1.4) et Ψ_{COV} en reprenant les valeurs de établies pour chaque point de mesure :

$$\Psi_{\text{H}_2\text{O}} = \Psi_{\text{ads}} - \Psi_{\text{COV}}$$

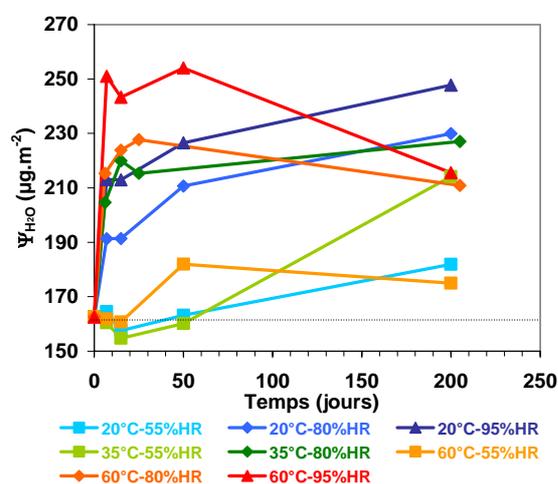


Figure III-36. Estimation de la concentration surfacique d'eau adsorbée des échantillons de silice HDK T30 à 20°C-44%HR en fonction de la durée et de la condition climatique testées

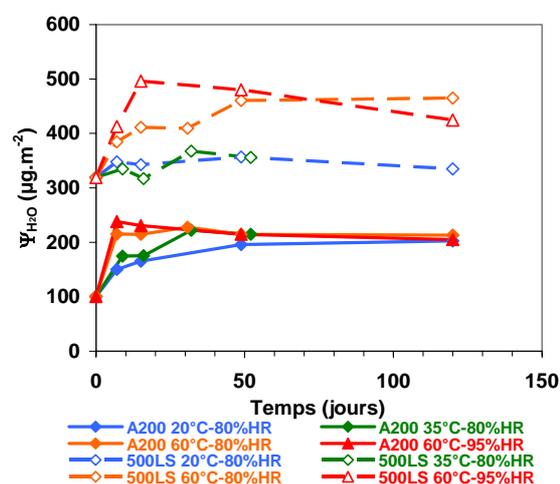


Figure III-37. Estimation de la concentration surfacique d'eau adsorbée des échantillons de silice HDK T30 à 20°C-44%HR en fonction de la durée et de la condition climatique testées

Les tracés de $\Psi_{\text{H}_2\text{O}}$ (Figure III-36 et Figure III-37) font apparaître que, durant les 15 à 20 premiers jours de l'étude de vieillissement des silices, leurs masses ont effectivement augmenté selon la tendance initialement supposée : plus la température et/ou l'humidité relative augmente, plus la concentration surfacique d'eau adsorbée a augmenté. Ces tracés mettent également en lumière que 50% à 90% du gain irréversible d'eau adsorbée à 20°C-44%HR s'est produit durant les 7 premiers jours de l'étude pour toutes les conditions ayant une humidité relative d'au moins 80%HR. Il est très probable que ces quantités soient inférieures à celles qu'auraient connues ces mêmes matériaux exposés à des atmosphères

vierges de COV hydrophobes comme le soulignent les diminutions des quantités d'eau adsorbée pour les conditions à 55%HR. A cela, il faut ajouter qu'au-delà de 20 jours, une perte de cohérence sur l'évolution de la concentration d'eau entre les différentes conditions se produit. La majorité des conditions à 20°C continuent de générer une augmentation tandis que la concentration d'eau redescend pour les conditions à 60°C. Les échantillons stockés aux conditions à 35°C possèdent des comportements intermédiaires.

La comparaison de l'évolution des $\Psi_{\text{H}_2\text{O}}$ des échantillons de silice HDK T30 placés aux conditions à 20°C indique qu'entre le 50^{ème} et le 200^{ème} jours, les gains de concentrations d'eau adsorbée sont relativement proches. Ils sont même identiques entre la condition à 80%HR et celle à 55%HR puisque leur différence est constante entre les deux points de prélèvement comme l'illustre la *Figure III-38*. Donc, à 20°C et sur la plage d'humidité 55-95%HR, l'augmentation des quantités d'eau adsorbée est principalement fonction de l'humidité de stockage durant les premiers temps de vieillissement. Puis dans un second temps, elle suit une cinétique relativement indépendante de l'humidité de stockage.

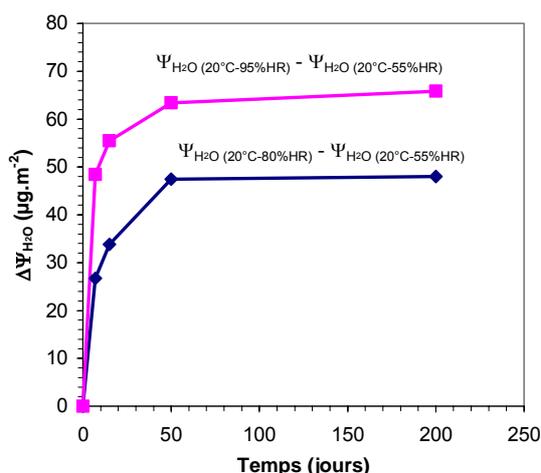


Figure III-38. Evolution de la différence de concentration surfacique d'eau adsorbée des échantillons de silice HDK T30 stockés aux conditions à 20°C

En s'appuyant sur les mécanismes d'hydratation des surfaces de silices mis en évidence par l'étude bibliographique (cf. I.3.3.2), un processus permettant d'expliquer ce constat a été imaginé. Lorsque la silice est exposée à une humidité de plus en plus élevée, les quantités d'eau physisorbée augmentent, accroissant le volume des clusters qu'elle forme jusqu'à ce que certains puissent coalescer entre eux recouvrant alors des siloxanes (*Figure III-39*). La promiscuité ainsi maintenue entre les molécules d'eau et les siloxanes conduit à une hydroxylation rapide de ces derniers augmentant les quantités d'eau chimisorbée d'une part et

physisorbée d'autre part. Ce processus est d'autant plus important que l'humidité relative, donc la quantité d'eau adsorbée, est élevée. Il serait responsable des fortes augmentations de $\Psi_{\text{H}_2\text{O}}$ observées durant les premiers jours. Les conditions à 60°C produisant des gains encore plus importants confirment que la réaction d'hydroxylation est activée thermiquement. Mais les diminutions d'aire spécifique qui les accompagnent impliquent un processus global plus complexe.

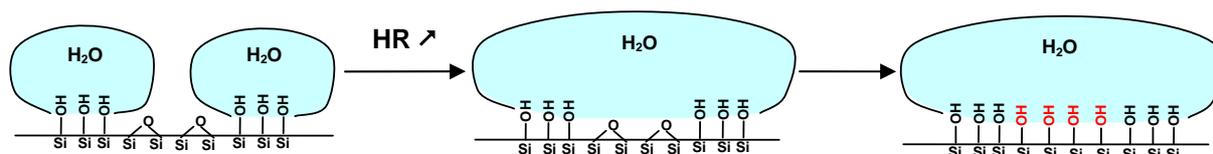


Figure III-39. Schéma d'hydroxylation de siloxanes par coalescence de clusters

Une fois toutes les coalescences potentielles de clusters effectuées, la cinétique d'hydroxylation ralentit et devient identique pour toutes les conditions. En reprenant, le mécanisme proposé par Zhuravlev [5], l'hydroxylation se poursuivrait alors sur les siloxanes en périphérie des clusters (*Figure III-40*).

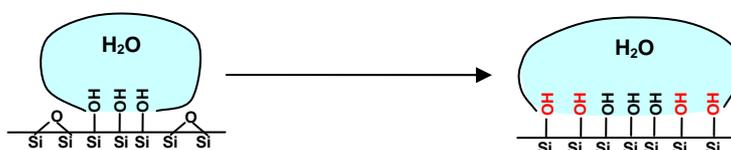


Figure III-40. Schéma d'hydroxylation des siloxanes périphériques aux clusters

Concernant les plus fortes augmentations de masse, elles sont observées pour la silice précipitée aux conditions 60°C-80%HR et 60°C-95%HR. Le maximum est obtenu pour cette dernière condition au 15^{ème} jour avec 496 $\mu\text{g.m}^{-2}$ contre 318 $\mu\text{g.m}^{-2}$ à l'état initial, ce qui représente un gain de +178 $\mu\text{g.m}^{-2}$ alors que les concentrations surfaciques d'eau adsorbée des silices pyrogénées ne dépassent pas les 250 $\mu\text{g.m}^{-2}$. Or, la silice précipitée possède une surface déjà pleinement hydroxylée à l'état initial, donc le fait qu'elle puisse augmenter aussi fortement sa concentration surfacique, telle que nous l'avons définie, suggère un mécanisme d'évolution qui diffère de celui des silices pyrogénées.

III.3.2.3 Quantification des concentrations de matières physisorbées et chimisorbées

III.3.2.3.1 Impact des silicones adsorbés dans le dosage des concentrations surfaciques

Lors de la quantification des concentrations d'eau physisorbée et chimisorbée, la présence des COV ne peut être ignorée. Ils peuvent constituer une proportion importante de la masse totale adsorbée : après un stockage de 200 jours dans l'enceinte, générant la condition 60°C-80%HR, les COV représentent 39% de la concentration surfacique des échantillons de HDK T30. De plus, le stockage aux conditions à 55%HR a montré que leurs adsorptions entraînent une hydrophobisation partielle de la surface des silices. Enfin, la RMN du proton réalisée sur des échantillons avant et après leur traitement à 190°C sous vide (*Figure III-41*) montre que ce traitement ne les élimine qu'en partie. Des deux types de COV captés, les silicones sont ceux qui résistent le plus.

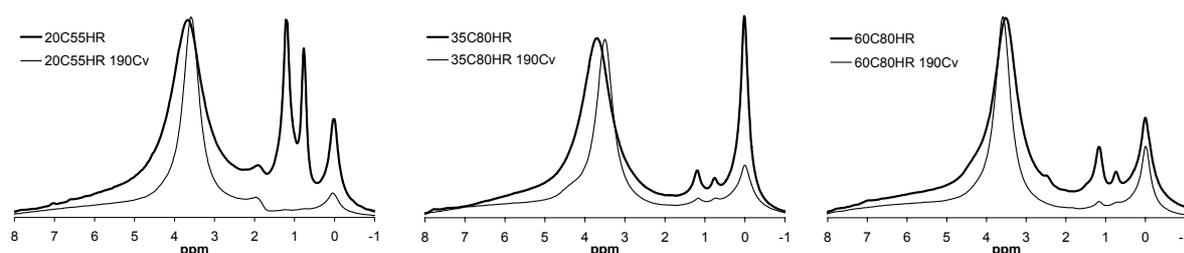


Figure III-41. Spectre RMN ^1H MAS avant et après traitement à 190°C sous vide pendant 3 heures d'échantillons de silice HDK T30 prélevés en enceintes climatiques

Le traitement à 190°C sous vide permet de supprimer les dernières molécules d'eau adsorbées par liaison hydrogène. Il s'agit de l'interaction adsorbat/adsorbant la plus intense en physisorption. Donc, la fraction restante de COV développe des interactions de plus forte énergie. Il apparaît alors probable qu'un greffage de ces molécules se soit opéré durant le vieillissement. Comme l'étude de la silice HDK H30RM nous l'a appris, la présence de groupements méthylsiloxanes greffés implique une surestimation des quantités d'eau chimisorbée par une silice (cf. III.2.2.3).

Des analyses sous air et sous hélium ont été effectuées (*Figure III-42*) pour évaluer l'incertitude de quantification induite par les COV adsorbés sur les échantillons des silices non fonctionnalisées. La présence de silicones se confirme sous hélium par une perte de masse marquée à 800°C de façon similaire à HDK H30RM. Cependant, les concentrations de matière chimisorbée mesurées sous air et sous hélium sont relativement proches.

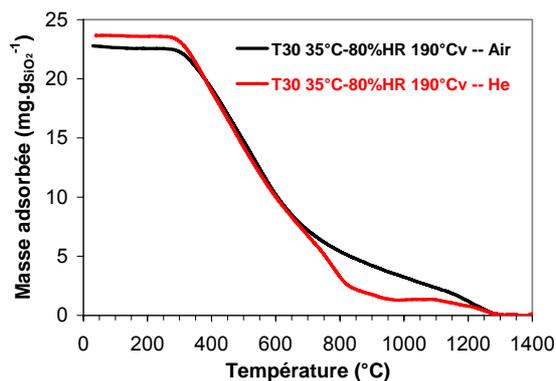


Figure III-42. Analyses thermogravimétriques sous air et sous hélium de la silice HDK T30 stockée 205 jours à 35°C-80%HR

Par exemple, dans le cas de la silice HDK T30 vieillie 205 jours à 35°C-80%HR, la proportion de COV est estimée à 33% de la masse totale adsorbée. Néanmoins, la concentration chimisorbée mesurée sous hélium ne diffère que de +4,4% de celle déterminée sous air. Comme la dégradation des méthylsiloxanes n'est pas nécessairement complète sous hélium, il est probable que cet écart soit en réalité plus important. Mais, compte tenu de ce faible écart obtenu entre les deux atmosphères analysées, nous supposons par la suite que notre méthode permet de réaliser des dosages représentatifs des quantités réellement chimisorbée et physisorbée.

III.3.2.3.2 Evolution des concentrations surfaciques de masse chimisorbée et physisorbée

Afin de retracer l'évolution de chaque état d'adsorption des différentes silices pour chaque condition testée, l'ensemble des échantillons ont été caractérisés par analyse thermogravimétrique (*Figure III-43* et *Figure III-44*).

La concentration surfacique de masse chimisorbée Ψ_{chim} est déterminée à partir de la masse désorbée après traitement thermique à 190°C sous vide. La concentration surfacique physisorbée Ψ_{phys} est ensuite obtenue par soustraction de la concentration surfacique chimiquement adsorbée à la concentration de masse totale adsorbée Ψ_{ads} déterminée par les pesées effectuées à 20°C et 44%HR (cf. III.3.2.1.4) :

$$\Psi_{\text{phys}} = \Psi_{\text{ads}} - \Psi_{\text{chim}}$$

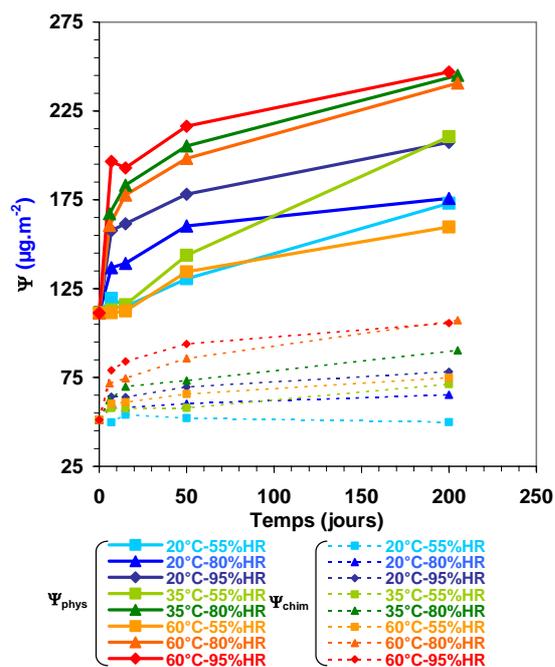


Figure III-43. Evolution des concentrations surfaciques de matière physiorbées et chimisorbées à 20°C-44%HR de la silice HDK T30 en fonction de la durée et de la condition testées

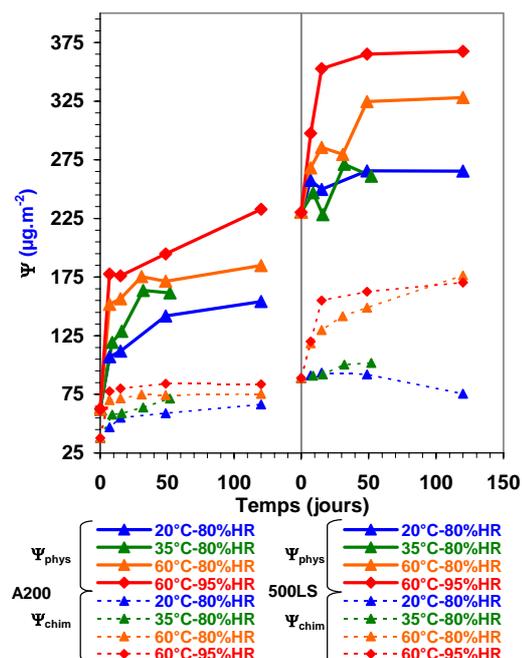


Figure III-44. Evolution des concentrations surfaciques de matière physiorbées et chimisorbées à 20°C-44%HR des silices Aerosil 200 et Sipernat 500LS en fonction de la durée et de la condition testées

Globalement, les gains de masse adsorbée par unité de surface se répartissent entre chimisorption et physisorption. De plus, les plus fortes concentrations physiorbées sont associées à de fortes concentrations chimisorbées ce qui serait en accord avec l'hypothèse d'une hydroxylation des surfaces entraînant une augmentation de l'affinité hydrique des surfaces. Néanmoins, la comparaison des conditions entre elles dans le cas de la silice HDK T30 montre que le classement des concentrations physiorbées n'est pas identique à celui des concentrations chimisorbées. Ceci peut s'expliquer par la présence de COV donnant lieu à une sous-estimation de la part des composés chimisorbés et par conséquent à une surestimation de la part des composés physiorbés. Il est également possible que la répartition des COV entre chimisorption et physisorption soit différente d'une condition à une autre.

Dans le cas d'un système binaire silice/H₂O, l'analyse thermogravimétrique des silices permet également de faire la distinction entre deux états de physisorption de la vapeur d'eau (cf. II.2.2). Ces états qualifiés d'eau faiblement liée et d'eau fortement liée correspondent respectivement à la condensation multicouche et capillaire d'une part, et aux premières molécules adsorbées ayant de fortes interactions avec les sites de surface d'autre part (cf. I.3.5). Compte tenu de la présence de COV, nous emploierons les termes de « masses

physisorbées faiblement et fortement liées » et dont les concentrations surfaciques sont respectivement notées $\Psi_{1_{\text{phys}}}$ et $\Psi_{2_{\text{phys}}}$ (Figure III-45 et Figure III-46).

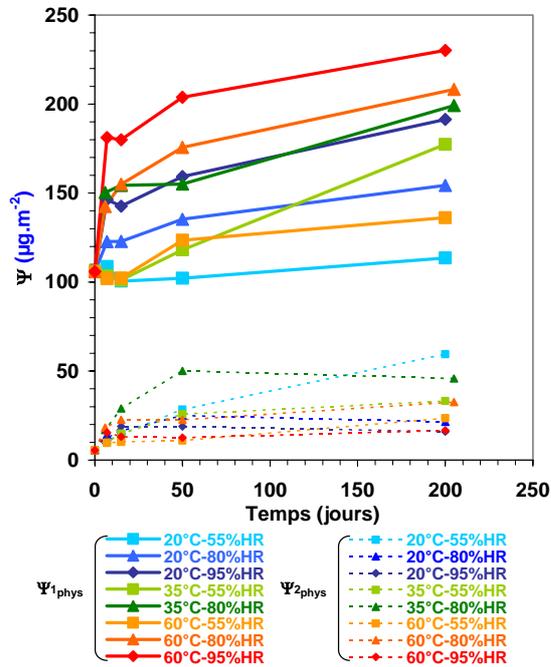


Figure III-45. Evolution des concentrations surfaciques de matière physisorbées faiblement ($\Psi_{1_{\text{phys}}}$) et fortement ($\Psi_{2_{\text{phys}}}$) liées à 20°C-44%HR de la silice HDK T30 en fonction de la durée et de la condition testées

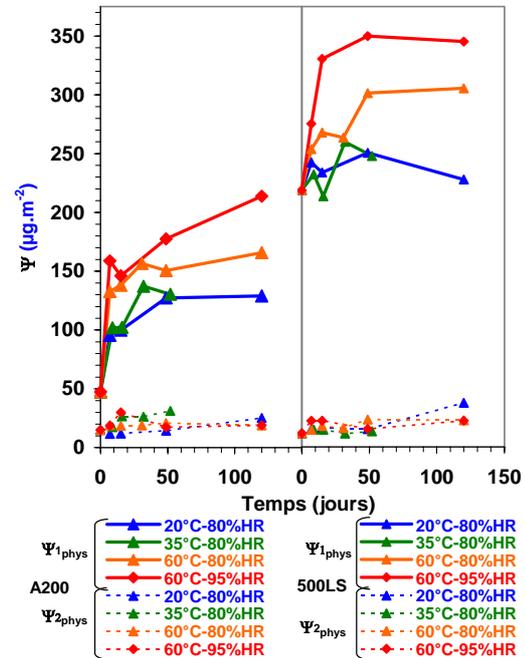


Figure III-46. Evolution des concentrations surfaciques de matière physisorbées faiblement ($\Psi_{1_{\text{phys}}}$) et fortement ($\Psi_{2_{\text{phys}}}$) liées à 20°C-44%HR des silices Aerosil 200 et Sipernat 500LS en fonction de la durée et de la condition testées

Les concentrations de ces deux états de physiorption augmentent pour l'ensemble des conditions testées et, dans la majorité des cas, les gains de matière physisorbée sont principalement dus à l'accroissement de la part faiblement liée.

Les premiers résultats de l'étude de vieillissement ont été obtenus sur la silice HDK T30 aux conditions 35°C-80%HR et 60°C-80%HR. Ces conditions montrent des évolutions des concentrations physisorbées totales Ψ_{phys} très proches (Figure III-45). Par contre, elles se différencient par la répartition de cette concentration entre $\Psi_{1_{\text{phys}}}$ et $\Psi_{2_{\text{phys}}}$. Pour la condition à 35°C-80%HR, l'augmentation de la concentration fortement liée devient équivalente au 50^{ème} jour à celle faiblement liée avant de diminuer au 205^{ème} jour alors que la part fortement liée de la condition 60°C-80%HR est restée relativement faible. En corrélant ces évolutions aux diminutions d'aire spécifique de ces séries d'échantillons (cf. III.3.2.1.3), nous avons émis l'hypothèse qu'une partie des quantités d'eau fortement liée serait associée à de la

microporosité [6]. Néanmoins, l'élargissement de l'étude à d'autres conditions climatiques et d'autres silices montre qu'en réalité la condition 35°C-80%HR correspond à des valeurs particulières.

Finalement aucune tendance particulière ne se dégage pour l'évolution de ces concentrations. Mais, dans le cas de notre étude, nous sommes en réalité dans un système ternaire avec la présence de COV hydrophobes. Leur concentration variable d'une enceinte climatique à une autre ne permet pas de conclure sur la proportion exacte d'eau au sein des différentes phases.

III.3.2.3.3 Corrélation entre densité de silanols et concentration d'eau physisorbée

Comme nous avons déjà pu le vérifier au paragraphe III.2.2.1.1, plus la concentration de silanols est importante, plus le matériau est hydrophile. Les points expérimentaux issus des données de vieillissement climatique correspondent chacun à un état chimique différent des trois silices non fonctionnalisées. Ce sont donc a priori autant de couples de concentrations surfaciques d'eau chimisorbée et d'eau physisorbée exploitables pour établir statistiquement l'évolution de la quantité d'eau physisorbée en fonction de la densité de silanols d'une silice. Dans cet objectif, tous les échantillons produits durant les tests de vieillissement ont été caractérisés selon le protocole ATG présenté au paragraphe II.2.2.

Chaque silanol constituant un site potentiel de physisorption de molécules d'eau, il convient de représenter les quantités d'eau physisorbée et de silanols en termes de concentrations molaires surfaciques ($\mu\text{mol.m}^{-2}$) notées respectivement $\Phi_{\text{H}_2\text{O}}$ et $\Phi_{-\text{OH}}$. Elles se déterminent selon les relations :

$$\Phi_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\Psi_{\text{H}_2\text{O}}}{18} \text{ et } \Phi_{-\text{OH}} = \frac{\Psi_{-\text{OH}}}{18} \times 2$$

Le facteur 2 employé pour $\Phi_{-\text{OH}}$ provient du fait que chaque molécule d'eau chimisorbée correspond à 2 silanols.

Afin de se placer dans une représentation de $\Phi_{\text{H}_2\text{O}}$ en fonction de $\Phi_{-\text{OH}}$ la plus proche de la réalité, seuls les échantillons dont la proportion de COV est inférieure à 5% de la masse totale adsorbée sont retenus (*Figure III-47*). On suppose alors, en première approximation, que les espèces physisorbées et chimisorbées sont uniquement de l'eau.

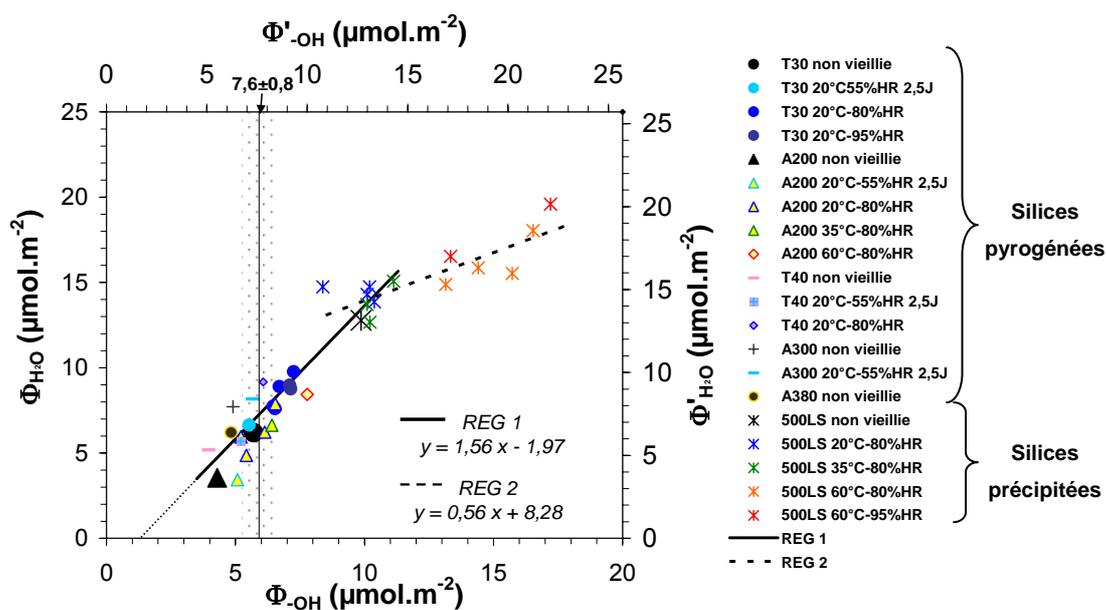


Figure III-47. Représentation de la concentration surfacique molaire d'eau physisorbée à 20°C-44%HR en fonction de celle des silanols

Tous les échantillons de silice pyrogénée et les échantillons de silice précipitée stockés à 20°C-80%HR et 35°C-80%HR présentent une corrélation linéaire entre Φ_{H_2O} et Φ'_{OH} selon la régression notée REG 1. Les échantillons de silice précipitée stockés aux conditions 60°C-80%HR et 60°C-95%HR marquent une seconde tendance, notée REG 2.

Le fait que la régression REG 1 s'établisse sur l'ensemble des lots de silice quelle que soit sa nature, pyrogénée ou précipitée, tend à prouver qu'il existe une corrélation de proportionnalité entre la quantité d'eau physisorbée et le nombre de silanols surfaciques en dehors des processus de condensation capillaire. Cependant, cette conclusion permet plusieurs interprétations et pose quelques questions.

Premièrement, cela suppose que le mécanisme d'hydratation de la surface des silices est identique entre tous les échantillons testés quel que soit leur état d'hydroxylation.

De plus, l'ordonnée à l'origine de cette régression est négative. Matériellement, cela traduit qu'une partie des silanols ne participerait pas à l'hydratation de surface. Ainsi, pour Φ_{H_2O} égale à 0 $\mu\text{mol.m}^{-2}$, REG 1 conduit à une concentration surfacique de silanols non hydratés de 1,26 $\mu\text{mol.m}^{-2}$. Leur inaccessibilité aux molécules d'eau pourrait s'expliquer par plusieurs hypothèses potentiellement coexistantes :

- ils peuvent être internes, c'est-à-dire être présents au cœur des particules de silices,

- ils appartiennent à des surfaces de porosité fermée,
- ils appartiennent aux interfaces de contact entre les particules de silices au sein des agrégats qu'elles formeraient, contacts ne permettant pas l'intrusion de molécules d'eau [7].

Dans cette hypothèse, cela signifierait que cette concentration surfacique de silanols est alors une constante indépendante de la nature et de l'état d'hydroxylation des silices et dont la concentration volumique serait uniquement modulée par le rayon des particules.

Les échantillons de silice précipitée stockés aux conditions de 60°C-80%HR et 60°C-95%HR montrent une tendance différente de celle observée pour l'ensemble des autres échantillons. Leurs concentrations surfaciques de silanols Φ_{-OH} augmentent plus fortement que celles de l'eau physisorbée Φ_{H_2O} alors que toutes deux restent relativement constantes pour les conditions 20°C-80%HR et 35°C-80%HR. La principale caractéristique de ces échantillons est qu'ils correspondent aux très fortes pertes d'aire spécifique. Il est alors probable que cette forte augmentation de silanols soit issue de la formation de silanols inaccessibles tels que définis précédemment suite à la disparition de surface accessible à l'hydratation.

Concernant les valeurs des concentrations surfaciques en silanols, Zhuravlev a établi par une méthode d'adsorption qu'une surface pleinement hydroxylée possède en moyenne $7,6 \pm 0,8$ μmol de silanols par mètre carré [5]. Cette valeur a été établie à l'aide de mesures d'aires spécifiques par l'application de la méthode BET, sur des isothermes d'adsorption de krypton [8] qui est un gaz monoatomique apolaire. Jusqu'à présent dans notre étude, toutes les aires spécifiques ont été déterminées à partir des isothermes d'adsorption du diazote pour une aire moléculaire de $0,162 \text{ nm}^2$. Or, du fait de la polarisabilité de cette molécule, cette valeur est surestimée dans le cas des silices (cf. II.3.3.1) ; elle a été établie comme étant de $0,126 \text{ nm}^2$ [9]. Afin de comparer les concentrations surfaciques, déterminées par notre méthode, à la constante de Zhuravlev, celles-ci sont recalculées selon la formule suivante :

$$\Phi' = \Phi \times \frac{0,162}{0,126}$$

et seront alors notées Φ'_{H_2O} et Φ'_{-OH} (*Figure III-47*).

On constate que l'ensemble des concentrations de silanols des échantillons de silices pyrogénées ainsi recalculées se situent autour $7,6 \mu\text{mol.m}^{-2}$. Cependant, une partie dépasse la

borne haute observée par Zhuravlev. De plus, les points de la silice précipitée appartenant à la régression REG 1 possèdent une concentration surfacique en silanols largement supérieure, entre 12 et 13 $\mu\text{mol.m}^{-2}$. Ce constat appuie l'hypothèse de l'existence de silanols inaccessibles à la vapeur d'eau pour l'ensemble des échantillons testés. Néanmoins, ce résultat est obtenu sur seulement quelques lots de silice dont un seul est une silice précipitée. Afin de confirmer l'existence d'une concentration moyenne de silanols inaccessibles, il conviendrait d'appliquer la méthode de quantification à d'autres références de silice et notamment de type précipitée ou sol-gel.

III.3.3 Silice fonctionnalisée hydrophobe HDK H30RM

La silice HDK H30RM a été testée en vieillissement climatique accéléré dans le but de comparer l'impact de son greffage sur sa stabilité thermohydrrique par rapport aux silices non fonctionnalisées.

Au cours de son vieillissement à différentes conditions, sa masse ne varie au plus que de 0,25% en valeur absolue (*Figure III-48*). Cette valeur est dix fois plus faible que celles des échantillons des silices non fonctionnalisées placées dans les mêmes conditions. Son aire spécifique ne diminue pas, y compris à 60°C (*Figure III-49*). Le greffage qu'elle possède inhibe donc l'action de la vapeur d'eau. Ce résultat est une preuve supplémentaire que le processus de diminution d'aire spécifique observé sur les silices non fonctionnalisées est provoqué par leur interaction avec la vapeur d'eau. Ceci permet d'émettre l'hypothèse que les évolutions croisées d'aire spécifique observées précédemment pour certaines séries d'échantillons (cf. III.3.2.1.4) pourraient être induites par les COV hydrophobes adsorbés.

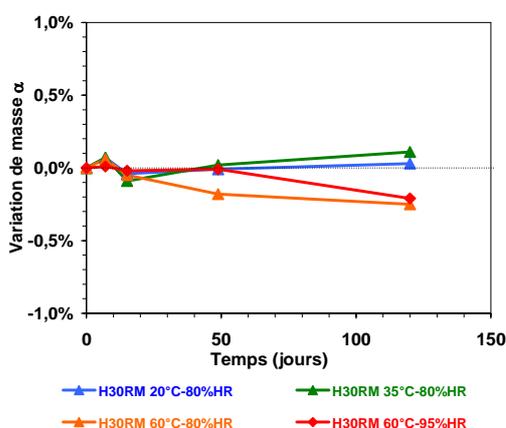


Figure III-48. Variation de masse α à 20°C-44%HR des échantillons de silice HDK H30RM en fonction de la durée et de la condition climatique testées

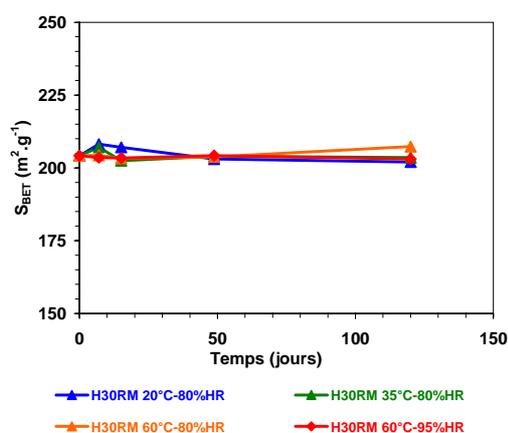


Figure III-49. Evolution de l'aire spécifique des échantillons de silice HDK H30RM en fonction de la durée et de la condition climatique testées

La constance de l'aire spécifique de HDK H30RM indique également que les pertes de masses observées dans ce cas ne sont pas causées par une diminution d'aire spécifique comme dans le cas de la silice précipitée Sipernat 500LS. A cause de son greffage, il n'est pas possible d'exprimer les quantités adsorbées en termes de concentrations surfaciques comme nous l'avons fait pour les silices non fonctionnalisées. C'est pourquoi, afin de vérifier que les variations de masse sont liées à une altération de son greffage, la concentration en carbone a été dosée sur chaque prélèvement (*Figure III-50*).

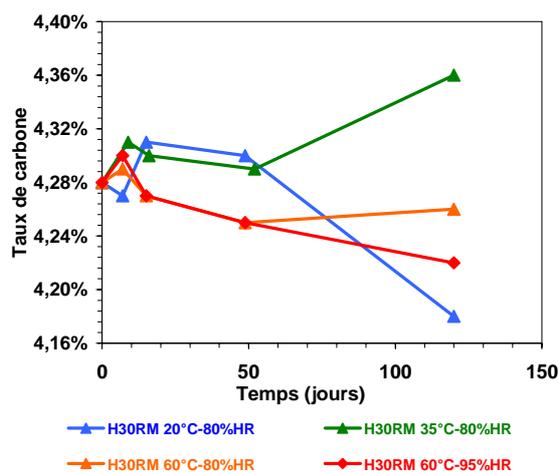


Figure III-50. Evolution du pourcentage de carbone des échantillons de silice HDK H30RM en fonction de la durée et de la condition climatique testées

Les mesures réalisées sur les différents prélèvements indiquent que la concentration de carbone fluctue autour de la valeur initiale sans réellement faire apparaître de tendance significative en fonction de la température et de l'humidité relative testées. De plus, compte tenu de l'incertitude de dosage ($\pm 5\%$ relatif), l'attribution des variations de masse à une évolution du greffage n'est pas évidente.

Ces variations de masses pourraient par ailleurs être attribuées à un autre phénomène : « l'aéro-transportabilité ». Cette silice présente une très faible cohésion mécanique après sa mise en forme par pressage. Bien que seuls les échantillons manipulables aient été retenus, ils se sont en partie délités au cours du vieillissement contrairement à ceux des silices non fonctionnalisées. Afin de limiter les éventuelles pertes de matière issues de cette dégradation, les échantillons sont placés dans des conteneurs ouverts. Il est néanmoins possible qu'une partie de la matière se soit envolée sous l'action permanente du système de circulation d'air au sein des enceintes climatiques.

III.4 Conclusion

La stabilité thermo-hydrigue, sur le long terme, de la chimie de surface et de la microstructure de trois silices nanométriques non fonctionnalisées, de type pyrogénée et précipitée, a été évaluée par une étude de vieillissement accéléré de plusieurs mois en enceintes climatiques.

Au sein de ce chapitre, nous nous sommes focalisés sur la caractérisation de la composition chimique de surface. En se rapportant systématiquement à une condition climatique de référence (20°C-44%HR), il a ainsi été possible de comparer les concentrations de matière adsorbée par les différents lots de silice dans leur état initial d'une part, mais également d'établir leurs évolutions au cours du vieillissement aux différentes conditions climatiques d'autre part.

Des critères de lecture des thermogrammes statuant sur l'état d'hydroxylation de la surface de silices non fonctionnalisées ont été établis. Ainsi, pour une silice pyrogénée, il est possible de définir si sa surface est peu, moyennement ou fortement hydroxylée uniquement par analyse thermogravimétrique. La transition marquée entre les départs des espèces physisorbées et chimisorbées durant la montée en température ne correspond qu'à un état intermédiaire d'hydroxylation de la surface d'une silice pyrogénée. Dans les autres cas, cette transition est « invisible ». Seul le prétraitement à 190°C sous vide permet de situer cette transition et de doser la concentration de matière chimisorbée d'une silice par analyse thermogravimétrique. Enfin, cette méthode permet de distinguer deux états de physisorption qualifiés de faiblement et de fortement lié se distinguant par des gammes d'énergie de désorptions différentes.

L'exposition prolongée aux atmosphères humides générées en enceintes climatiques a systématiquement conduit à des augmentations irréversibles et permanentes de la concentration surfacique adsorbée quelle que soit la silice testée. A ces variations massiques, s'associent des diminutions d'aire spécifique. Ces deux paramètres évoluent selon la même tendance : leur variation est d'autant plus importante durant les premiers temps de vieillissement que l'humidité relative et/ou la température sont élevées. Néanmoins, on note des résultats difficilement interprétables pour la température intermédiaire de 35°C, où les expériences seraient peut être à reproduire plus finement avec une augmentation du nombre d'humidités relatives à tester.

L'analyse chimique des échantillons vieillis montre que la vapeur d'eau n'est pas le seul composé à avoir contribué aux gains de concentration surfacique adsorbée, mais que le

stockage en enceinte climatique a également conduit à l'accumulation de composés organiques volatils. Ceux-ci peuvent être en quantité non négligeable vis-à-vis des concentrations d'eau adsorbée. Etant de type aliphatique et silicone, leur caractère hydrophobe affecte la proportion d'eau réellement adsorbée conduisant à une diminution de sa concentration dans certains cas. Ainsi, l'adsorption de ces composés organiques volatils hydrophobes illustre qu'en réalité les quantités d'eau adsorbée sont modulées en fonction de la composition exacte de l'atmosphère à laquelle sont exposées les silices. De plus, leur présence persistante après le traitement à 190°C sous vide, en particulier celle des silicones, conduit à supposer qu'ils se sont en partie greffés en surface de la silice, complexifiant les quantifications réalisées par analyses thermogravimétriques des différents états d'adsorption.

Néanmoins, l'estimation de la proportion de vapeur d'eau réellement adsorbée confirme que l'exposition prolongée à une atmosphère humide conduit effectivement à une évolution irréversible de la chimie de surface par chimisorption de la vapeur d'eau sous forme de silanols. Ce processus est d'autant plus important et rapide que la température et l'humidité relative sont élevées. Par l'augmentation de la concentration surfacique de silanols, il a pour conséquence d'accroître celle de vapeur d'eau physisorbée. L'analyse statistique des échantillons produits par l'étude de vieillissement a montré l'existence d'une corrélation linéaire entre ces deux concentrations à 20°C-44%HR. Elle indiquerait également l'existence de silanols non hydratés au sein des différentes silices étudiées.

Enfin, les diminutions d'aire spécifique attestent également de l'existence d'une évolution microstructurale effective. Le fait que la silice hydrophobe n'exprime pas de vieillissement de sa microstructure sur la durée de l'étude confirme que ce processus est lié à l'adsorption d'eau. L'ensemble des conditions climatiques testées démontrent qu'il est thermiquement activé et amplifié par la concentration surfacique d'eau adsorbée.

Références Chapitre III

1. BONSACK, J.P. Effect of Aging on Surface Properties of Silica Powders Produced by Plasma-Arc Vaporization. *Powder Technology*, 1976, 15, p. 53-62.
2. D'ESPINOSE DE LA CAILLERIE, J.-B. et al. Water Adsorption on Pyrogenic Silica Followed by ^1H MAS NMR. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997, 194, p. 434-439.
3. LE CLOIREC, P. COV (composés organiques volatils). *Techniques de l'Ingénieur*, G1835.
4. PICHON, V. Extraction sur phase solide pour l'analyse de composés organiques volatils. *Techniques de l'Ingénieur*, P1420.
5. ZHURAVLEV, L.T. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. *Colloids and Surfaces A*, 2000, 173, p. 1-38.
6. MOREL, B. et al. Pyrogenic Silica Ageing under Humid Atmosphere. *Powder Technology*, à paraître.
7. BURNEAU, A. and GALLAS, J.-P. Hydroxyl groups on silica surfaces. In *The Surface Properties of Silicas* (ed. Legrand, A.P.). Chichester, John Wiley & Sons Ltd, 1998.
8. ZHURAVLEV, L.T. Concentration of Hydroxyl Groups on the surface of Amorphous Silicas. *Langmuir*, 1987, 3, p. 316-318.
9. LEGRAND, A.P. et al. Hydroxyles des Silices Divisées. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1990, 33, p. 91-330.

Chapitre IV - Evolutions microstructurales et conséquences globales

IV.1 Introduction

La diminution d'aire spécifique des silices résulte d'une transformation microstructurale. Afin de cerner l'ampleur de cette évolution et d'identifier le ou les mécanismes associés, un ensemble d'expertises a été conduit sur les séries d'échantillons au cours de leur vieillissement.

Nous avons alors évalué l'impact global de l'évolution des silices, engendrée par leur exposition aux différentes atmosphères, sur les plans mécaniques, hydriques et thermiques.

IV.2 Evolutions Microstructurales

Au sein de cette partie, nous traiterons des évolutions morphologiques subies par les échantillons de silices par des caractérisations tant à l'échelle macroscopique qu'à l'échelle des particules nanométriques.

IV.2.1 Caractérisations macroscopiques

IV.2.1.1 Variations dimensionnelles

L'un des premiers paramètres quantifiables démontrant l'existence d'une évolution microstructurale d'un matériau massif est sa mesure dimensionnelle. Ainsi, la variation relative d'épaisseur de l'ensemble des séries d'échantillons des silices non fonctionnalisées a été établie (*Figure IV-1*) à l'aide d'un pied à coulisse ayant une lecture à 0,01 mm. Dans un souci de lisibilité des graphiques obtenus, les incertitudes de mesures affichées correspondent à ± 1 écart-type.

Dans le cas des échantillons de la silice fonctionnalisée HDK H30RM, leur très faible cohésion mécanique n'a pas permis d'effectuer cette mesure.

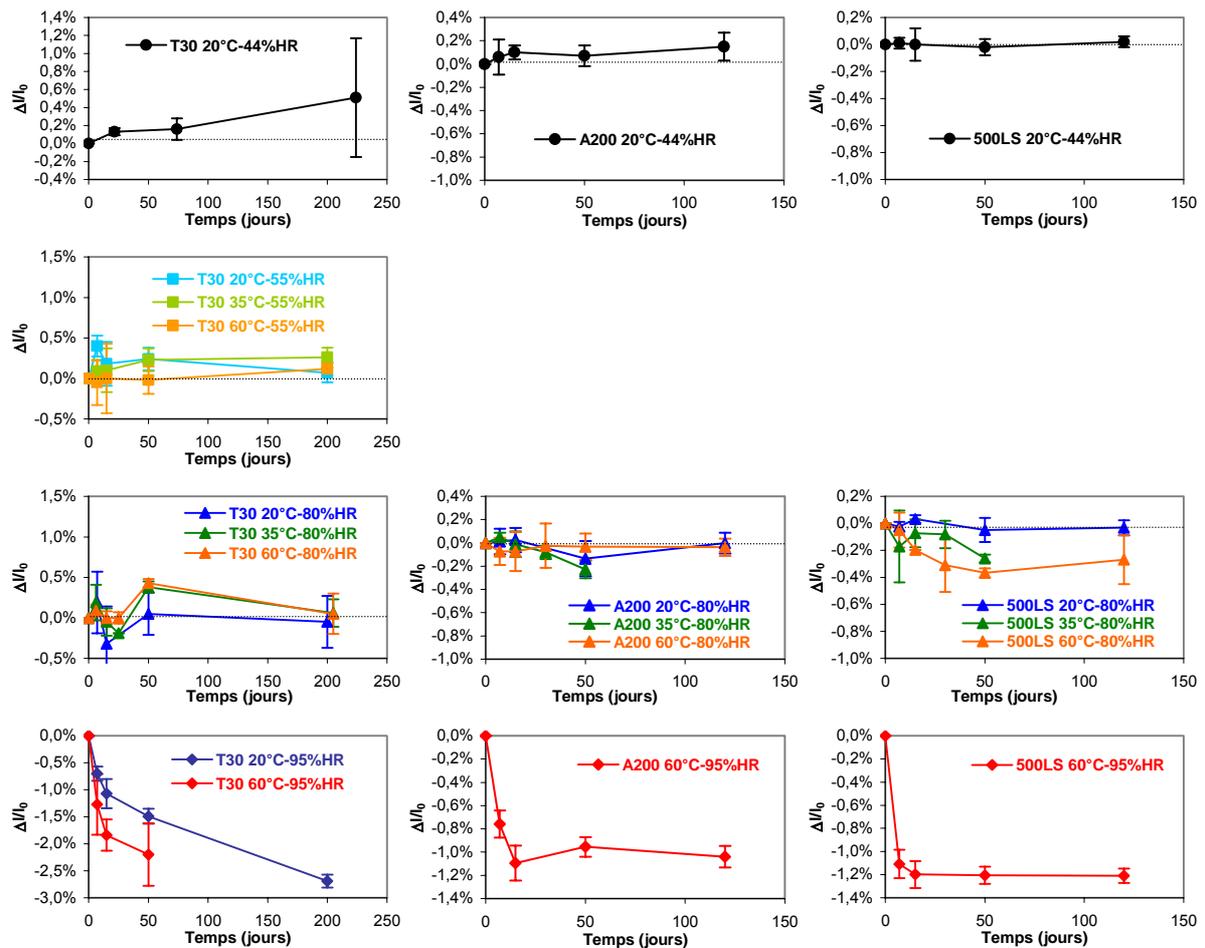


Figure IV-1. Variations dimensionnelles des échantillons de silice HDK T30, Aerosil 200 et Sipernat 500LS en fonction de la condition climatique et de la durée de stockage testées (incertitudes données à ± 1 écart-type)

On constate que, pour les conditions à humidité relative inférieure ou égale à 80%HR, les variations dimensionnelles $(l - l_0)/l_0$, notées $\Delta l/l_0$, sont relativement faibles, ne dépassant pas $\pm 0,5\%$. Pour les échantillons de silice pyrogénée exposés aux faibles humidités relatives, la tendance globale indique une dilatation des échantillons alors que la silice précipitée reste stable. Cette dilatation est probablement générée par la relaxation des contraintes internes induites par la mise forme des échantillons (cf. II.3.4.1.). Aux conditions à 80%HR, les mesures effectuées sur les silices pyrogénées fluctuent autour de 0% tandis que pour la silice Sipernat 500LS, une densification des échantillons semble s'opérer pour les conditions à 35°C et 60°C.

Par contre, pour les conditions à 95%HR et quelle que soit la silice, le processus de densification est clairement marqué avec des variations dimensionnelles atteignant jusqu'à -2,5% dans le cas de la silice HDK T30 et -1,2% pour les deux autres silices.

Les échantillons de silice HDK T30 placés à 20°C-95%HR subissent un fort retrait dimensionnel, alors qu'il n'y a pas de diminution significative d'aire spécifique. Ceci démontre que, de ces deux évolutions, l'une n'est pas la conséquence directe de l'autre.

Seule l'existence de contraintes mécaniques au sein du matériau permet d'expliquer une variation dimensionnelle sans application de contraintes extérieures. Dans le cas des matériaux poreux, ces contraintes peuvent être générées au niveau du ménisque que forme le liquide lors du remplissage capillaire (*Figure IV-2*).

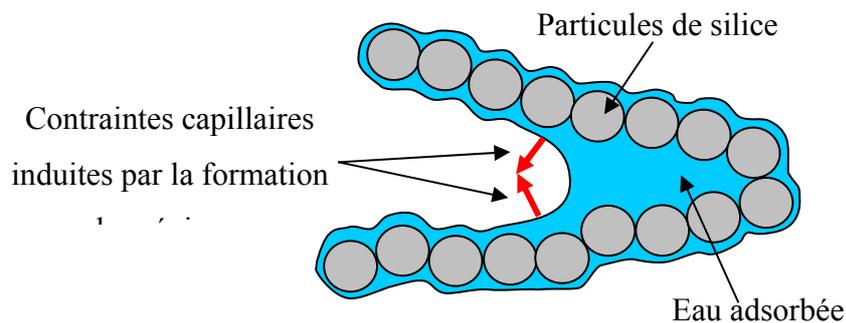


Figure IV-2. Schématisation des contraintes internes aux échantillons de silices induites par le remplissage capillaire par condensation de vapeur d'eau.

Le rayon de Kelvin, noté r_K , est le rayon limite de ménisque en remplissage capillaire. La *Figure IV-3* présente son évolution en fonction de l'humidité relative pour les trois températures 20°C, 35°C et 60°C. Cette évolution est calculée par application de la loi de Kelvin-Laplace (cf. I.3.4.) en supposant que les parois sont parfaitement mouillantes. Dans notre exemple, il est directement régi par la température et l'humidité relative de l'atmosphère ambiante. Tous les pores générant un ménisque de rayon supérieur à r_K sont vides, alors que dans le cas contraire ils sont remplis. Il ne s'agit pas du rayon de pore lui-même car l'épaisseur de la couche adsorbée, variable en fonction de l'humidité relative, doit être prise en compte.

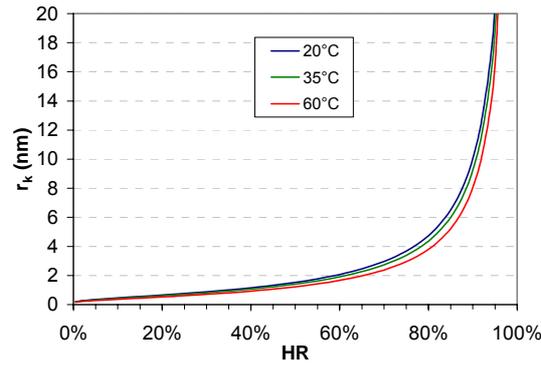


Figure IV-3. Calcul du rayon de Kelvin de la vapeur d'eau en fonction de l'humidité relative et de la température

Ce tracé illustre que jusqu'à une humidité relative de 80%HR, les pores concernés par le remplissage capillaire ont une taille relativement faible puisque le rayon de Kelvin n'excède pas 4,3 nm. Par contre, le passage à 95%HR permet d'accéder à des rayons de Kelvin de l'ordre de 20 nm ce qui correspond à des tailles de pores cinq fois plus grandes. Par conséquent, entre 80%HR et 95%HR, un volume important de porosité supplémentaire donne lieu à de la condensation capillaire et donc une densité de contraintes également plus importante. Dans certains cas, l'existence de ce mécanisme est parfaitement visible à la surface des échantillons par la formation de zones circulaires crevassées (*Figure IV-4*).

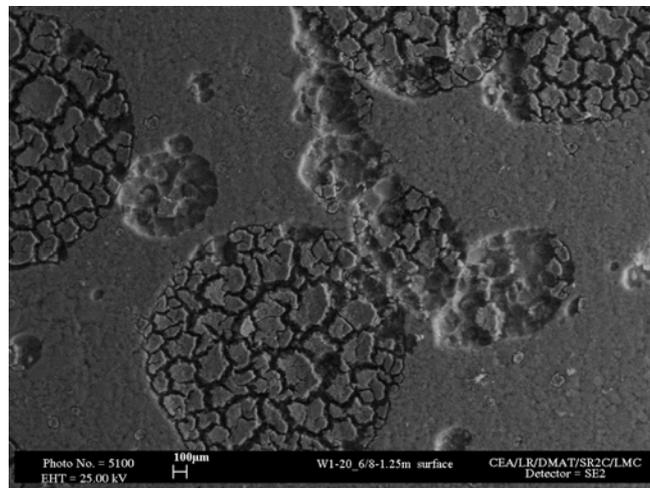


Figure IV-4. Image de la surface d'un échantillon de silice HDK T30 après 50 jours à 60°C-80%HR obtenue par microscopie électronique à balayage

Ces zones sont la conséquence du contact de gouttes issues de la condensation de la vapeur d'eau avec la surface de l'échantillon. En effet, l'une des difficultés pour générer des atmosphères à une température et une humidité relative bien supérieures à l'ambiante est que lors de l'ouverture de l'enceinte, la différence instantanée de température entraîne la formation d'un brouillard.

Le remplissage capillaire qui s'effectue alors donne lieu à une contraction importante du réseau de matière. Ce phénomène, non contrôlable, a conduit à une telle détérioration des échantillons de silice HDK T30 prélevés après 200 jours dans cette condition que leur état de surface ne permettait pas de réaliser une mesure fiable de leur épaisseur.

Ces variations dimensionnelles conjuguées aux variations massiques α enregistrées au cours de l'étude de vieillissement (cf. III.3.2.1.1.) impactent directement sur la masse volumique apparente des échantillons étudiés. La masse volumique apparente, notée mva , peut être calculée d'un point de vue relatif grâce au développement de la relation suivante :

$$\frac{mva - mva_0}{mva_0} = \frac{\frac{m}{V}}{\frac{m_0}{V_0}} - 1 = \frac{\frac{m_0 \cdot (1 + \alpha)}{V_0 \cdot \left(1 + \frac{\Delta l}{l_0}\right)^3}}{\frac{m_0}{V_0}} - 1$$

$$\boxed{\frac{mva - mva_0}{mva_0} = \frac{1 + \alpha}{\left(1 + \frac{\Delta l}{l_0}\right)^3} - 1}$$

où mva est la masse volumique apparente, mva_0 est la masse volumique apparente initiale, α et $\Delta l/l_0$ sont respectivement la variation de masse et la variation dimensionnelle mesurées à 20°C-44%HR après chaque prélèvement.

Les tracés de l'évolution relative de la mva ainsi calculée pour l'ensemble des échantillons étudiés sont présentés en *Figure IV-5*.

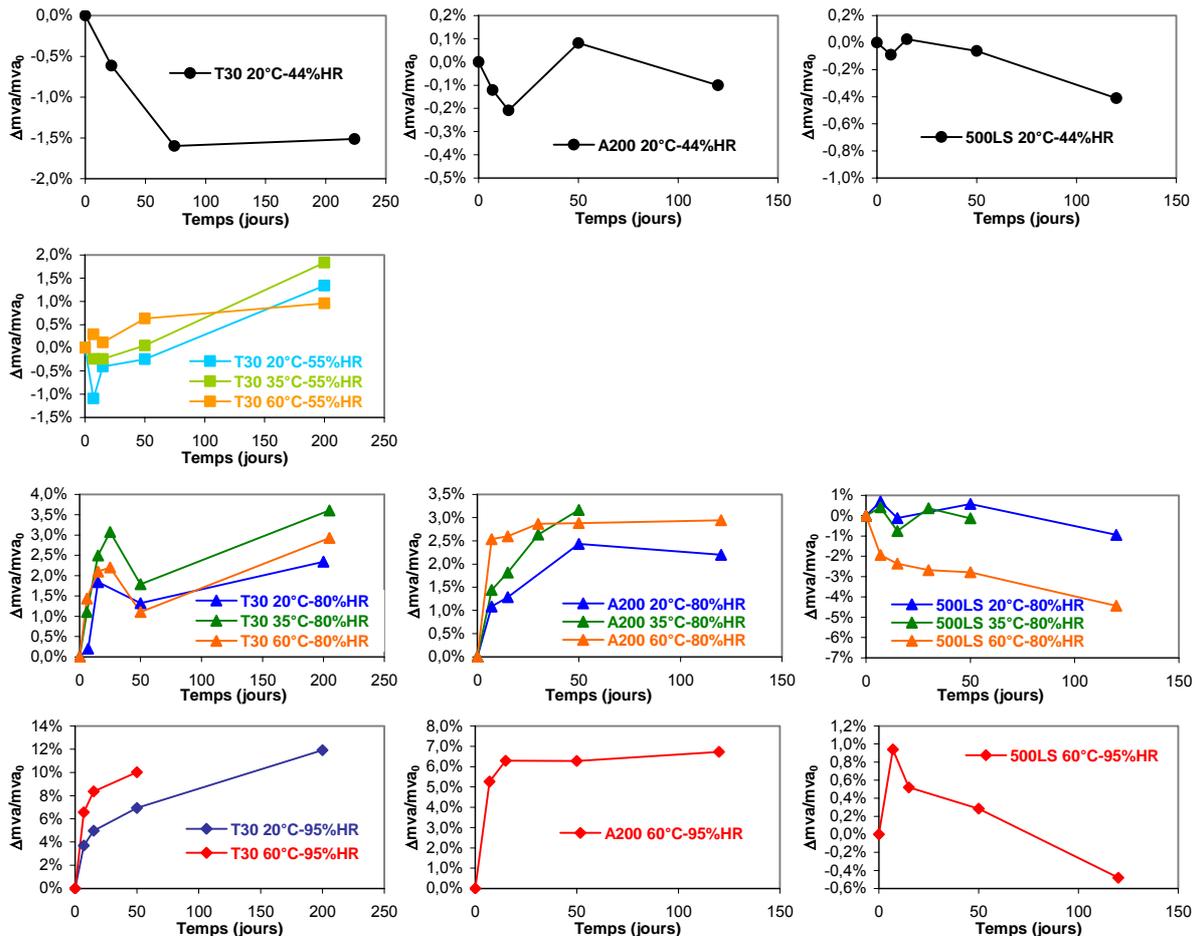


Figure IV-5. Evolution relative de la masse volumique apparente, équilibrée à 20°C-44%HR, des séries d'échantillons de silice HDK T30, Aerosil 200 et Sipernat 500LS

Or mis pour la condition de vieillissement 20°C-44%HR, les échantillons de silices pyrogénées affichent globalement des augmentations de mva. Pour les conditions à 55%HR et 80%HR, cette évolution est essentiellement due à l'accroissement de la masse de composés adsorbés (cf. III.3.2.1.1.). Elle est encore plus importante à 95%HR du fait du fort retrait dimensionnel que cette humidité relative a impliqué. Par contre à 20°C-44%HR, c'est une diminution de la masse volumique apparente qui est observée. Les échantillons de silices pyrogénées étant restés à masse relativement constante, cette diminution de mva est directement due à la légère dilatation des échantillons.

En ce qui concerne la silice précipitée, ce sont principalement des diminutions de mva qui sont obtenues. Cela est directement relié aux fortes diminutions d'aire spécifique qu'elle a subies au cours de son vieillissement accéléré et qui a réduit sa quantité de matière adsorbée. Cette diminution de mva reste limitée dans le cas de la condition 60°C-95%HR grâce au retrait dimensionnel que cette condition a induit.

IV.2.1.2 Mésoporosité ($2 \leq \varnothing < 200 \text{ nm}$)

La diminution d'aire spécifique et la densification d'un matériau induit une évolution du volume de porosité et de distribution en taille de pores. Afin d'évaluer ces paramètres, des isothermes d'adsorption et de désorption de diazote ont été systématiquement réalisées sur chaque prélèvement et traités selon la méthode BJH (cf. II.3.3.2.2.).

Pour que les résultats obtenus selon la méthode BJH soient valides, au moins deux conditions doivent être respectées [1] :

- l'isotherme doit être de type IV,
- aucune réorganisation microstructurale liée aux contraintes de remplissage capillaire ne se produit.

La *Figure IV-6* présente les isothermes obtenues sur des échantillons de silice HDK T30 et Sipernat 500LS.

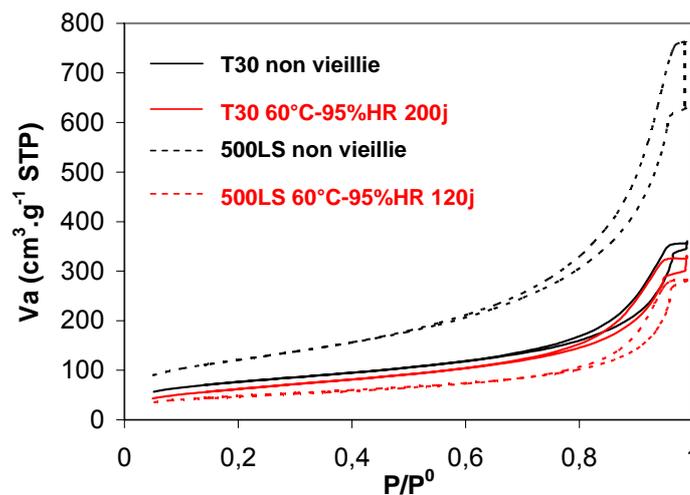


Figure IV-6. Isothermes d'adsorption et de désorption de diazote d'échantillons de silice HDK T30 et Sipernat 500LS

Ces isothermes sont effectivement de type IV. Par contre, on note un saut irréversible de la quantité de diazote adsorbée aux fortes pressions relatives conduisant à ce que le palier de saturation de condensation ne soit pas identique entre la phase d'adsorption et de désorption. Ceci traduit une déformation du réseau de matière lié aux contraintes capillaires. Par conséquent, les évaluations de la distribution de taille de pores et du volume de mésoporosité sont faussées. Si l'évolution microstructurale est suffisamment significative dans le cas de la silice précipitée pour qu'elle puisse être mise en évidence par la diminution du volume de mésoporosité au cours du vieillissement (*Tableau IV-1*), ce n'est pas le cas pour la silice

pyrogénée HDK T30 (*Tableau IV-2*). Cette mesure permet également de montrer que la silice précipitée possède un volume mésoporeux deux fois plus important que les silices pyrogénées.

	Temps (jours)	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volume de mésoporosité ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
500LS non vieilles	--	434	1,139
	--	435	1,197
	--	436	0,988
	Moyenne	435	1,108
	Ecart type	1	0,108
500LS 60°C-95%HR	7 jours	275	0,668
	15 jours	246	0,534
	50 jours	190	0,490
	200 jours	172	0,443

Tableau IV-1. Aire spécifique et volume de mésoporosité d'échantillons de silice précipitée Sipernat 500LS déterminés par adsorption de diazote

	Temps (jours)	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volume de mésoporosité ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
A200 non vieilles	--	204	0,507
T30 non vieilles	--	271	0,537
	--	275	0,605
	--	273	0,554
	Moyenne	273	0,565
	Ecart type	2	0,036
T30 60°C-95%HR	7	266	0,498
	15	262	0,627
	50	249	0,505
	200	230	0,524

Tableau IV-2. Aire spécifique et volume de mésoporosité d'échantillons de silices pyrogénées HDK T30 et Aerosil 200 déterminés par adsorption de diazote

Le tracé de la distribution de tailles de pores (*Figure IV-7*), même si les incertitudes sont importantes, peut tout de même apporter une information.

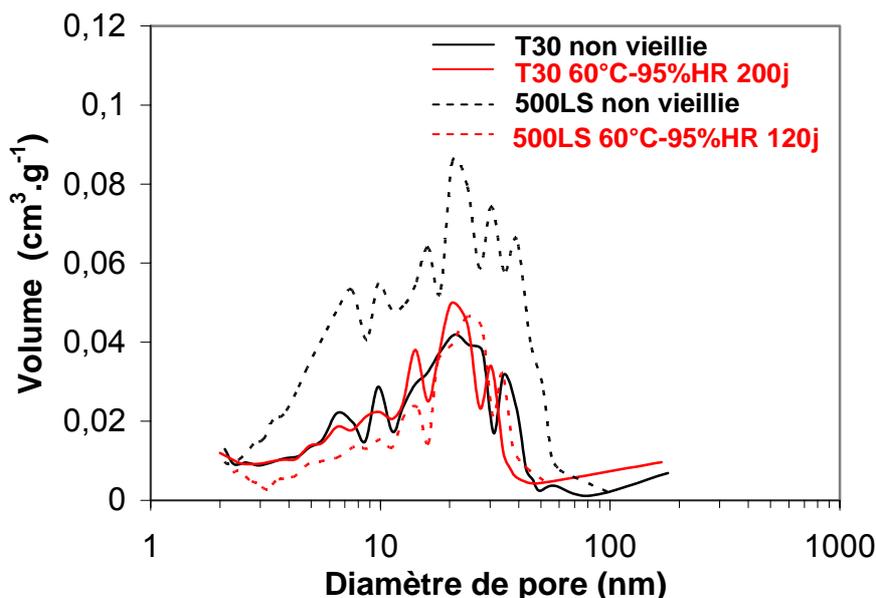


Figure IV-7. Distributions de tailles de pores établies par la méthode BJH sur des échantillons de silice HDK T30 et Sipernat 500LS vieillis et non vieillis

On constate que la taille de pore est distribuée de façon relativement homogène autour de 20 nm pour les silices HDK T30 et Sipernat 500LS non vieillis. Dans le cas de la silice pyrogénée, le vieillissement à 60°C-95%HR n'a pas donné lieu à une modification de la répartition des diamètres de pores. Pour la silice précipitée la diminution du volume de mésoporosité affecte l'ensemble des pores mais plus particulièrement ceux ayant un diamètre inférieur à 10 nm.

IV.2.1.3 Microporosité ($\varnothing < 2$ nm)

Afin de déterminer la proportion de microporosité (diamètre inférieur à 2 nm) au sein des silices non fonctionnalisées étudiées d'une part, et d'estimer son évolution d'autre part, le volume qu'il représente au sein d'échantillons non vieillis et vieillis, a été mesuré (*Figure IV-8*).

Pour quantifier des tailles de pores dans le domaine de la microporosité, il est nécessaire de pouvoir réaliser des mesures d'adsorption de diazote pour des pressions relatives P/P^0 inférieures à 0,05. L'appareillage utilisé jusqu'ici pour la mesure d'aire spécifique et de distribution de tailles de pores ne permet pas ce type de mesure. Nous avons donc utilisé un second banc d'adsorption de diazote (ASAP 2010, Micromeritics). La méthode utilisée est la méthode α_S (*cf. II.3.3.2.1*). Pour cela, un échantillon de référence a été synthétisé par traitement thermique de silice pyrogénée HDK T30 à 1200°C pendant 10 minutes. Le

matériau ainsi obtenu possède une aire spécifique de $99 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ contre $273 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ initialement, ce qui permet de supposer que toute la microporosité a été éliminée par processus de frittage.

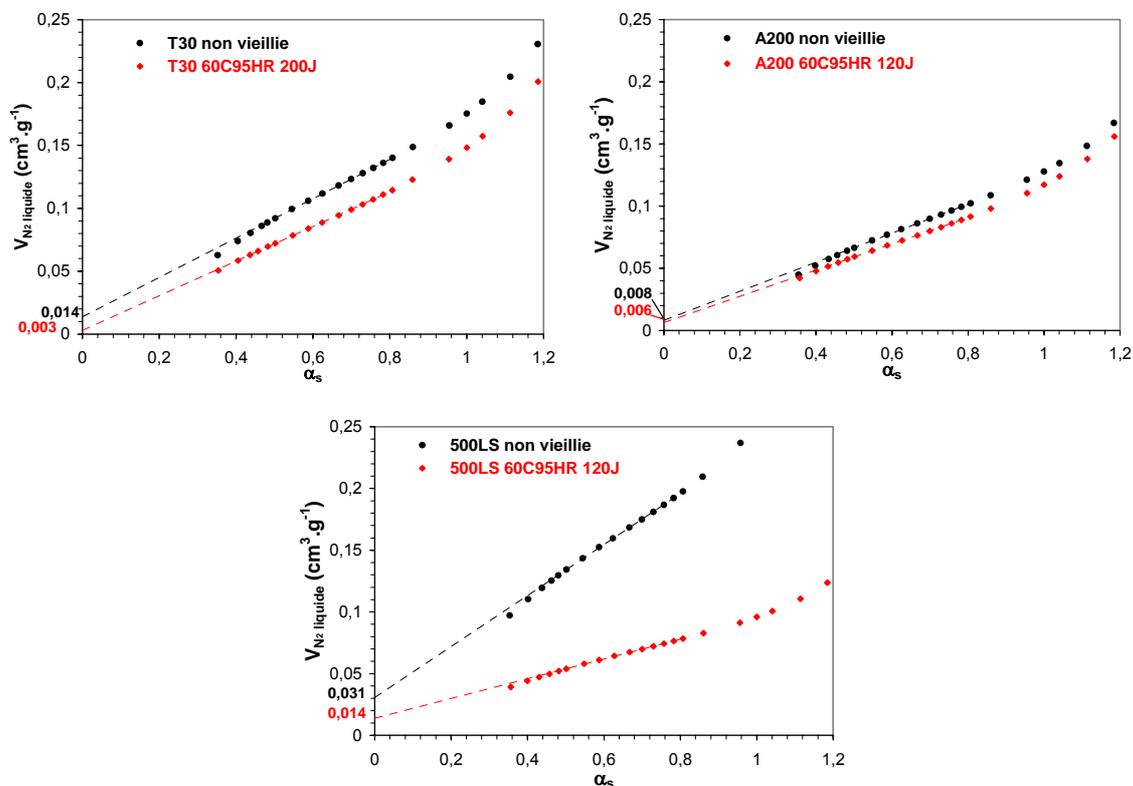


Figure IV-8. Evaluation du volume de microporosité sur des échantillons de silice HDK T30, Aerosil 200 et Sipernat 500LS par la méthode α_s

Il apparaît que les trois silices non fonctionnalisées contiennent effectivement de la microporosité. La silice Sipernat 500LS est celle qui en possède le plus avec un volume de $0,031 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ contre $0,014 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ pour HDK T30 et $0,008 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ pour Aerosil 200. Les mesures réalisées sur les échantillons placés à 60°C -95%HR montrent que le vieillissement thermo-hydrique entraîne la diminution du volume des micropores. Ainsi, il tombe respectivement pour les silices Sipernat 500LS et Aerosil 200 à $0,014 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ et $0,006 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. La plus faible proportion est obtenue sur l'échantillon de silice HDK T30 vieilli 200 jours, avec $0,003 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

IV.2.2 Observation des matériaux à l'échelle nanométrique

Si l'origine des variations dimensionnelles est identifiée comme étant liée aux contraintes induites par le remplissage capillaire aux fortes humidités relatives, le processus conduisant à la diminution d'aire spécifique n'est pas encore identifié. Afin de comprendre à quelle modification microstructurale il se rapporte, des observations à l'échelle des particules

primaires s'imposent. Compte tenu de la nature nanométrique des matériaux étudiés, la microscopie électronique à transmission semble être la méthode d'observation la plus adaptée.

IV.2.2.1 Silices non fonctionnalisées non vieilles

L'observation à différentes échelles de la silice HDK T30 (*Figure IV-9*) montre qu'elle est constituée d'agglomérats et d'agrégats de particules primaires sphériques. Ces particules apparaissent relativement bien individualisées au sein des agrégats (*Figure IV-9 (c)*). Leur homogénéité de taille autour de 10 à 15 nm de diamètre est remarquable. Elles se caractérisent également par une surface relativement rugueuse. Ces observations permettent de localiser les micropores comme étant probablement au niveau des zones de contact entre les particules, au sein des agrégats.

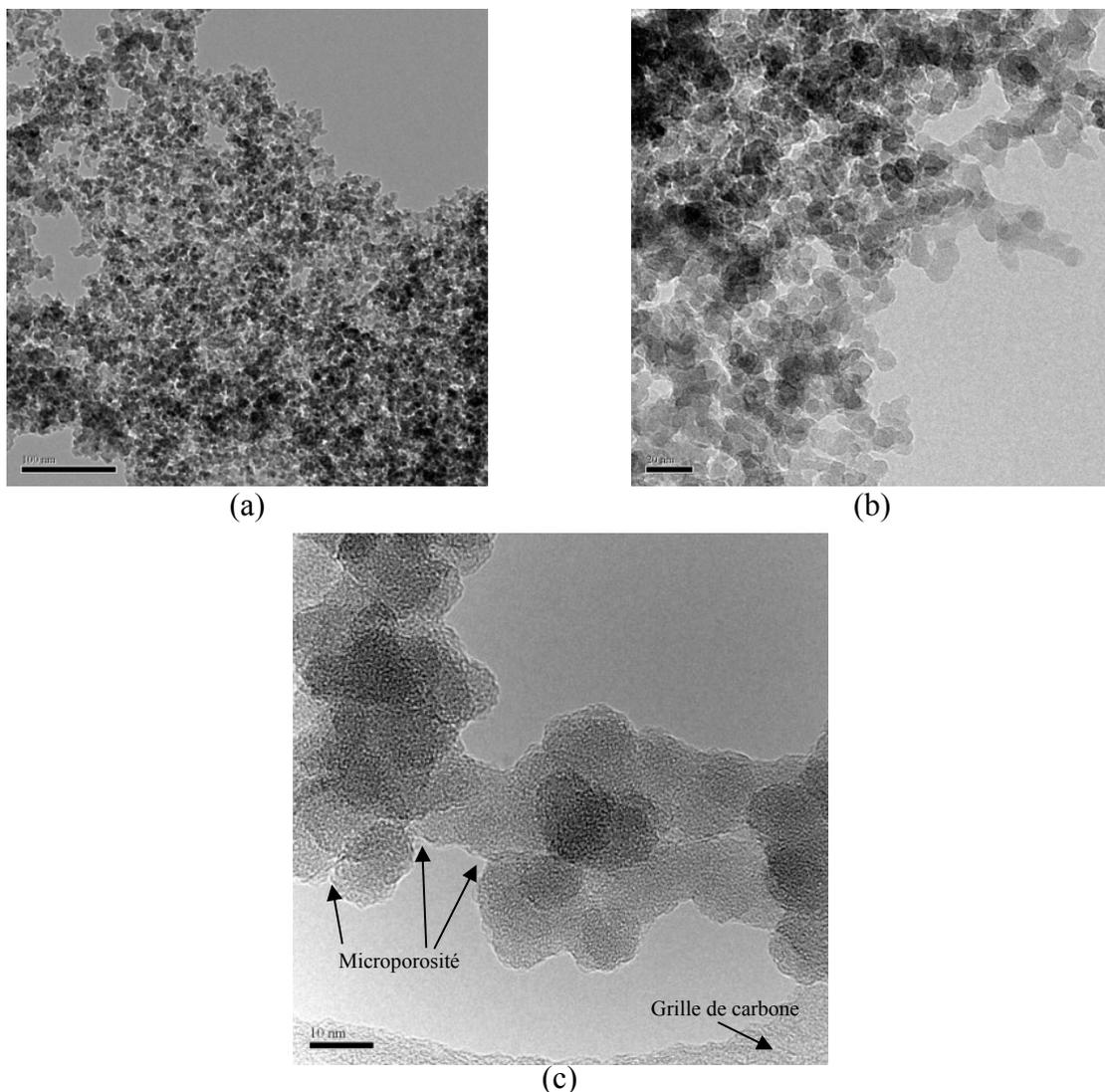


Figure IV-9. Images en fond clair de la silice HDK T30 obtenues par microscopie électronique à transmission

Bien que de même nature, la silice pyrogénée Aerosil 200 présente une microstructure (*Figure IV-10*) légèrement différente de celle de HDK T30. Dans le cas de l'Aerosil 200, des particules primaires sphériques sont également identifiables (*Figure IV-10 (b)*) mais elles sont beaucoup plus liées entre elles au sein des agrégats. De plus, leur surface est lisse. Enfin, leur taille est globalement supérieure variant de 15 et 20 nm. La *Figure IV-10 (a)* montre également la présence ponctuelle d'objets de taille plus importante. Bien que non illustré, ce type de microstructure est également présent au sein de la silice HDK T30. Les silices pyrogénées sont synthétisées par réaction de précurseur au sein d'une flamme à plus de 1000°C. Il est donc probable que ces agrégats soient le résultat de la coalescence de particules primaires dans les instants suivant leur naissance.

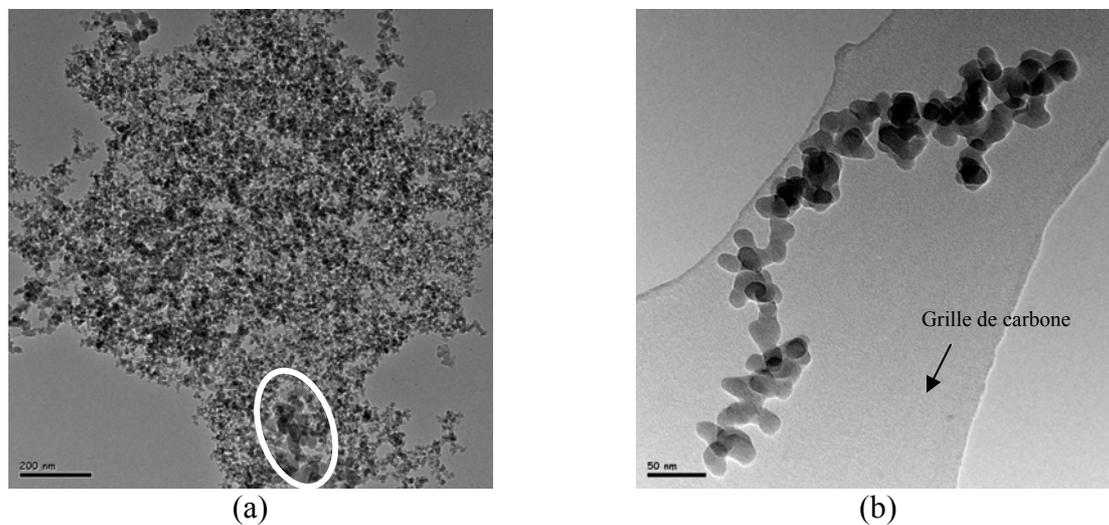


Figure IV-10. Images en fond clair de la silice Aerosil 200 obtenues par microscopie électronique à transmission

L'observation de la silice précipitée Sipernat 500LS est peu aisée. Une réorganisation extrêmement rapide des particules se produit sous le faisceau d'électrons, limitant le grandissement des observations ainsi que la netteté des images enregistrées. Néanmoins, le fait que pour des grossissements semblables à ceux appliqués aux silices pyrogénées (*Figure IV-9 (b)*) on ne puisse pas distinguer les particules individualisées (*Figure IV-11*) indique des tailles de particules nettement inférieures. La périphérie des agglomérats permet de situer des dimensions entre 2 et 7 nm.

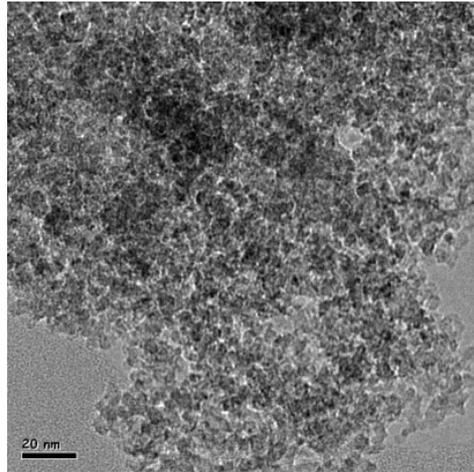


Figure IV-11. Image en fond clair de la silice Sipernat 500LS obtenue par microscopie électronique à transmission

Pour conclure sur ce point, les tailles de particules constatées pour chaque silice sont cohérentes vis-à-vis des aires spécifiques de $273 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, $213 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et $435 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ mesurées respectivement sur HDK T30, Aerosil 200 et Sipernat 500LS. Elles permettent également d'identifier la localisation de la microporosité au niveau des points de contact entre les particules primaires de silice. La silice précipitée ayant la structure la plus fine, il est logique qu'elle possède le plus grand volume de microporosité.

IV.2.2.2 Silices non fonctionnalisées vieilles

Afin de visualiser l'évolution morphologique induite par l'exposition aux atmosphères humides, des échantillons des silices HDK T30 et Sipernat 500LS ayant subi de très fortes diminutions d'aire spécifique ont été observés (*Figure IV-12* et *Figure IV-13*).

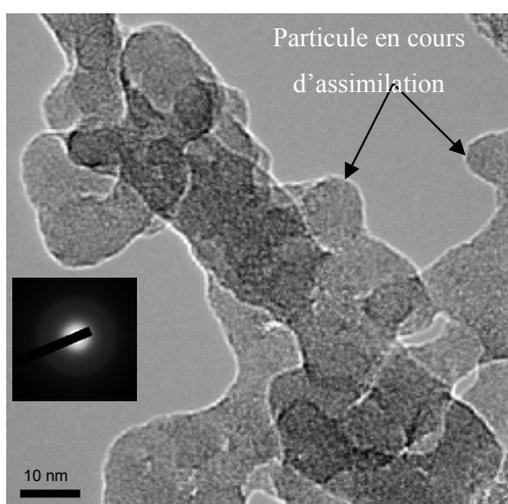


Figure IV-12. Image en fond clair de la silice HDK T30 vieillie 205 jours à 60°C -80%HR, obtenue par microscopie électronique à transmission.

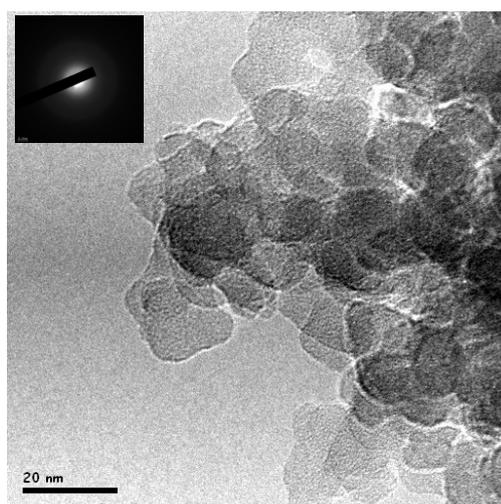


Figure IV-13. Image en fond clair de la silice Sipernat 500LS vieillie 120 jours à 60°C -80%HR, obtenue par microscopie électronique à transmission.

Après un stockage à la condition 60°C-80%HR, les deux silices présentent des évolutions microstructurales semblables. Elles se caractérisent par la disparition du caractère individuel des particules originelles au profit d'objets de plus grande taille. Dans le cas de la silice HDK T30 (*Figure IV-12*), l'architecture obtenue est restée extrêmement poreuse et est semblable à celle des agrégats de la silice Aerosil 200 (*Figure IV-10 (b)*). L'utilisation des franges d'interférences lors de l'observation de l'échantillon de silice HDK T30 permet également de mettre en évidence la disparition de l'état de rugosité observé initialement (*Figure IV-9 (c)*). Dans le cas de la silice précipitée (*Figure IV-13*), la coalescence est tellement importante que les particules d'origine ont complètement disparu. Compte tenu de cette évolution microstructurale importante, la question d'une cristallisation de ces silices peut se poser. L'absence d'anneau de diffraction d'électrons dans les deux cas, montre qu'elles ont conservé leur état amorphe.

Ces observations restent ponctuelles. Nous les avons complétées par des caractérisations réalisées par diffusion centrale de neutrons afin de déterminer si les dimensions fractales de surface, D_s , et de volume, D_m , évoluent également au cours du vieillissement (cf. II.3.2.). Nous avons privilégié des échantillons de silice HDK T30 vieillis à 60°C-80%HR (*Figure IV-14*). Néanmoins, si les mesures réalisées permettent d'accéder avec précision au domaine de Porod, ce n'est pas le cas de celui de Guinier. C'est pourquoi nous traiterons uniquement de la dimension fractale de surface.

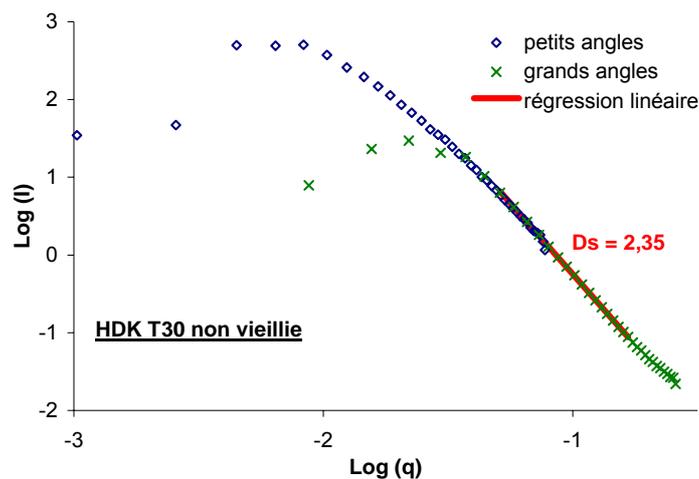


Figure IV-14. Intensité de neutrons diffusés par la silice HDK T30 non vieillie en fonction du vecteur de diffusion q

Durée de vieillissement à 60°C-80%HR	0 jour	50 jours	205 jours
Ds	2,35	2,30	2,23

Tableau IV-3. Dimension fractale de surface de la silice HDK T30 pour différentes durées de vieillissement à 60°C-80%HR

La dimension fractale de surface est liée à la rugosité de celle-ci. Sa décroissance au cours du vieillissement (*Tableau IV-3*) confirme qu'un lissage de la surface à l'échelle nanométrique se produit au sein de tout le volume des échantillons. Ceci confirme que le processus de coalescence des particules, constaté à partir des observations à l'échelle locale par microscopie, s'effectue au sein de tout le volume des échantillons.

IV.2.2.3 Mécanisme d'évolution thermohydrrique des silices nanométriques

Nous avons mis en évidence dans le chapitre précédent, que les processus d'hydroxylation de surface et de diminution d'aire spécifique sont activés thermiquement et uniquement possibles si des molécules d'eau sont adsorbées par la silice. De plus, ils sont amplifiés par la quantité d'eau adsorbée. Il apparaît donc probable que ces processus soient liés entre eux.

L'expertise microstructurale précédemment décrite illustre sans ambiguïté que la diminution d'aire spécifique est liée à la coalescence des particules primaires de silice sans qu'une densification macroscopique des échantillons ne se produise nécessairement. Cette donnée permet de conclure que la coalescence des particules primaires correspond à une diffusion surfacique de la matière. Etant donné qu'elle est associée à l'hydroxylation de la surface, il est probable qu'il s'agisse plus exactement d'un processus de dissolution/reprécipitation de la silice. Ce processus, également appelé mûrissement d'Oswald [2], a déjà été observé dans le vieillissement de gels de silice [3]. Il est régi selon la loi suivante :

$$S = S_0 \exp\left(\frac{2\gamma_{SL} V_m}{RTr}\right)$$

S : solubilité effective, *S*₀ : Solubilité d'une surface plane, γ_{SL} : tension de surface solide/liquide, *V*_m : volume molaire du solide, *R* : Constante des gaz parfaits, *T* : température, *r* : rayon de la particule

La diffusion de la matière est activée par la différence de solubilité effective du solide. Elle est induite par les différences de courbure des surfaces des particules. Plus le rayon de la

particule est faible, plus la solubilité effective du matériau est élevée. Les points de contact entre les particules constituant des surfaces concaves, ils induisent une solubilité « négative » et sont donc le siège de la réprécipitation de la silice. Par contre, l'élévation de la température apparaît comme étant un facteur atténuant la solubilité alors que nos résultats montrent qu'elle favorise le processus. Ce paradoxe est également observé dans le cas des gels de silices [3]. Pour conclure réellement sur l'impact de la température, il conviendrait de prendre en compte d'autres paramètres où elle intervient, tels que l'hydroxylation des siloxanes contraints, la tension superficielle ou la cinétique de diffusion.

Le processus de vieillissement thermo-hydrique de silices nanométriques exposées à une atmosphère humide, peut être résumé selon le schéma présenté sur la *Figure IV-15*.

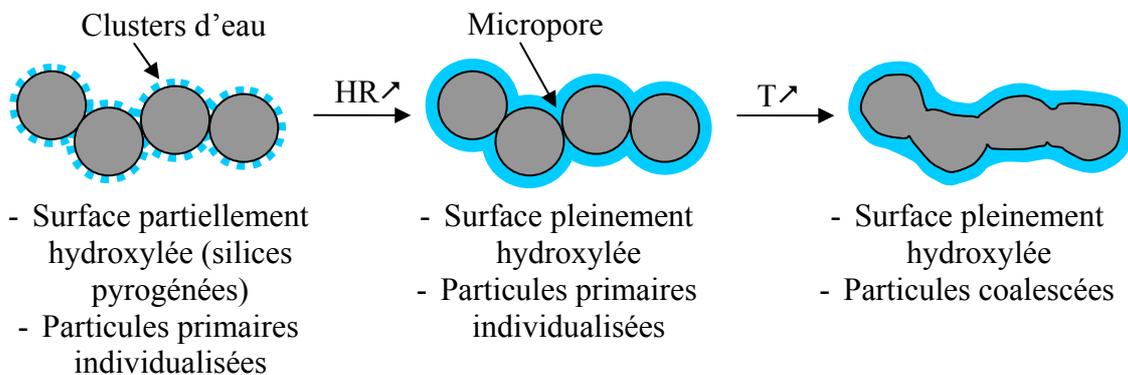


Figure IV-15. Schéma du probable processus de vieillissement thermohydrique de silices nanométriques sous atmosphère humide

Si à l'état initial, la surface des particules de silice est partiellement hydroxylée, l'adsorption d'eau en excès conduit à son hydroxylation irréversible et accroît sa capacité de physisorption d'eau. L'élévation de la température amplifierait ce processus au point de provoquer une dissolution et une diffusion de la silice des surfaces convexes vers les zones concaves. Ceci entraîne la disparition de la microporosité et la diminution d'aire spécifique.

IV.2.2.4 Cas particulier de la silice HDK H30RM

Les aires spécifiques mesurées sur la silice HDK H30RM sont de $204 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ alors que les données fournisseurs indiquent une valeur de $300 \pm 30 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ identiques à celles de la silice HDK T30 dont elle est issue. L'observation par microscopie électronique à transmission (*Figure IV-16*) montre qu'elle possède en réalité une microstructure différente de HDK T30. Les particules sont de taille plus hétérogène et ont coalescé de façon semblable à une silice vieillie. Ceci confirme la diminution d'aire spécifique constatée.

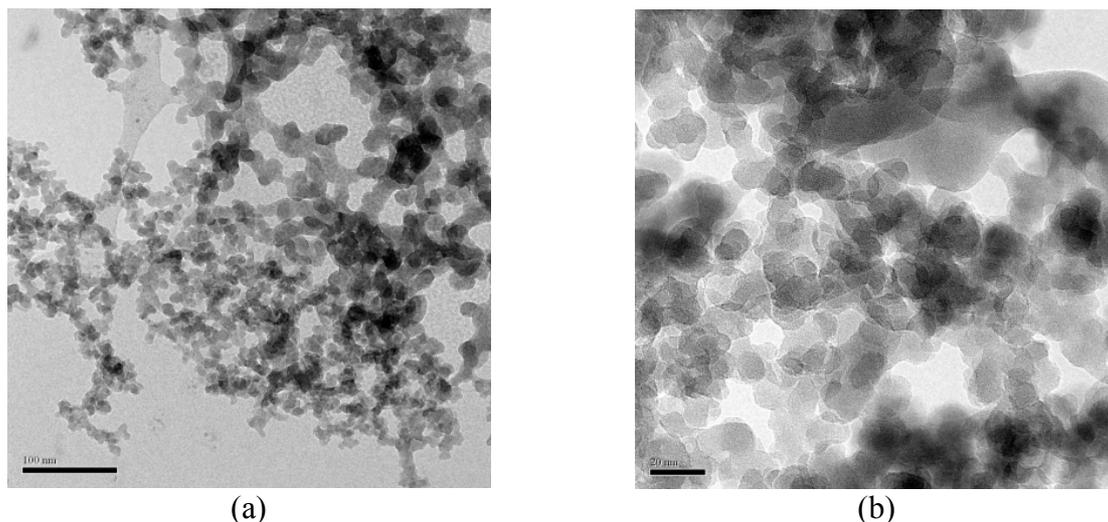


Figure IV-16. Images en fond clair de la silice HDK H30RM obtenues par microscopie électronique à transmission

Il est probable que le greffage de triméthylsiloxane $-\text{Si}(-\text{CH}_3)_3$, de cette silice soit effectué par réaction de $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$ avec les silanols de surface [4] (Figure IV-17).

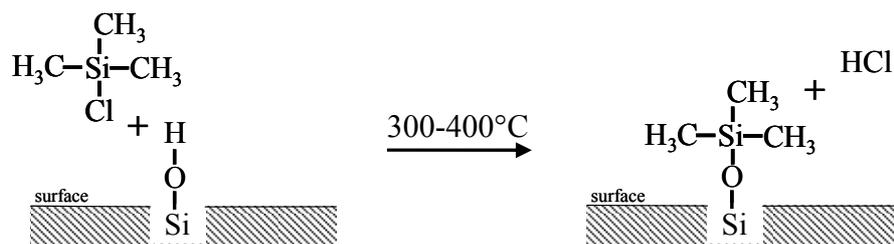


Figure IV-17. Schéma de la réaction de greffage de triméthylsiloxane

Dans ce cas, le taux d'hydroxylation de la silice doit être maximal afin que celui du greffage le soit également. Compte tenu des mécanismes que nous venons d'exposer, nous pouvons supposer que la microstructure de cette silice est le résultat d'un traitement thermo-hydrique de la silice initiale, destiné à rendre sa surface fortement hydroxylée préalablement à l'étape de greffage.

IV.3 Impact du vieillissement thermo-hydrique des échantillons de silice sur leurs comportements mécaniques, hydriques et thermiques

Les processus d'évolution chimique et microstructurale étant identifiés et caractérisés, nous pouvons évaluer et interpréter quelles sont leurs conséquences sur les propriétés macroscopiques de silices nanométriques dans le cadre de leur utilisation en isolation thermique.

IV.3.1 Résistance mécanique

Le module d'Young en compression (cf. II.3.4.2.) de l'âme d'un super isolant (silice HDK T30) a été mesuré pour différentes conditions de vieillissement et suivi au cours du temps (*Figure IV-18*). La densité a été systématiquement contrôlée lors de la mise en forme des échantillons afin de s'affranchir de son effet sur la dispersion des mesures (cf. II.3.4.1.).

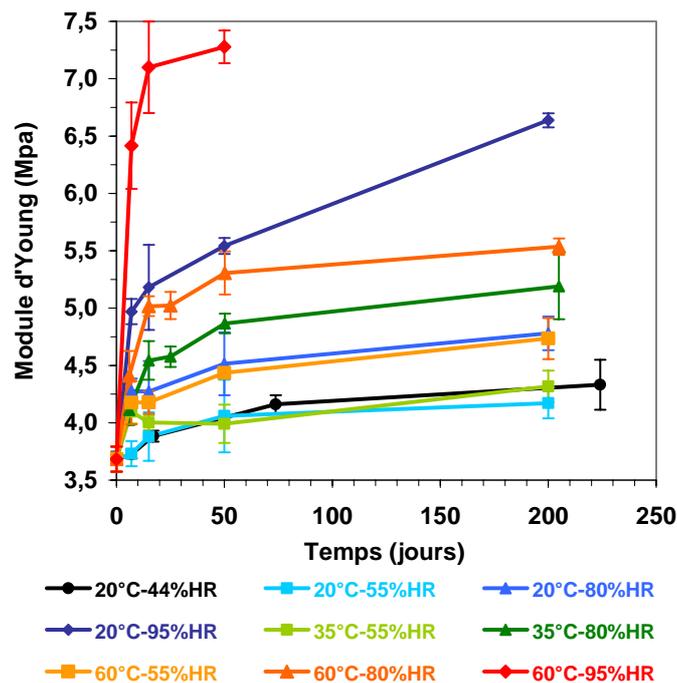


Figure IV-18. Evolution du module d'Young en compression des échantillons de silice HDK T30 en fonction de la condition climatique et de la durée de vieillissement testées (incertitudes données à ± 1 écart-type)

Quelle que soit la condition climatique testée, une augmentation du module d'élasticité s'est opérée durant le vieillissement. Son évolution en fonction de la température et de l'humidité relative est identique à celles observées pour les gains de masse et les diminutions d'aire spécifique. Plus l'humidité relative et/ou la température augmentent, plus les échantillons

deviennent rigides, et ce dès les premiers jours de vieillissement. Puis, ce gain continue de s'opérer mais selon une cinétique plus lente, globalement identique pour les conditions ayant une humidité relative inférieure à 80%HR. Rappelons également qu'aucun retrait dimensionnel significatif n'a été observé pour celles-ci (cf. IV.2.2.1).

La plus grande augmentation du module d'Young des échantillons exposés à la condition 20°C-80%HR par rapport à ceux exposés à 20°C-44%HR et 20°C-55%HR, alors qu'aucune diminution d'aire spécifique n'a été constatée, démontre que l'hydroxylation de la surface du solide est le facteur responsable de sa plus forte rigidification. Cependant, bien que la silice précipitée Sipernat 500LS présente naturellement une surface pleinement hydroxylée, les échantillons réalisés par compression de celle-ci présentent une cohésion plus faible lors de leurs manipulations que ceux réalisés à partir des silices pyrogénées, pourtant moins hydroxylées. Ce paradoxe peut s'expliquer par leurs différences de microstructure et de géométrie d'agrégats qui lors de la compression pourraient conduire à une cette différence de cohésion.

La cinétique d'augmentation du module d'Young en fonction du temps de vieillissement présentée par les échantillons exposés à la condition 20°C-95%HR, au-delà des premiers jours, est plus élevée que pour les autres conditions. Elle peut s'expliquer par la densification des échantillons, due à la condensation capillaire.

A humidité relative constante, la température de 60°C conduit à une augmentation du module d'Young plus importante que la température de 20°C. Ceci est principalement dû à la contribution de la coalescence des particules nanométriques de silice au comportement mécanique des échantillons.

Un renforcement mécanique identique est également observé pour les échantillons vieillis à 20°C-44%HR alors qu'ils ne présentent aucune prise de masse ou diminution d'aire spécifique. Ceci indique qu'un autre facteur intervient dans le renforcement mécanique des échantillons. Ces échantillons ayant montré une dilation au cours du temps (cf. IV.2.1.1), que nous avons interprété par une relaxation des contraintes internes, on peut formuler l'hypothèse que cette relaxation permettrait de stabiliser le réseau de matière.

Enfin, comme nous l'avons constaté précédemment (cf. III.3.3.1.3), la série d'échantillons placés à 35°C-55%HR présente un comportement atypique. Elle montre un gain de module

d'Young plus important que celui des séries exposées à 20°C-44%HR et 20°C-55%HR pendant 7 jours avant de diminuer et de suivre la même évolution.

IV.3.2 Comportement hydrique

IV.3.2.1 Isothermes d'adsorption d'eau

Afin d'évaluer l'impact du vieillissement des silices sur leur comportement hydrique, des isothermes d'adsorption et de désorption d'eau ont été réalisées par volumétrie d'adsorption (cf. II.3.3.1). Les échantillons ont été préalablement dégazés pendant 3 heures à 20°C, sous un vide de quelques Pascal, avant le début de l'analyse. Ce traitement a été appliqué afin de ne désorber que la part d'eau faiblement liée, sans altérer les composés physisorbés fortement liés et chimisorbés. Les quantités d'eau adsorbée m_{H_2O} sont exprimées en milligrammes par gramme d'échantillon ainsi dégazé (*Figure IV-19* et *Figure IV-20*).

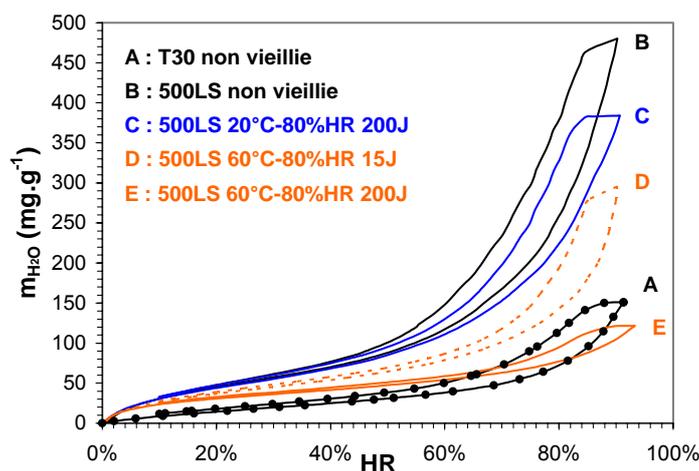


Figure IV-19. Isothermes d'adsorption et de désorption de vapeur d'eau à 20°C d'échantillons de silice Sipernat 500LS vieillie et non vieillie

La comparaison des isothermes d'adsorption des silices Sipernat 500LS et HDK T30 non vieillies (*Figure IV-19*) confirme que la silice précipitée est beaucoup plus hygroscopique que la silice pyrogénée. En effet, à 90%HR la masse d'eau adsorbée par la première représente 50% de la masse du matériau sec contre 15% pour la silice pyrogénée.

Dans le cas de la silice précipitée, son vieillissement thermo-hydrique conduit à une forte diminution de sa capacité de condensation de vapeur d'eau, principalement dans le domaine de condensation capillaire. Ceci est en accord avec la chute du volume de mésoporosité mesuré par adsorption de diazote.

L'examen du cycle d'adsorption/désorption de la silice HDK T30 non vieillie (*Figure IV-20 (a)*) montre qu'en désorption, la quantité d'eau adsorbée par la silice non vieillie reste supérieure à celle mesurée en adsorption. Ce phénomène illustre la fixation irréversible d'eau provenant d'une hydroxylation de la surface suite à son exposition aux fortes humidités relatives.

L'évolution des propriétés hygroscopiques de la silice pyrogénée est plus contrastée que celle de la silice précipitée. La comparaison des échantillons vieillis 200 jours aux conditions 20°C-55%HR et 20°C-80%HR avec la silice non vieillie (*Figure IV-20 (a)*) montre deux évolutions antagonistes. Le premier est devenu moins hydrophile tandis que le second est plus hydrophile. Les aires spécifiques de ces échantillons mesurées par adsorption de N₂ sont identiques. Cette différence d'affinité hydrique est donc uniquement liée à l'évolution de leur chimie de surface. Ceci pourrait s'expliquer par l'adsorption des COV hydrophobes. Dans le cas des échantillons placés dans l'enceinte climatique régulée à 20°C-80%HR, la proportion de COV captés par la silice HDK T30 n'excède pas 3,4% de la masse totale adsorbée (quantifiée à 20°C-44%HR) au terme de 200 jours, alors qu'elle atteint 18,4% pour les échantillons exposés à 20°C-55%HR. Les COV sont donc probablement entièrement responsables de la diminution du caractère hygroscopique de la silice pyrogénée dans ce cas de figure.

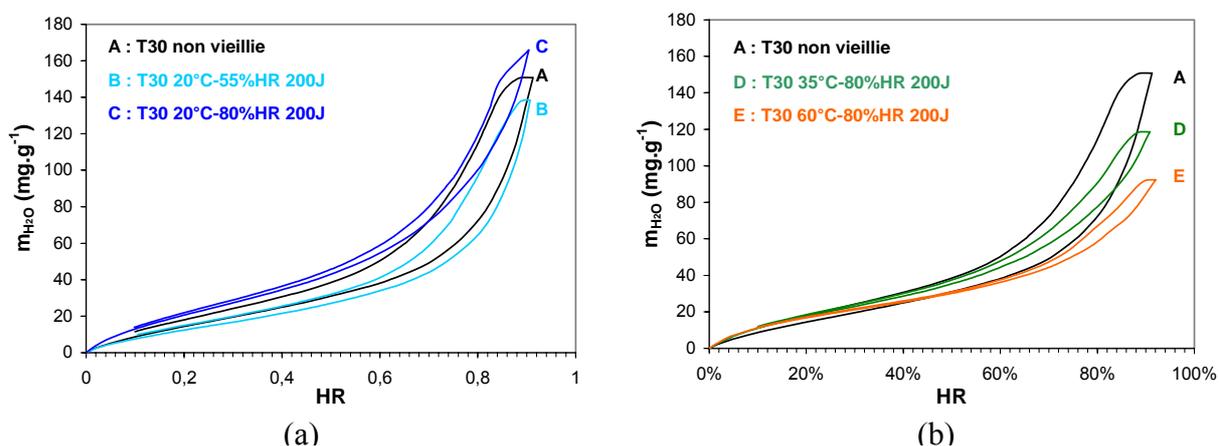


Figure IV-20. Isothermes d'adsorption et de désorption de vapeur d'eau d'échantillons de silice HDK T30 vieillie et non vieillie

Les échantillons placés aux conditions 35°C-80%HR et 60°C-80%HR (*Figure IV-20 (b)*) présentent un autre type de comportement. Aux basses pressions, ils sont plus hydrophiles que la silice non vieillie, puis ils adsorbent moins de vapeur d'eau aux hautes humidités relatives.

Ce phénomène peut être partiellement expliqué par les valeurs des énergies d'adsorption mesurées par microcalorimétrie (cf. II.2.5.1) sur ces échantillons (*Figure IV-21*).

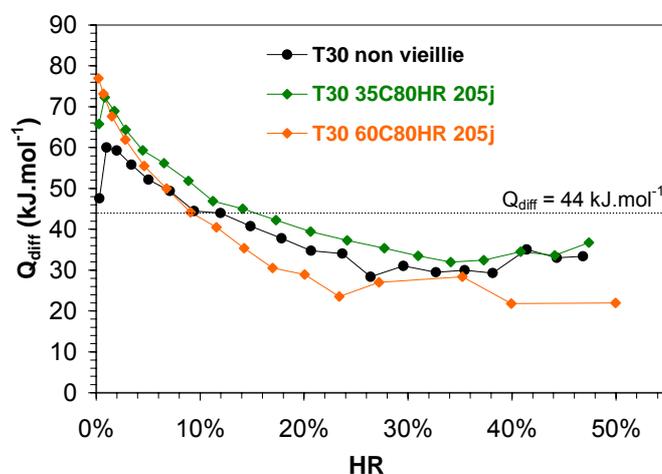


Figure IV-21. Chaleur d'adsorption de vapeur d'eau d'échantillons de silice HDK T30 non vieilli et vieilli 205 jours aux conditions 35°C-80%HR et 60°C-80%HR en fonction de l'humidité relative

Les énergies mesurées dans le cas de la silice non vieilli montrent qu'elle possède une surface hétérogène. L'existence de sites hydrophiles est mise en évidence par des énergies supérieures à 44 kJ.mol^{-1} aux basses humidités relatives. On note que la valeur mesurée au premier point est plus faible que celle du deuxième, traduisant la formation de clusters d'eau sur des sites peu ou pas hydrophiles. Quand l'humidité relative augmente, l'énergie d'adsorption diminue et se stabilise entre 30 et 40 kJ.mol^{-1} , attestant de l'existence des siloxanes et/ou de silanols isolés (cf. I.3.2.3).

Après vieillissement au sein des enceintes climatiques générant les conditions 35°C-80%HR et 60°C-80%HR, la silice présente toujours une surface hétérogène. Néanmoins, les énergies de première adsorption sont plus élevées que celles de la silice initiale confirmant la formation de nouveaux sites hydrophiles par les mécanismes d'évolution physico-chimique. Ces énergies d'adsorptions décroissent et deviennent également inférieures à 44 kJ.mol^{-1} avec l'élévation de l'humidité relative. Dans le cas de l'échantillon vieilli à 60°C et 80%HR, elles sont même plus faibles que celles de la silice non vieilli. Cette particularité se corrèle avec le fait que les quantités d'eau adsorbées sont semblables à celles de la silice vieilli à 35°C et 80%HR aux basses humidités relatives avant de devenir inférieures à celle de la silice non vieilli (*Figure IV-20 (b)*). Compte tenu des modifications chimiques microstructurales qui se sont opérées au sein de ces échantillons, il est peu probable que ces faibles énergies d'adsorption soient liées à des siloxanes, mais plutôt aux COV adsorbés. En effet, après 205

jours à 35°C-80%HR et 60°C-80%HR, ils représentent respectivement 32% et 39% de la masse totale adsorbée par les échantillons de silice HDK T30.

Les énergies d'adsorption n'étant pas mesurées au-delà de 50% d'humidité relative, il n'est pas possible de définir avec certitude l'origine de la différence du profil des isothermes d'adsorption dans le domaine de condensation capillaire. La première hypothèse est que l'évolution microstructurale de ces échantillons a effectivement conduit à une diminution du domaine de mésoporosité. Une seconde hypothèse est que la forte hétérogénéité d'énergie de surface, induite par la présence de composés hydrophobes en quantités importantes, modifierait le processus de remplissage capillaire.

Le coefficient C d'adsorption de la première monocouche déterminé par la méthode BET constitue également une information sur les énergies de surface du solide. L'application de cette méthode repose sur l'hypothèse que l'énergie d'adsorption des molécules de la première monocouche avec la surface est constante. En supposant que les sites hydrophiles soient effectivement tous identiques en énergie d'adsorption, un coefficient C_{H_2O} et une aire spécifique S_{BET,H_2O} ont été calculés sur l'ensemble des isothermes d'adsorption d'eau réalisées et comparés aux valeurs issues de l'adsorption de diazote (*Tableau IV-4*).

Les valeurs les plus fortes du coefficient C_{H_2O} de chacune des deux silices sont obtenues sur les échantillons exposés aux conditions les plus sévères en température et/ou en humidité relative. Ceci confirme la tendance émise sur la base des mesures réalisées par microcalorimétrie. La silice précipitée Sipernat 500LS possède naturellement une énergie d'interaction avec la vapeur d'eau plus élevée que la silice pyrogénée HDK T30. Elle se distingue également par les valeurs de C_{H_2O} les plus importantes après vieillissement. Par contre, l'évolution du coefficient C_{N_2} affiche une évolution opposée entre les deux silices. Dans le cas de la silice HDK T30, plus la condition est sévère plus il diminue alors qu'il augmente dans le cas de la silice Sipernat 500LS. Les données acquises à ce jour, ne permettent pas de comprendre cette opposition de tendance. Le coefficient C étant lié à la chimie de surface, une première étape de compréhension consisterait à étudier la répartition des différents types de silanols engendrés par le processus de dissolution/reprécipitation de chacune des deux silices.

Silice	Echantillon	C_{H_2O}	C_{N_2}	$S_{BET H_2O}$ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	$S_{BET N_2}$ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	$S_{BET H_2O} / S_{BET N_2}$
HDK T30	Non vieillie	6,7	162	77	273	0,28
	20°C-55%HR 200 jours	6,7	96	65,9	272	0,24
	20°C-80%HR 200 jours	8,2	140	102	274	0,37
	35°C-55%HR 200 jours	8,2	74	62,0	255	0,24
	35°C-80%HR 50 jours	8,4	121	89,4	270	0,33
	35°C-80%HR 205 jours	8,2	113	87,0	246	0,35
	60°C-55%HR 200 jours	9,6	92	59,6	247	0,24
	60°C-80%HR 50 jours	13,1	106	79,3	245	0,32
	60°C-80%HR 205 jours	11,5	77	75,3	220	0,34
	60°C-95%HR 200 jours	10,5	65	76,9	222	0,35
	Sipernat 500LS	Non vieillie	12,3	120	200	435
20°C-80%HR 120 jours		14,2	174	189	372	0,51
60°C-80%HR 15 jours		18,8	277	148	253	0,58
60°C-80%HR 120 jours		26,0	322	119	157	0,76

Tableau IV-4. Coefficients C et aires spécifiques déterminées par application de la méthode BET sur les isothermes d'adsorption de vapeur d'eau et de diazote

Les mesures d'aires spécifiques $S_{BET H_2O}$ mettent en évidence les variations du nombre de sites hydrophiles : augmentation pour l'échantillon placé à 20°C-80%HR ou diminution pour celui placé à 20°C-55%HR

L'aire spécifique mesurée par adsorption de diazote intégrant la totalité de la surface qu'elle soit hydrophile ou hydrophobe, le rapport $S_{BET H_2O} / S_{BET N_2}$ permet une comparaison de la fraction surfacique de sites hydrophiles entre les échantillons. Il apparaît ainsi que pour l'ensemble des échantillons de silice HDK T30 exposés à une humidité relative élevée, la fraction surfacique hydrophile augmente. Par contre, la surface des échantillons exposés aux conditions à 55%HR est partiellement devenue hydrophobe.

Dans le cas de la silice précipitée, si $S_{\text{BET H}_2\text{O}}$ décroît quand les conditions de vieillissement sont plus sévères, la prise en compte de la diminution de $S_{\text{BET N}_2}$ montre que sa fraction surfacique hydrophile ne fait au contraire qu'augmenter. Cette évolution montre que, bien qu'il s'agisse d'une silice supposée pleinement hydroxylée de par sa nature, sa surface présenterait des zones ne favorisant pas l'adsorption d'eau.

Pour conclure, l'évolution de la capacité hygroscopique d'une silice au cours de son vieillissement thermo-hydrique est au premier ordre régi par l'évolution de sa chimie de surface. Cependant, elle peut être fortement atténuée par les diminutions d'aire spécifique et par les modifications de la porosité dues au remplissage capillaire.

IV.3.2.2 Détermination des quantités totales de matières adsorbées

Les isothermes d'adsorption d'eau tracées précédemment présentent la quantité de vapeur adsorbée par un gramme de matière intégrant la masse de silice et celles des matières chimisorbées et physisorbées fortement liées. Notre protocole de dosage gravimétrique, permet de déterminer pour chaque échantillon la quantité totale de matière adsorbée par unité de masse de silice vierge d'adsorbat à 20°C-44%HR. En posant l'hypothèse que la part physisorbée faiblement liée obtenue après vieillissement n'est constituée que d'eau, il est possible de recalculer la quantité totale de matière totale adsorbée $M_{\text{ads X\%HR}}$ pour chaque point de l'isotherme (*Figure IV-22*). La première étape de calcul consiste à déterminer $M_{\text{ads 0\%HR}}$, la quantité de matière adsorbée subsistant après dégazage sous vide des échantillons, par la relation :

$$M_{\text{ads 0\%HR}} = \frac{M_{\text{ads 44\%HR}} - m_{\text{H}_2\text{O 44\%HR}}}{1 + \frac{m_{\text{H}_2\text{O 44\%HR}}}{1000}}$$

où $M_{\text{ads 44\%HR}}$ est la concentration massique totale de matière adsorbée à 20°C et 44%HR et $m_{\text{H}_2\text{O 44\%HR}}$ est la quantité d'eau adsorbée par gramme de matière dégazée.

La quantité totale de masse adsorbée pour chaque point de l'isotherme peut alors être calculée par application de la relation :

$$M_{\text{ads X\%HR}} = \left(1 + \frac{m_{\text{H}_2\text{O 0\%HR}}}{1000} \right) \cdot M_{\text{ads 0\%HR}} + m_{\text{H}_2\text{O 0\%HR}}$$

Le raisonnement ayant permis d'établir ces relations est présenté en Annexe IV.

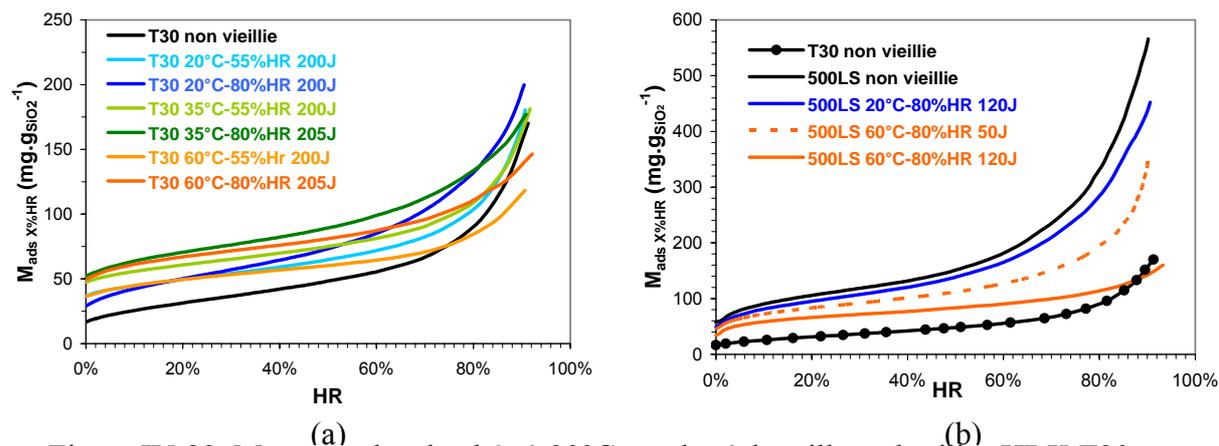


Figure IV-22. Masse totale adsorbée à 20°C par des échantillons de silice HDK T30 et Sipernat 500LS en fonction de l'humidité relative

Cette méthode non destructive permet d'estimer la masse irrévocablement adsorbée sous vide à 20°C. Ainsi, dans le cas des échantillons des silices HDK T30 et Sipernat 500LS, cette masse peut représenter jusqu'à 5% de la masse de l'échantillon.

En supposant que tous les composés adsorbés sont parfaitement identifiés, le deuxième intérêt de cette méthode est de connaître la composition chimique du matériau en fonction de l'humidité ambiante. Il est alors possible de calculer à son tour l'évolution de la valeur de paramètres tels que la masse volumique apparente et la chaleur spécifique d'un échantillon par l'application d'une loi de mélange.

IV.3.3 Propriétés thermiques

Afin d'évaluer les répercussions des modifications chimiques et microstructurales induites par le vieillissement thermo-hydrique d'une silice nanométrique sur ses propriétés thermiques, nous avons réalisé des mesures d'effusivité (cf. II.4.). Etant donné la sensibilité de la méthode aux variations de densité des éprouvettes testées, les mesures ont été effectuées uniquement sur les échantillons de silice HDK T30 (cf. II.3.4.1.). Différents montages expérimentaux (Annexe III) ont été mis en œuvre afin de suivre l'augmentation d'effusivité des échantillons en fonction de l'humidité relative avec laquelle leur concentration de vapeur d'eau adsorbée est en équilibre. Le premier point est mesuré à 0%HR après que l'échantillon ait été dégazé sous vide et remis à la pression ambiante sous gaz sec. Ensuite, les mesures ont été effectuées à des teneurs croissantes en humidité relative (*Figure IV-23*).

Rappelons que l'effusivité d'un corps, ou coefficient d'arrachement de chaleur par contact, est l'expression de sa conductivité thermique combinée avec son pouvoir calorifique au travers de sa masse volumique et de sa capacité calorifique (cf. II.4.).

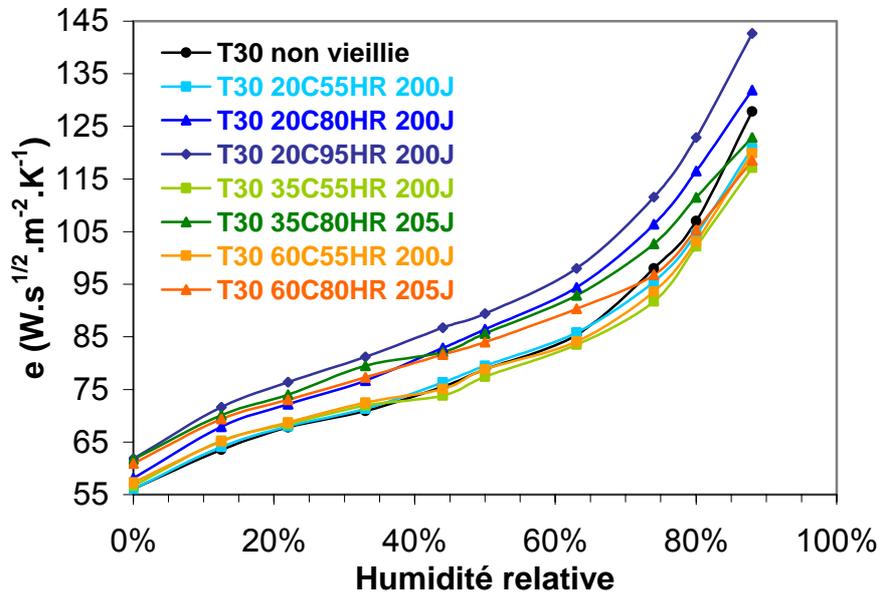


Figure IV-23. Effusivité d'échantillons de silice HDK T30 à 20°C en fonction de l'humidité relative et à pression ambiante

Comme nous pouvions nous y attendre, l'effusivité des échantillons augmente avec l'humidité relative [5]. Cette augmentation est d'autant plus remarquable qu'elle est similaire au tracé des isothermes d'adsorption d'eau ce qui confirme que la vapeur d'eau adsorbée influence au premier ordre sur la valeur de l'effusivité.

Deux familles d'échantillons se distinguent. L'effusivité, mesurée à des humidités relatives inférieures à 70%, des échantillons ayant vieilli dans des humidités supérieures à 80%HR augmente, alors que celle des échantillons vieillis à 55%HR sont identiques à l'effusivité de l'échantillon de silice non vieillie.

Dans le cas de l'échantillon vieilli à 20°C-80%HR, la mesure à 0%HR est très proche de celle de la silice non vieillie, mais s'en distingue à partir d'une humidité relative de 12,5%. La seule modification apportée par le vieillissement étant l'accroissement de sa capacité hygroscopique, le matériau serait ainsi plus apte à emmagasiner la chaleur sous atmosphère humide.

L'échantillon vieilli à 20°C-95%HR est le plus effusif de tous. Son évolution est en tout point parallèle à celle que nous venons d'interpréter. Ceci est cohérent compte tenu du fait que sa

surface est également devenue plus hydrophile au cours du vieillissement. Par contre, il a également subi un retrait dimensionnel de -2,7% (cf. IV.2.1.1) ce qui représente une contraction du réseau de silice de l'ordre de 8%. Cette densification justifie le fait qu'à l'état sec il soit déjà plus effusif.

Le fait que les échantillons vieillis à 35°C-80%HR et 60°C-80%HR possèdent la même effusivité que celui exposé à 20°C-95%HR à l'état sec ne trouve pas de justification dans l'ensemble des données que nous avons acquises. Premièrement, aucun retrait dimensionnel significatif n'a été mesuré sur ces échantillons (cf. IV.2.1.1). Une hypothèse pourrait être l'augmentation de la conduction de chaleur induite par la coalescence des particules primaires de silice. Néanmoins, les échantillons vieillis à 35°C-55%HR et 60°C-55%HR ont également donné lieu à des diminutions d'aire spécifique sans que cela implique une augmentation de leur effusivité. On ne note pas non plus de corrélation avec les quantités de matière irréversiblement adsorbées à 0%HR (*Figure IV-22 (a)*). Pourtant, l'évolution de leur effusivité en fonction de l'humidité relative de mesure est cohérente vis-à-vis de leurs isothermes d'adsorption d'eau. Il se pourrait donc que le gain d'effusivité soit dû à un facteur non identifié. Il convient également de garder à l'esprit l'hypothèse de l'existence d'artéfacts de mesure non identifiés à ce jour.

Pour parfaitement évaluer les propriétés isolantes des échantillons testés, il conviendrait de convertir les valeurs d'effusivité obtenues en termes de conductivité thermique. Cependant, le fait que la nature exacte des COV adsorbés par les échantillons étant inconnue ne permet pas de calculer la chaleur spécifique des échantillons sur la base des valeurs théoriques de chaque constituant par une loi de mélange. La solution serait alors de réaliser une mesure directe de C_p de chaque échantillon dans un état d'humidité parfaitement contrôlé et connu, puis de recalculer son évolution en fonction de l'humidité relative sur la base des isothermes d'adsorption d'eau.

IV.4 Conclusion

Une expertise de la nature des modifications microstructurales pouvant s'opérer au sein d'une silice nanométrique a été conduite. La diminution d'aire spécifique est la manifestation macroscopique d'un processus de coalescence des particules primaires de silice. L'ensemble des caractérisations effectuées permet de conclure qu'il est probablement associé à un mécanisme de dissolution/reprécipitation équivalent à un mûrissement d'Oswald.

Comparativement aux silices pyrogénées HDK T30 et Aerosil 200, ce processus est particulièrement actif dans le cas de la silice précipitée Sipernat 500LS.

L'analyse des isothermes d'adsorption d'eau met en évidence que ce processus donne lieu à l'augmentation du nombre de sites ayant de fortes énergies d'interaction avec la vapeur d'eau. L'identification de la nature de ces sites demande à être effectuée notamment à l'aide d'analyses par RMN ^{29}Si CP/MAS.

Il est également possible qu'une densification du réseau de matière s'effectue sous l'action des contraintes induites par la condensation capillaire. Néanmoins, ce phénomène n'a été constaté qu'à de très fortes humidités relatives.

L'impact de l'ensemble des modifications tant chimiques que microstructurales des silices sur certaines de leurs propriétés d'usage au sein des super isolants a été étudié. Ainsi, les mesures de module d'Young en compression mettent en évidence que chaque processus d'évolution induit par l'exposition à une atmosphère humide participe de manière additionnelle au renforcement mécanique des échantillons mis en forme par pressage.

Par contre, l'évolution de leur comportement hygroscopique est affectée de manière différente selon le mécanisme dominant lié à la nature de la silice et à la condition à laquelle elle est exposée, mais également selon la composition globale de l'atmosphère ambiante. Ainsi, pour une silice pyrogénée, l'hydroxylation de sa surface conduit à l'augmentation de sa capacité d'adsorption d'eau. Par contre, l'adsorption de composés organiques volatils peut concurrencer cette tendance, d'autant plus s'il s'agit de composés hydrophobes. Ensuite, Comme nous avons pu le constater grâce aux dosages chimiques présentés dans le chapitre précédent, les diminutions d'aire spécifique et du volume de mésoporosité entraînent également la diminution des quantités totales de matière adsorbées.

Enfin, une évaluation des propriétés thermiques des échantillons de silice pyrogénée HDK T30 a été effectuée par mesure d'effusivité. A humidité relative constante, l'accroissement du caractère hydrophile est un facteur qui conduit à augmenter la capacité calorifique de la chaleur du fait de l'augmentation de la quantité d'eau physisorbée. Un second facteur identifié est la densification du matériau liée aux contraintes capillaires. Ces mesures ont également mis en évidence des augmentations d'effusivité qui n'ont pu être spécifiquement reliées à un phénomène identifié. Elles laissent notamment en suspens la question de l'impact de la coalescence de particules de silice sur la conduction de la chaleur via le réseau de matière. Ces mesures demandent donc à être complétées afin de statuer sur ce

point. Une possibilité serait de réaliser des mesures sous vide et à différentes températures afin d'évaluer les contributions relatives de la conductivité intrinsèque du squelette de silice et du transfert thermique par la voie radiative.

Les mécanismes physico-chimiques et microstructuraux, exposés au chapitre III, permettent d'expliquer la plus grande partie des évolutions des propriétés d'emploi de ces silices, pour l'application en isolation thermique. Des expérimentations complémentaires permettraient de compléter ce panorama, et peut être d'affiner la compréhension fine de certains mécanismes au niveau microscopique.

Références Chapitre IV

1. ROUQUEROL, F. et al. Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. *Techniques de l'Ingénieur*, P1050.
2. ILLER, R.K. The Chemistry of Silica. London, John Wiley & Sons Ltd, 1979.
3. HAEREID, S. et al. Thermal and temporal aging of TMOS-based aerogel precursors in water. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1995, 185, p. 221-226.
4. VIDAL, A. and PAPIRER, E. Chemical Reactivity. In *The Surface Properties Of Silicas* (LEGRAND, A.P.). Chichester, John Wiley & Sons Ltd, 1998.
5. QUENARD, D. and SALLÉE, H. Micro-nano porous materials for high performance thermal insulation. In *2nd Symposium on Nanotechnology in Construction, Bilbao, November 13-16 2005*.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était d'étudier le vieillissement thermo-hydrique de silices nanométriques dans le cadre de leur utilisation en isolation thermique. Ces matériaux possèdent une aire spécifique et un volume de porosité extrêmement élevés. Cette microstructure, combinée à une chimie de surface particulière, procure à ce type de matériau une forte aptitude à adsorber la vapeur d'eau.

Pour traiter ce sujet, nous avons adopté la démarche expérimentale suivante :

1. définir et quantifier un état de référence hydrique et microstructurale des lots de silice testés,
2. suivre l'évolution de cet état en fonction de différentes conditions climatiques variant en température et en humidité relative,
3. proposer des mécanismes de vieillissement,
4. évaluer l'impact de l'évolution de cet état sur leurs propriétés d'usage, telles que mécaniques, hydriques et thermiques.

Ainsi, une étude de vieillissement accéléré a été réalisée sur deux silices pyrogénées et une silice précipitée, non fonctionnalisées, différentes en aire spécifique et en état d'hydroxylation de surface. Une silice pyrogénée ayant un greffage hydrophobe a également été testée en guise de matériau témoin. Au travers de neuf conditions climatiques, elles ont été exposées aux températures de 20°C, 35°C et 60°C, combinées à des humidités relatives comprises entre 44%HR à 95%HR sur des durées s'étendant jusqu'à 200 jours.

Ces silices possèdent des cinétiques élevées d'adsorption et de désorption de vapeur d'eau. De plus, les quantités d'eau adsorbée résultent de l'équilibre entre la pression de vapeur et la surface du matériau. Nous avons donc instauré une pratique de conditionnement hydrique permettant de stabiliser de manière reproductible les quantités d'eau adsorbée relatives à une condition de référence établie à 20°C-44%HR. Nous avons développé un protocole d'analyse thermogravimétrique permettant le dosage des quantités d'eau chimisorbée et physisorbée par une silice pure après vieillissement et stabilisation à la condition de référence. Cette quantification repose sur un traitement à 190°C sous vide qui permet d'éliminer toute l'eau

physisorbée sans affecter la part chimisorbée. Cette méthode a également permis de distinguer deux types d'eau physisorbée avec des gammes d'énergie d'adsorption différentes.

Une augmentation irréversible des concentrations surfaciques en matière adsorbée par chaque silice au cours de leur vieillissement s'est produite selon la tendance suivante : plus l'humidité relative et/ou la température sont élevées, plus le gain surfacique de masse adsorbée est élevé. Cependant l'augmentation continue de la concentration en carbone des échantillons au cours de l'étude est la signature que la vapeur d'eau n'est pas le seul composé à interagir avec les silices au sein des enceintes climatiques utilisées. En effet, des composés organiques volatils de type aliphatique d'une part et de type silicone d'autre part, ont été identifiés par résonance magnétique nucléaire. Par soustraction de leurs concentrations déterminées à l'aide de spectres RMN ^1H MAS, l'évolution des quantités d'eau adsorbée a été calculée. Durant les 15 premiers jours de vieillissement, les gains élevés de masse adsorbée sont essentiellement dus à l'eau. Ensuite, selon l'enceinte utilisée, la concentration en eau augmente avec une cinétique plus faible que durant les premiers jours. Dans d'autres cas elle peut régresser indiquant que l'adsorption de composés volatils organiques a rendu partiellement hydrophobe la surface des silices. L'ensemble de ces observations sont confirmées par des mesures d'énergie de surface réalisées par volumétrie d'adsorption couplées à de la microcalorimétrie. En ne retenant que les échantillons ayant peu de composés organiques volatils adsorbés, une corrélation de proportionnalité entre la concentration surfacique de silanols et celle d'eau physisorbée à 20°C et 44%HR s'établit indépendamment de la nature de la silice non fonctionnalisée étudiée.

Cette étude montre également qu'une évolution microstructurale est effectivement activée par l'exposition à la vapeur d'eau. Elle est clairement mise en évidence par des diminutions d'aire spécifique selon la tendance suivante : plus l'humidité relative et/ou la température sont élevées plus la diminution d'aire spécifique est rapide et importante. Il est particulièrement marqué dans le cas de la silice précipitée conduisant à ce que, macroscopiquement, la masse des échantillons de cette silice diminue en dépit de l'augmentation de leur concentration surfacique de matière adsorbée. Le fait que la silice hydrophobe ne présente pas une évolution semblable est une preuve que ce processus est effectivement induit par l'adsorption d'eau. L'observation par microscopie électronique à transmission montre qu'une coalescence des particules nanométriques s'effectue au cours du vieillissement, se manifestant par une diminution du volume de microporosité. Le lissage de la surface des particules est confirmé

par la mesure de dimensions fractales de surface, effectuée par diffusion centrale de neutrons. Cette évolution physico-chimique s'apparente à un mûrissement d'Oswald correspondant à un processus de dissolution-reprécipitation, principalement régi par le rayon de courbure des particules.

Les mesures de module d'Young en compression effectuées sur les échantillons d'une des silices pyrogénées montrent que chaque modification observée participe de manière additionnelle à la stabilisation du réseau nanométrique de silice. Par contre, l'exposition à une humidité relative entraînant une condensation capillaire excessive conduit à la détérioration du matériau par effondrement sur lui-même.

L'aptitude des silices à condenser la vapeur d'eau en fonction de l'humidité relative évolue de façon plus complexe. L'exposition à une atmosphère humide rend une silice pyrogénée, qui a naturellement une surface partiellement hydroxylée, de plus en plus hydrophile. De plus, le processus de coalescence des particules primaires engendre une diminution d'aire spécifique et du volume poreux. A cela s'ajoute également une réorganisation de la distribution de taille de pores. L'ensemble de ces modifications impliquent l'affaiblissement de l'aptitude à condenser la vapeur d'eau. Or, l'amplitude de ce processus diffère d'une silice à l'autre. Sur la base des résultats obtenus lors de cette étude, il apparaît qu'une silice pyrogénée est relativement plus stable qu'une silice précipitée. Il conviendra d'élargir cette étude comparative à d'autres références de silice afin de confirmer ce point de conclusion. Enfin, l'influence de l'adsorption de composés organiques volatils, notamment apolaires, peut également fortement moduler la capacité d'adsorption de la surface des silices.

Enfin, l'impact de l'ensemble de ces évolutions sur les propriétés thermiques des échantillons de silice pyrogénée a été évalué par effusimétrie. A 0% d'humidité relative, la densification apparaît comme étant le principal facteur d'augmentation de l'effusivité des échantillons. Ensuite, les mesures en humidités relatives croissantes confirment une relation directe de l'effusivité avec la quantité d'eau adsorbée. Par contre, l'absence de relation simple entre les évolutions des valeurs d'effusivité des échantillons testés et les variations d'aire spécifique ne permet pas de conclure quant à l'existence d'une corrélation entre l'effusivité et la coalescence des particules nanométriques.

Pour conclure, ce travail propose une pratique de laboratoire permettant de contrôler l'état hydrique de matériaux fortement hygroscopiques. Il illustre les manifestations irréversibles du vieillissement thermo-hydrique de silices nanométriques sur de longues durées. Il souligne surtout que la composition chimique globale des atmosphères réelles joue un rôle considérable sur l'amplitude des évolutions chimiques et microstructurales des silices et par conséquent sur leurs applications à long terme.

Néanmoins, un approfondissement des répercussions des modifications physico-chimiques sur les propriétés thermiques des silices demande à être effectué par des mesures plus fines et avec un appareillage spécifiquement adapté aux mesures de très faibles valeurs de conductivité thermique. Une technique de mesure reposant sur la méthode du fil chaud pourrait être une solution à condition de pouvoir produire des échantillons de grandes dimensions. Par ailleurs, le processus de dissolution/reprécipitation observé implique une restructuration du réseau amorphe superficiel de la silice. Il serait donc intéressant d'évaluer cet aspect notamment par l'étude par RMN de la répartition des différentes natures de silanols.

Annexes

Annexe 1 - Mesure d'isothermes d'adsorption et de désorption d'eau par gravimétrie

Des tests préliminaires des propriétés hygroscopiques de la silice pyrogénée HDK T30 ont été réalisés à l'aide d'un montage expérimental développé par le Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (C.S.T.B. - St Martin d'Hères). Il permet de tracer les isothermes d'adsorption et de désorption de vapeur d'eau d'un matériau poreux en utilisant la méthode gravimétrique (cf. *Figure A*). Le principe est de suivre l'évolution de la masse du matériau en fonction de l'humidité relative du flux d'air auquel il est exposé. Ce flux d'air humide est généré à l'aide d'un système automatisé. La masse de l'échantillon est enregistrée périodiquement par un ordinateur pilotant le générateur d'air humide. Ainsi, le passage d'un point de consigne en humidité relative à un autre est validé selon le test de stabilité suivant :

- pente ($\Delta m/\Delta t$) $\leq 0,01 \text{ mg.h}^{-1}$
- écart type de la masse $\leq 1\%$ relatif

La pente et l'écart type sont calculés sur 1 min à chaque pas de mesure (10s).

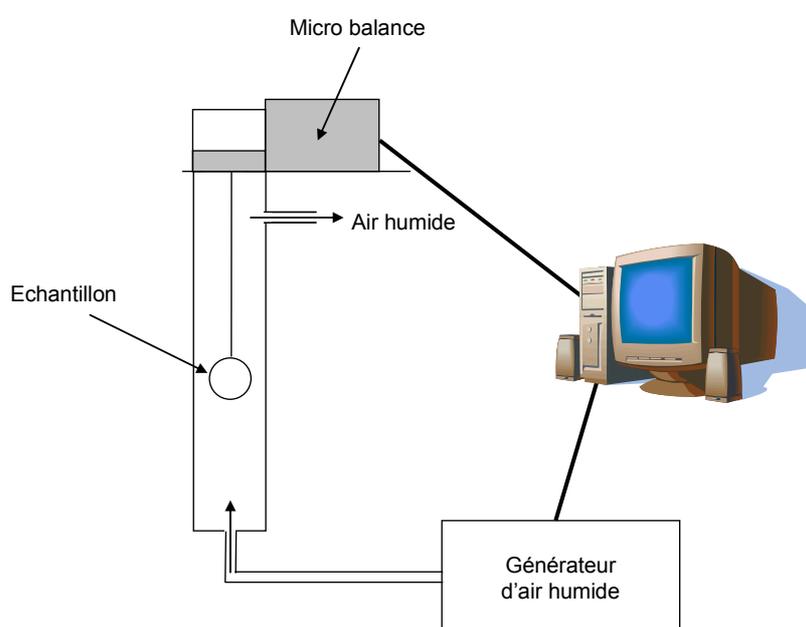


Figure A. Schéma du banc de mesure d'isotherme d'adsorption et de désorption d'eau par gravimétrie

Annexe 2 - Equipement de dégazage thermique et sous vide de matériaux

Des traitements thermiques à 190°C sous vide ont été appliqués à de la silice pressée dans des tubes métalliques afin de doser leur quantité d'eau adsorbée en équilibre avec l'atmosphère de référence établie à 20°C-44%HR.

Un banc de dégazage adapté a été utilisé pour effectuer ces traitements (cf. *Figure B*). Il est composé de plusieurs postes équipés d'une cellule dans laquelle est placé l'échantillon. La montée en température est réalisée à l'aide d'un bloc de cuivre englobant la cellule et serti d'un collier chauffant. La régulation de température est réalisée à l'aide d'un thermocouple placé en contact avec le fond de la cellule.

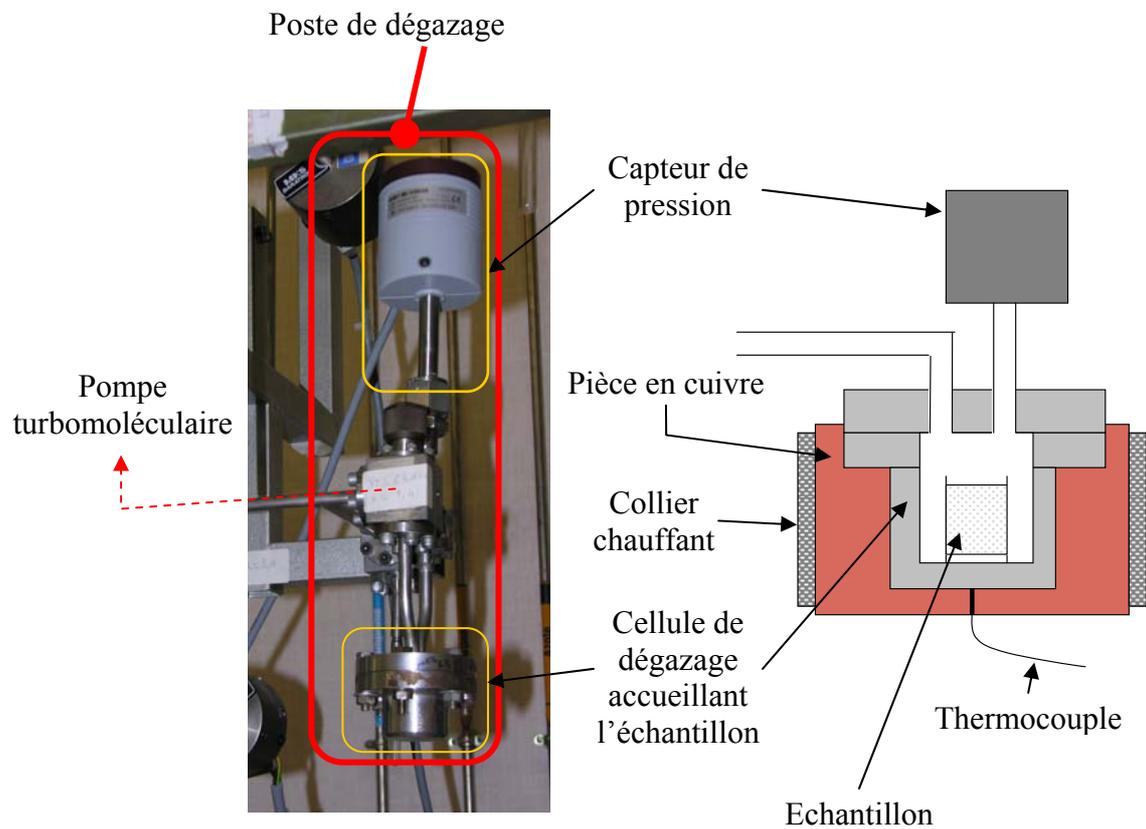
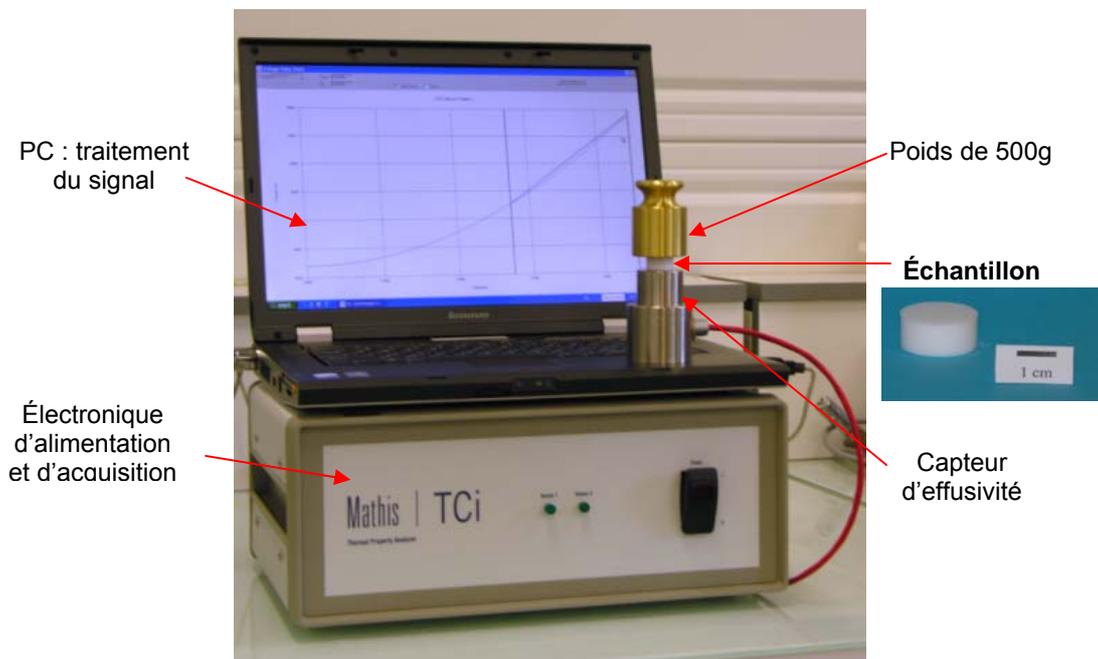


Figure B. Description du système utilisé pour effectuer le traitement thermique sous vide de matériau

Annexe 3 - Mesure d'effusivité d'échantillons monolithiques de silice

Une évaluation des propriétés thermiques d'échantillons de silice pressée est effectuée par mesure d'effusivité. L'appareillage utilisé (cf. *Figure C*) est constitué d'un capteur détaché d'une électronique d'alimentation et d'un ordinateur de traitement de données. La mesure étant fortement dépendante de la qualité du contact entre l'échantillon et le capteur, un poids de 500g est appliqué pour stabiliser l'ensemble de façon reproductible.



Le capteur séparé de l'électronique d'acquisition peut être intégré à différents montages expérimentaux (cf. *Figure D* et *Figure E*) permettant d'effectuer des mesures sous atmosphères à humidité relative contrôlée et variable.

Dans le cas de la mesure à 0%HR (cf. *Figure D*), l'échantillon est préalablement dégazé sous vide jusqu'à ce qu'une pression de 0,1 Pa soit atteinte et stable sous vide statique. Puis, il est remis à la pression ambiante par de l'air sec et caractérisé sans que la cloche à vide ne soit retirée.

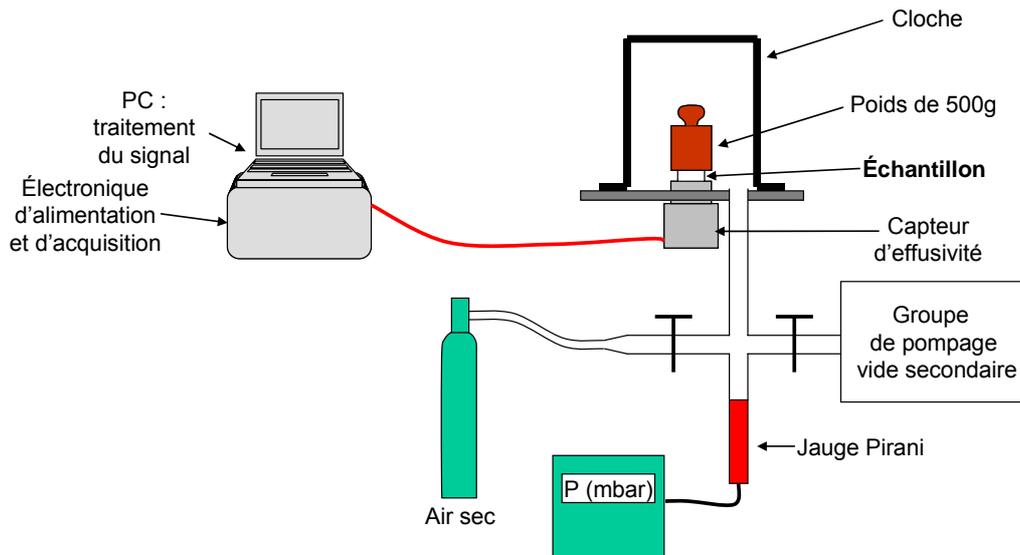


Figure D. Schéma du montage expérimental de mesures d'effusivité sous air sec (0%HR)

Les enceintes climatiques n'étant pas configurées pour générer des humidités relatives inférieures à 50%HR, un deuxième montage a été développé afin de réaliser les mesures entre 0%HR et 50%HR (cf. *Figure E*). Dans ce cas, l'humidité relative est ajustée à l'aide d'un générateur alimentant la cellule dans laquelle est placé l'ensemble capteur/échantillon/poids. Ensuite, au-delà de 50%HR les mesures sont directement effectuées en enceinte climatique.

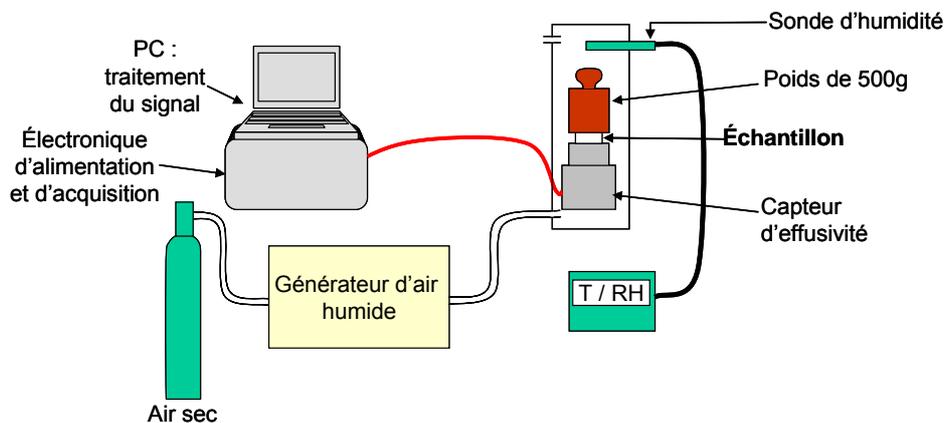


Figure E. Schéma du montage expérimental de mesures aux basses humidités relatives (<50%HR)

Préalablement à chaque caractérisation, les échantillons sont mis en stabilisation pendant 24h à l'humidité relative de mesure. Aux basses humidités (<50%HR), des solutions salines sont utilisées. Au-delà de 50%HR, les échantillons sont stabilisés directement dans l'enceinte climatique dont on ajuste la consigne.

Annexe 4 - Calcul de la quantité totale de masse adsorbée en fonction de l'humidité relative

Par analyse thermogravimétrique, il est possible de quantifier la masse totale adsorbée M_{ads} ($\text{mg} \cdot \text{g}_{\text{SiO}_2}^{-1}$) par une silice pour une condition climatique de référence donnée (cf. II.2.2 et III.3.2.1.2). Dans le cadre de notre travail, nous avons défini cette condition comme étant 20°C-44%HR. Cette concentration étant variable en fonction de l'humidité relative, nous adopterons par la suite la notation $M_{\text{ads } X\%HR}$ afin d'indiquer l'humidité relative X%HR à laquelle correspond la quantité totale de masse adsorbée.

Lors de la mesure d'isothermes d'adsorption de vapeur d'eau, la quantité mesurée $m_{\text{H}_2\text{O } X\%HR}$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) est établie par rapport à la masse unitaire d'échantillon sec :

$$m_{\text{H}_2\text{O } X\%HR} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) = \frac{\text{masse d'eau adsorbée (mg) à } X\%HR}{\text{masse de matière sèche (g) à } 0\%HR}$$

Cette masse « sèche » est constituée en réalité de la silice et de la matière restant adsorbée à 0%HR. Donc, $m_{\text{H}_2\text{O } X\%HR}$ est également le résultat du rapport suivant :

$$m_{\text{H}_2\text{O } X\%HR} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) = \frac{\text{masse totale adsorbée (mg) à } X\%HR - \text{masse totale adsorbée (mg) à } 0\%HR}{\text{masse de silice (g) + masse totale adsorbée (g) à } 0\%HR}$$

Donc, en rapportant chaque terme de la fraction à la masse de silice vierge de matière adsorbée et si le séchage de l'échantillon n'induit pas une modification chimique de sa surface en dehors de la concentration d'eau physisorbée, l'équation suivante s'établit en chaque point de l'isotherme :

$$m_{\text{H}_2\text{O } X\%HR} = \frac{M_{\text{ads } X\%HR} - M_{\text{ads } 0\%HR}}{\left(\frac{M_{\text{SiO}_2} + M_{\text{ads } 0\%HR}}{1000} \right)}$$

où toutes les masses sont converties en concentrations de matière par unité massique de silice totalement vierge d'adsorbat ($\text{mg} \cdot \text{g}_{\text{SiO}_2}^{-1}$). Le coefficient 1000 est appliqué pour exprimer le dénominateur en $\text{g} \cdot \text{g}_{\text{SiO}_2}^{-1}$.

Ayant déterminé $M_{\text{ads } 44\%HR}$ et connaissant $m_{\text{H}_2\text{O } 44\%HR}$, il est donc possible de calculer $M_{\text{ads } 0\%HR}$ par la relation :

$$M_{\text{ads } 0\%HR} = \frac{M_{\text{ads } 44\%HR} - m_{\text{H}_2\text{O } 44\%HR} \times \frac{M_{\text{SiO}_2}}{1000}}{1 + \frac{m_{\text{H}_2\text{O } 44\%HR}}{1000}}$$

M_{SiO_2} étant égale $1000 \text{ mg} \cdot \text{g}_{\text{SiO}_2}^{-1}$, cette relation se simplifie de la manière suivante :

$$M_{\text{ads } 0\%HR} = \frac{M_{\text{ads } 44\%HR} - m_{\text{H}_2\text{O } 44\%HR}}{1 + \frac{m_{\text{H}_2\text{O } 44\%HR}}{1000}}$$

Il est finalement possible de calculer $M_{\text{ads } X\%HR}$ en chaque point de l'isotherme d'adsorption d'eau par l'équation (4) déduite de (1).

$$M_{\text{ads } X\%HR} = M_{\text{ads } 0\%HR} \times \left(1 + \frac{m_{\text{H}_2\text{O } X\%HR}}{1000} \right) + m_{\text{H}_2\text{O } X\%HR}$$



Benoît MOREL

VIEILLISSEMENT THERMOHYDRIQUE DE SILICES NANOMETRIQUE



Résumé

Les silices nanométriques constituent un excellent composant pour la réalisation de systèmes qualifiés de super isolants thermiques. Néanmoins, leur chimie de surface et leur microstructure induisent de fortes capacités d'adsorption d'eau altérant leur propriété isolante. De plus, l'interaction de l'eau adsorbée avec leur chimie de surface et leur microstructure pose question. Une étude de vieillissement climatique accéléré de silices nanométriques a donc été effectuée. Il en ressort que plus l'humidité relative et/ou la température sont élevées, plus la surface des particules de silice devient hydrophile et plus leur surface spécifique diminue. En fonction de leurs ampleurs respectives, ces modifications physico-chimiques sont responsables d'évolutions opposées de la capacité d'adsorption d'eau, selon le type de silice, et de renforcements mécaniques. Quant à la conductivité thermique, elle est principalement affectée par la concentration d'eau adsorbée.

Silice, poudre, adsorption, eau, hydroxylation, vieillissement, atmosphère humide, isolation thermique.

Résumé en anglais

The nanometric silicas are an excellent component for the implementation of systems described as super thermal insulation. However, their surface chemistry and microstructure lead to strong adsorption capacity of water altering their insulating properties. In addition, the interaction of adsorbed water with their surface chemistry and microstructure break issue. An accelerated climatic ageing study of nanometric silicas was carried out. It shows that over the relative humidity and / or temperature are high, over the surface of silica particles becomes hydrophilic and their specific surface decreases. Depending on their respective sizes, the physical and chemical changes are responsible for opposite changes adsorption capacity of water, depending on the type of silica, and mechanical reinforcements. As for the thermal conductivity, it is mainly affected by the concentration of adsorbed water.

Silica, powder, adsorption, water, hydroxylation, ageing, wet atmosphere, thermal insulation.