THÈSE

Pour obtenir le grade de

Docteur

Délivré par l'**École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier**

Préparée au sein de l'école doctorale Sciences Chimiques Balard
Et de l'unité de recherche Institut Charles Gerhardt Montpellier

Spécialité : **Chimie et physicochimie des matériaux**

Présentée par **François Villemot**

Adsorption et transport dans des solides poreux hiérarchisés

Soutenue le 25 Novembre 2014 devant le jury composé de

Lydéric BOCQUET, Directeur de Recherche, École Normale Supérieure	Rapporteur
François-Xavier COUDERT, Chargé de Recherche, Chimie ParisTech	Rapporteur
Dirk DE VOS, Professeur, KU Leuven	Examinateur
François FAJULA, Directeur de Recherche, École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier	Examinateur
Antoine GEDEON, Professeur, Université Pierre et Marie Curie	Examinateur
Anne GALARNEAU, Directrice de Recherche, École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier	Invitée
Benoît COASNE, Chargé de Recherche, École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier	Directeur de thèse

Table des matières

Introduction **1**

1 Solides poreux **5**

1.1 Les solides poreux 6

1.1.1 Les solides microporeux 8

Les carbones 8

Les zéolithes 9

Les Metal-Organic Frameworks 10

1.1.2 Les solides mésoporeux 11

1.1.3 Les solides poreux hiérarchisés 13

Zéolithes mésoporeuses 14

Synthèse *in-situ* 16

1.2 Phénomènes d'adsorption 16

1.2.1 Modèles d'adsorption 17

Modèle de BET 19

1.2.2 Adsorption dans les solides mesoporeux 21

Équation de Kelvin 22

Méthode BJH 24

Modèle de Derjaguin 24

Température de condensation capillaire 26

1.2.3 Adsorption dans les solides microporeux 27

Enthalpie d'adsorption 28

Détermination de la surface spécifique d'un solide poreux 29

1.3 Dynamique et transport dans des solides poreux 30
1.3.1 Diffusion 30
1.3.2 Transport 32
Loi de Darcy 32
Limites d'application de la loi de Darcy 33
Hydrodynamique dans les milieux poreux 33

2 Simulation moléculaire 35
2.1 Mécanique Statistique 36
2.1.1 Principes fondamentaux 36
2.1.2 Ensemble Canonique 39
2.1.3 Ensemble Grand Canonique 39
2.2 Méthodes Monte-Carlo 40
2.2.1 Chaînes de Markov 41
2.2.2 Probabilités des pas Monte-Carlo 42
2.3 Méthode de la Dynamique Moléculaire 45
2.3.1 Intégration des équations de Newton 45
2.3.2 Dynamique dans d'autres ensembles 46
2.3.3 Coefficients de diffusion 47
2.3.4 Viscosité 48
2.3.5 Dynamique Moléculaire hors d'équilibre 49
2.4 Interactions inter-moléculaires 51
2.4.1 Modèle de Lennard-Jones 52
2.4.2 Conditions périodiques aux limites 53
2.4.3 Interactions électrostatiques 54
2.4.4 Programme de simulation Monte-Carlo 56

3 Adsorption dans des solides poreux hiérarchisés 58
3.1 Modèles de solides poreux hiérarchisés 59
3.1.1 Matériau mésoporeux possédant des murs microporeux 62
3.1.2 Cristal microporeux supporté dans un mésopore de silice 63
3.2 Caractérisation des solides poreux hiérarchisés 66
3.2.1 Cartes d'énergie 66
3.2.2 Distribution de tailles de pore 68
3.2.3 Surfaces spécifiques 71

3.3 Adsorption dans les solides poreux hiérarchisés 75
3.3.1 Principe de superposition 77
3.3.2 Utilisation du modèle de Derjaguin 79
3.3.3 Influence de la nanoporticule microporeuse 82
3.4 Conclusion 84

4 Caractérisation par adsorption 87
4.1 Introduction 88
4.2 La méthode du *t-plot* 90
4.3 Application aux MOFs hiérarchisés 92
4.3.1 Surface de référence 92
4.3.2 Détermination de la surface spécifique 95
4.4 Application aux matériaux siliciques 99
4.4.1 Zéolithes mésoporeuses 100
Synthèse 100
Caractérisation 104
4.4.2 *t-plots* de référence 104
4.4.3 Mélanges mécaniques 111
4.4.4 Solides poreux hiérarchisés 113
4.5 Principe de superposition 115
4.5.1 Mélanges mécaniques 116
4.5.2 Solide poreux hiérarchisés 117
4.5.3 Comparaison avec la méthode du *t-plot* 119
4.5.4 Conclusion 119

5 Diffusion et transport dans des solides poreux hiérarchisés 121
5.1 Diffusion à l'équilibre 123
5.1.1 Metal-Organic Framework 124
5.1.2 Solides poreux hiérarchisés 127
5.2 Dynamique hors équilibre 130
5.2.1 Profils de vitesse 131
5.2.2 Viscosité 133
5.2.3 Effet de taille finie 136
5.3 Transport multi-échelles 137
5.3.1 Modèle 138
5.3.2 Approche sur réseau 140

5.3.3 Calibration 142
5.3.4 Fluide non confiné 145
5.3.5 Influence de l'isotherme d'adsorption et du coefficient de transport 147
5.3.6 Mésopores de Cu-BTC 151
5.3.7 Mélange de différents types de porosité 154
5.3.8 Solides microporeux et gaz non confiné 156
5.4 Conclusion 158

Conclusion **160**

Bibliographie **165**

Introduction

À l'intérieur d'un solide, les atomes peuvent s'arranger selon de nombreux schémas. Ils peuvent par exemple former un réseau cubique simple, comme dans un cristal de sel, ou être positionnés de façon désordonnée, comme dans un verre. Les solides poreux sont des solides dans lesquels les atomes sont arrangés de telle sorte qu'il existe des pores (du vide) au sein du matériau. La partie solide du matériau (les murs) forme la matrice poreuse. Cette matrice peut être cristalline ou au contraire amorphe. Les pores peuvent quand à eux former un réseau ordonné, ou créer une porosité désordonnée. Si ces pores sont de plus connectés avec la surface du solide, alors ils forment des cavités dans lesquelles des molécules peuvent s'introduire. De nombreuses substances naturelles sont poreuses, comme certaines roches ou bien le bois. Des matériaux façonnés par l'homme le sont aussi, comme le ciment ou la terre cuite. La description de phénomènes propres à ces solides, comme le gonflement du bois lorsque le taux d'humidité augmente, ne peut se faire qu'en prenant en compte la porosité de la structure. De plus, les molécules qui sont présentes à l'intérieur des pores sont affectées par la paroi du solide, ce qui modifie leurs propriétés. Par exemple, la densité d'une substance peut être plus importante lorsqu'elle se trouve à l'intérieur de pores ; on dit alors que la substance est adsorbée. De même, certaines réactions chimiques sont favorisées lorsqu'elles se déroulent dans un solide poreux. Cette interaction entre solide poreux et molécules étrangères dépend de la nature chimique du solide, mais aussi de l'arrangement de ses pores.

La présence de pores dans un solide a de nombreuses conséquences. Ces conséquences peuvent, dans certains cas, être considérées comme néfastes. Par exemple, si les pores d'un solide sont saturés en eau, alors il peut devenir sensible au gel. En effet, lorsque l'eau gèle, elle occupe un volume plus important. Ce gonflement va donc provoquer une

contrainte mécanique sur le solide, et peut le fragiliser [1, 2]. Ces pores peuvent également se remplir d'autres substances indésirables, ou fournir un milieu propice au développement de bactéries. Pour cette raison, des traitements sont parfois effectués pour bloquer la porosité d'un solide. C'est une des raisons principales pour lesquelles le bois est vernis, ou que les terres cuites sont vitrifiées. Cependant, les propriétés des solides poreux peut également être mises à contribution dans de nombreuses applications. Ces applications sont principalement obtenues avec des solides poreux dont les pores sont nanométriques. La particularité des pores dont la taille est de l'ordre du nanomètre est que cette taille est de l'ordre de celle des molécules et des interactions moléculaires. Par conséquent, les molécules adsorbées dans ces pores sont affectées par leur proximité avec la surface du solide, et c'est notamment cette interaction que modifie leur propriétés. Parmi les caractéristiques des solides poreux, leur tendance à capter les molécules extérieures peut être utilisée pour le stockage ou la filtration [3, 4]. Le fait que certaines réactions chimiques se réalisent plus facilement au sein de la structure poreuse fait que ces solides peuvent être utilisés comme catalyseurs [5, 6]. Pour ces raisons, les solides poreux sont très largement utilisés dans l'industrie. La production annuelle de zéolithes (des solides poreux siliciques présents naturellement dans certaines roches) est de l'ordre de 3 millions de tonnes. Afin d'optimiser l'utilisation de ces solides, il est donc primordial de comprendre comment la structure poreuse modifie les propriétés des substances adsorbées. Une grande partie de la recherche dans le domaine des solides poreux est également axée sur les techniques de synthèses. Le but étant dans ce cas de produire de nouvelles structures adaptées à une application précise, ou bien alors d'améliorer les techniques existantes.

Cette thèse s'intéresse à un type de solides poreux particulier : les solides poreux hiérarchisés [7]. Ces matériaux possèdent une porosité multi-échelles ordonnée, c'est-à-dire qu'ils combinent plusieurs échelles de porosité, et que celles-ci sont connectées d'une certaine façon. Le but de combiner plusieurs échelles de porosité est de profiter des avantages de chacune d'entre elles. Plus précisément, ces solides contiennent des petits pores, qui leur confèrent des propriétés remarquables pour de nombreuses applications. Typiquement, ces petits pores sont des micropores, c'est-à-dire que leur taille est inférieure à 2 nm. Du fait de leur taille qui est de l'ordre de quelques fois le diamètre des atomes, ces pores entraînent un fort effet de confinement sur les substances qui y sont adsorbées. Cet effet de confinement a d'importantes conséquences sur l'adsorption et le transport [8, 9]. De plus grands pores, qui favorisent la diffusion de molécules au sein de la structure poreuse, sont de plus connectés à ces petits pores. Il peut s'agir de mésopores, dont le diamètre est de 2-50 nm, ou de macropores, dont le diamètre est supérieur à 50 nm. D'une

manière générale, plus les pores sont grands, plus la diffusion de molécules en leur sein est rapide. L'ajout de très grands pores dans une structure microporeuse va donc d'avantage augmenter la diffusion que si des pores plus petits étaient ajoutés. Cependant, l'ajout de grands pores a un effet négatif : ces pores occupent un volume qui était précédemment occupé par de la microporosité. Or, c'est cette microporosité qui fournit les propriétés recherchées pour les applications spécifiques des solides poreux hiérarchisés. Il y a donc un compromis à trouver entre les effets positifs et négatifs crées par l'ajout de ce second réseau de pores, afin d'obtenir le matériau le plus efficace possible pour une application donnée. L'émergence des solides poreux hiérarchisés est relativement récente [10]. Une grande partie des progrès qui ont été réalisés dans les voies de synthèse de ces structures multi-échelles ont été accomplis ces dernières années. Cependant, même si l'intérêt de combiner plusieurs échelles de porosité a déjà été démontré pour certaines applications, peu d'études portent sur le rôle exact joué par chacune de ces échelles.

Le but de cette thèse est d'étudier, par des méthodes de simulations moléculaires, les interactions entre les différentes échelles de porosité qui constituent un solide poreux hiérarchisé. L'utilisation de simulations moléculaires a plusieurs avantages. Tout d'abord, la structure des solides poreux étudiés est parfaitement connue. Au contraire, il est parfois difficile de déterminer la façon dont les échelles de porosités sont connectées entre elles dans un échantillon expérimental. Un autre avantage de la simulation est qu'elle permet de faire des comparaisons plus facilement. Par exemple, un solide poreux hiérarchisé contenant deux réseaux de pores peut être comparé à deux systèmes de références, qui sont les deux réseaux de pores pris indépendamment. Ces réseaux peuvent être générés avec exactement la même morphologie que ceux présents dans la structure hiérarchique. Plusieurs questions se posent quand aux propriétés des solides poreux hiérarchisés. Par exemple, l'effet d'une porosité hiérarchique sur la structure et la thermodynamique de l'adsorbat n'a pas été étudié. Comprendre comment les interactions entre les différentes échelles de porosité affectent l'adsorption est pourtant très important. Les procédés reposant sur l'adsorption (stockage, séparation de phases) vont bien sûr être affectés par ces interactions. De plus, les mesures d'adsorption (principalement d'azote) sont la méthode la plus couramment utilisée pour la caractérisation de la porosité d'un solide. Une étude des spécificités de l'adsorption dans des solides poreux hiérarchisés peut donc permettre d'améliorer les techniques de caractérisation. De plus, la diffusion et le transport dans un solide poreux dépendent de la connectivité du réseau de pores [11, 12]. La connexion de plusieurs réseaux de pores va donc fortement affecter la diffusion et le transport. Une meilleure compréhension de ces phénomènes est nécessaire pour pouvoir optimiser la

structure des solides poreux hiérarchisés pour des applications spécifiques.

Ce manuscrit est composé de cinq chapitres. Le premier chapitre décrit les caractéristiques générales des solides poreux, la structure de certains des solides les plus couramment utilisés, ainsi que celle des solides poreux hiérarchisés. Un état de l'art sur les phénomènes d'adsorption et de dynamique dans les solides poreux est ensuite effectué. Le second chapitre détaille les méthodes utilisées dans cette thèse. Il contient un rappel sur les fondements de la mécanique statistique ainsi que sur différents ensembles thermodynamiques. Les techniques de simulation Monte Carlo et de Dynamique Moléculaire, qui reposent sur la mécanique statistique, sont ensuite décrites. Le troisième chapitre est le premier chapitre de résultats. Il détaille la façon dont les modèles de solides poreux hiérarchisés sont obtenus à partir d'un Metal-Organic Framework (MOF) microporeux. L'adsorption d'azote à 77K est ensuite étudiée dans ces modèles. L'effet de la combinaison des échelles de porosité est mis en évidence en comparant les isothermes d'adsorption à des isothermes de référence. Pour plus de simplicité, la déformation de la structure sous adsorption est négligée (cet effet peut être important dans certains MOFs [13]). Le chapitre suivant se concentre sur la caractérisation des solides poreux à partir de mesures d'adsorption. La validité de plusieurs méthodes est discutée en comparant des solides poreux hiérarchisés à des systèmes possédant plusieurs échelles de porosité qui ne sont pas interconnectées. Enfin, le dernier chapitre traite de la dynamique et du transport. L'autodiffusion de molécules dans les différents modèles de solides poreux hiérarchisés est discutée. L'écoulement d'azote au sein de ces structures est ensuite étudié par Dynamique Molécules hors d'équilibre. Finalement, un modèle décrivant le transport et l'adsorption dans des solides multi-échelles est calibré à partir des résultats de simulations moléculaires, afin de pouvoir décrire le transport dans des systèmes de plus grandes tailles.

Chapitre 1

Adsorption et transport dans les solides poreux

Sommaire

1.1 Les solides poreux 6

1.1.1 Les solides microporeux 8

1.1.2 Les solides mésoporeux 11

1.1.3 Les solides poreux hiérarchisés 13

1.2 Phénomènes d'adsorption 16

1.2.1 Modèles d'adsorption 17

1.2.2 Adsorption dans les solides mesoporeux 21

1.2.3 Adsorption dans les solides microporeux 27

1.3 Dynamique et transport dans des solides poreux 30

1.3.1 Diffusion 30

1.3.2 Transport 32

Ce chapitre présente un état de l'art rapide sur les matériaux poreux, leurs propriétés d'adsorption, ainsi que le transport de fluides au sein de leur porosité. La première partie décrit de manière non exhaustive les solides poreux les plus utilisés en science des matériaux. La seconde partie traite du comportement des différentes classes de matériaux poreux vis-à-vis de l'adsorption. La dernière partie détaille quelques lois de transport, ainsi que leurs applications dans le cas de milieux poreux.

1.1 Les solides poreux

Un solide poreux est un matériau possédant une grande fraction de vide, qui coexiste avec la matière formant la structure du solide. Ces solides peuvent exister sous forme naturelle, tels que les éponges, les argiles ou les zéolithes, ou être synthétisés en laboratoire. Les différentes grandeurs qui caractérisent un solide poreux sont la proportion de son volume occupée par du vide (il s'agit de sa porosité), la morphologie de ses pores (leurs tailles et leurs formes), sa topologie (les connections éventuelles entre ses pores) et la chimie de surface du matériau. Le réseau de pore au sein de la structure du matériau conduit à une surface de contact entre le solide et le milieu extérieur largement supérieure à celle d'un matériau non poreux ; cette surface peut atteindre des valeurs de plusieurs milliers de mètres carrés par gramme de matériau poreux. De plus, la surface du matériau interagit avec tous les atomes et molécules qui sont présents dans la porosité du solide, ce qui entraîne un fort effet de confinement. La grande quantité de surface et les effets de confinement sont les deux principaux critères qui confèrent aux solides poreux leurs propriétés physiques et chimiques particulières. De celles-ci découlent de nombreuses applications. Parmi ces applications, on peut citer l'échange ionique, qui consiste à remplacer un ion présent dans une solution par un ion qui appartient à la structure poreuse. Cet échange, qui est principalement possible grâce aux zéolithes, permet de purifier et décontaminer de l'eau [14, 15, 16]. Une autre application est la réalisation de tamis moléculaires. Un tamis va permettre de séparer différentes espèces chimiques en fonction de leur taille. En effet, si une molécule est trop grande pour pouvoir pénétrer dans les pores du solide poreux, elle sera bloquée à sa surface, alors que des molécules plus petites auront la possibilité de passer au travers. Ces tamis moléculaires peuvent par exemples être utilisés comme absorbeurs d'humidité, en laissant entrer les molécules d'eau en leur sein, tout en bloquant toutes les autres (une surface fortement hydrophile améliore aussi l'efficacité du procédé) [17, 18, 19]. Ces solides sont également

très largement utilisés en catalyse, notamment pour le craquage et le raffinage des huiles lourdes pour l'industrie pétrolière [20, 5, 6].

Pour une chimie de surface donnée, le confinement est principalement dû à la taille des pores. Pour cette raison, l'IUPAC classe les solides poreux en trois grandes catégories suivant la taille de leurs pores [21]. Les matériaux microporeux ont des pores dont la taille est inférieure à 2 nm, ce qui correspond à quelques fois la taille des molécules qui peuvent être confinées dans leur porosité (le diamètre d'une molécule d'eau est d'environ 0.3 nm, et celui d'une molécule d'azote 0.36 nm). Les solides mésoporeux ont des pores compris entre 2 et 50 nm, soit de l'ordre d'une dizaine de tailles moléculaires. Et les solides macroporeux ont des pores de plus de 50 nm. Cette classification repose sur le fait que les propriétés physiques des substances adsorbées dépendent fortement de la taille des pores. Le diamètre typique des micropores est de l'ordre de quelques tailles moléculaires. Cette taille correspond donc à une des dimensions maximales de la phase thermodynamique composée par les molécules présentes dans les micropores. Cette restriction spatiales change les comportements collectifs, et il n'y a par exemple pas de transitions de phases du premier ordre dans les micropores. De plus, le rapport surface sur volume est très important, et les interactions moléculaires entre la matrice poreuses et les molécules adsorbées sont prédominantes. La taille des mésopores est plutôt de l'ordre de la dizaine de diamètres moléculaires. Il est ainsi possible d'observer des effets collectifs, qui sont affectés par le confinement du solide. Les transitions de phases de fluides confinés dans des mésopores sont donc différentes de celles du fluide pur. Par exemple, l'équation de Gibbs-Thomson prévoit que dans des géométries confinées, la température de liquéfaction d'un solide est plus basse que dans le cas non confiné [22], ce qui a été mis en évidence pour les solides mésoporeux [23, 24]. Dans les macropores, seules les molécules proches de la surface ressentent les interactions avec les atomes du solide. La majorité du fluide se comporte comme un fluide non confiné. Le comportement du fluide dans un pore est donc avant tout gouverné par le rapport entre le diamètre σ des molécules du fluide, et le diamètre D du pore. Un solide microporeux correspond donc à $D \simeq \sigma$, un mésopore est de taille $D \simeq 10\sigma$ et les macropores ont des diamètres $D \geq 100\sigma$. Habituellement, les pores d'un matériau ne sont pas tous de la même taille. Deux cas de figures sont alors possibles. Soit ces tailles sont toutes proches les unes des autres, et l'ensemble des pores appartiennent à la même classe (micropore, mésopore ou macropore), soit le solide combine plusieurs types de porosités. Dans ce deuxième cas, on parle d'un solide poreux multi-échelle.

1.1.1 Les solides microporeux

Ces solides ont des pores de très petites tailles ($< 2\ nm$). Ils peuvent exister sous forme cristalline, comme les zéolithes, Metal-Organic Frameworks ou les argiles. Ces structures cristallines peuvent être formées de cages sphériques, de canaux, ou bien encore de feuillets. D'autres solides microporeux ont par contre une structure désordonnée, comme par exemple les carbones poreux.

Les carbones

Les carbones poreux sont parmi les matériaux microporeux les plus utilisés [25, 26, 27], notamment car ils peuvent être synthétisés en très large quantité et à faible coût. Leurs applications couvrent par exemple la réalisation de filtres pour des applications domestiques (carafes d'eau, filtres d'aquarium) ou industriels [28, 3] (adsorption de solvants, déchloration d'eau). La synthèse de carbone poreux se fait en chauffant une substance riche en carbone (fibre de coco, tourbe, poussière de bois ou polymère) à haute température, dans une atmosphère pauvre en oxygène [29]. C'est de cette façon que le charbon naturel est créé ; lorsque de la matière organique plonge dans la croûte terrestre, elle est exposée à de hautes températures et pressions. Ces conditions extrêmes la transforment petit à petit en une matière principalement composée de carbone. Cette pyrolyse de matière organique, qu'elle soit naturelle ou réalisée industriellement, conduit habituellement à un charbon peu poreux (même si la porosité dépend du type de matière organique utilisée et de la température de synthèse [30, 31]). Ce charbon peut être alors activé. Il peut s'agit d'une activation physique, réalisée en injectant un gaz (vapeur d'eau ou dioxyde de carbone) à haute pression, afin d'oxyder la matrice de carbone et créer des pores. L'activation chimique se réalise en imprégnant le matériau avec un agent activant (acide phosphorique, hydroxyde de potassium, chlorure de calcium) avant la pyrolyse, et la porosité est directement obtenue après lavage du matériau pyrolysé. Les solides obtenus après activation ont une structure désordonnée, composée principalement d'atomes de carbone, et possédant une grande surface spécifique ($> 500\ m^2/g$).

Les nanotubes de carbone (CNT) sont des cylindres formés uniquement d'atomes de carbone. Ce sont les matériaux les plus durs et rigides connus (module de Young de l'ordre du TPa, contrainte d'élongation à la rupture de 10 à 100 GPa suivant la géométrie [32]). Certains d'entre eux possèdent de plus une grande conductivité thermique

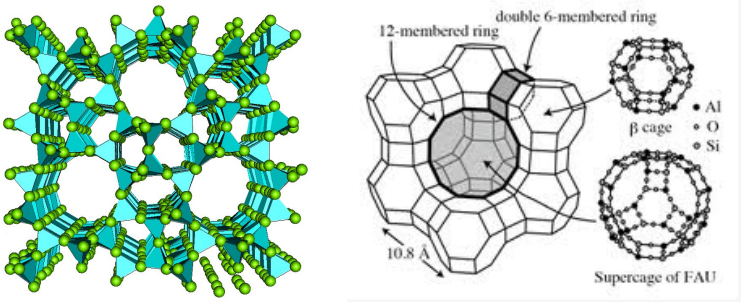


FIGURE 1.1: Deux exemples de zéolithes. Gauche : MFI, avec ses canaux de 5.5 Å, d'après Price [38]. Droite : faujasite avec ses deux types de cages, d'après Nozue [39].

et électrique [33, 34], alors que d'autres sont semi-conducteurs [35, 36]. Actuellement, l'usage industriel est principalement sous forme d'additif. Les matériaux composites, formés d'un substrat (fibre de carbone, laine de verre) et d'une résine voient leurs propriétés mécaniques fortement améliorée par l'ajout de nanotubes de carbones dans la résine [37]. L'autre particularité des nanotubes est le fait que leur diamètre est très faible (de l'ordre du nanomètre) devant leur longueur (pouvant être de plusieurs microns), ce qui en fait des solides principalement unidimensionnels.

Les zéolithes

Les zéolithes sont des formes cristallines d'alumino-silicates. Elles existent sous plus de 150 formes cristallines différentes, ayant différentes tailles de pores et morphologies. Elles peuvent exister à l'état naturel ou être synthétisées en laboratoire [40, 41, 42]. Elles sont formées par un assemblage de tétraèdres, constitués d'un atome de silicium ou d'aluminium entouré de 4 atomes d'oxygènes. Chacun de ces oxygènes est partagé par deux tétraèdres voisins, de telle sorte qu'il a toujours deux atomes d'oxygène par atome métallique (silicium ou aluminium). Un assemblage de tétraèdres de silicium est électriquement neutre, mais les tétraèdres contenant un atome d'aluminium sont en revanche chargés négativement. Pour que la charge totale soit neutre, les zéolithes contiennent des ions positifs qui compensent la charge des aluminiums. La chimie des zéolithes dépend donc du rapport entre le nombre d'atomes de silicium et d'aluminium, et de la nature des cations (Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Ba). Leurs structures poreuses dépendent elles de l'arrangement des tétraèdres. Ces arrangements conduisent à la formation de cages, c'est-à-dire de pores à peu près sphériques comme les cages sodalites de la faujasite, ou à la

formation de canaux comme dans le cas des zéolithes de type MFI. Les zéolithes sont principalement utilisées en catalyse [43, 44], pour le craquage des alcanes [45, 46], ou alors pour effectuer des échanges d'ions [7], pour la dépollution notamment [47].

Les Metal-Organic Frameworks

Les Metal-Organic Frameworks (MOFs) sont une nouvelle classe de matériaux hybrides, dont le squelette cristallin est composé de parties inorganiques (des sites métalliques) et des parties organiques (principalement des polycarboxylates ou des polyphosphonates) reliées entres elles [48, 49]. Les sites métalliques sont les éléments qui permettent de stabiliser le réseau organique, et d'obtenir une structure cristalline. Le principal intérêt des MOFs, par rapport aux matériaux poreux minéraux, est la très grande richesse que procure l'association ligands/sites métalliques. En effet, un très grand nombre de ligands différents peuvent être utilisés. Remplacer un ligand par un autre permet de changer la chimie du matériau, et également la taille de la maille crystallographique, tout en gardant la même structure cristalline. La longueur de la chaîne organique influe sur la taille de pore, alors que le nombre de sites métalliques auxquels chaque ligand est lié change la forme des pores et modifie les propriétés mécaniques de l'ensemble. Il est également possible de greffer des groupes actifs sur la partie organique des MOFs, ce qui modifie la chimie de surface et ouvre la voie à de nouvelles applications [50]. Par ailleurs, l'éventail de métaux qui peuvent être utilisés est plus vaste que pour des matériaux minéraux. Les MOFs donnent ainsi accès à une chimie qui n'est pas accessible avec les zéolithes ou les carbones par exemple. Néanmoins, du fait de la présence de parties organiques, ils ont une stabilité thermique plus faible celle que les zéolithes. Beaucoup de MOF ne sont également pas stable dans l'eau, ce qui limite fortement leurs applications potentielles. Néanmoins, il est parfois possible d'améliorer leur stabilité à l'eau par greffage [51, 52].

En faisant varier la nature des métaux et des ligands, il est possible de créer des MOFs pour une application spécifique. Par exemple, certains MIL peuvent séparer le méthane et le CO_2 à température ambiante [54, 55]. Ils sont aussi de bons candidats pour le stockage de gaz, dont l'hydrogène et le CO_2 [4, 56]. Certains MOFs sont également flexibles [13, 57, 58], avec une variation de volume très importante sous adsorption, les rendant utilisables en tant que capteurs (l'adsorption d'un composé est détectée par une modification de la structure cristalline du MOF).

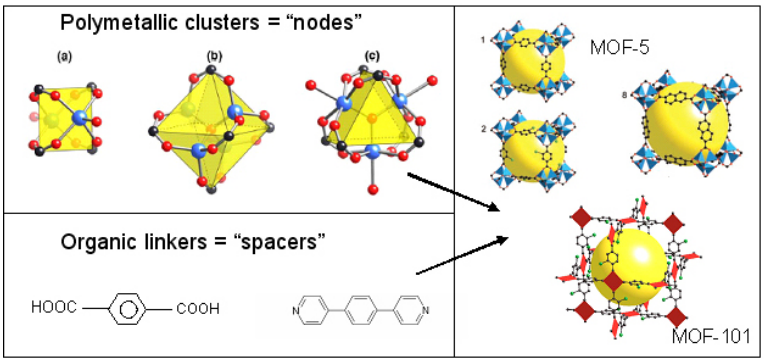


FIGURE 1.2: Exemple de Metal-Organic Framework. L'association de sites métalliques et de ligand organique conduit à la formation d'une structure poreuse cristalline. De nombreuses géométries peuvent être obtenues en changeant le site métallique ou le ligand. D'après Farrusseng [53].

1.1.2 Les solides mésoporeux

Les solides mésoporeux ont des pores dont le diamètre est compris entre 2 et 50 *nm*. Comme pour les microporeux, la matrice poreuse peut être de plusieurs natures. La silice est fréquemment utilisée, mais certains MOFs mésoporeux ont récemment été synthétisés [59, 60]. De plus, des mésopores sont habituellement présents dans les matériaux très désordonnés, comme par exemple dans les charbons actifs.

Les silices mésoporeuses peuvent avoir une porosité ordonnée et contrôlée, comme c'est par exemple le cas des MCM-41 ou des SBA-15, qui ont été synthétisés pour la première fois au début des années 1990 [62, 63]. La synthèse des ces matériaux se fait en solution, par *templating*, c'est-à-dire qu'un gabarit organique est utilisé pour obtenir la forme finale de la porosité. Ce gabarit est composé de tensioactifs, qui sont des molécules possédant une tête hydrophile et une chaîne alkyle hydrophobe. Si la densité de tensioactifs est suffisante, une transition de phase entraîne la formation de micelles cylindriques dont la surface est formée par les têtes, alors que le cœur est composé des chaînes alkyles, car cet arrangement optimise les interactions avec l'eau de la solution. La silice se condense ensuite sous forme amorphe autour de ces gabarits organiques. Le matériau obtenu après séchage est donc de la silice dans laquelle sont incrustées des molécules organiques. Cette partie organique est ensuite détruite par calcination, ce qui libère la porosité. Plusieurs topologies et morphologies peuvent être obtenues, suivant les conditions de synthèse et le surfactant utilisé. Par exemple, les MCM-41 sont composés d'un réseau hexagonal de mésopores parallèles entre eux. Le tensioactif

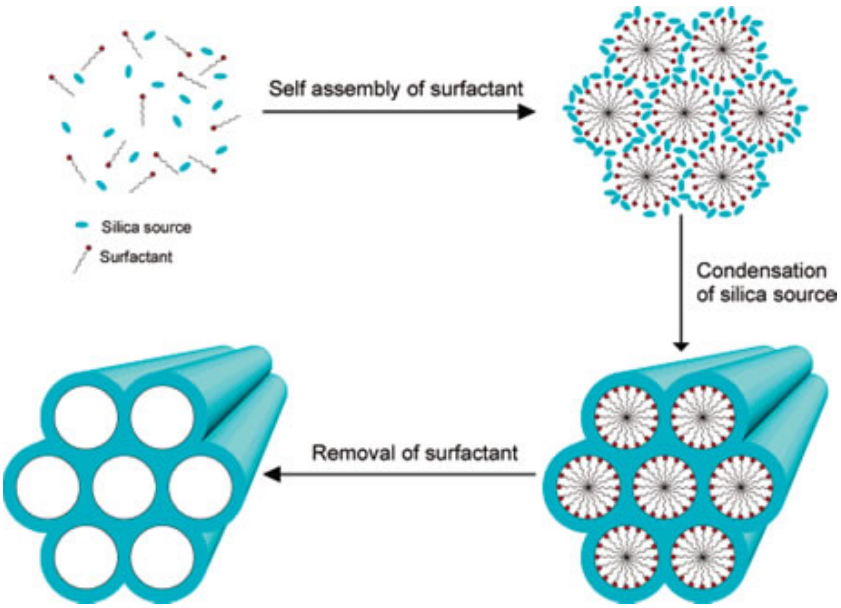


FIGURE 1.3: Schéma de la synthèse d'un MCM-41. Le gabarit organique est formé de molécules de surfactants assemblées en micelles cylindriques, répartis sur un réseau hexagonal. La matrice de silice est formée par condensation autour du gabarit. Le matériau poreux final est obtenu après calcination de la partie organique. D'après [61].

utilisé est un alkyltrimethylammonium (CTAB), qui forme des micelles cylindriques. En solution, il est possible d'organiser ces micelles selon un réseau hexagonal [64], ce qui permet d'obtenir la structure finale des MCM-41. De plus, en faisant varier la longueur des chaînes alkyles des tensioactifs, il est possible d'ajuster le diamètre des mésopores entre 2 et 10 nm [65, 66]. En changeant les conditions de synthèse, il est possible de modifier l'arrangement des micelles en solution, et d'obtenir des MCM-48, qui sont des solides dont les pores sont interconnectés et forment un réseau à trois dimension [67]. De leur côté, les SBA-15 sont formées autour d'un gabarit formé de micelles de copolymères blocs amphiphiles [68]. Ce gabarit conduit après calcination à des mésopores de plus grandes tailles (de 5 à 30 nm) que ceux des MCM-41. Ces pores sont éventuellement connectés entre eux par des micropores, suivant les conditions de synthèse [69]. Un des avantages de ces silices mésoporeuses est le fait que la connectivité des pores peut être contrôlée, et que la taille des pores peut être ajustée. Cette propriété est très utile pour les phénomènes d'adsorption, car elle permet de confronter des théories aux expériences. Les modèles qui décrivent d'adsorption dans des mésopores cylindriques (comme par exemple le modèle de Derjaguin détaillé dans la section 1.2.2) peuvent être comparé à des échantillons de MCM-41, dont la porosité est précisément connue. La comparaison

entre les MCM-48, les SBA-15 et les MCM-41 permet de plus d'étudier l'effet de la topologie des pores.

Il existe également des silices mésoporeuses qui possèdent un réseau de pores désordonné, tel que le Vycor ou les *controlled pore glasses* (CPG). Ces deux verres poreux sont synthétisés selon des procédures similaires. Un verre de borosilicate est d'abord préparé avec une composition 50-70%SiO_2, 1-10% Na_2O et le reste de B_2O_3. Ce verre est ensuite porté à une température comprise entre 500 et 750°C, ce qui entraîne une séparation de phase par décomposition spinodale à l'échelle microscopique [70]. Le système obtenu comprend donc deux phases entrelacées : une riche en silice, et l'autre riche en borate. Cette partie riche en borate peut ensuite être dissoute par traitement acide, pour ne laisser que la silice. Le solide ainsi obtenu est donc un verre de silice poreux, avec une porosité désordonnée [71, 72]. La porosité peut être ajustée en changeant la composition initiale, et est comprise entre 25 et 70% [73]. La taille des pores est quand à elle contrôlée par la cinétique de la décomposition, et peut aller de 4 à 400 *nm*.

1.1.3 Les solides poreux hiérarchisés

Certains solides poreux sont dits multi-échelles, car il possèdent plusieurs tailles de pore différentes. Par exemple, les sols possèdent de nombreuses tailles de pores différentes [74, 75]. Ils contiennent des roches microporeuses telles que du charbon ou des argiles. Du fait de leur structure granulaire, des mésopores et des macropores sont présents entre les grains. Un sous-ensemble des solides poreux multi-échelles est composé des solides poreux hiérarchisés. Ce terme est habituellement utilisé en référence à des solides dont les échelles de porosité sont connectées selon un certain schéma, et non pas de façon désordonnée. Dans ce cas, la combinaison de plusieurs échelles de porosité résulte de la volonté de tirer parti des avantages de chacune d'entre elles.

Comme nous l'avons vu, les matériaux microporeux ont de nombreuses applications dont l'origine physique ou chimique est liée au confinement de la phase adsorbée au sein des pores. Cependant, une conséquence de l'affinité entre le substrat et les molécules adsorbées est de fortement diminuer la diffusion de ces dernières. Dans la plupart des cas, les molécules adsorbées ont tendance à adhérer au squelette poreux et se déplacent moins vite qu'en l'absence de confinement. Cette adhérence conduit à un coefficient de diffusion au sein des micropores plusieurs ordres de grandeurs plus faible que celui de la phase non confinée (il existe des exceptions, comme par exemple l'eau dans les

nanotubes de carbone [76, 77]). Cette perte de mobilité est un effet indésirable pour les solides microporeux car il restreint l'accès à leurs sites actifs. En catalyse, il est nécessaire d'acheminer les réactifs au sein du solide poreux à l'endroit où la réaction chimique à lieu, puis d'en évacuer les produits. La diffusion est donc souvent le facteur limitant des réactions chimiques.

La diminution de la diffusivité est d'autant plus marquée que les pores sont petits. Autrement dit, l'adsorbat diffuse plus rapidement dans les pores de grande taille que dans les micropores. Pour cette raison, un moyen de contourner les problèmes de diffusion au sein des matériaux microporeux consiste à créer un second réseau de pores, de plus grandes tailles, dans le but d'augmenter la diffusion globale. Une analogie peut être tirée avec les réseaux routiers, qui sont construits en combinant des réseaux sur lesquels les vitesses de déplacement sont différentes. Les autoroutes, où la vitesse est la plus grande, sont connectés à des routes plus petites (nationales, départementales), elles même connectées à des routes encore plus petites, où la vitesse est encore réduite. Il existe une infinité de chemins reliant deux points très éloignés. Un chemin n'empruntant que des petites routes nécessitera un temps de parcours très long, car la vitesse de déplacement sur ces routes est faible, et le chemin n'est pas une ligne droite. À l'inverse, un itinéraire qui rejoint l'autoroute la plus proche, parcourt la majeure partie de la distance sur celle-ci puis rejoint la destination finale, sera beaucoup plus rapide. L'avantage d'interconnecter des réseaux poreux ayant différentes échelles de porosité sur lesquels les vitesses de déplacement sont différentes est donc évident. Cet avantage est potentiellement beaucoup plus grand pour des milieux poreux, car les différences entre coefficients de diffusion sont de plusieurs ordres de grandeurs. Dans cette partie, nous allons présenter quelques exemples de solides hiérarchisés.

Zéolithes mésoporeuses

Les zéolithes mésoporeuses sont des solides possédant des mésopores, et dont les murs sont de nature zéolithique. Autrement dit, il s'agit d'un cristal de zéolithe dans lequel se trouve également des mésopores. Ils possèdent donc une porosité hiérarchique micro-/mésoporeuse [78, 79, 80, 81, 82, 83, 84]. Plusieurs voies permettent d'obtenir ces zéolithes mésoporeuses. La première consiste à partir d'une silice mésoporeuse amorphe (de type MCM-41 ou SBA-15 par exemple), et à transformer les murs amorphes en zéolithes. Cette transformation est réalisée en imprégnant d'abord le solide mésoporeux avec

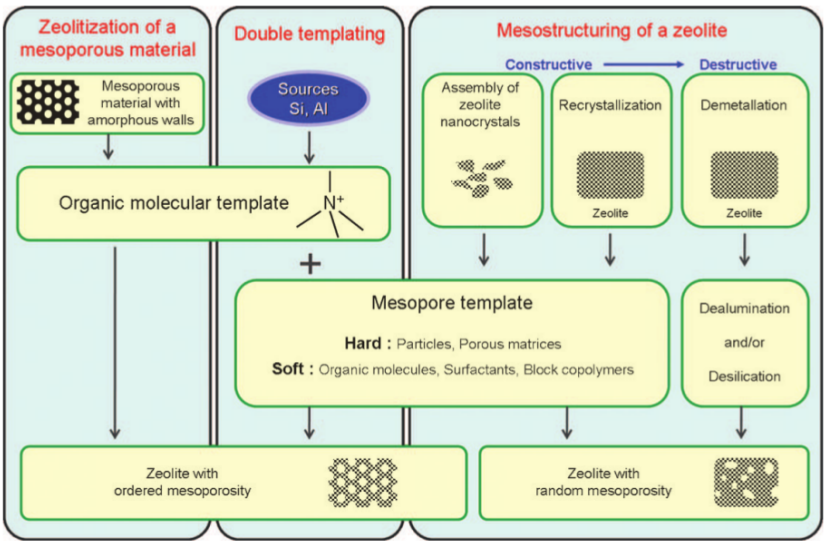


FIGURE 1.4: Différentes voies pour synthétiser des zéolithes mésoporeuses : transformation des murs d'un solide mésoporeux en zéolithe, synthèse direct de zéolithe mésoporeuse, ou ajout de mésopore dans une zéolithe pré-existante. Le matériau final peut avoir une porosité ordonnée ou désordonnée. D'après Chal et al. [78].

des gabarits moléculaires induisant la formation de micropores. Ensuite, la recristallisation des murs s'effectue à l'aide d'un traitement hydrothermal. Cette transformation pseudomorphique conserve la structure de la mésoporosité. La seconde approche consiste à synthétiser la structure hiérarchique directement, en une seule étape. Deux gabarits doivent alors être utilisés, l'un servant à induire la formation des micropores, l'autre servant à créer les mésopores. Comme gabarits mésoporeux, il est possible d'utiliser des nanotubes de carbones conduisant à des structures avec une distribution de taille de pores étroite, ou par exemple du noir de carbone qui conduit à une distribution plus large. La dernière voie consiste à partir de cristaux de zéolithes puis à y créer un réseau de pores. La création de ce réseau peut se faire par destruction d'un partie de la structure zéolithique (par désilication ou par déalumination), ce qui conduit à la création d'une porosité très désordonnée, ou par l'ajout de gabarit mésoporeux et recristallisation de la zéolite, qui conduit à une porosité ordonnée. Une représentation de ces différentes voies de synthèse est fournie dans la figure 1.4

Synthèse *in-situ*

Une approche différente pour obtenir des solides poreux hiérarchisés consiste à déposer des nanocristaux microporeux à l'intérieur d'un réseau existant de mésopores et/ou de macropores [85, 86]. Cette voie a été récemment exploitée pour synthétiser des nanoparticules de Cu-BTC (un MOF) à l'intérieur de monolithes siliciques [86]. Ces monolithes de silice sont des matériaux composés d'un réseau homogène de macropores connectés à des mésopores [87, 88]. Ils peuvent être réalisés par procédé sol-gel avec des agents structurants (des résines, des mousses ou des gels), ou par décomposition spinodale d'un mélange eau/silice. En contrôlant la cinétique de la séparation de phases, il est possible de faire varier le diamètre des mésopores entre 1 et 50 μm. Par la suite, un réseau de mésopores est crée par transformation pseudomorphique pour obtenir au final un matériau macro-/mésoporeux. Ces monolithes peuvent être utilisés tels quels pour des applications sous flux, ou après avoir greffé des groupes actifs à la surface de la silice pour obtenir un matériau efficace pour une réaction particulière [89]. Ils peuvent aussi servir de support pour une troisième porosité, cette fois ci microporeuse. Pour ce faire, il faut synthétiser la phase microporeuse à l'intérieur du monolithe. La difficulté réside dans le fait de pouvoir ajuster les cinétiques de nucléation et de croissance des cristaux microporeux, afin d'obtenir des nanoparticules dans l'ensemble du matériau, et non pas juste à sa surface.

Les avantages des solides poreux hiérarchisés ont déjà été mis en évidence, notamment pour la catalyse et la séparation de phases [7, 90, 79, 91, 92]. Par exemple, un MOF microporeux, le Cu-BTC a récemment été préparé avec une mésoporosité additionnelle (des pores de 5 nm). Ce nouveau solide montre des taux de conversions nettement plus élevés que le Cu-BTC pur, pour certaines réactions [93]. La structure hiérarchique est aussi bénéfique pour les batteries, en augmentant la capacité ou la durée de vie [94, 95, 96].

1.2 Phénomènes d'adsorption

L'adsorption est le phénomène dans lequel des atomes ou des molécules se fixent à la surface d'un solide. L'adsorption est due aux interactions attractives exercées par le solide sur la substance adsorbée (l'adsorbat). Les propriétés de la phase adsorbée sont modifiées à proximité de l'interface avec le solide. Dans le cas de l'adsorption de gaz, des

molécules de la phase gazeuse se fixent à la surface du solide, restent dans cette phase adsorbée pendant un certain temps avant de s'en détacher et de retourner dans le gaz. La quantité moyenne de molécules adsorbées est donc le résultat d'un équilibre entre l'adsorption et la desorption à la surface.

La surface du solide est souvent représentée comme un ensemble de sites d'adsorption, différents ou non, correspondant chacun à un puits d'énergie potentielle. Une molécule incidente peut se retrouver piégée dans un de ces puits, ce qui résulte en l'adsorption de cette molécule. Le puits d'énergie peut avoir une profondeur de l'ordre de quelques fois l'énergie thermique des molécules adsorbées (dans le cas de forces de van der Walls par exemple), qui fait qu'une molécule peut s'échapper de ce puit après un certain temps (ou diffuser ailleurs sur la surface). Ces sites d'adsorption peuvent aussi avoir une énergie très négative, dont la valeur absolue est très grande devant l'énergie thermique, de sorte que l'adsorption est pratiquement irréversible, comme dans les cas où une liaison chimique se forme entre la surface et la molécule incidente. Le premier cas est appelé physisorption, le deuxième chimisorption.

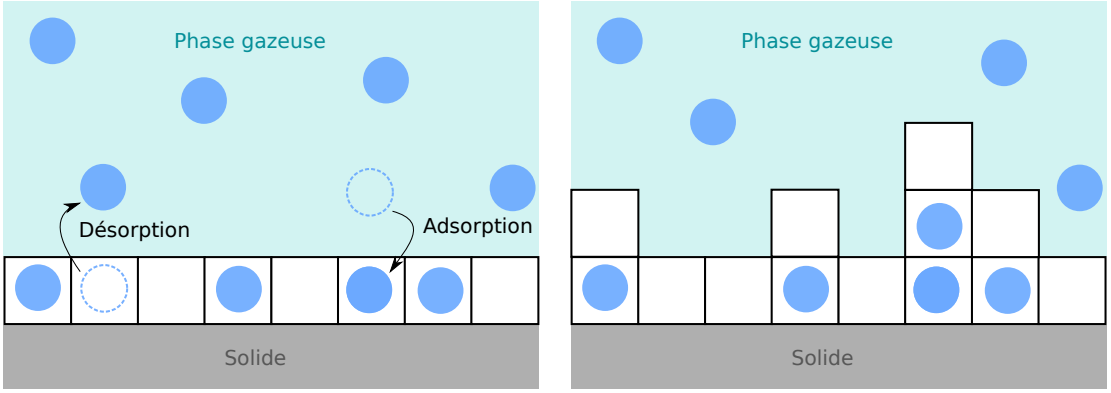
Dans la suite de cette thèse, on ne s'intéressera qu'aux phénomènes de physisorption, qui sont dûs aux interactions électrostatiques ou de van der Waals. Ces interactions sont décrites dans la section 2.4.1.

1.2.1 Modèles d'adsorption

Le modèle d'adsorption le plus simple est de considérer que la surface est constituée d'un nombre N_{site} fini de sites d'adsorption par unité de surface (figure 1.5). L'évolution du nombre de molécules adsorbées N_{ads} par unité de temps et de surface s'écrit :

$$\frac{dN_{ads}}{dt} = \underbrace{p_a\ P\ (N_{site} - N_{ads})}_{adsorption} \underbrace{-p_d\ N_{ads}}_{desorption} \tag{1.1}$$

Le nombre de molécules adsorbées par unité de temps et de surface est proportionnel au nombre de sites accessibles $N_{site} - N_{ads}$, à un taux p_a d'adsorption et au nombre de molécules présentes dans la phase gazeuse (lui même proportionnel à la pression P du gaz). De la même façon, le nombre de molécules désorbées est proportionnel au nombre de sites occupés et à un taux p_d de désorption. À l'équilibre, dN_{ads}/dt est nul, et l'Eq. 1.1



(a) Modèle de Langmuir (b) Modèle BET

FIGURE 1.5: Schéma de l'adsorption à la surface d'un solide. Les carrés blancs représentent les sites d'adsorption. Dans le modèle de Langmuir, une seule couche peut se former à la surface, tandis que dans le modèle de BET, l'adsorption peut avoir lieu sur les molécules déjà adsorbées.

devient :

$$\theta = \frac{\alpha P}{1 + \alpha P} \tag{1.2}$$

où θ est la fraction de sites occupés (N_{ads}/N_{site}) et $\alpha = p_a/p_d$. L'Eq. 1.2 est connue sous le nom d'équation de Langmuir. Elle comporte plusieurs approximations. La première est que tous les sites d'adsorption sont à la même énergie. Cette approximation est parfaitement valide dans un solide cristallin qui ne posséderait qu'un seul type de sites d'adsorption, mais s'avère un peu trop drastique dans le cas de solides possédant des sites d'énergies très différentes. La deuxième approximation est qu'il ne peut y avoir qu'une seule couche de molécules adsorbées. Dans la réalité, les interactions avec le mur ont une portée supérieure à l'épaisseur d'une couche adsorbée. De ce fait, plusieurs couches de molécules peuvent être adsorbées à la surface du solide. La dernière approximation est que les interactions latérales entre molécules adsorbées sont négligées. Pour ces raisons, le modèle de Langmuir représente bien les isothermes d'adsorption de solides dont tous les sites d'adsorption ont des énergies comparables, et dont les pores sont suffisamment petits pour empêcher l'adsorption de couches supplémentaires. Une grande partie des solides microporeux respectent ces deux conditions. La chimisorption est également souvent très bien décrite par le modèle de Langmuir. Les molécules chimisorbées ne peuvent former qu'une seule couche, et les énergies d'interactions entre molécules adsorbées est souvent négligeable devant l'énergie d'adsorption. La plupart des isothermes d'adsorptions sont également bien modélisées par l'isotherme de Langmuir à très basses pressions. La raison est que les sites de basse énergie sont préférentiellement remplis les premiers.

À basse pression, l'épaisseur de la seconde couche adsorbée est donc nettement plus faible que l'épaisseur de la première couche. Notons aussi qu'il est possible d'étendre ce modèle pour prendre en compte plusieurs sites d'adsorption différents : il suffit alors de séparer le nombre de molécules adsorbées en autant de populations qu'il y a de sites différents [97].

Modèle de BET

La principale limitation du modèle de Langmuir est le fait de ne considérer qu'une seule couche d'adsorbat. En 1938, S. Brunauer, P.H. Emmett et E. Teller ont publié un modèle d'adsorption multi-couches, connu aujourd'hui sous le nom de modèle BET. Ce modèle est une extension de celui de Langmuir. L'idée est que chacune des molécules adsorbées à la surface du solide est également un site d'adsorption (figure 1.5). La deuxième couche est ainsi formée par les molécules adsorbées sur celles de la première couche. De la même façon, les molécules de la seconde couche sont des sites d'adsorption pour la 3me couche, et ainsi de suite.

En nommant θ_i la fraction de sites sur lesquels i molécules sont adsorbées, on a :

$$\sum_{i=0}^{\infty} \theta_i = 1 \tag{1.3}$$

L'équilibre entre un site vide et un site occupé par une molécule, écrit dans l'Eq. 1.1 est toujours valide, ce qui fait que l'on a :

$$\alpha_s \ \theta_0 \ P = \theta_1 \tag{1.4}$$

où α a été renommé α_s pour désigner le fait que c'est la constante entre le solide et la première couche. De la même façon, il y a un équilibre pour chacune des couches :

$$\alpha_b \ \theta_{i-1} \ P = \theta_i \quad \forall i \geq 1 \tag{1.5}$$

Ici la constante d'équilibre a été notée α_b, et prise constante pour toute adsorption d'une molécule sur une autre molécule déjà adsorbée. Cela revient à considérer que ces taux d'adsorption/désorption sont tous égaux. En notant $\beta = \alpha_b P$ et $C = \alpha_s/\alpha_b$, l'Eq. 1.5 peut se réécrire :

$$\theta_i = C \ \beta^i \ \theta_0 \tag{1.6}$$

Le nombre moyen de molécules adsorbées par site $\langle n \rangle$ est[1] :

$$\langle n \rangle = \sum_{i=1}^{\infty} i\ \theta_i = \frac{C\ \beta}{(1-\beta)^2}\theta_0 \tag{1.7}$$

Pour trouver la valeur de θ_0, on utilise les Eq. 1.3 et 1.6 pour obtenir :

$$\frac{(1-C)(1-\beta)+C}{1-\beta}\theta_0 \tag{1.9}$$

Puis en remplaçant dans l'Eq. 1.7 :

$$\langle n \rangle = \frac{C\beta}{(1-\beta)(1+(C-1)\beta)} \tag{1.10}$$

La constante β a été définie comme étant égale à $\alpha_b P$, et peut être réécrite sous la forme $\beta = P/P_b$, où P_b est une pression dont la valeur reste à déterminer. Lorsque $P \to P_b$, $\beta \to 1$, et $\langle n \rangle \to \infty$. Autrement dit, lorsque la pression tend vers P_b, la quantité adsorbée à la surface diverge, et la phase gazeuse qui était en contact avec la surface devient une phase liquide. Cela signifie que la pression P_b est en fait la pression de vapeur saturante P_0.

En réécrivant le nombre moyen de molécules adsorbées par site comme le nombre total de molécules adsorbées divisé par le nombre de sites, on obtient la forme usuelle de l'équation BET :

$$\frac{N}{A} = \frac{C\ P/P_0}{(1-P/P_0)(1+(C-1)P/P_0)} \tag{1.11}$$

La constante C est proportionnelle au rapport entre le taux de désorption des couches supérieures et le taux de désorption de la première couche. Le taux de désorption est donc relié à l'énergie d'interaction d'une molécule par le facteur de Boltzmann. On a donc :

$$C \propto \frac{\alpha_b}{\alpha_s} \propto \exp\left(\frac{E_s - E_b}{k_B T}\right) \tag{1.12}$$

où E_s est l'énergie d'interaction avec la surface, et E_b est l'énergie d'adsorption d'une molécule sur une autre molécule déjà adsorbée (en ce sens, il s'agit de l'énergie d'in-

1. Pour trouver la valeur de cette suite, on écrit d'abord la série géométrique :

$$\sum_{i=0}^{\infty} \beta^i = \frac{1}{1-\beta} \tag{1.8}$$

En dérivant ensuite chaque membre par rapport à β et en multipliant par $\beta C \theta_0$, on retrouve l'Eq. 1.7

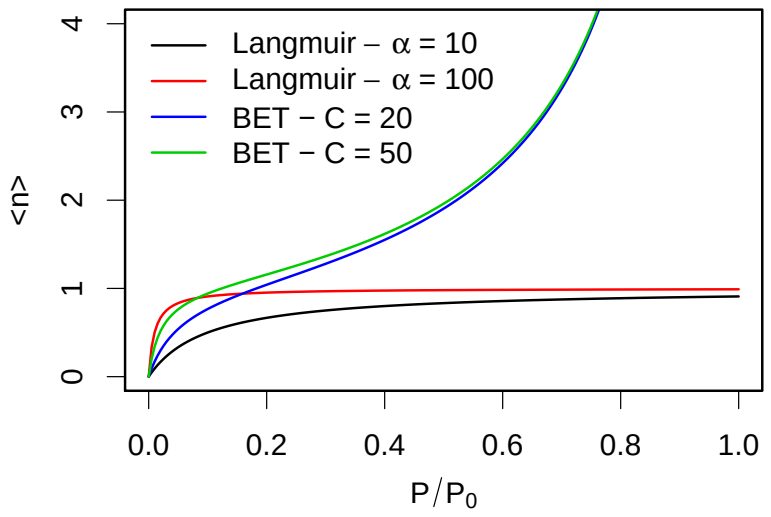


FIGURE 1.6: Exemples d'isothermes selon les modèles de Langmuir et BET, avec différents paramètres d'interactions avec la surface.

teraction fluide/fluide). Pour un fluide donné (donc à E_b constant), la constante C est représentative de l'interaction entre le solide et le fluide adsorbée. Pour de l'azote adsorbé à 77K dans une silice mésoporeuse, la valeur de C est typiquement de l'ordre de 100, montrant que l'énergie d'interaction entre le fluide et la surface est nettement plus importante qu'entre les molécules de fluide. La Fig. 1.6 montre l'allure de l'équation BET pour deux valeurs de C différentes. Ce modèle est très largement utilisé pour caractériser les solides poreux, principalement pour obtenir la valeur de la surface spécifique du solide (l'utilisation de l'équation BET dans ce but est détaillé dans la section 1.2.3).

1.2.2 Adsorption dans les solides mesoporeux

L'adsorption dans les solides mésoporeux est différente de celle sur une surface plane, et ce pour deux principales raisons. La courbure de la surface induit un effet de confinement plus important que celui créé par une surface plane. De plus, le volume d'un mésopore est fini ; il est possible d'avoir un mésopore complètement rempli. Par exemple, si l'on considère un mésopore dont le diamètre est d'environ 6 fois la taille d'une molécule, le nombre maximale de couche adsorbé est de 3. L'adsorption de 3 couches (qui correspond donc au remplissage total du mésopore) survient à une pression plus faible que la pression de vapeur saturante P_0. Le remplissage total d'un mésopore, à une pression

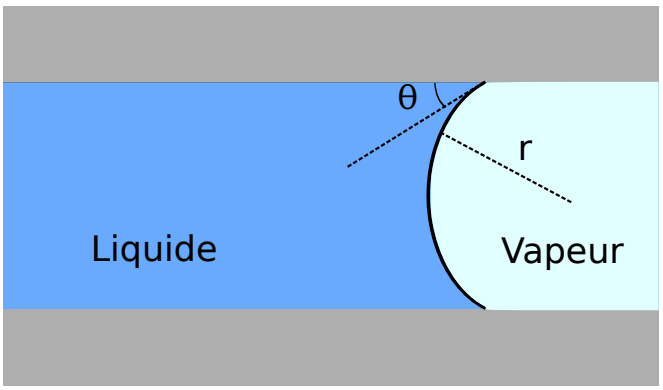


FIGURE 1.7: Schéma d'un mésopore cylindrique rempli de liquide, en équilibre avec une phase gazeuse. θ est l'angle de mouillage, et r est le rayon de courbure du ménisque.

inférieure à P_0 est ce qu'on appelle la condensation capillaire.

Équation de Kelvin

Le fait qu'un pore de diamètre D se remplisse complètement de liquide à une pression inférieure à P_0 est dû à un effet de capillarité. Le mouillage de la surface se traduit par le fait que la tension de surface entre le solide et la vapeur γ_{SV} est supérieure à la somme de la tension de surface entre le solide et le liquide γ_{SL} et la tension de surface entre le liquide et la vapeur γ_{LV}. Il en résulte qu'il est plus favorable de couvrir le solide avec du liquide, plutôt qu'avec de la vapeur. Pour mieux comprendre ce phénomène de condensation, on considère un mésopore cylindrique, rempli de liquide, en contact avec une phase gazeuse (figure. 1.7).

L'équilibre thermodynamique implique l'égalité des potentiels chimiques dans les phases liquide et gazeuse :

$$\mu_L = \mu_V \tag{1.13}$$

$$\underbrace{\mu_0 + (P_L - P_0)\frac{\mathrm{d}\mu}{\mathrm{d}P}}_{Développement\ limité} = \underbrace{\mu_0 + k_B T \ln \frac{P_V}{P_0}}_{Gaz\ parfait} \tag{1.14}$$

Pour un liquide incompressible, l'équation de Gibbs-Duhem permet d'écrire :

$$\frac{\mathrm{d}\mu}{\mathrm{d}P} = \frac{1}{\rho} \tag{1.15}$$

Le lien entre la pression extérieure et la pression du liquide est donc :

$$P_L - P_0 = \rho k_B T \ln \frac{P_V}{P_0} \tag{1.16}$$

Cette équation indique donc que la pression du liquide est différente de la pression de la vapeur. Cette différence de pression implique que l'interface entre les deux phases est courbée. Cette courbure se traduit par la présence d'un ménisque, comme représenté dans la Fig. 1.7. L'équilibre mécanique à l'interface, à température constante, est obtenu quand l'énergie libre de Helmoltz est minimale :

$$\mathrm{d}F = (P_L - P_V)\mathrm{d}V + \gamma \mathrm{d}A \tag{1.17}$$

Par ailleurs, l'interface a une géométrie hémisphérique de telle sorte que $\mathrm{d}A = 8\pi r \mathrm{d}r$ et $\mathrm{d}V = 4\pi r^2 \mathrm{d}r$ où r est le rayon de courbure du ménisque. On en déduit :

$$P_L - P_V = -\frac{2\gamma_{LV}}{r} \tag{1.18}$$

Cette équation est l'équation de Young-Laplace. En insérant l'Eq. 1.18 dans l'Eq. 1.16, et en supposant que $P_L - P_V \sim P_L - P_0$ (cette supposition revient à supposer que $P_0 - P_V \ll P_0 - P_L$, ce qui est habituellement vérifié), on obtient :

$$\rho k_B T \ln \frac{P_V}{P_0} = -\frac{2\gamma_{LV}}{r} \tag{1.19}$$

qui est l'équation de Kelvin. Pour une pression P_V donnée, une interface ayant un rayon de courbure r est donc stable. Dans un pore cylindrique, le rayon de courbure est relié au rayon du pore r_p par l'angle de mouillage θ : $r_p = r\cos\theta$, de telle sorte que l'équation de Kelvin peut se réécrire :

$$r_p = -\frac{2\gamma_{LV}\cos\theta}{\rho k_B T \ln \frac{P_V}{P_0}} \tag{1.20}$$

Cette équation permet ainsi de prévoir la pression à laquelle un pore cylindrique de rayon r_p va se remplir de liquide. Elle procure donc une méthode simple d'évaluer la taille d'un mésopore en fonction de la pression à laquelle on observe la condensation capillaire dans l'isotherme d'adsorption. On peut également voir que plus l'interaction entre le fluide et le solide est forte (ce qui se traduit par un angle de mouillage faible), plus un pore de taille donnée se remplira à basse pression [98, 99, 8].

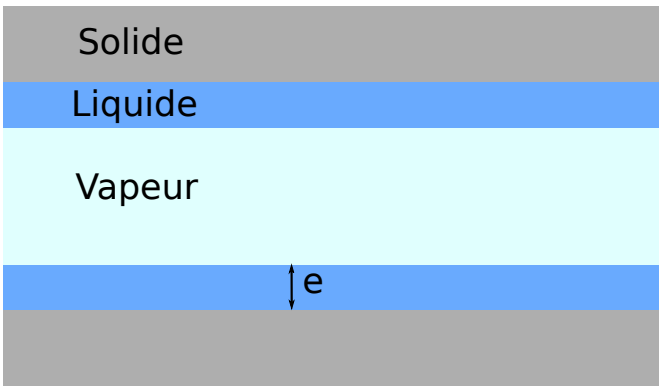


FIGURE 1.8: Schéma du système considéré dans le modèle de Derjaguin.

Méthode BJH

Une des limitations de l'équation de Kelvin est qu'elle ne prend pas en compte le fait qu'avant la condensation, le mésopore est recouvert d'un film adsorbé. Le ménisque n'est donc pas en contact direct avec les murs, mais est en contact avec le film adsorbé à la surface du solide. Dans l'équation 1.20, r_p est donc remplacé par $r_p - e(P)$ où $e(P)$ est l'épaisseur du film adsorbée à la pression P. Il est ensuite possible d'utiliser un modèle décrivant l'épaisseur de ce film pour avoir une estimation plus précise de la pression de condensation d'un mésopore. La méthode développée par Barrett, Joyner et Halenda [100] permet de déterminer la distribution de tailles de pores d'un matériau, à partir de la branche de désorption de l'isotherme d'adsorption. Lorsque la pression est abaissée d'une pression P_1 à une pression P_2, deux phénomènes contribuent à la baisse du volume adsorbé : l'évaporation au sein des mésopores dont la pression d'évaporation se situe entre P_1 et P_2 (le rayon de pore correspondant est déduit à partir de l'équation de Kelvin), et la diminution de l'épaisseur du film adsorbé sur la paroi des mésopores de plus grande taille. Cette deuxième contribution est déduite d'une expression pour l'épaisseur du film adsorbé. La méthode BJH étant basée sur l'évaporation au sein des mésopores, elle n'est pas conséquent pas adaptée telle quelle aux solides possédant des micropores. La précision avec laquelle l'épaisseur du film adsorbé et la pression d'évaporation sont décrites va de plus fortement influer sur la précision de la taille de pore ainsi calculée.

Modèle de Derjaguin

Une autre approche décrivant l'épaisseur du film adsorbé en fonction de la pression dans les matériaux mésoporeux a été développée par Derjaguin and Churaev [101]. Cette

approche est une approche thermodynamique, qui décrit un système tri-phasique (illustré dans la figure 1.8), et qui est capable de décrire quantitativement l'adsorption et la condensation dans des mésopores cylindriques. Le grand potentiel du système formé par le mésopore, le film adsorbé et la phase gazeuse s'écrit :

$$\Omega = -P_V V_V - P_L V_L - P_S V_S + \gamma_{SL} A_{SL} + \gamma_{LV} A_{LV} + W(e) A_{LV} \tag{1.21}$$

où P_V, P_L, P_s sont les pressions des phases gazeuse, liquide et solide, respectivement. γ_{SL} et γ_{LV} sont les tensions de surfaces solide/liquide et liquide/vapeur respectivement. A_{SL} et A_{LV} sont les surfaces entre les phases solide/liquide et liquide/vapeur. Le potentiel d'interface $W(e)$ décrit les interactions entre les molécules du fluide et le mur, de telle sorte qu'il décrit l'adsorption à la surface du matériau. Ce terme est relié à la pression de disjonction $\pi(e)$ qui est fréquemment utilisée pour décrire les phénomènes d'adsorption et de déformation dans les solides poreux [102] :

$$\pi(e) = -\frac{\mathrm{d}W(e)}{\mathrm{d}e} = P_V - P_L \tag{1.22}$$

Dans le cas d'un pore cylindrique, lorsque l'adsorption découle de forces de van der Waals, alors $W(e)$ s'écrit [103] :

$$W(e) = \frac{A_{SLV}}{12\pi(R-r)^2} \frac{2r(R^2+r^2)}{R(R+r)^2} \tag{1.23}$$

avec $r = R - e$, et A_{SLV} la constante de Hamaker pour le couple adsorbant/adsorbat considéré. Pour une valeur de P_V donnée, la valeur de l'épaisseur du film adsorbé à l'équilibre est obtenue en minimisant le grand potentiel (les solutions pour lesquelles $\mathrm{d}\Omega/\mathrm{d}e = 0$). Aux faibles valeurs de P_V, il n'y a qu'une seule solution, $0 < e < R$. e augmente en augmentant la valeur de P_V, ce qui correspond a la croissance du film adsorbé à la surface du mésopore (figure 1.9). À partir d'une pression P_D, une deuxième solution existe qui correspond au pore complètement rempli ($e = R$). Pour $P > P_D$, cette solution est la plus stable alors que la solution correspondant au pore partiellement rempli est métastable. Mais ces deux solutions sont séparées par une barrière de potentiel. La solution métastable est la continuité de la solution unique à basse pression, et le système reste donc dans cette configuration lors de l'adsorption. À partir d'une pression P_C supérieure à P_D , il n'y a à nouveau qu'une seule solution, $e = R$. Cette solution unique est cette fois le prolongement par continuité de la solution stable. Lors de la désorption, lorsque la pression est abaissée en partant d'une pression supérieure à P_C,

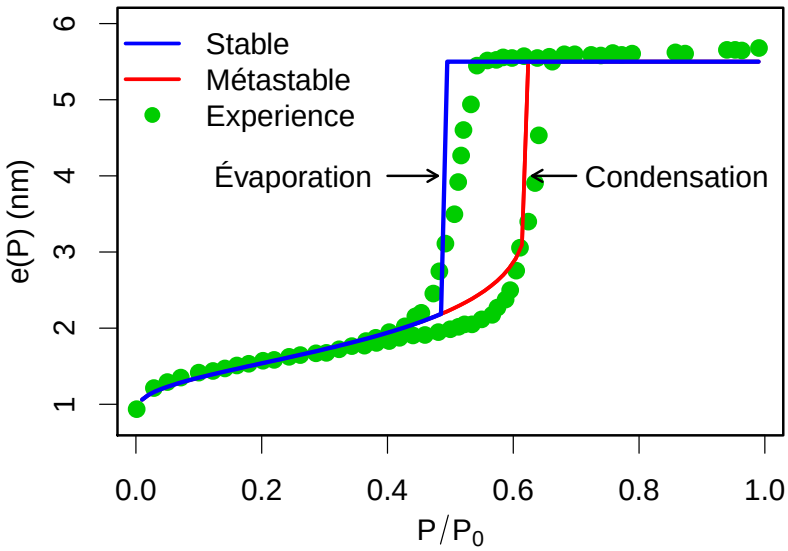


FIGURE 1.9: Isotherme d'adsorption dans un mésopore de diamètre 5.5 nm, prévue par le modèle de Derjaguin (lignes rouges et bleues), et mesuré expérimentalement (points vert, d'après [104]).

le système sera donc dans la configuration stable pour les pressions comprises entre P_C et P_D. Le cycle adsorption-désorption conduit donc à une boucle d'hystérésis. P_C est la pression de condensation et P_D la pression de désorption.

Le modèle de Derjaguin reproduit bien le phénomène d'adsorption et de condensation dans les matériaux mésoporeux, qualitativement et quantitativement (une fois que la constante A_{SLV} est connue, Fig. 1.9). Une des limitations de ce modèle est qu'aucune fluctuation n'est prise en compte. Dans un système réel, le nombre de molécules adsorbées à la surface du mésopore fluctue au cours du temps. Pour un pore non condensé, ces fluctuations peuvent être suffisamment importantes pour franchir la barrière de potentiel qui sépare l'état non condensé de l'état condensé. Dans la pratique, cela se traduit par le fait que la condensation a lieu à une pression un peu plus basse que P_C.

Température de condensation capillaire

Les pressions de condensations et d'évaporation dépendent de la taille du mésopore. Plus le pore est grand, plus ces pressions sont élevées. De même, elles augmentent avec la température (ce qui se voit directement dans l'équation de Kelvin). À une pression partielle donnée, la quantité adsorbée diminue avec la température car le rapport entre

l'énergie d'interaction avec le mur et l'énergie thermique diminue avec la température. De plus, la tension de surface diminue également lorsque la température augmente. L'effet de confinement étant moindre, la condensation se produit à une pression plus élevée.

La largeur de la boucle d'hystérésis augmente avec la taille du pore, pour des pores de moins de 10 nm. Pour des pores plus grands, cette largeur diminue, car les pressions de condensation et d'évaporation se rapprochent de P_0. La largeur des boucles d'hystérésis diminue également lorsque la température augmente. Pour une taille de pore D donnée, on peut ainsi augmenter la température jusqu'à ce que la boucle d'hystérésis disparaisse complètement. Il existe donc pour chaque taille de pore, une température $T_{cc}(D)$, appelée la température de condensation capillaire, au dessus de laquelle l'adsorption dans le pore devient réversible. Par ailleurs, $T_{cc}(D)$ augmente avec la taille du pore [105, 106, 107]. Pour une température T donnée, on retrouve bien que la largeur des boucles d'hystérésis diminue avec la taille des pores, jusqu'à disparaître pour les pores dont la taille D implique que $T > T_{cc}(D)$.

1.2.3 Adsorption dans les solides microporeux

Les solides microporeux sont des matériaux dont les pores sont de très petite taille ($<$ 2 nm). Si on se réfère à la discussion sur l'adsorption dans les mésoporeux, on comprend que les micropores vont se remplir à basse pression, et que l'adsorption sera réversible. Beaucoup de micropores seront en effet remplis dès que la première couche sera adsorbée (il suffit pour cela que le pore soit moins grand que deux couches d'adsorbat). Pour les microporeux dont les pores sont sous la forme de cages (de nombreux MOFs ou zéolithes appartiennent à cette catégorie), le confinement est nettement plus important que pour un pore cylindrique (le confinement passe de deux à trois dimensions). Les cages peuvent même avoir une taille proche de celle des molécules adsorbées, de telle sorte qu'une seule molécule peut occuper ce site d'adsorption. L'allure de l'isotherme d'adsorption est à peu près la même pour la plupart des solides microporeux, et correspond à celle de l'isotherme de Langmuir (figure 1.6). Du point de vue de l'adsorption, les caractéristiques les plus importantes de ces solides sont l'intensité de l'interaction entre le mur et les molécules adsorbées, et la quantité de surface du matériau.

Enthalpie d'adsorption

L'intensité de l'interaction adsobant/adsorbat peut se déduire en ajustant l'isotherme d'adsorption avec l'équation de Langmuir (Eq. 1.2). Une autre approche consiste à déterminer l'enthalpie d'adsorption, qui donne une meilleure description des interactions fluide/mur lors de l'adsorption. En effet, l'adsorption est un processus spontané, qui est donc caractérisé par une diminution de l'énergie du système. Il en résulte que l'adsorption est toujours exothermique. La variation d'enthalpie ΔH_{ads} est donc négative. Pour déterminer l'expression de cette enthalpie d'adsorption, considérons d'abord l'équation de Gibbs-Duhem :

$$d\mu = M(-s\mathrm{d}T + v\mathrm{d}P) \tag{1.24}$$

avec

$$s = \left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T,P} \text{ et } v = \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{T,P} \tag{1.25}$$

où s et v sont l'entropie et le volume spécifiques et M est la masse molaire du fluide adsorbé. À l'équilibre, les potentiels chimiques des phases adsorbée et gazeuse sont égaux, et on retrouve l'équation de Clausius-Clapeyron :

$$\begin{aligned} -s_a\mathrm{d}T + v_a\mathrm{d}P &= -s_g\mathrm{d}T + v_g\mathrm{d}P \\ \frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T} &= \frac{s_g - s_a}{v_g - v_a} \end{aligned} \tag{1.26}$$

En supposant que le volume spécifique de la phase gazeuse est très grand devant celui de la phase adsorbée, on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T} &= \frac{s_g - s_a}{v_g} = -(s_a - s_g)\rho_g \\ \Delta S_{ads}(n_a) &= \frac{-1}{\rho_g}\left(\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T}\right)_{n_a} \end{aligned} \tag{1.27}$$

qui est l'entropie d'adsorption. À l'équilibre, $\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} = 0$. On obtient au final :

$$\Delta H_{ads}(n_a) = \frac{-T}{\rho_g}\left(\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T}\right)_{n_a} \tag{1.28}$$

qui est la forme générale de l'enthalpie différentielle. On peut également noter, que dans le cas où le gaz adsorbé est un gaz parfait, $\rho_g = P/RT$, et on retrouve l'équation de

van 't Hoff :

$$\Delta H_{ads}(n_a) = \frac{-RT^2}{P}\left(\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T}\right)_{n_a} = R\left(\frac{\mathrm{d}\ln P}{\mathrm{d}(1/T)}\right)_{n_a} \tag{1.29}$$

Il est possible d'obtenir cette enthalpie d'adsorption expérimentalement en effectuant des mesures d'adsorption à différentes températures. Les isothermes d'adsorption donne le lien entre la pression et la quantité adsorbée, ce qui permet d'utiliser l'Eq. 1.29 pour obtenir la valeur correspondante. Cette méthode est appelée méthode isostérique.

Détermination de la surface spécifique d'un solide poreux

Une des grandeurs principales qui caractérise un solide poreux est sa quantité de surface accessible à l'adsorbat. Cette surface dite surface spécifique est exprimée en m^2/g. Du fait de la structure des matériaux microporeux, cette surface peut atteindre de très grandes valeurs, de l'ordre de plusieurs milliers de m^2/g. La technique la plus couramment utilisée pour la détermination de cette surface consiste à ajuster l'isotherme d'adsorption avec l'équation BET (1.11). En effet, cette équation fait apparaître le nombre total de sites d'adsorption A. Si la quantité adsorbée N est exprimée en volume, alors A est le volume de la première couche adsorbée. La surface du solide par unité de masse s'écrit alors :

$$S_{BET} = \frac{A\mathcal{N}_A s}{a} \tag{1.30}$$

où $\mathcal{N}_A$ est le nombre d'Avogadro, a est la masse du solide, et s est la surface moyenne occupée par une molécule adsorbée. Cette surface s dépend de la substance adsorbée. Dans le cas de molécules anisotropes, une difficulté vient du fait que cette surface ne sera pas la même suivant l'orientation qu'ont les molécules à la surface du solide. Il est également important de noter que le modèle BET ne prend pas en compte la courbure de la surface (qui peut être très importante pour des microporeux ou de petits mésoporeux), et est donc une approximation du phénomène d'adsorption. De ce fait, S_{BET} ne représente pas réellement la surface interne du matériau. Une définition précise de cette surface est de toute façon dépendante de critères arbitraires (tels que la définition de la taille des atomes). Il existe d'ailleurs d'autres définitions de la surface, telle la surface de Conolly, ou celle obtenue par les distributions de tailles de cordes (détails dans la partie 3.2.3). Néanmoins, S_{BET} donne un outil de comparaison entre différents solides, si l'adsorption a été réalisée dans des conditions similaires. Il s'agit habituellement d'adsorption d'azote à 77 K.

1.3 Dynamique et transport dans des solides poreux

Comprendre la diffusion et le transport de molécules adsorbées dans les matériaux poreux est important pour la plupart des applications de ces solides. Les processus de séparation sont en effet souvent fondés sur le fait que des substances différentes ont des coefficients de diffusion différents. De plus, en catalyse, la diffusion de molécules vers et depuis les sites actifs est souvent le facteur limitant. La dynamique de ces substances adsorbées est fortement affectée par le confinement et la géométrie des pores. De ce fait, la diffusion et l'écoulement dans les milieux poreux obéit à certaines lois spécifiques.

1.3.1 Diffusion

Un des problèmes qui se pose pour caractériser la diffusion dans les solides poreux est le fait qu'il existe plusieurs coefficients de diffusion différents. Une situation intuitive dans laquelle on observe de la diffusion est lorsque la concentration d'un soluté n'est pas constante. Ce gradient de concentration va entraîner un transfert de molécules de la zone de haute concentration vers celle de basse concentration. Ce flux de molécules, qui correspond à la diffusion de Fick, s'écrit :

$$J(c) = -D_t(c)\Delta c \tag{1.31}$$

où D_t est le coefficient de diffusion de Fick et c est la concentration (en molécules par unité de volume). Cette concentration peut être imposée expérimentalement, permettant de mesurer directement $D_t(c)$. Les grandeurs thermodynamiques sont cependant plus souvent exprimées en fonction du potentiel chimique. On peut ainsi réécrire ce flux en fonction du gradient de potentiel chimique :

$$J(c) = -D_0(c)\Delta\mu \tag{1.32}$$

où D_0 est appelé le coefficient de diffusion corrigé ou le coefficient de Maxwell-Stefan [108, 109, 110]. Ces deux coefficients sont reliés entre eux [111, 112, 113] :

$$\begin{aligned} D_t(c) &= \Gamma D_0(c) \\ \text{avec } \Gamma &= \left(\frac{\partial \ln f}{\partial \ln c}\right)_T \end{aligned} \tag{1.33}$$

f est la fugacité et Γ est le facteur de correction thermodynamique, aussi appelé Darken factor. Ce facteur est parfaitement défini, dès lors que l'isotherme d'adsorption est totalement connue. Il traduit le fait que la relation entre la concentration et le potentiel chimique n'est pas la même dans un solide poreux que dans un fluide non confiné.

Il est aussi possible d'observer de la diffusion en l'absence de tout champ extérieur. En effet, toute les molécules sont sujettes à l'agitation thermique, et ont donc une vitesse instantanée non nulle. Dans un liquide ou un gaz, la position des molécules n'est pas fixée et elles peuvent donc se déplacer. Ce déplacement est en moyenne nul, car la vitesse thermique est également de moyenne nulle (même si son module est relié à la température). Cependant, la variance du déplacement est habituellement une fonction croissante du temps. Cela signifie que le volume dans lequel il est possible de trouver une molécule donnée augmente au cours du temps. De plus, le type de déplacement observé va dépendre de l'échelle de temps considérée. Aux temps très courts, une molécule se déplace en ligne droite jusqu'à ce qu'elle subisse une collision avec un voisin. La distance entre deux collisions successives est le libre parcourt moyen (qui dépend fortement de la densité), et le temps associé est de l'ordre de la femtoseconde pour les liquides. Aux temps longs, même si la distance moyenne parcourue par chaque molécule est nulle, le déplacement carré moyen augmente avec le temps. Pour tout système dans lequel les molécules peuvent explorer tout l'espace, il existe un temps à partir duquel le déplacement carré moyen des molécules croît linéairement avec le temps. Il s'agit du régime de diffusion Fickien. Le coefficient de diffusion associé est appelé coefficient d'auto-diffusion et s'écrit :

$$D_s = \frac{1}{6} \lim_{t \to \infty} \langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^2 \rangle \tag{1.34}$$

où $\vec{r}(t)$ est la position d'une molécule à l'instant t, et $\langle ... \rangle$ dénote une moyenne sur toutes les molécules du système.

La diffusion est un processus activé, et le coefficient d'auto-diffusion augmente avec la température en suivant la loi d'Arrhenius [114, 115] :

$$D_s(T) = D_s^0 \exp^{-E_a/RT} \tag{1.35}$$

où R est la constante des gaz parfaits, T la température et E_a est une énergie d'activation (ici en J/mol). Cette énergie d'activation est supposée indépendante de la température, ce qui est une bonne approximation dans la plupart des gammes de températures habituellement étudiées.

1.3.2 Transport

Loi de Darcy

Une des premières description du transport dans des milieux poreux a été réalisée par Henry Darcy en 1856. Le dispositif expérimental utilisé était formé d'un réservoir contenant du sable à travers lequel s'écoulait de l'eau (entraînée par la gravité). Les résultats ont permis d'établir une loi empirique, désormais nommée loi de Darcy [116] :

$$q = \frac{-k}{\eta} \nabla P \tag{1.36}$$

où q est le flux volumétrique par unité de surface et de temps (m/s), η est la viscosité du fluide $(Pa \cdot s)$, ∇P le gradient de pression qui conduit à l'écoulement (Pa/m), et k est la perméabilité du matériau traversé par le fluide (m^2). Dans cette description, la perméabilité caractérise complètement le matériau, le fluide n'influe sur l'écoulement qu'à travers la valeur de sa viscosité, et il n'y a aucune influence des interactions entre le fluide et le solide. Dans le cas de pores très grands devant la portée des interactions moléculaires, il n'est pas surprenant que l'interaction spécifique solide/fluide soit négligeable. La loi de Darcy est donc valide pour les grands pores (comme l'espace entre les grains de sable dans l'expérience originale), et la valeur de la perméabilité est affectée par des paramètres géométriques, comme par exemple la porosité. Plus la porosité ϵ d'un milieu poreux est faible, plus la perméabilité est faible. La tortuosité τ va également jouer un rôle important. Pour traverser le milieu poreux, les molécules du fluide doivent s'écouler dans les pores, effectuant ainsi un chemin qui n'est généralement pas une ligne droite. Le rapport entre la longueur de ce chemin et la ligne droite est ce que l'on définit comme étant la tortuosité [117]. Plus un milieu a une tortuosité élevée, plus sa perméabilité est faible. Le flux dans un solide poreux est donc souvent écrit comme ne dépendant que de ces deux paramètres :

$$J = J_0 \frac{\epsilon}{\tau} \tag{1.37}$$

où J est le flux dans le milieu poreux, et J_0 est un flux indépendant de la géométrie. D'autres grandeurs peuvent également influer sur la valeur de la perméabilité, comme par exemple la constrictivité. Il existe ainsi dans la littérature de nombreuses expressions de la perméabilité et des coefficients de diffusion, qui sont exprimés en fonction de ces paramètres géométriques [118, 119]. Ces équations sont empiriques, et même si les dépendances générales sont comprises, les exposants sont obtenus empiriquement.

Limites d'application de la loi de Darcy

Pour de plus petits pores (mésopores, micropores), les interactions solide/fluide vont au contraire jouer un rôle majeur, et la loi de Darcy ne sera plus valide. Cependant, la relation de proportionnalité entre le flux et le gradient de pression est toujours valide. Cette relation peut être dérivée à partir de l'équation de Stokes, qui décrit les écoulements non-advectifs, c'est-à-dire des écoulements pour lesquels les effets inertiels peuvent être négligés devant les effets de frottement dûs à la viscosité. Cela correspond à des situations pour lesquelles le nombre de Reynolds est très faible. L'écoulement dans des nanopores se fait dans des canaux de très petites tailles, conduisant à un nombre de Reynolds très petit. Pour ces raisons, ce régime linéaire est habituellement vérifié pour des milieux poreux, même pour d'importants gradients de pression. Des écarts à la loi de Darcy peuvent cependant être observés pour de grands pores lorsque la vitesse du fluide est suffisamment élevée [120].

Hydrodynamique dans les milieux poreux

L'influence de la matrice poreuse sur les propriétés du fluide confiné soulève également la question de la validité des lois de l'hydrodynamique au sein des milieux poreux. D'une manière générale, pour des pores suffisamment grands, l'hydrodynamique est respectée et les équations de Navier-Stokes permettent d'obtenir le profil de vitesse. La détermination du profil de vitesse permet en outre de déduire la perméabilité du milieu [121, 122, 123].

Lorsque l'on considère des pores de tailles plus petite (de l'ordre de quelques nanomètres), l'hydrodynamique est toujours valide mais de nouveaux phénomènes apparaissent. Par exemple, dans un pore cylindrique la solution des équations de Navier-Stokes est le profil de Poiseuille (un profil de vitesse parabolique). Cette solution est obtenue en supposant que la vitesse du fluide à la surface du cylindre est nulle. En réalité, les molécules directement en contact avec la surface gardent une certaine mobilité, et leur vitesse n'est pas nulle. Le profil reste parabolique mais équivalent à celui qui s'établirait dans un pore de plus grand rayon. La différence entre ce rayon et le rayon réel du pore est appelé la longueur de glissement [124]. Cette longueur de glissement est très dépendante des interactions entre le fluide et le mur, et peut fortement modifier la valeur du flux dans le pore. Dans les cas extrêmes (par exemple lorsque le fluide ne mouille pas la surface), le flux peut être plusieurs fois plus important que celui prédit en

négligeant la longueur de glissement [125, 126]. La rugosité joue également un rôle sur les conditions aux limites [127, 128]. L'interaction avec le solide poreux va de plus modifier des propriétés du fluide, comme sa viscosité. La viscosité va ainsi être une fonction de la position [129, 130].

Le transport dans les milieux poreux est donc séparable en deux catégories. D'un côté les milieux ayant des pores de grandes tailles devant la portée des interactions moléculaires, dans lesquels l'hydrodynamique usuelle s'applique et dont l'influence de la matrice poreuse est principalement géométrique. Pour ces systèmes, des lois générales s'appliquent, et le milieu poreux peut être décrit indépendamment du fluide présent dans sa porosité. De l'autre côté, les milieux dont les pores sont de petite taille nécessitent de prendre en compte les interactions fluide/mur, car ces dernières entraînent une modification des propriétés du fluide.

Chapitre 2

Simulation moléculaire

Sommaire

2.1 Mécanique Statistique **36**

2.1.1 Principes fondamentaux 36

2.1.2 Ensemble Canonique 39

2.1.3 Ensemble Grand Canonique 39

2.2 Méthodes Monte-Carlo **40**

2.2.1 Chaînes de Markov 41

2.2.2 Probabilités des pas Monte-Carlo 42

2.3 Méthode de la Dynamique Moléculaire **45**

2.3.1 Intégration des équations de Newton 45

2.3.2 Dynamique dans d'autres ensembles 46

2.3.3 Coefficients de diffusion 47

2.3.4 Viscosité 48

2.3.5 Dynamique Moléculaire hors d'équilibre 49

2.4 Interactions inter-moléculaires **51**

2.4.1 Modèle de Lennard-Jones 52

2.4.2 Conditions périodiques aux limites 53

2.4.3 Interactions électrostatiques 54

2.4.4 Programme de simulation Monte-Carlo 56

Ce chapitre détaille les différentes méthodes de simulation moléculaire utilisées au cours de cette thèse. La première partie décrit les principes de la mécanique statistique ainsi que les ensembles thermodynamiques dans lesquels sont effectués les simulations. Les parties suivantes sont dédiées à la description des méthodes Monte-Carlo et de Dynamique Moléculaire. Enfin, la dernière partie détaille différents types d'interactions intermoléculaires.

Les simulations numériques fournissent une approche complémentaire aux descriptions théoriques. Dans les cas où aucun résultat exact n'existe, et que les approches perturbatives ne peuvent pas décrire correctement les systèmes étudiés, les simulations numériques sont souvent le seul moyen théorique d'obtenir des informations sur un système. Pour cette raison, combinée au coût de plus en plus faible des ressources informatiques, les simulations numériques contribuent fortement à la recherche en matière condensée, et notamment en physique des liquides. L'étude des propriétés des substances adsorbées dans les milieux poreux est donc une continuation logique de cette recherche, et fournit un outil pour interpréter et prédire le résultat de certaines expériences.

2.1 Mécanique Statistique

2.1.1 Principes fondamentaux

Lorsqu'un grand nombre d'éléments sont mis en interaction les uns avec les autres, de nouvelles propriétés apparaissent. Par exemple, un liquide possède une viscosité. Cette viscosité est une propriété collective, qui n'existe que du fait des interactions entre les atomes ou les molécules constituant le liquide. Cette propriété n'a pas de sens à l'échelle atomique : on ne peut pas définir la viscosité d'un atome seul. La mécanique statistique s'attache à décrire ces propriétés collectives, en prenant le comportement individuel des molécules constituant le système comme élément de base. Elle fournit ainsi un lien entre des propriétés microscopiques (vitesse, masse, degrés de liberté des molécules...) et des propriétés macroscopiques (température, pression, entropie...).

L'état d'un système est défini par les positions et les vitesses de l'ensemble des éléments qui le constitue. Cet état peut donc être représenté par un point dans un espace dont les dimensions sont les positions et les vitesses de toutes les molécules (cet espace est appelé l'espace des phases). Si par ailleurs les équations qui régissent l'évolution

du système sont connues, alors il est en théorie possible de calculer l'état qu'aura le système à n'importe quel temps. Le système n'est pas statique, et son état microscopique varie au cours du temps. Les grandeurs physiques comme la pression, l'énergie ou le nombre de particules sont calculées à partir de moyennes temporelles de l'état du système. La mécanique statistique consiste à considérer l'ensemble des états accessibles au système qui respectent les contraintes qui lui sont imposées (ou peut par exemple imposer la température, le volume, la pression etc.), et d'associer à chaque état une probabilité. La distribution de probabilité P_α des micro-états α du système au sein de cet ensemble permet de calculer la valeur d'une observable $\mathcal{A}$ comme étant une moyenne d'ensemble [131, 132] :

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \sum_\alpha \mathcal{A}_\alpha P_\alpha \tag{2.1}$$

L'hypothèse selon laquelle cette moyenne sur tous les états accessibles est égale à la moyenne temporelle, est appelée hypothèse ergodique. Dans la plupart des cas réels, il est impossible de démontrer la validité de cette hypothèse. Et certains systèmes ne sont en effet par ergodiques, il s'agit souvent de systèmes qui sont bloqués dans une configuration et qui ne peuvent pas explorer l'ensemble de l'espace des phases à cause de barrières de potentiel trop importantes (c'est par exemple le cas des solides ferromagnétiques ou de la plupart des verres) [133, 134]. Si cette distribution de probabilités n'évolue pas au cours du temps, alors le système est définit comme étant à l'équilibre, et cette définition est équivalente à la définition thermodynamique de l'équilibre.

Le postulat fondamental de la mécanique statistique est que pour un système isolé, si l'énergie et la composition sont connues, alors la probabilité de trouver le système dans chaque micro-état ayant cette énergie est la même. En notant $\Omega(N, V, E)$ le nombre total d'états ayant N particules dans un volume V à une énergie E, la probabilité d'être dans chacun des états correspondant à ces grandeurs est :

$$P(N, V, E) = \frac{1}{\Omega(N, V, E)} \tag{2.2}$$

Cette relation se déduit de fait que la somme des probabilités doit être 1. Cet ensemble statistique dans lequel N, V et E sont fixés est appelé l'ensemble microcanonique. Le lien à la thermodynamique se fait à travers la relation de Boltzmann :

$$S(N, V, E) = k_B \ln(\Omega(N, V, E)) \tag{2.3}$$

où k_B est la constante de Bolzmann. À partir de cette entropie S, il est possible de dériver d'autres grandeurs thermodynamiques. Cependant, cette description du système n'est pas vraiment adaptée pour représenter un système expérimental, car l'énergie totale est impossible à fixer dans une expérience. C'est toujours son conjugué, la température, qui est gardée constante.

D'autres ensembles thermodynamiques existent, dans lesquels d'autres paramètres que N, V et E sont fixés. Ces paramètres existent toujours par paires, avec une grandeur qui est la conjuguée de l'autre. Un des paramètres de la paire est toujours extensif, c'est à dire qu'il est proportionnel à la taille du système. Par exemple, si l'on combine deux systèmes en un seul, le nombre de molécules présentes dans le nouveau système est la somme du nombre de molécules de chacun des deux systèmes. Le nombre de molécule est donc un paramètre extensif, il peut se sommer. A l'inverse, la température est un paramètre intensif : si les deux systèmes sont à une température de 300 K, le résultat de leur combinaison n'est pas un système à 300 K. Les grandeurs intensives représentent donc des grandeurs physiques qui vont se moyenner. Cette définition n'est pas parfaitement exacte. Par exemple, l'énergie est une grandeur extensive, mais l'énergie d'un système "A + B" n'est pas exactement la somme de l'énergie du système "A" et de l'énergie du système "B", car cela négligerait l'énergie d'interaction. Parmi les paramètres les plus souvent utilisés, on peut citer le volume du système V et son conjugué la pression P, l'énergie E et son conjugué la température T, le nombre de particules N et son conjugué le potentiel chimique μ, ou encore la surface A et son conjugué la tension de surface γ, même si d'autres paramètres existent. Lorsqu'un des paramètres est fixé, son conjugué fluctue au cours du temps, et il est impossible de fixer les deux à la fois. Un exemple simple est donné par le couple P, V. Pour fixer la pression d'un système, on utilise habituellement un piston. La position du piston est ajustée de telle sorte que la pression qui s'exerce dessus est celle que l'on veut imposer. Mais le mouvement du piston modifie le volume. Le fait de fixer la pression rend donc impossible le fait de fixer le volume. À l'inverse, si le système est confiné dans une boîte de volume fixé, alors il n'y a plus de moyen d'ajuster la pression.

Comme nous l'avons vu, les grandeurs physiques d'un système découlent d'un moyenne d'ensemble (équation 2.1). L'ensemble thermodynamique à utiliser doit être choisi en fonction des grandeurs que l'on veut mesurer. Par exemple, pour connaître la densité d'un fluide en fonction de la température et de la pression, il est naturel de choisir un ensemble statistique dans lequel la température et la pression sont tous les deux fixés.

2.1.2 Ensemble Canonique

Dans l'ensemble canonique, le nombre de molécules N, le volume V et la température T sont fixés. Le fait que la température soit fixée signifie que le système est en équilibre thermique avec un thermostat qui lui impose sa température. Cet ensemble est représentatif de nombreux systèmes expérimentaux et est par conséquent largement utilisé en simulation moléculaire. La probabilité que le système soit dans un micro-état α va dépendre de l'énergie de ce micro-état :

$$P(N, V, T; \alpha) = \frac{\exp(-\beta \mathcal{H}(\alpha))}{Z(N, V, T)} \tag{2.4}$$

où $\beta = 1/k_B T$, $\mathcal{H}$ est le Hamiltonien du système, et $Z(N, V, T)$ est fonction de partition canonique :

$$Z(N, V, T) = \sum_{\alpha} \exp(-\beta \mathcal{H}(\alpha)) \tag{2.5}$$

où la somme s'effectue sur tous les micro-états α accessibles au système (dans le cas où l'énergie est continue, la somme devient une intégrale). L'énergie libre du système est :

$$F(N, V, T) = -k_B T \ln(Z(N, V, T)) \tag{2.6}$$

Par conséquent, toutes les grandeurs thermodynamiques qui sont des dérivées de l'énergie libre sont reliées aux moments de la distribution de probabilité canonique. L'énergie $U(N, V, T)$ est reliée au premier moment de cette distribution :

$$U(N, V, T) = \frac{\partial(\beta F(N, V, T))}{\partial \beta} = \sum_{\alpha} \mathcal{H}(\alpha) P(N, V, T; \alpha) = \langle \mathcal{H}(\alpha) \rangle \tag{2.7}$$

Le second moment de la distribution est relié à la chaleur spécifique C_v du système :

$$C_v = \frac{1}{k_B T^2} (\langle \mathcal{H}(\alpha)^2 \rangle - \langle \mathcal{H}(\alpha) \rangle^2) \tag{2.8}$$

2.1.3 Ensemble Grand Canonique

Dans l'ensemble grand canonique, les paramètres fixés sont le potentiel chimique μ, le volume V et la température T. Lorsque la température est fixée, le système échange de l'énergie avec le réservoir. Lorsque le potentiel chimique est imposé, alors ce sont des

molécules qui sont échangées. Cette situation correspond exactement à l'adsorption d'un gaz ou d'un liquide par un solide. Un solide poreux a un volume V fixé (si l'on néglige la déformation sous adsorption), et la phase adsorbée est en équilibre avec le gaz à l'extérieur du solide qui impose son potentiel chimique (figure 2.1). Dans l'ensemble grand canonique, les micro-états peuvent avoir différents nombres de molécules. La probabilité que le système soit dans un état α_N possédant N molécules est :

$$P(\mu, V, T) = \frac{\exp(-\beta(\mathcal{H}_N(\alpha_N) - \mu N)}{\Xi(\mu, V, T)} \tag{2.9}$$

où $\Xi(\mu, V, T)$ est la fonction de partition de l'ensemble grand canonique :

$$\Xi(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\alpha_N} \exp(-\beta(\mathcal{H}_N(\alpha_N) - \mu N)) \tag{2.10}$$

Comme pour les autres ensembles, les grandeurs physiques peuvent être déduites du grand potentiel $\Sigma(\mu, V, T) = -k_B T \ln(\Xi(\mu, V, T))$. Ainsi, la chaleur isostérique d'adsorption (décrite dans la section 1.2.3) s'écrit :

$$Q_{st} = k_B T - \frac{\langle UN \rangle - \langle U \rangle \langle N \rangle}{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2} \tag{2.11}$$

Connaître la fonction de partition d'un système permet donc de calculer la quasi totalité de ses propriétés statiques (la fonction de partition ne dépend en effet pas du temps, et ne permet donc pas d'obtenir les propriétés dynamiques). Dans la pratique, il est souvent impossible de déterminer cette fonction de partition. En effet, cela nécessite d'effectuer une somme sur tous les micro-états, ou d'effectuer une intégrale sur l'ensemble des états accessibles pour un système continu. Pour la plupart des systèmes, cette énumération est impossible à effectuer, même numériquement.

2.2 Méthodes Monte-Carlo

Comme indiqué précédemment, la fonction de partition ne peut pas être calculée directement. Une somme sur tous les états possibles du système est impossible à effectuer, car le nombre d'états est beaucoup trop important. Une solution pour calculer les grandeurs thermodynamiques est de réaliser une somme, non pas sur l'ensemble des

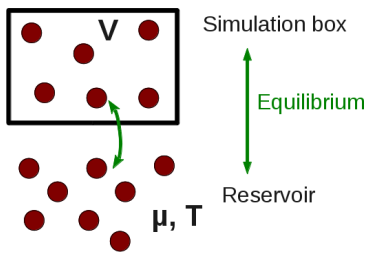


FIGURE 2.1: Schéma d'un système dans l'ensemble grand canonique. Un système de volume V est en équilibre avec un réservoir imposant sa température T et son potentiel chimique μ.

micro-états accessibles, mais sur un sous-ensemble. Ce sous-ensemble se doit d'être représentatif, afin de garantir que l'estimation des grandeurs physique est précise. Les méthodes de Monte-Carlo sont des méthodes dont le but est d'échantillonner correctement l'espace des configurations, pour estimer la valeur des moyennes d'ensemble. Par exemple, dans l'ensemble canonique, la moyenne d'une observable A est $\langle A \rangle = \sum_\alpha A_\alpha P_\alpha$ avec $P_\alpha = \exp(-\beta U_\alpha)/Z$ qui est la probabilité d'être dans l'état α. Si on génère un ensemble de N configurations selon la distribution P, alors la valeur moyenne de A se réécrit comme une simple somme arithmétique :

$$\langle A \rangle \simeq \frac{1}{N} \sum_{i=0}^{N} A_i \tag{2.12}$$

La clé des méthodes Monte-Carlo est donc de réaliser un échantillonnage qui respecte la distribution de l'ensemble dans lequel on se trouve, pour transformer les moyennes d'ensemble en simples sommes sur ces configurations.

2.2.1 Chaînes de Markov

Une solution pour réaliser cet échantillonnage est de générer une chaîne de Markov qui converge vers la distribution d'équilibre P. Cette chaîne est constituée d'une suite de N configurations. Le passage d'une configuration à la suivante se fait selon un processus aléatoire, et la probabilité que le système se trouve dans l'état i à l'étape n est $P(i, n)$. Cette probabilité ne dépend que de l'état à l'étape précédente (c'est la condition de Markov). En écrivant $W(i \to j)$ la probabilité de passer de l'état i à l'état j, l'équation

maîtresse du processus est [135, 136] :

$$P(i, n+1) = P(i, n) + \sum_j W(j \to i)P(j, n) - W(i \to j)P(i, n) \tag{2.13}$$

Pour être dans l'état i à l'étape $n+1$, il faut soit y arriver depuis un autre état, soit y être à l'étape n et y rester. Une solution de cette équation maîtresse est donnée par :

$$W(j \to i)P(j) = W(i \to j)P(i) \tag{2.14}$$

que l'on nomme bilan détaillé microscopique.

La plupart des algorithmes de Monte-Carlo respectent cette condition de bilan détaillé, même si elle n'est pas strictement nécessaire [137, 135]. L'équation 2.14 peut se réécrire sous la forme :

$$\frac{W(i \to j)}{W(j \to i)} = \frac{P(j)}{P(i)} = \exp(-\beta(U(j) - U(i))) \tag{2.15}$$

On voit ainsi que la probabilité de passer de l'état i à l'état j ne dépend pas de la fonction de partition. C'est là tout l'intérêt de cette méthode. Elle permet d'échantillonner l'espace des configurations, selon la distribution P, sans avoir besoin de connaître la fonction de partition *a priori*.

Une simulation Monte-Carlo a pour but d'échantillonner cette distribution. Au cours de la simulation, le système va être modifié en passant aléatoirement d'une configuration à une autre en suivant la distribution de l'équation 2.14. Ce passage est couramment appelé un pas Monte-Carlo, et correspond donc à une modification de la configuration du système, par exemple la translation ou la rotation d'une molécule.

2.2.2 Probabilités des pas Monte-Carlo

Il reste maintenant à déterminer les valeurs des probabilités de transitions $W(i \to j)$. La probabilité de passer de l'état i à l'état j peut être écrite comme le produit de deux autres probabilités : la probabilité $\alpha(i \to j)$ de tenter le passage entre ces deux états (c'est la probabilité de sélectionner l'état j comme prochain état lorsque l'on se trouve

dans l'état i), et la probabilité $\Pi(i \to j)$ d'accepter ce passage.

$$W(i \to j) = \alpha(i \to j)\Pi(i \to j) \tag{2.16}$$

Il existe une infinité de possibilités qui satisfont à cette équation, nous présentons ici la plus courante, qui est celle proposée par Metropolis et al. [138]. Ces auteurs ont d'abord choisi de prendre $\alpha(i \to j) = \alpha(j \to i)$, puis de prendre les probabilités d'acceptance telles que :

$$\Pi(i \to j) = \exp(-\beta(U(j) - U(i))) \qquad si\ U(j) > U(i) \tag{2.17}$$

$$= 1 \qquad si\ U(j) < U(i) \tag{2.18}$$

Il est aisé de voir que ce choix permet de vérifier l'équation 2.15. Autrement dit, le passage d'un état au suivant est toujours accepté si l'énergie du nouvel état $U(j)$ est plus faible que $U(i)$. Si par contre elle est plus élevée, alors elle est acceptée avec une probabilité qui est le facteur de Boltzmann dans l'ensemble canonique ($\exp^{-\beta U}$). Une conséquence de ce choix est le que le système va évoluer vers les états de plus basse énergie. Du fait du facteur de Boltzmann qui apparaît dans la probabilité d'être dans un état, seuls les états de basse énergie vont contribuer significativement à la valeur de la fonction de partition (et *a fortiori* aux moyennes d'ensemble). Par conséquent, échantillonner majoritairement ces états va permettre de faire converger la simulation plus rapidement. Dans la pratique, une simulation Monte-Carlo se divise en deux parties. D'abord une phase d'équilibration car l'état initial qui est choisi au début de la simulation n'est pas forcément représentatif du système à l'équilibre. La simulation va donc prendre un certain nombre de pas avant d'atteindre l'équilibre. Une fois l'équilibre atteint, et que la distribution de probabilité sondée est bien celle à l'équilibre, il est possible de commencer à accumuler des données statistiques sur les grandeurs que l'on souhaite obtenir, pour réaliser la moyenne d'ensemble.

Les différents types de pas Monte-Carlo doivent être choisis de telle sorte que l'ensemble de l'espace des phases puisse être exploré. Dans l'ensemble NVT, il s'agit habituellement de la rotation et de la translation de molécules, bien qu'il soit possible d'en rajouter d'autres pour des systèmes particuliers (par exemple introduire un pas qui échange les positions de deux ions d'une structure de zéolithe [139]). Dans certains cas, la probabilité qu'un pas soit accepté est extrêmement faible, comme par exemple pour la rotation de longues molécules. Il est ainsi courant d'introduire des biais dans

la translation et/ou dans la rotation, afin d'augmenter les probabilités d'acceptance et ainsi accélérer la simulation (si le taux d'acceptance des pas est trop faible, la simulation devra être nettement plus longue pour permettre au système d'explorer tout l'espace des phases) [140, 135].

Dans l'ensemble grand canonique, le nombre de molécules fluctue (puisqu'il s'agit du conjugué du potentiel chimique μ, qui est imposé). Il est donc nécessaire, par rapport à l'ensemble NVT, de rajouter deux pas Monte-Carlo qui correspondent à l'ajout et à la suppression d'une molécule. Ainsi, il est possible de générer des configurations avec des nombres de molécules différents. La probabilité d'ajouter une molécule dans le système, c'est-à-dire de passer d'un état i à N molécules à un état j à $N+1$ molécules est :

$$\Pi(i(N) \rightarrow j(N+1)) = \min[1, \frac{V}{\Lambda^3(N+1)} \exp(\beta(\mu - U(j) + U(i)))] \tag{2.19}$$

avec $\Lambda = h/\sqrt{2\pi m k_B T}$ la longueur d'onde thermique de de Broglie. La probabilité de supprimer une molécule du système, c'est-à-dire de passer d'un état i à N molécules à un état j à $N-1$ molécules est :

$$\Pi(i(N) \rightarrow j(N-1)) = \min[1, \frac{\Lambda^3 N}{V} \exp(-\beta(\mu + U(j) - U(i)))] \tag{2.20}$$

En conclusion, les simulations de type Monte-Carlo permettent d'obtenir de nombreuses informations. Elles constituent notamment le meilleur moyen d'obtenir les isothermes d'adsorption, ainsi que les chaleurs isostériques d'adsorption, et sont donc un outil précieux pour l'étude des phénomènes d'adsorption. Tous les pas Monte-Carlo font intervenir l'énergie du système dans le calcul de la probabilité d'acceptance (plus exactement la différence d'énergie entre deux configurations successives). Il est donc nécessaire de connaître les interactions entre toutes les molécules du système. Les potentiels d'interactions utilisés pour le calcul de l'énergie sont détaillés dans la section 2.4

La principale limitation des simulations Monte-Carlo est qu'elles ne donnent accès qu'aux propriétés statiques des systèmes étudiés. Pour obtenir des informations sur la dynamique, il faut procéder à des simulations dans lesquelles le temps est explicitement pris en compte. La méthode la plus utilisée pour caractériser l'évolution temporelle d'un système est la méthode de Dynamique Moléculaire.

2.3 Méthode de la Dynamique Moléculaire

L'évolution d'un système continu au cours du temps, c'est-à-dire l'évolution des positions et des vitesses des molécules qui le composent, peut être déterminée en résolvant les équations du mouvement. Les trajectoires des molécules donnent ainsi accès aux propriétés dynamiques du système. Les propriétés statiques peuvent être déduites des positions des molécules (car les méthodes de Dynamique Moléculaire sont compatibles avec la mécanique statistique). L'intervalle de temps qui peut être sondé par cette méthode est de l'ordre de quelques *ns* pour des systèmes atomiques. Pour la plupart de ces systèmes, les temps de relaxations typiques sont plus faibles, ce qui permet d'obtenir une statistique suffisante.

2.3.1 Intégration des équations de Newton

Dans le cas de forces centrales à deux corps, l'évolution de la position d'une molécule i s'écrit :

$$m\frac{\mathrm{d}^2 r}{\mathrm{d}t^2} = -\sum_{j\neq i}^{N} \nabla_r U(r_{ij}) = f(r) \tag{2.21}$$

où N est le nombre de molécules dans le système. Il y a donc N équations à résoudre. Pour ce faire, il faut discrétiser le temps en intervalle Δt, et faire un développement limité de l'équation 2.21 :

$$r(t+\Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{f(r)}{2m}(\Delta t)^2 + \frac{\mathrm{d}^3 r}{\mathrm{d}t^3}(\Delta t)^3 + \mathcal{O}(\Delta t)^4 \tag{2.22}$$

De la même façon, il est possible de faire un développement limité au temps $(t-\Delta t)$:

$$r(t-\Delta t) = r(t) - v(t)\Delta t + \frac{f(r)}{2m}(\Delta t)^2 - \frac{\mathrm{d}^3 r}{\mathrm{d}t^3}(\Delta t)^3 + \mathcal{O}(\Delta t)^4 \tag{2.23}$$

La somme de ces deux équations conduit à l'algorithme de Verlet :

$$r(t+\Delta t) + r(t-\Delta t) = 2r(t) + \frac{f(r)}{2m}(\Delta t)^2 + \mathcal{O}(\Delta t)^4 \tag{2.24}$$

Cet algorithme calcule donc les nouvelles positions, sans utiliser les vitesses, et a une précision de l'ordre de $(\Delta t)^4$. Ceci en fait un algorithme très précis aux temps longs. Les

vitesses peuvent également être calculées si nécessaire :

$$v(t) = \frac{r(t+\Delta t) - r(t-\Delta t)}{2\Delta t} + \mathcal{O}(\Delta t)^2 \tag{2.25}$$

Plusieurs variantes de l'algorithme de Verlet existent, la plus répandue étant l'algorithme de Leapfrog (algorithme de "saute-mouton"), dans lequel les positions des atomes ou molécules sont calculées pour des intervalles de temps entiers, alors que les vitesses sont calculées pour des intervalles de temps demi-entiers. Cet algorithme est notamment celui implémenté par le code DLPoly [141] qui a été utilisé pour toutes les simulations de Dynamique Moléculaire au cours de cette thèse.

2.3.2 Dynamique dans d'autres ensembles

Les équations de Newton impliquent la conservation de l'énergie du fait de l'utilisation de forces conservatives. Par ailleurs, puisque le volume et le nombre de molécules restent constants au cours de la simulation, la dynamique moléculaire usuelle correspond à une simulation dans l'ensemble microcanonique (N, V, E). Pour les même raisons que dans le cas de simulations Monte-Carlo, il est souvent préférable d'effectuer des simulations en gardant la température constante plutôt que l'énergie. La température d'une configuration est calculée grâce au théorème d'équipartition de l'énergie [142] :

$$T = \frac{2\langle E \rangle}{k_B} \tag{2.26}$$

où $\langle E \rangle$ est l'énergie cinétique moyenne par degré de liberté. Cette température peut être gardée constante au cours de la simulation en modifiant les équations du mouvement. Cette modification, qui revient à thermostater le système, peut être réalisée de plusieurs façon. Le thermostat le plus souvent utilisé, car permettant de reproduire une distribution canonique, est le thermostat de Nosé-Hoover. L'idée de cette thermalisation est de rajouter un degré de liberté dans l'Hamiltonien du système, qui agît comme une force de friction, augmentant ou diminuant la vitesse moyenne des molécules. Le nouvel Hamiltonien s'écrit :

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{p_i^2}{2ms^2} + U(r^N) + \frac{p_s^2}{2Q} + \frac{3N+1}{\beta} \ln s \tag{2.27}$$

où s est le nouveau degré de liberté, p_s la quantité de mouvement associée et Q est un paramètre ajustable, qui permet de contrôler les fluctuations de la température. En effet, ce thermostat ne fixe pas complètement la température, mais entraîne des trajectoires pour lesquelles la température fluctue autour de la valeur imposée. Ce thermostat est celui qui a été utilisé au cours de cette thèse.

2.3.3 Coefficients de diffusion

Un intérêt majeur de la Dynamique Moléculaire est de permettre d'évaluer les propriétés dynamiques du système. Parmi les grandeurs qu'il est possible d'obtenir, le coefficient d'auto-diffusion est relié au déplacement carré moyen (MSD) par l'équation 1.34. La détermination du coefficient d'auto-diffusion à partir du MSD est facile à réaliser. De plus, sa dépendance en temps permet de vérifier que l'on est bien dans le régime diffusif normal, i.e. Fickien (lorsque $\Delta r^2 \propto t$).

Il y a en revanche un inconvénient majeur pour les milieux hétérogènes tels que les milieux poreux. En effet, certains systèmes (comme par exemple les solides poreux hiérarchisés) sont constitués de plusieurs phases, et la diffusion au sein de chacune de ces phases est *a priori* différente. Le régime de diffusion Fickien, correspondant à un régime linéaire du MSD, n'est atteint qu'après un certain temps ; les trajectoires qu'il faut analyser doivent être suffisamment longues pour pouvoir l'observer. Or, si les molécules ne restent dans une phase du solide que pour des durées inférieures à ce temps, alors il est impossible d'observer le régime Fickien et de déterminer le coefficient d'auto-diffusion pour cette phase. Ce régime doit néanmoins se retrouver aux temps très longs, pour lesquels les molécules se sont déplacées dans l'intégralité du solide, donc à travers toutes les phases. Néanmoins le coefficient de diffusion ainsi obtenu est un coefficient effectif pour le solide en entier, et non pas un coefficient pour une phase particulière.

Il est donc nécessaire de posséder une autre méthode de détermination du coefficient d'auto-diffusion, pouvant donner une estimation satisfaisante pour des trajectoires plus

courtes. En partant du fait que la position est l'intégrale de la vitesse :

$$\begin{aligned}\langle r^2\rangle &= \left\langle \left(\int_0^t v(t')\mathrm{d}t'\right)^2 \right\rangle \\ &= \int_0^t\int_0^t \langle v(t')v(t'')\rangle \mathrm{d}t'\mathrm{d}t'' \\ &= 2\int_0^t\int_0^{t'} \langle v(t')v(t'')\rangle \mathrm{d}t'\mathrm{d}t'' \\ &= 2\int_0^t\int_0^{t'} \langle v(0)v(t'-t'')\rangle \mathrm{d}t'\mathrm{d}t''\end{aligned} \tag{2.28}$$

où la dernière égalité est écrite en supposant l'invariance par translation dans le temps (i.e. régime stationnaire), ce qui est vérifié pour un système à l'équilibre. Dans un espace à d dimensions et en utilisant le fait que $2Dd = \partial\langle r^2\rangle/\partial t$, on obtient finalement :

$$D = \frac{1}{d}\int_0^\infty \langle v(0)v(t')\rangle \mathrm{d}t' \tag{2.29}$$

qui est une relation de Green-Kubo, reliant le coefficient de diffusion à l'intégrale de la fonction d'auto-corrélation des vitesses. Cette fonction d'auto-corrélation tend rapidement vers zéro, de telle sorte que la valeur de l'intégrale vient principalement de la contribution aux temps courts. Grâce à cette dernière propriété, cette méthode permet de calculer le coefficient d'auto-diffusion pour des trajectoires nettement plus courtes que celles nécessaires pour le calcul à partir du MSD.

2.3.4 Viscosité

Il existe d'autres relations de Green-Kubo, reliant un coefficient de réponse du système à l'intégrale d'une fonction de corrélation (c'est le théorème de fluctuation-dissipation). Ainsi, la viscosité du fluide est reliée à la fonction de corrélation du tenseur des contraintes :

$$\eta_{pq} = \frac{V}{k_B T}\int_0^\infty \langle \Gamma_{pq}(0)\Gamma_{pq}(t')\rangle \mathrm{d}t' \tag{2.30}$$

où Γ_{pq} est la composante pq du tenseur des contraintes. Ce tenseur des contraintes peut être calculé directement à partir des forces inter-atomiques [143, 144].

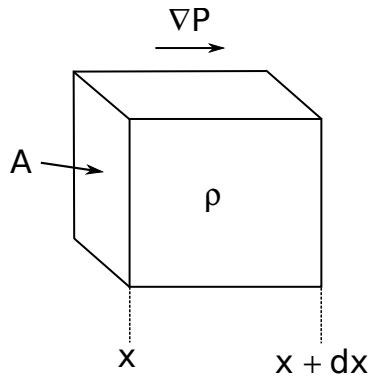


FIGURE 2.2: Schéma utilisé pour calculer la relation entre l'accélération et le gradient de pression.

2.3.5 Dynamique Moléculaire hors d'équilibre

Il est aussi intéressant d'obtenir le comportement du système vis-à-vis d'une perturbation extérieure, par exemple pour pouvoir quantifier le transport (lorsque l'on applique un gradient de pression ou un champ électrique pour un système chargé). Certains coefficients de réponse peuvent être obtenus à l'équilibre grâce aux relations de Green-Kubo. Cependant, il est parfois nécessaire de faire une simulation dans laquelle un champ extérieur est explicitement appliqué. C'est notamment le cas pour le transport d'adsorbat dans les milieux poreux, qui est induit par un gradient de pression ou de potentiel chimique.

Pour simuler un gradient de pression, il suffit d'ajouter une contribution à l'accélération de chaque molécule. En effet, un gradient de pression est équivalent à une accélération. Le lien entre l'accélération imposée et le gradient de pression correspondant peut être obtenu comme suit. Pour un fluide homogène de densité ρ, si l'on considère un élément de volume $\mathrm{d}x\mathrm{d}A$ et une pression non constante $P(x)$ selon l'axe x (figure 2.2), la force qui s'exerce sur ce volume est la différence de pression sur ses deux faces, soit $F = \mathrm{d}P\mathrm{d}A$ avec $\mathrm{d}P = P(x + \mathrm{d}x) - P(x)$. Par ailleurs, la masse de l'élément de volume est $m = \rho\mathrm{d}x\mathrm{d}A$. En utilisant l'équation de Newton, on obtient :

$$a = -\frac{1}{\rho}\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}x} = -\frac{1}{\rho}\nabla P \tag{2.31}$$

Imposer une accélération à toutes les molécules du fluide est donc équivalent à simuler un gradient de pression.

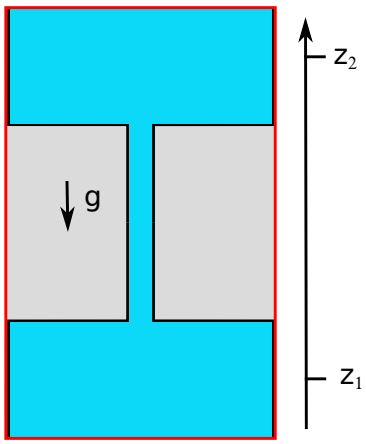


FIGURE 2.3: Schéma utilisé pour montrer quelle densité doit être utilisée dans l'équation 2.31. Le bleu représente un liquide incompressible, soumis à la gravité.

L'équation 2.31 a été obtenue en supposant que le volume est occupé par un fluide homogène. Dans le cas d'un milieu poreux, l'expression est la même, mais la densité est cette fois la densité à l'intérieur de la porosité. Autrement dit, il s'agit de la masse totale de fluide divisée par le volume des pores (et non pas le volume total). Le fait que ce soit la densité dans les pores qui rentre en compte peut se montrer en regardant le cas de la pression hydrostatique. En effet, un gradient de pression est équivalent à un potentiel extérieur, comme la gravité (cette équivalence peut se voir dans les équations de Navier-Stokes). Considérons la situation de la figure 2.3. La ligne rouge démarque le système pris en compte, alors que la région bleue ciel représente un liquide incompressible. La pression en $z = z1$ est $P(z = z1) = P(z = z2) + \rho g(z2 - z1)$ avec g l'accélération de la pesanteur. La densité ρ qui intervient dans cette équation est la densité du liquide non confiné. Si l'on regarde la densité moyenne de liquide en fonction de z, cette densité est nettement plus basse au niveau du canal qui relie le réservoir supérieur au réservoir inférieur. C'est donc bien la densité dans le volume accessible qui doit être utilisée pour calculer la relation entre l'accélération (ici la gravité) et le gradient de pression.

Ce champ extérieur qui est ajouté aux équations du mouvement (équations 2.21) va fournir de l'énergie au système. En effet, les molécules vont avoir tendance à effectuer un mouvement global dans la direction de ce champ, ce qui va produire un travail. Pour cette raison, il est indispensable d'utiliser un thermostat pour les simulations hors d'équilibre sous gradient de pression. Les thermostats habituels ont pour but d'imposer la valeur de l'énergie cinétique moyenne, pour respecter le théorème d'équipartition. Une distribution gaussienne des vitesses est de plus supposée. Or, le gradient de pression va entraîner un

transport net de matière ; la vitesse moyenne parallèle au gradient ne sera donc pas nulle. La définition de la température à travers le théorème d'équipartition n'est valide qu'à l'équilibre ; la température n'est pas définie de manière unique pour les systèmes hors d'équilibre. La définition de la température, ainsi que le type de thermostat utilisé peut ainsi induire des résultats différents pour les dynamiques hors équilibre [145]. Une définition consiste à dire que la température corresponds aux fluctuations autour d'une vitesse moyenne [146] (à l'équilibre cette vitesse moyenne est nulle, et la distinction n'a pas lieu d'être). Une solution pour correctement thermostater le système consiste donc à calculer localement la vitesse moyenne du fluide (c'est la vitesse du flux), puis de thermostater la différence entre la vitesse des molécules et cette vitesse de flux [147, 148]. Cette méthode est relativement fastidieuse à mettre en place, étant donné que la détermination des vitesses dépend de la vitesse du flux, qui est lui même une moyenne sur les vitesses. Pour des vitesses de flux très petites devant la vitesse thermique, cette façon de thermostater sera peu différente d'un thermostat traditionnel, et ce dernier peut être utilisé avec une précision acceptable (il convient quand même de vérifier *a posteriori* que la vitesse de flux est faible).

2.4 Interactions inter-moléculaires

Les simulations Monte-Carlo nécessitent de calculer l'énergie d'interaction entre les différents composants du système ; en Dynamique Moléculaire, c'est la force qui doit être connue (mais elle est simplement la dérivée de l'énergie et dérive donc des potentiels d'interaction). Il est donc indispensable, pour pouvoir réaliser des simulations moléculaires, de pouvoir décrire de façon satisfaisante les interactions moléculaires. La forme analytique ainsi que les paramètres utilisés pour décrire ces interactions sont habituellement regroupés sous le terme de "champ de force". La validité et la précision des simulations moléculaires classiques sont donc fortement dépendantes de la précision des champs de force utilisés.

Lorsque deux atomes se rapprochent, ils subissent une très forte force répulsive, qui empêche leur inter-pénétration. Cette répulsion provient du chevauchement des densités électroniques de ces deux atomes, qui est impossible du fait du principe d'exclusion de Pauli (le nombre d'électron par couche électronique est limité). Cette répulsion est souvent qualifiée de stérique, car c'est elle qui donne en quelque sorte une taille apparente aux atomes. Il y a trois formes analytiques qui sont fréquemment utilisées pour décrire

l'énergie d'interaction associée à cette répulsion stérique : un potentiel de sphère dure, une loi de puissance, et une décroissance exponentielle. Le potentiel de sphère dure est le plus simple, mais aussi très approximatif. Il n'est de plus pas utilisable tel quel en Dynamique Moléculaire, car il n'est pas dérivable. Les lois de puissances ou la fonction exponentielle sont en revanche des fonctions simples, facilement dérivables.

L'autre type d'interaction présent entres tous les atomes et toutes les molécules est la force de dispersion de London. Ces forces de dispersions ont une origine quantique, mais peuvent être interprétées comme une interaction entre des dipôles instantanés. En effet, les positions des électrons dans le nuage électronique de chaque atome fluctuent au cours du temps. Ces fluctuations font qu'à chaque instant l'atome possède un moment dipolaire (même si son moment dipolaire moyen peut être nul). Ce dipôle instantané produit un champ électrique qui va polariser les molécules voisines, et entraîner aussi une interaction dipolaire. Deux atomes de type A et B vont donc interagir du fait de cette interaction, qui est toujours attractive, et qui est de la forme [149] :

$$U_{London}(r) = -\frac{C_{AB}}{r^6} \tag{2.32}$$

où C_{AB} est un coefficient qui dépend du couple d'espèces $A-B$ considéré, et qui est relié à la polarisabilité de chacune des espèces : $C_{AB} \propto \sqrt{\alpha_A \alpha_B}$. Tous les atomes subissent donc une forte attraction à courte distance, et une attraction en $1/r^6$ à plus grande distance.

2.4.1 Modèle de Lennard-Jones

Deux modèles simples pour décrire ces deux types d'interaction sont les modèles de Lennard-Jones et de Buckingham. Le modèle le Lennard-Jones est probablement le plus utilisé en simulation moléculaire. Dans ce modèle, l'énergie d'interaction entre deux molécules i et j d'espèces A et B s'écrit :

$$U_{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon_{AB}\left(\left(\frac{\sigma_{AB}}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{AB}}{r}\right)^{6}\right) \tag{2.33}$$

où ϵ_{AB} et σ_{AB} sont les paramètres de Lennard-Jones. Le choix de la puissance -12 pour la partie répulsive est avant tout dicté par des soucis de temps de calcul. En effet, ce potentiel peut être réécrit sous la forme plus simple $U_{LJ} = 4\epsilon_{AB}X(X-1)$ où

$X = \sigma_{AB}/r^6$. Le calcul est donc nettement plus rapide que si la partie répulsive avait une forme exponentielle ou une autre puissance. Le paramètre ϵ_{AB} correspond à l'énergie d'interaction, alors que σ_{AB} est la distance minimale d'approche (le potentiel devient très fortement positif pour des distances inférieures). Dans le cas de deux atomes de la même espèce, σ est parfois assimilé au diamètre des atomes. Ce modèle d'interaction inter-atomique décrit très bien les interactions dans les gaz rares. De plus, il est souvent associé aux règles de combinaison de Lorentz-Berthelot, qui permettent d'exprimer les coefficients pour un couple d'espèces, en fonction des coefficients pour les espèces pures A et B :

$$\begin{aligned} \sigma_{AB} &= \frac{\sigma_{AA} + \sigma_{BB}}{2} \\ \epsilon_{AB} &= \sqrt{\epsilon_{AA}\epsilon_{BB}} \end{aligned} \tag{2.34}$$

La distance minimale d'approche du couple $A-B$ est la somme des rayons des espèces A et B. σ_{AA} et σ_{BB} sont les diamètres des espèces A et B, ce qui explique la première règle de combinaison. La deuxième peut se comprendre en se rappelant que $C_{AB} \propto \sqrt{\alpha_A \alpha_B}$, et en réécrivant le potentiel de Lennard-Jones pour faire apparaître que $C_{AB} = 4\epsilon_{AB}\epsilon_{AB}$.

2.4.2 Conditions périodiques aux limites

Indépendamment de la description des interactions inter-moléculaires, les simulations moléculaires sont affectées par le fait qu'elles prennent place dans une boîte de simulation de taille finie. Pour s'affranchir de cette limitation, et simuler des systèmes de taille macroscopique, il est courant d'utiliser des conditions aux limites périodiques, ainsi que la convention d'image minimum. Ces conditions reviennent à répliquer la boîte de simulation à l'infini dans chaque direction de l'espace. Si la distance entre deux molécules i et j est plus grande que la moitié de la taille de la boîte de simulation, alors la molécule i interagit avec la plus proche réplique de la molécule j (c'est la convention d'image minimum). La principale conséquence de cette condition est que la distance maximale d'interaction entre molécules est égale à la moitié de la plus petite dimension de la boîte. Par ailleurs, si la nouvelle position d'une molécule se trouve à l'extérieur de la boîte, car la molécule sort de la boîte par une des faces, alors cette molécule est replacée à l'intérieur du système, en rentrant par la face opposée (ce sont les conditions aux limites périodiques).

La convention d'image minimum impose donc une distance maximale d'interaction r_c, appelée le rayon du coupure. Dans le cas d'interactions à courtes portées, l'erreur commise est souvent faible. Pour des systèmes très petits, pour lesquels les interactions au delà de r_c ne sont pas négligeables, il est possible d'ajouter un terme correctif en supposant que la densité est homogène pour des distances plus grandes que le rayon du coupure. Le terme correctif pour une molécule interagissant avec un potentiel $U(r)$ est donc :

$$u_{correctif} = \frac{\rho}{2} \int_{r_c}^{\infty} 4r^2 U(r) \mathrm{d}r \tag{2.35}$$

Pour des interactions à longue portée, comme l'interaction électrostatique, cette intégrale ne converge pas et il faut donc procédé différemment. Par exemple, on peut utiliser la méthode de sommation d'Ewald.

2.4.3 Interactions électrostatiques

Dans cette section, le terme interactions électrostatiques correspond aux interactions entre des charges ponctuelles et constantes. Cette interaction est décrite par l'équation de Coulomb :

$$U(r_{ij}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \tag{2.36}$$

où q_i et q_j sont les charges des molécules i et j et ϵ_0 est la permittivité du vide. Les atomes d'une structure poreuse vont habituellement porter des charges électriques, de même que les atomes de certaines molécules polaires comme l'eau ou non polaires comme l'azote. La particularité de l'interaction coulombique est le fait qu'elle décroît très lentement ($\propto 1/r$). Utiliser un rayon de coupure comme dans le cas des interactions à courte portée peut de ce fait engendrer d'importantes erreurs. Il est donc nécessaire d'appliquer une technique spéciale pour gérer la taille finie du système lors d'une simulation moléculaire. Parmi ces techniques, la plus employée (et celle qui a été utilisée tout au long de cette thèse) est la sommation d'Ewald.

Les charges portées par les atomes et les molécules sont ponctuelles, comme illustré par l'image en haut de la figure 2.4. L'idée de la méthode d'Ewald est de rajouter une densité de charge gaussienne au niveau de chaque charge ponctuelle du système, et ayant une charge opposée (image du milieu de la figure 2.4). La superposition de la charge initiale et de cette gaussienne est la composante de la somme d'Ewald dans l'espace réel, et est maintenant de courte portée et calculable avec un rayon de coupure.

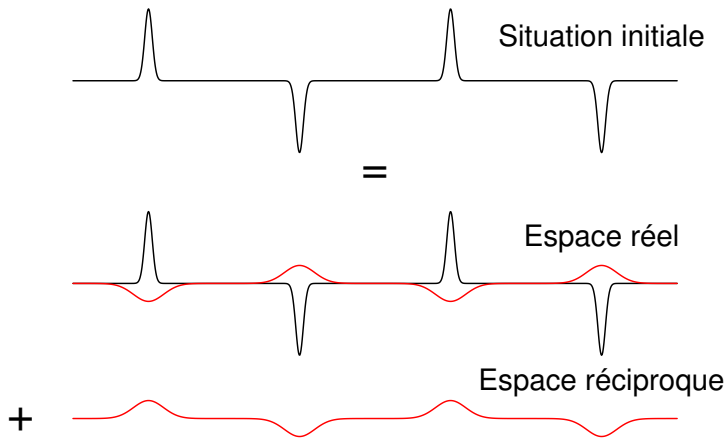


FIGURE 2.4: Schéma explicatif de la méthode d'Ewald. À une distribution de charges ponctuelles (traits noirs), une distribution de charges gaussiennes est rajoutée (lignes rouges), et la somme de toutes ces charges sera calculée dans l'espace réel. Ces charges gaussiennes doivent être compensées par des charges équivalentes, mais de signe contraire, et dont la contribution sera cette fois calculée dans l'espace réciproque.

Cette contribution s'écrit :

$$U_{rel} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j}^{N} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} erfc(\alpha r_{ij}) \tag{2.37}$$

où α est un paramètre ajustable, relié à la variance des gaussiennes. L'ajout de ces charges gaussiennes doit ensuite être compensé, ce qui est réalisé en ajoutant une nouvelle fois une distribution de charge gaussienne, mais cette fois-ci de signe contraire (image du bas de la figure 2.4). Le potentiel crée par ces charges est en revanche calculé dans l'espace réciproque :

$$U_{rciproque} = \frac{1}{2V\epsilon_0} \sum_{k\neq 0}^{\infty} \frac{\exp(-k^2/4\alpha^2)}{k^2} |\sum_{j}^{N} q_j \exp(-ik \cdot r_j)|^2 \tag{2.38}$$

où k est un vecteur de l'espace réciproque défini par trois entiers l, m et n, tel que $k = lu+mv+nw$ avec u, v et w les vecteurs de la boîte de simulation dans d'espace réciproque. La dernière étape consiste à rajouter un terme de correction, car les charges gaussiennes interagissent avec leur propre site, et cette contribution doit donc être corrigée :

$$U_{correction} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j}^{N} \frac{\alpha q_i^2}{\sqrt{\pi}} \tag{2.39}$$

La méthode d'Ewald remplace donc une somme non convergente dans l'espace réel par deux sommes finies, une dans l'espace réel, et l'autre dans l'espace réciproque. L'expression finale est la somme des trois composantes :

$$\begin{aligned} U_{ewald} =& \frac{1}{2V\epsilon_0} \sum_{k\neq 0}^{\infty} \frac{\exp(-k^2/4\alpha^2)}{k^2} |\sum_{j}^{N} q_j \exp(-ik \cdot r_j)|^2 \\ &+ \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j}^{N} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} erfc(\alpha r_{ij}) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j}^{N} \frac{\alpha q_i^2}{\sqrt{\pi}} \end{aligned} \tag{2.40}$$

Dans la pratique, la première somme n'est effectuée que jusqu'à un vecteur k_{max} maximal. La valeur de ce vecteur k_{max} est choisie en fonction de la précision voulue. Jackson and Catlow [150] propose de prendre une valeur de $\alpha = 3.2/r_c$ où r_c est le rayon de coupure des interactions. Dans la plupart des cas, avec cette valeur de α, une valeur de $k_{max} = 7$ assure une précision d'environ 10^{-5} sur le terme de l'espace réciproque. Une autre solution consiste à effectuer la somme pour différentes valeurs de k_{max}, et à sélectionner la valeur à partir de laquelle le résultat de la somme est constant (à une erreur jugée raisonnable).

2.4.4 Programme de simulation Monte-Carlo

Au cours de cette thèse, j'ai développé un code Monte-Carlo, écrit dans le langage C, qui peut réaliser des simulations dans les ensembles canonique et grand canonique. Ce code peut simuler des molécules rigides, et prend en compte les interactions électrostatiques (calculée par la somme d'Ewald, détaillée dans la section 2.4.3). Les deux composantes principales d'une simulation Monte-Carlo sont d'un côté le calcul de l'énergie d'interaction, de l'autre le calcul des probabilités d'acceptance.

Pour vérifier que le calcul de l'énergie est exact, il est possible de comparer la valeur trouvée à celle calculée par d'autres codes librement accessibles. Pour différentes configurations et différents types d'interactions, j'ai ainsi vérifié que l'énergie calculée par mon code était la même que celle calculée par le logiciel DLPoly [141]. DLPoly permet de choisir la valeur du rayon de coupure, ainsi que celle des paramètres de la somme d'Ewald. Il est ainsi possible de réaliser le calcul de l'énergie dans des conditions identiques. L'énergie des interactions de van der Waals calculée par mon code et par DLPoly sont parfaitement identiques, et les valeurs sur l'énergie calculée par la somme d'Ewald

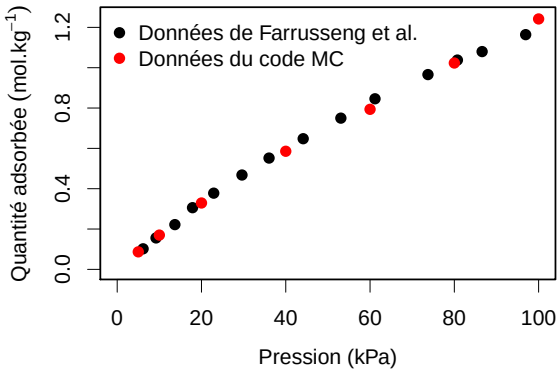


FIGURE 2.5: Adsorption de CO_2 à température ambiante dans du Cu-BTC. Comparaison entre les résultats de [151] et ceux de mon code Monte-Carlo.

différentes de moins de 10^{-10}.

Puisque l'énergie est correctement calculée, la vérification finale se fait en réalisant une série de simulations dans l'ensemble grand canonique sur un système réel et en comparant le résultat avec ceux trouvés dans la littérature. J'ai donc reproduit l'isotherme d'adsorption de CO_2 dans un MOF, le Cu-BTC, et comparé le résultat avec les données calculées par le groupe de R. Snurr [151]. Cette comparaison est tracée dans la figure 2.5, et montre un excellent accord. Par ailleurs, ce code a également été comparé à celui écrit par Benoît Coasne, et un accord parfait a été observé (à la précision machine près).

Chapitre 3

Adsorption dans des solides poreux hiérarchisés

Sommaire

3.1 Modèles de solides poreux hiérarchisés 59

3.1.1 Matériau mésoporeux possédant des murs microporeux 62

3.1.2 Cristal microporeux supporté dans un mésopore de silice 63

3.2 Caractérisation des solides poreux hiérarchisés 66

3.2.1 Cartes d'énergie 66

3.2.2 Distribution de tailles de pore 68

3.2.3 Surfaces spécifiques 71

3.3 Adsorption dans les solides poreux hiérarchisés 75

3.3.1 Principe de superposition 77

3.3.2 Utilisation du modèle de Derjaguin 79

3.3.3 Influence de la nanoporticule microporeuse 82

3.4 Conclusion 84

Ce premier chapitre de résultats s'intéresse à l'adsorption dans les solides poreux hiérarchisés. Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, il a été montré que ces solides présentent un réel intérêt en catalyse et en séparation de phase. Ils sont également de bons candidats pour différentes applications comme l'immobilisation d'enzyme [152] ou l'oxidation d'alcanes en chimie [153]. Cependant, le comportement de ces solides vis-à-vis de l'adsorption n'a pas encore été étudié rigoureusement, et certaines questions subsistent quand à la structure et la thermodynamique de l'adsorbat confiné au sein de ces matériaux complexes et multi-échelles. En particulier, le rôle exact joué par chacune des échelles de porosité, ainsi que le possible couplage entre elles doivent être étudiés.

Ce chapitre présente d'abord les modèles de solides poreux hiérarchisés utilisés au cours de cette thèse, puis ensuite leur caractérisation par différentes méthodes. Des simulations Monte Carlo dans l'ensemble grand canonique permettent d'obtenir les isothermes d'adsorption de ces modèles de solides poreux hiérarchisés. Les isothermes d'adsorption de matériaux purement microporeux ou mésoporeux sont également obtenues, afin d'être utilisées comme outil de comparaison.

3.1 Modèles de solides poreux hiérarchisés

La première étape consiste donc à générer des modèles réalistes de solides poreux hiérarchisés. Deux types de solides ont été générés. Le premier type consiste à ajouter un mésopore (pore entre 2 et 50 nm) dans une structure microporeuse (pore $< 2\,nm$). Le matériau obtenu est donc composé de mésopores dont les murs sont microporeux. Cette situation est analogue à celle des zéolithes mésoporeuses présentées dans la partie 1.1.3 de cette thèse. L'autre façon d'obtenir un solide poreux hiérarchisé consiste à insérer une particule microporeuse au sein d'un matériau mésoporeux, comme illustré dans la partie 1.1.3 de cette thèse. Dans les deux cas, le mésopore est également connecté à des réservoirs externes qui modélisent la présence de macropores (qui peuvent être de vrais pores présents dans les particules poreuses, ou alors représenter l'espace entre les grains d'une poudre). De plus, il faut générer des systèmes de référence, un solide microporeux ainsi qu'un solide purement mésoporeux, afin de déterminer l'effet de la porosité hiérarchique.

Tous les modèles, qui possèdent des micropores et des mésopores, ont été générés en prenant du [$Cu_3(BTC)_2$] comme matériau microporeux de base. Le Cu-BTC a été décrit

pour la première fois par Chui et al. [154]. Il est l'un des metal-organic frameworks (MOF) les plus utilisés, comme par exemple pour la séparation de CO_2/CH_4 [155], comme capteur chimique [156] ou l'adsorption de composés organiques volatiles [157]. Il possède un réseau tridimensionnel cubique dans lequel des dimères de cuivre sont reliés par des ligands organiques (1,3,5-benzenetricarboxylate, ou BTC). La porosité de ce matériau est formée de petites cages latérales octahédriques et de grands canaux centraux de symétrie cubo-octahédrale. La cellule élémentaire est cubique (a = b = c = 2.63 nm), contient 624 atomes et a pour formule $C_{18}H_6Cu_3O_{12}$. Une représentation de la cellule élémentaire et des différentes cages poreuses est donnée sur la figure 3.1.

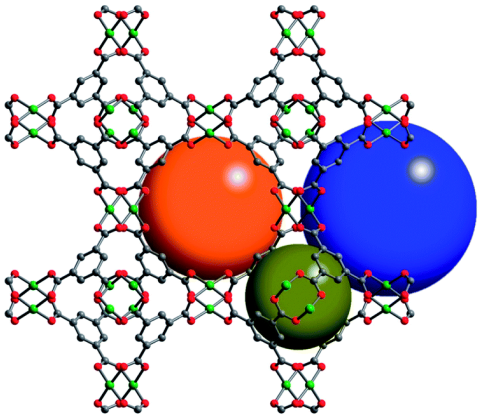


FIGURE 3.1: Cellule élémentaire de Cu-BTC dans le plan (1,1,1). Les grandes sphères bleue, orange et verte représentent les différents types de pores. Ces pores sont de diamètre 1.28, 1.06 et 0.52 nm, respectivement. Les petites sphères rouges, grises, et vertes sont les atomes d'oxygène, de carbone, et de cuivre, respectivement. D'après Mason et al. [158].

Le choix du Cu-BTC comme matériau microporeux de base est motivé par plusieurs raisons. La principale est que le Cu-BTC a été largement étudié, et des champs de force sont déjà disponibles dans la littérature. Des groupes ont déjà relaxé la structure cristallographique, et déterminé les charges partielles des atomes [151]. De plus, il est possible de comparer certains de nos résultats avec des résultats publiés par d'autres groupes. Enfin, le Cu-BTC est relativement peu flexible, contrairement à de nombreux MOFs [159, 160]. Puisque l'on s'intéresse avant tout à l'influence d'une porosité hiérarchique dans les propriétés d'adsorption, il est préférable de ne pas ajouter de complexité au problème en utilisant un solide flexible. Ainsi, pour toutes les simulations faites dans le cadre de cette thèse, la structure du Cu-BTC a été considérée comme rigide ; la position des atomes est constante et égale à leur position cristallographique.

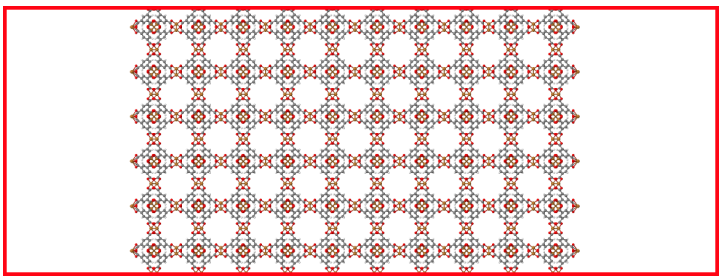
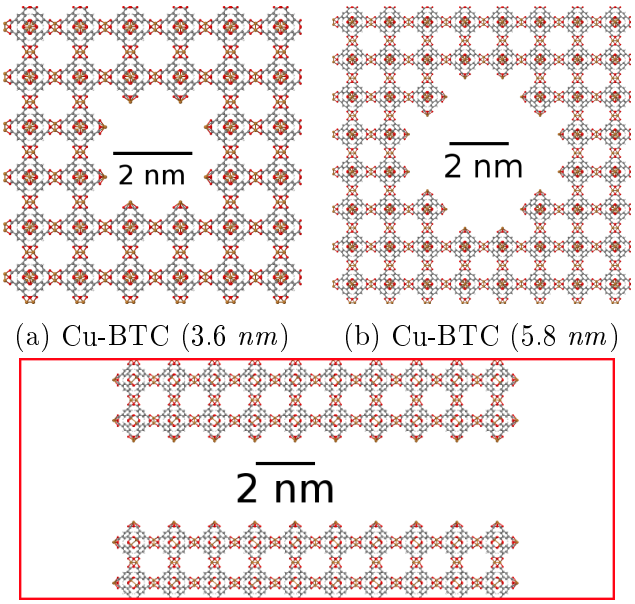


FIGURE 3.2: Vue du cristal de Cu-BTC en contact avec des réservoirs externes. La ligne rouge marque le contour de la boîte de simulation ($23 \times 7.9 \times 7.9$ nm). Les sphères rouges, grises, oranges et blanches sont les atomes d'oxygène, de carbone, de cuivre et d'hydrogène, respectivement.

Le premier système crée dans notre étude est un cristal du Cu-BTC, en contact avec un réservoir (figure 3.2 ; il y a donc explicitement une interface entre les micropores et l'extérieur du solide). Ces réservoirs peuvent représenter la présence de macropores, ou bien l'espace entre les grains d'une poudre microporeuse. Ce matériau purement microporeux va servir de référence et être comparé aux solides poreux hiérarchisés. Il servira aussi de base pour créer les solides poreux hiérarchisés. D'abord, la cellule élémentaire de Cu-BTC est répliquée pour former un bloc de $3 \times 3 \times 5$ cellules ($7.9 \times 7.9 \times 13.1$ nm). Pour créer la surface externe, la boîte de simulation est étendue des deux côtés. Cette augmentation de taille se fait le long de la direction z (de 5 nm de chaque côté), afin de créer des réservoirs externes. Ces surfaces externes modélisent le fait que, dans les échantillons expérimentaux, la porosité du solide est en contact avec l'environnement extérieur. Modéliser la surface externe est important pour l'étude de l'adsorption et du transport. En effet, l'adsorption sur une surface plane n'est pas du tout équivalente à l'adsorption dans des micropores. De plus, l'interface entre deux régions de perméabilités différentes peut fortement affecter le transport. Le système obtenu est donc un cristal de Cu-BTC de taille 13.1 nm en contact avec un réservoir de 10 nm (du fait des conditions aux limites périodiques). Cependant, cette façon de créer la surface externe conduit à deux surfaces non neutres électriquement. Pour assurer l'électro-neutralité de chacune des surfaces, un seul ion de cuivre, au lieu de 2 initialement, est placé dans chacun des sites métalliques présents à l'interface entre le cristal et le réservoir. La surface externe ainsi obtenue est donc neutre. Cette procédure permet d'obtenir un solide rendant possible l'étude de l'adsorption sur la surface externe. De plus, le cristal est suffisamment long (13.1 nm) pour que les propriétés en son centre (c'est-à-dire loin de la surface externe) ne soient pas affectées par l'interface, et représente ainsi un échantillon réaliste pouvant être comparé à des données expérimentales.

3.1.1 Matériau mésoporeux possédant des murs microporeux

Cette partie détaille la procédure utilisée pour générer un modèle de solide poreux constitué d'un mésopore avec des murs microporeux. Ce type de solide hiérarchisé sera dans la suite nommé type A. Pour créer une structure poreuse hiérarchisée, au moins deux réseaux de pores avec des porosités différentes doivent être connectées. Une approche courante consiste à synthétiser des matériaux principalement microporeux, contenant également des mésopores. Cette approche a été récemment appliquée au Cu-BTC par Wee et al. [93]. Ce groupe a ajouté du cetyltrimethylammonium (CTAB), lors de la synthèse de Cu-BTC. Cette molécule est un surfactant qui forme des micelles cylindriques, autour desquels la structure microporeuse va se former. Une fois le Cu-BTC synthétisé autour des micelles, la suppression de celles ci permet de libérer la porosité et d'obtenir un réseau de mésopores d'environ 5 nm à l'intérieur des cristaux microporeux. Ce surfactant est le même que celui utilisé pour la synthèse des MCM-41 (silices mésoporeuses amorphes). L'approche de Wee et al. constitue donc une synthèse de "double templating", c'est-à-dire que les deux porosités sont synthétisées en même temps en utilisant les gabarits propres à la synthèse de chaque échelle de porosité. Ce réseau de pore a été mis en évidence grâce à des observations par microscopie électronique en transmission (TEM), qui permettent de voir la présence des mésopores, droits et parallèles les uns aux autres. Des mesures de diffraction d'électrons et de rayons X permettent également de confirmer la présence de ce second réseau de pores [93]. Pour générer des configurations atomiques de Cu-BTC mésoporeux, un mésopore est crée au sein du cristal de Cu-BTC décrit précédemment. Dans le but de connecter les deux réservoirs externes, ce mésopore est créé le long de l'axe z, à travers toute la partie microporeuse. Pour découper un mésopore de diamètre D_{meso}, tous les ligands et tous les ions métalliques ayant une position telle que $\sqrt{x^2+y^2} < \frac{D}{2}$ sont retirés. L'électroneutralité est assurée localement au niveau de la surface interne du mésopore en laissant un ion de cuivre au niveau de chaque site métallique présent à l'interface entre la microporosité et le mésopore (selon la même procédure que celle utilisée pour maintenir l'électroneutralité de la surface externe du cristal de Cu-BTC). Le système final est donc un cristal de Cu-BTC avec un mésopore de diamètre D_{meso}. Dans la suite de cette thèse, ce modèle de solide poreux hiérarchisé sera nommé modèle A. Deux systèmes appartenant à cette catégorie ont été préparés. La convention utilisée est de les nommer Cu-BTC (D_{meso}), où D_{meso} est le diamètre du mésopore de ce système particulier. Les deux solides ainsi créés sont le Cu-BTC (3.6 nm) et le Cu-BTC (5.8 nm) (figure 3.3). Pour ce deuxième



(a) Cu-BTC (3.6 nm) (b) Cu-BTC (5.8 nm)

(c) Cu-BTC (3.6 nm)

FIGURE 3.3: Les modèles de solides poreux hiérarchisés appartenant au type A. a-b) vues dans le plan (x-y), perpendiculaire à l'axe du mésopore. c) coupe d'une épaisseur de 2.8 nm du Cu-BTC (3.6 nm), la ligne rouge représente la boîte de simulation. La boîte de simulation du Cu-BTC (3.6 nm) est de 7.9 $\times$ 7.9 $\times$ 23.1 nm, alors que celle du Cu-BTC (5.8 nm) est de 10.5 $\times$ 10.5 $\times$ 23.1 nm. Les sphères rouges, grises, oranges et blanches sont les atomes d'oxygène, de carbone, de cuivre et d'hydrogène, respectivement.

solide, le bloc de Cu-BTC de départ a une taille de 10.5 $\times$ 10.5 $\times$ 13.1 nm. Du fait de la taille des atomes à la surface, et de la géométrie de la cellule élémentaire de Cu-BTC, le diamètre de mésopore donné entre parenthèses est différent du diamètre nominal utilisé pour retirer les atomes et former le mésopore. Les détails sur la façon dont le diamètre mésoporeux D_{meso} est calculé sont donnés dans la section 3.2.

3.1.2 Cristal microporeux supporté dans un mésopore de silice

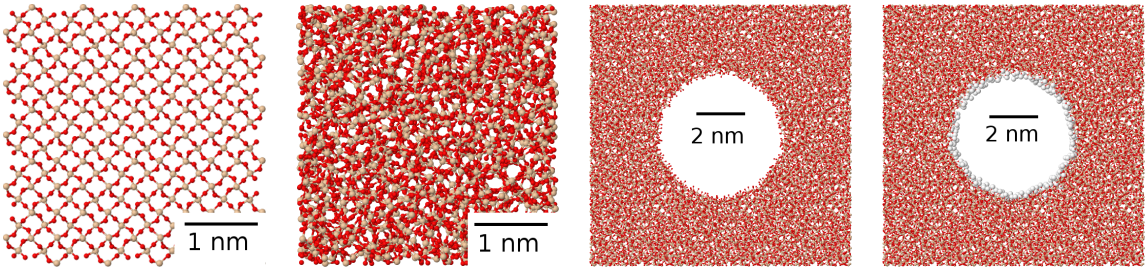
Une deuxième façon de créer un solide poreux hiérarchisé possédant des micropores et des mésopores est d'insérer un cristal de Cu-BTC dans un matériau mésoporeux. Ce deuxième type de structure poreuse hiérarchisée sera dans la suite nommée type B. Cette approche a récemment été réalisée expérimentalement en utilisant des silices mésoporeuses désordonnées [161, 86]. Dans cette thèse, une matrice de silice amorphe mésoporeuse a été utilisée comme matériau hôte. Une procédure standard pour obtenir

une silice amorphe est de réaliser une trempe, à partir de silice liquide [162]. Cette méthode a déjà été appliquée avec succès pour obtenir des silices poreuses [163].

Le matériau silicique de base utilisé est la cristobalite α, qui est une forme cristalline de la silice SiO_2. Sa maille élémentaire est cubique, de côté 0.7166 nm et contient 16 atomes d'oxygène et 8 de silicium. Le choix de cette forme cristalline comme point de départ est motivé par deux raisons principales. Tout d'abord, elle est de symétrie cubique. La silice amorphe étant anisotrope, il est préférable de commencer avec un solide pour lequel les trois directions de l'espace sont équivalentes. De plus, la densité de la cristobalite (2.18 $g.cm^3$) est très proche de la densité expérimentale du verre de silice (2.203 $g.cm^3$). Cela implique qu'il est possible de la fondre puis de réaliser une trempe en gardant le volume de la boîte de simulation constant. La fusion puis la trempe sont donc réalisées dans l'ensemble NVT, où le nombre d'atomes N, le volume de la boîte V et la température T sont maintenus constants.

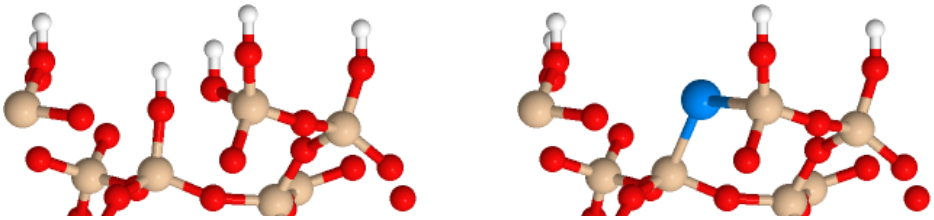
Pour obtenir un échantillon de silice liquide, un bloc de $5 \times 5 \times 5$ cellules élémentaires de cristobalite (3.58 $nm \times 3.58$ $nm \times 3.58$ nm) est chauffé à 2000 K en Dynamique Moléculaire (figure 3.4a). Le champ de force utilisé pour la silice est le potentiel CHIK, développé par Carré et al. [164]. La trempe est un procédé réalisé étape par étape. À chaque itération, la température du système est réduite en imposant une température égale à 0.9 fois la température de l'étape précédente, et le système est relaxé en Dynamique Moléculaire pendant 300 ps. Après ces 300 ps, il est vérifié que l'énergie reste constante, ce qui montre que le régime stationnaire est atteint. Ces itérations sont répétés jusqu'à obtenir une température finale de 300 K (figure 3.4b). Ce bloc de silice amorphe est ensuite répliqué pour obtenir un solide de taille 10.74 $nm \times 10.74$ $nm \times 17.9$ nm. Le fait de répliquer ainsi le bloc introduit une périodicité qui ne devrait pas exister dans un solide amorphe. Une dernière simulation est donc effectuée à 300 K pour supprimer cette périodicité dans la cellule ainsi générée.

Pour créer un mésopore cylindrique selon l'axe z du bloc du silice, tous les atomes de silicium ayant une position telle que $\sqrt{x^2 + y^2} < D_{meso}/2$ avec $D_{meso} = 5$ nm sont supprimés. Ces atomes de silices possédaient des liaisons chimiques avec des atomes d'oxygène. Leur suppression brise donc des liaisons Si-O. Certains atomes d'oxygène, qui étaient précédemment liés à deux atomes de silicium, se retrouvent ainsi avec une seule liaison, ou aucune. En supprimant tous les atomes d'oxygène qui ne sont plus liés à aucun autre atome, le centre du pore devient complètement vide. De plus, la surface est composée uniquement d'atomes d'oxygène liés à un ou deux atomes de silicium



(a) Cristobalite (b) Silice amorphe (c) Mésopore (d) Hydrogénation

FIGURE 3.4: Les différentes étapes de la réalisation du mésopore de silice. a) Le matériau de base est un cristal de cristobalite de 3.58 nm de côté. b) Après fusion puis trempe, un verre est formé. c) Un mésopore est créé au sein du bloc de silice amorphe de 10.74 $nm \times 10.74$ $nm \times 17.9$ nm. d) La surface de la silice est finalement hydrogénée. Les sphères rouges, grises et blanches sont les atomes d'oxygène, de carbone et d'hydrogène, respectivement.



(a) Silanols OH (b) Pont siloxane SiOSi

FIGURE 3.5: Procédure utilisée pour diminuer la densité d'hydrogènes à la surface de la silice. Deux groupes silanols voisins (a) sont remplacés par un pont siloxane (b). La sphère bleue représente le nouvel atome d'oxygène, qui remplace les deux groupes silanols initialement présents. Les sphères rouges, blanches et beiges sont les atomes d'oxygène, d'hydrogène et de silicium, respectivement.

(figure 3.4c). La dernière étape pour obtenir un modèle réaliste de silice mésoporeuse est d'assurer la neutralité de la charge électrique. Pour ce faire, un atome d'hydrogène est ajouté à chaque atome d'oxygène présent à la surface et possédant une liaison pendante (c'est-à-dire n'étant lié qu'à un seul atome de silicium). Cet hydrogène est placé à la surface du mésopore, à une distance de 0.95Å de son atome d'oxygène.

La transformation de tous les atomes d'oxygène ayant une liaison pendante en un groupe silanol génère une surface dont la densité moyenne d'hydrogène est d'environ 7 OH/nm^2. Les échantillons de silices amorphes poreuses synthétisés en laboratoire peuvent avoir des densités surfaciques de silanol plus faible, entre 1 et 7 OH/nm^2, suivant le matériau et les conditions de synthèse [165]. Les verres poreux tels que le

Vycor ont typiquement des valeurs comprises entre 5 et 7 OH/nm^2 [166], tandis que les MCM-41 ont plutôt des densités de 1 à 5 OH/nm^2 [167]. Dans cette thèse, une densité de 5 OH/nm^2 a été utilisée pour toutes les surfaces de silice. Comme nous l'avons vu, la procédure utilisée pour générer le mésopore conduit à une densité d'environ 7 OH/nm^2. Afin de réduire cette densité, des paires de silanols voisins sont choisis aléatoirement. L'atome d'hydrogène de chaque groupe est ensuite retiré, et les deux atomes d'oxygène sont remplacés par un seul atome d'oxygène. Cet atome d'oxygène est placé au centre de masse des deux atomes d'oxygène qui ont été enlevés. Cette opération ne change pas la charge totale du système, mais supprime deux groupes silanols de la surface et les remplace par un pont siloxane SiOSi (figure 3.5). En appliquant cette procédure, il est donc possible de générer des surfaces avec une densité d'hydrogène donnée [168] (de 5 OH/nm^2 dans cette thèse). Les ponts siloxanes tels qu'ils ont été créés ont des distances Si-O qui ne correspondent pas à la valeur de la liaison Si-O de la silice, $d_{SiO} = 1.69$ Å. Afin d'obtenir une structure plus réaliste de la surface, le solide est à nouveau relaxé en Dynamique Moléculaire (figure 3.4d). Le champ de force utilisé pour traité les liaisons hydroxyles est un potentiel de Morse [169]. À la fin de cette période d'équilibration, il est vérifié que toutes les distances Si-O des ponts siloxanes sont plus faibles que 1.8 Å. Cette valeur correspond à la longueur maximale de la liaison Si-O dans la silice [170].

La dernière étape nécessaire à la formation du solide poreux hiérarchisé de type B est l'ajout de la nanoparticule microporeuse dans le mésopore. Cette particule de Cu-BTC est générée à partir d'une cellule élémentaire de Cu-BTC. La surface est préparée de la même façon que précédemment. Ce nanocristal de diamètre 2.6 nm est ensuite inséré dans le mésopore, à une position $y = z = 0$, et avec x tel que la plus petite distance entre la particule et le mur soit de 0.275 nm.

3.2 Caractérisation des solides poreux hiérarchisés

3.2.1 Cartes d'énergie

Les solides poreux hiérarchisés correspondant au modèle A ont un mésopore dont la section n'est pas circulaire. Le diamètre du mésopore n'est donc pas parfaitement défini. Dans cette thèse, le diamètre d'un pore non cylindrique est défini comme le diamètre qu'aurait un pore cylindrique possédant une section de même surface A. Cette définition

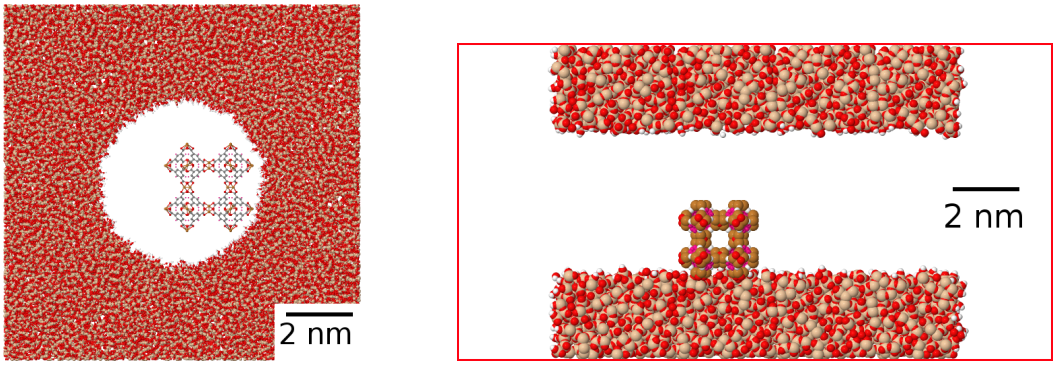
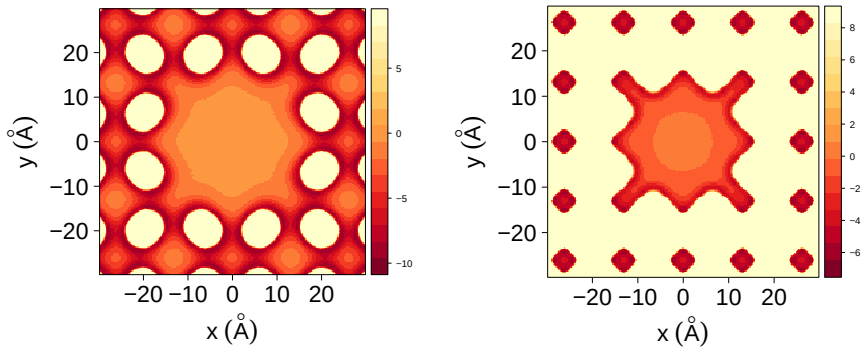


FIGURE 3.6: Vues du solide poreux hiérarchisé formé en insérant une nanoparticule de Cu-BTC dans un mésopore de silice. Le rectangle rouge représente la boîte de simulation de 10.74 $nm \times 10.74$ $nm \times 17.9$ nm. Les sphères rouges, blanches et beiges sont les atomes d'oxygène, d'hydrogène et de silicium, respectivement.

est employée car c'est la surface de la section qui détermine principalement la pression de condensation [171]. Pour trouver ce diamètre équivalent D_{meso}, il est donc nécessaire de trouver la surface de la section des mésopores. Cette surface peut être définie comme la surface accessible à une molécule adsorbée. Un point à l'intérieur du mésopore est considéré comme étant accessible si l'énergie d'interaction entre la matrice poreuse et une molécule sonde placée en ce point est plus faible que $k_B T$, avec T la température et k_B la constante de Boltzmann. Cette définition implique que le diamètre trouvé dépend à priori de la température et de la molécule sonde utilisée. Que le diamètre dépende de la sonde est cohérent avec le fait que la surface spécifique en dépende aussi (voir discussion dans la section 3.2.3). L'effet de la température est dans la pratique faible, car proche des murs du solide, l'énergie varie très rapidement avec la distance. Pour le Cu-BTC (3.6 nm), la différence entre la surface à 77K et la surface à 300K est de 0.3%.

Une molécule d'azote a été utilisée comme sonde pour calculer l'énergie d'interaction avec le mur. Cette énergie est calculée sur une grille ayant une résolution de 0.3 Å. À chaque point de la grille, 20 orientations différentes sont testées pour la molécule, et l'énergie finale pour ce point est une moyenne de Boltzmann des énergies pour toutes les orientations (pour une température de 77K) :

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_i E_i \exp(-E_i/k_B T)}{\sum_i \exp(-E_i/k_B T)} \tag{3.1}$$



(a) Moyenne le long de l'axe du pore

(b) $z = 0$

FIGURE 3.7: Cartes d'énergie pour une molécule d'azote adsorbée dans Cu-BTC (3.6 nm). La couleur indique l'énergie d'interaction de la molécule (en kJ/mol) à une position (x, y) donnée : (a) quand l'énergie est moyennée sur toute la longueur du mésopore et (b) à z = 0. Par soucis de clarté, les énergies supérieures à 8 kJ/mol ont été omises.

où la somme est réalisée sur les 20 orientations différentes.

La figure 3.7 montre les cartes d'énergie pour le Cu-BTC (3.6 nm), qui correspondent à l'énergie dans le plan (x, y) pour différentes valeurs de z. La figure 3.7b montre des régions de basse énergie, qui correspondent aux canaux connectant les micropores au mésopore central. La surface A de la section du mésopore peut être estimée en intégrant la surface pour laquelle l'énergie est plus faible que $k_B T$.

$$A = \int_{-L_x/2}^{L_x/2} \int_{-L_y/2}^{L_y/2} \mathrm{dx\ dy} f(x, y) \ ; \ f(x, y) = \begin{cases} 1 \text{ si } E(x, y) < k_B T \\ 0 \text{ sinon} \end{cases} \tag{3.2}$$

Le diamètre équivalent est alors $D_{meso} = \sqrt{4A/\pi}$. Les valeurs trouvées pour les deux solides poreux hiérarchisés correspondant au modèle A sont 3.6 nm et 5.8 nm.

3.2.2 Distribution de tailles de pore

Une grandeur qui caractérise un solide poreux est sa distribution de tailles de pore (PSD). Les solides cristallins n'ont que quelques tailles bien définies, qui correspondent aux tailles des cages et/ou canaux, alors que les solides désordonnés ont une distribution

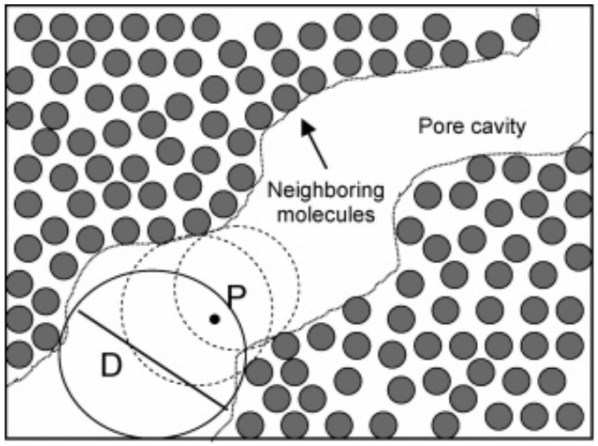


FIGURE 3.8: Définition de la taille de pore D. Le canal central constitue la porosité et les cercles gris sont les atomes du mur. P est le point où l'on veut calculer la taille de pore. D'après Bhattacharya and Gubbins [172].

continue.

Étant donné qu'il s'agit d'une propriété géométrique, il est possible de calculer la distribution de tailles de pore directement à partir des positions des atomes de la structure poreuse. Plusieurs définitions de la taille de pore existent. Gelb and Gubbins [73] définissent la taille de pore en un point P comme étant le diamètre de la plus grande sphère pouvant être contenue dans la porosité tout en englobant le point P (figure 3.8). Plusieurs solutions existent pour calculer la PSD d'un solide à partir de cette définition. L'une d'entre elles consiste à calculer cette PSD sur une grille. Un atome de la structure d'espèce x est considéré comme étant une sphère de rayon $\sigma_x/2$ (où σ_x est le rayon de van der Waals de cette espèce, voir section 2.4.1). Pour chaque point de la grille, on calcule le rayon de la plus grande sphère, centrée sur ce point, qui peut être contenue dans la porosité. Ce rayon est noté $L(\mathbf{r})$ où $\mathbf{r}$ est la position du point de la grille. La taille de pore en un point $\mathbf{r}'$ de la grille est $\max(\{L(\mathbf{r}) \mid L(\mathbf{r}) > |\mathbf{r}-\mathbf{r}'|\})$. Cette condition garantit que la sphère centrée autour de $\mathbf{r}$ contient bien le point $\mathbf{r}'$.

Les PSD pour les modèles de Cu-BTC (modèle A) et pour du Cu-BTC pur ont été obtenues directement à partir des positions des atomes, avec un espacement de grille de 0.25Å. De plus, pour le calcul de ces PSD, les réservoirs externes ont été supprimés. Elles sont tracées sur la figure 3.9. La PSD pour le modèle B n'est pas tracée, car sa microporosité possède un volume très faible comparé à sa mésoporosité, de telle sorte que les pics correspondants sont très faibles. De plus, toute la section du mésopore n'est pas accessible à proximité de la particule, ce qui affecte la taille de pore mesurée. La PSD

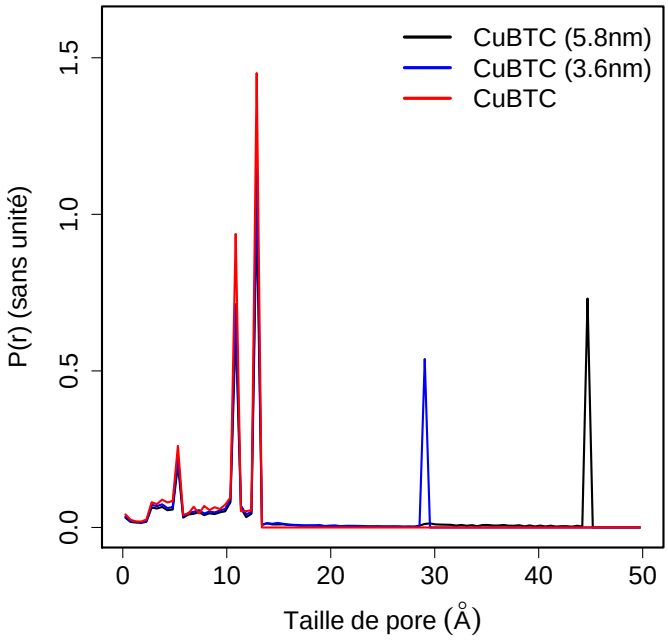


FIGURE 3.9: Distribution de taille de pore du Cu-BTC et des deux solides poreux hiérachisés appartenant au type A.

pour le Cu-BTC pur possède des pics à 1.28, 1.06 et 0.52 nm. Les deux premiers pics correspondent aux deux grandes cages centrales, et le dernier pic correspond aux petites cages (ces tailles de pore sont illustrées sur la figure 3.1). Pour le Cu-BTC (3.6 nm), les pics correspondant au Cu-BTC sont également présents, en plus d'un autre pic montrant une dimension de pore de 2.9 nm. Cela montre que, comme attendu, le Cu-BTC (3.6 nm) possède une microporosité identique à celle du Cu-BTC, connectée à une mésoporosité composée d'un mésopore unique. Cette taille de mésopore de 2.9 nm est différente de la taille $D_{meso} = 3.6$ nm donnée comme étant le diamètre effectif du mésopore. En effet, les solides poreux hiérarchisés correspondant au modèle A ont un mésopore non cylindrique, qui est dû à la façon dont les constituants du Cu-BTC on été supprimés lors de la création du mésopore. Le diamètre du mésopore des solides poreux hiérarchisés a été défini comme le diamètre d'un pore cylindrique ayant une section de même surface que la section du mésopore du solide hiérarchisé. Au contraire, la PSD donne la taille de la plus grande sphère pouvant être contenue dans le pore, mais ne représente qu'une partie de la surface de la section du pore lorsque celui-ci n'est ni cylindrique ni sphérique. Ainsi, la PSD ne suffit pas à décrire complètement la porosité d'un solide, car elle ne prend pas en compte leur forme. Des informations sur la morphologie et la topologie des

pores peut cependant être obtenus par diffraction de rayons X ou de neutrons aux petits angles [173].

Par ailleurs, la distribution de tailles de pore peut également être déduite de l'isotherme d'adsorption (en prenant en compte la branche de désorption) [174]. L'hypothèse de départ est que les pores se vident à une pression qui ne dépend que de leur taille. L'évolution de la quantité adsorbée à une pression donnée correspond donc à l'évaporation dans des pores d'une certaine taille. La part du volume de ces pores dans le volume poreux total donne leur contribution à la distribution de tailles de pore. La PSD obtenue à partir de l'isotherme d'adsorption sera donc légèrement différente de celle obtenue géométriquement, comme décrit précédemment, car c'est le comportement d'un pore vis-à-vis de l'adsorption qui est pris en compte et non pas la taille de la plus grande sphère qui peut être inscrite en son sein. Cette méthode est tributaire de la qualité de la description de la pression d'évaporation en fonction de la taille du pore. Pour de l'azote à 77K, deux descriptions souvent utilisées sont celles reposant sur l'équation de Derjaguin-Broekhoff-de-Boer (DBdB) [175] et sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [176]. Pour une classe de matériaux donnée, il est également possible d'utiliser une abaque, qui aura au préalable été calibrée sur des matériaux de chimie proche et dont la taille de pore a été déterminée par une autre méthode (par exemple en obtenant la structure complète par diffraction de rayons X ou de neutrons). La méthode DBdB est limitée aux matériaux mésoporeux, car elle ne décrit pas de façon satisfaisante la pression de remplissage des micropores ; la DFT est la seule méthode permettant d'obtenir la PSD pour des matériaux microporeux. Mais ces méthodes sont limitées par le fait qu'elles supposent une certaine géométrie des pores, et qu'elles doivent être calibrées pour une certaine classe de matériaux. En particulier, la DFT est assez précise pour des silices ou des carbones microporeux [177]. Par ailleurs, pour des solides cristallins dont la structure a été résolue (comme des zéolithes ou des MOFs), la PSD peut être obtenue directement à partir de la position des atomes (comme montré précédemment).

3.2.3 Surfaces spécifiques

Les solides poreux ont habituellement une très grande surface de contact entre leur matrice solide et le milieu extérieur. Cette surface de contact (exprimée en m^2/g) est appelée la surface spécifique du solide. Pour la plupart des particules de solide poreux, cette surface spécifique est beaucoup plus grande que la surface externe de la particule,

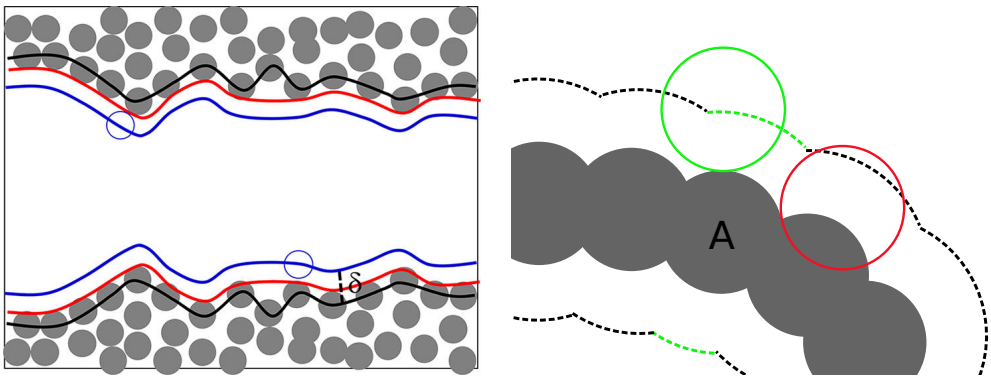


FIGURE 3.10: Gauche : Différentes définitions de la surface spécifique. La ligne noire passe par le centre de tous les atomes à la surface, la ligne bleue est obtenue par la trajectoire d'une molécule "roulant" sur la surface, et la ligne rouge est la surface de contact entre le solide et celle molécule roulante. D'après Coasne and Ugliengo [178]. Droite : La ligne pointillée représente la surface spécifique. La partie verte est la contribution de l'atome A à cette surface. Les sphères vertes et rouges représentent des molécules *test* utilisée pour le calcul de la surface spécifique. La molécule verte est positionnée dans la porosité, car elle ne chevauche aucun atome de la structure poreuse. Elle contribue donc à la surface spécifique. Au contraire, la molécule rouge est placée dans une région inaccessible (car chevauchant d'autres atomes de la matrice poreuse).

que l'on appelle surface apparente ou surface externe. Pour un solide non poreux, ces deux types de surface sont en revanche identiques. La méthode la plus souvent utilisée pour déterminer cette surface spécifique consiste à ajuster l'isotherme d'adsorption avec l'équation BET comme détaillé dans la section 1.2.3.

Lorsque la position de chaque atome de la structure poreuse est connue (c'est le cas en simulation, mais cela peut être obtenu expérimentalement par diffraction de rayons X ou diffusion de neutrons), il est en principe possible de calculer directement la surface spécifique du solide poreux. Néanmoins, un problème de définition intervient dès que l'interface est courbe. La figure 3.10 illustre trois définitions possible de la surface. La ligne noire passe par le centre de tous les atomes à la surface, ce qui ne correspond donc pas réellement à la surface, mais est en revanche la seule définition qui ne dépend pas du diamètre des atomes δ. La ligne bleue est obtenue par la trajectoire du centre d'une molécule "roulant" sur la surface. Il s'agit donc de la surface accessible au centre des molécules adsorbées. C'est cette surface qui intervient dans les modèles d'adsorption, comme le modèle BET, et est donc celle qui compte pour les phénomènes d'adsorption. Elle dépend de la distance minimum entre les atomes du mur et la sonde roulant à

la surface (cette distance est notée δ dans la figure 3.10). La surface vue par adsorption dépend donc de la substance adsorbée. La surface rouge est la surface de contact entre le solide et la molécule roulant à la surface, et est habituellement appelée surface de Connolly [179]. Par ailleurs, pour une surface plane, ces différentes définitions sont identiques.

Les surfaces spécifiques des différents modèles peuvent aussi être déduites de la distribution de tailles de corde à l'intérieur du solide [180]. Une corde est un segment qui appartient soit à la porosité, soit au mur du solide (défini comme le volume occupé par tous les atomes du solide poreux), et dont les deux extrémités se trouvent à l'interface pore/mur. Pour obtenir la distribution de cordes, un grand nombre de segments sont tracés dans la boîte de simulation avec une origine et une orientation aléatoires. Certaines portions de ces segments sont contenues dans la matrice poreuse, alors que d'autres portions résident dans la porosité. En ne considérant que les portions de segments dont les deux extrémités sont à l'interface pore/mur, il est possible de construire un histogramme $P_w(l_w)$ des tailles de corde dans les murs, et un histogramme $P_v(l_v)$ des cordes dans la porosité. Ces histogrammes permettent de calculer la surface spécifique S_{hyd} du solide, à partir du diamètre hydraulique [181] :

$$S_{hyd} = \frac{4\Phi}{\langle l_v \rangle \rho} \tag{3.3}$$

où Φ est la porosité du matériau, ρ sa densité et $\langle l_v \rangle$ est la longueur moyenne des cordes dans la porosité. Cette définition est nommée hydraulique car elle revient à supposer que les pores sont cylindriques. En effet, en remarquant que Φ/ρ est le volume poreux V_{sp}, on retrouve que $\langle l_v \rangle = 4V_{sp}/S_{hyd}$, qui est la définition du diamètre hydraulique [8]. En écrivant $l_1, l_2, \ldots, l_n$ la longueur des segments initialement tracés dans la boîte de simulation, et $p_1, p_2, \ldots, p_n$ le nombre d'intersections de chaque segment avec les murs de la matrice poreuse, la surface spécifique accessible par unité de volume s'écrit [182] :

$$S_{accessible} = 2\,\frac{\sum_{i=1}^{n} p_i}{\sum_{i=1}^{n} l_i} \tag{3.4}$$

Le tableau 3.1 présente les surfaces accessibles ainsi que les porosités (Φ) des différents modèles. S_{BET} est la surface obtenue en utilisant le modèle BET et est déterminée

à partir des isothermes d'adsorption d'azote, qui sont détaillées dans la section 3.3. La porosité est également obtenue à partir des isothermes d'adsorption : la quantité adsorbée dans un solide est convertie en un volume, en supposant que la phase adsorbée à une densité égale à celle de l'azote liquide (0.807 g/ml). La porosité est définie comme le volume adsorbée à la pression de vapeur saturante, divisé par le volume du solide poreux. Un solide dont la porosité est de 0.4 est donc un solide pour lequel 40% du volume est accessible à l'adsorbat. Cette porosité va donc dépendre du fluide adsorbé. Les deux fluides les plus couramment utilisés pour la détermination de la porosité sont l'azote et l'hélium. Dans la plupart des situations, ces deux gaz permettent d'obtenir des résultats très proches [183]. Cependant, il est possible que pour un solide donné, une partie de la porosité soit accessible à l'hélium, mais pas à l'azote. Les molécules de ces deux gaz sont de tailles différentes (environ 3.6Å pour l'azote et 2.6Å pour l'hélium). Par conséquent, si la taille d'un pore est comprise entre ces deux tailles, il pourra être rempli d'hélium, mais pas d'azote. Le volume poreux accessible déterminé à partir de l'adsorption d'hélium sera ainsi plus grand que celui déterminé à partir de l'adsorption d'azote [184].

Pour chaque solide, $S_{accessible}$ est proche de la surface trouvée avec la méthode BET, alors que S_{hyd} donne toujours une valeur supérieure. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par Coasne and Ugliengo [178]. En effet, la définition de $S_{accessible}$ correspond à la surface définie par la courbe bleue sur la figure 3.10 de gauche, qui correspond à la surface accessible au centre des molécules adsorbées. Cette définition correspond à celle utilisée dans les modèles d'adsorption, comme le modèle BET. Au contraire, la définition de S_{hyd} correspond à une courbe proche de la courbe rouge de la figure 3.10, donnant une surface plus importante.

Une détermination directe de la surface spécifique a été effectuée par Düren et al. [185], avec des résultats similaires pour le Cu-BTC pur (2152 m^2/g contre 1979 m^2/g dans cette thèse), ainsi que pour plusieurs autre MOFs. Dans la plupart des cas, un très bon accord a été trouvé entre le calcul direct et la surface BET. Cette surface accessible au centre des molécules adsorbées a été calculée simplement par un procédé d'intégration Monte-Carlo, illustré à droite de la figure 3.10. Pour chaque atome appartenant au mur, un grand nombre d'orientations différentes ont été choisies. Pour chaque orientation, une molécule *test* est placée dans l'alignement de cette orientation à une distance δ de l'atome appartenant au mur. Il est ensuite déterminé si cette molécule *test* chevauche un autre atome du mur. Le rapport entre le nombre de molécules ne chevauchant aucun

atome et le nombre total d'essais donne la fraction de la surface de l'atome qui est accessible. Cette fraction donne la contribution de cet atome à la surface spécifique.

	S_{hyd}	$S_{accessible}$	S_{BET}	Φ	D_{meso}
Cu-BTC (pur)	3038	1979	1958	0.688	-
Cu-BTC (3.6 nm)	3306	2187	2108	0.723	3.6 nm
Cu-BTC (5.8 nm)	3908	2262	2106	0.746	5.8 nm
Silica + Cu-BTC	145	134	144	0.286	4.7 nm

TABLE 3.1: Porosité (Φ), diamètre de mésopore (D_{meso}), et surface spécifique (en m^2/g) déterminée selon plusieurs méthodes. S_{hyd} et $S_{accessible}$ correspondent aux courbes rouges et bleues de la figure 3.10, respectivement. S_{BET} est obtenue en ajustant l'équation BET sur l'isotherme d'adsorption d'azote à 77K.

3.3 Adsorption dans les solides poreux hiérarchisés

Les isothermes d'adsorption d'azote à 77 K pour le cristal de Cu-BTC et les Cu-BTC mésoporeux (modèle A) ont été calculées par simulation Monte-Carlo dans l'ensemble grand canonique (cet ensemble a été présenté dans la partie 2.1.3). Ces isothermes d'adsorption sont tracées sur la figure 3.11. L'isotherme d'adsorption pour le Cu-BTC, qui est de type I selon la classification IUPAC, est typique des matériaux microporeux ($< 2\ nm$). Aux basses pressions, la quantité adsorbée croit rapidement avec la pression jusqu'à ce que les micropores soient remplis. Une fois que les micropores sont remplis, l'adsorption se fait sur la surface externe de telle sorte que la quantité adsorbée continue d'augmenter légèrement. Les isothermes d'adsorption pour les MOF hiérarchisés (modèle A) présentent également une forte augmentation de la quantité adsorbée aux basses pressions, car l'adsorption a d'abord lieu dans les micropores. Aux pressions intermédiaires, le volume adsorbé augmente moins rapidement, car l'adsorption se fait sur la surface du mésopore ainsi que sur la surface externe du solide. Un saut dans la quantité adsorbée se produit à $P/P_0 = 0.27$ pour le Cu-BTC (3.6 nm) et à $P/P_0 = 0.65$ pour le Cu-BTC (5.8 nm) du fait de la condensation capillaire dans le mésopore. Ce phénomène, qui est typique des solides mésoporeux, est la signature du second réseau de pore (la mésoporosité) qui a été ajouté au cristal microporeux. Le volume poreux par unité de masse (qui correspond à la quantité maximale d'azote adsorbé) est plus grand pour les solides hiérarchisés que pour le Cu-BTC. Ceci provient du fait que l'ajout du mésopore

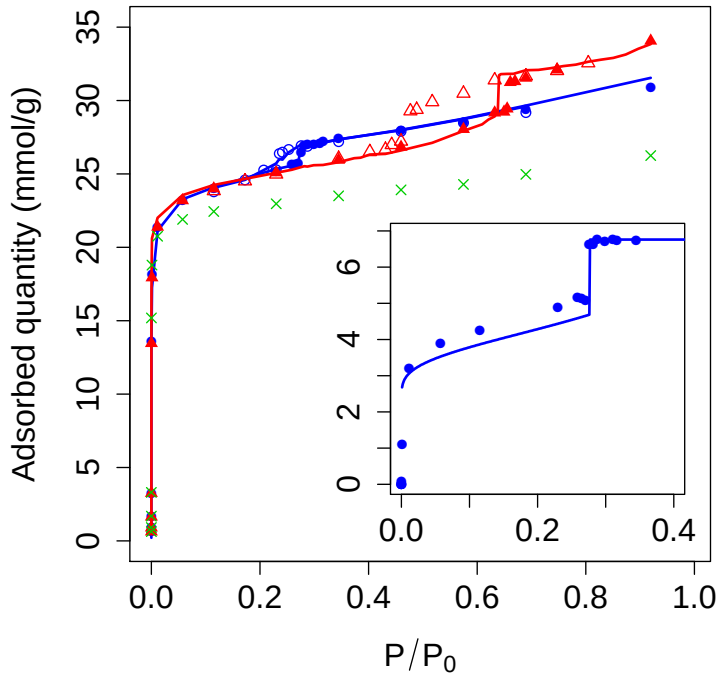


FIGURE 3.11: Isothermes d'adsorption d'azote à 77 K pour le Cu-BTC (×), le Cu-BTC (3.6 nm) (○) et le Cu-BTC (5.8 nm) (△). Les symboles ouverts et fermés représentent les branches de désorption et d'adsorption, respectivement. Les lignes solides représentent le résultat de combinaisons linéaires d'isothermes d'adsorption microporeuse et mésoporeuse de référence (Eq. 3.5 et Eq. 3.6, détaillées dans le texte). Encadré : Isotherme d'adsorption à 77 K pour le Cu-BTC (3.6 nm) dont la microporosité a été bloquée, et modèle de Derjaguin (ligne).

augmente le volume poreux tout en diminuant la masse du solide. La figure 3.12 montre des configurations moléculaires typiques d'azote adsorbé à 77K dans les solides Cu-BTC mésoporeux. Ces configurations confirment qu'à basse pression les micropores sont remplis et qu'un film adsorbé est présent à la surface du mésopore et sur la surface externe. Aux plus fortes pressions, au dessus de la condensation capillaire, le mésopore est totalement rempli. Les pressions d'évaporation sont $P/P_0 = 0.22$ pour Cu-BTC (3.6 nm) et $P/P_0 = 0.48$ pour Cu-BTC (5.8 nm). Ces pressions d'évaporation sont plus faibles que les pressions de condensation, de telle sorte que des boucles d'hystérésis sont observées. Ces boucles d'hystérésis sont typiques de l'adsorption dans un mésopore, et sont liées aux différents mécanismes de remplissage et d'évaporation dans un mésopore (détails dans le chapitre 1). De plus, le fait que la boucle d'hystérésis du Cu-BTC (3.6 nm) soit

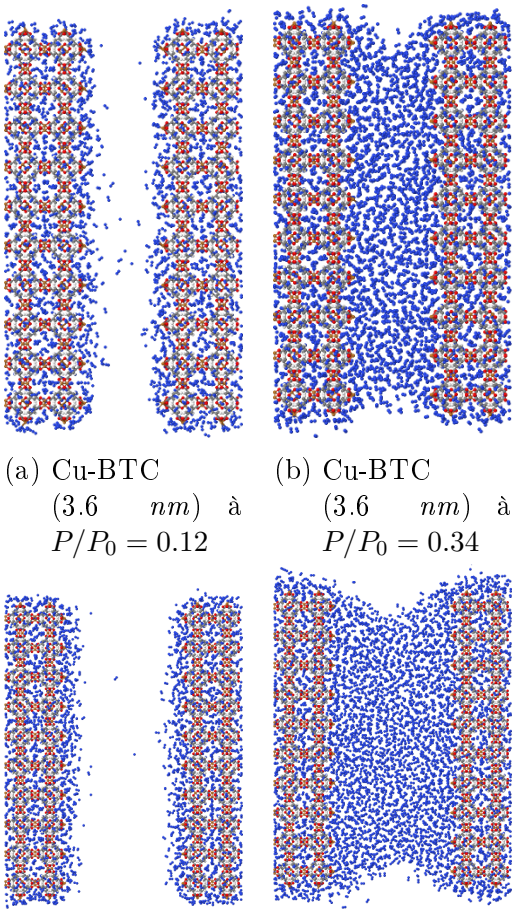
plus étroite et à des pressions plus faibles que pour le Cu-BTC (5.8 nm) est conforme à ce qui est observé pour des solides purement mésoporeux [186].

3.3.1 Principe de superposition

L'adsorption dans les solides poreux correspondant au modèle A possède les caractéristiques des matériaux micro et mésoporeux : une forte adsorption aux basses pressions, et une boucle d'hystérésis correspond à la condensation capillaire dans le mésopore. Ce résultat suggère que les données d'adsorption pour ces solides peuvent être décrites comme une combinaison linéaire d'isothermes d'adsorption de référence de matériaux micro et mésoporeux. Puisque la partie microporeuse de ces solides hiérarchisés est constituée de Cu-BTC, l'isotherme d'adsorption pour du Cu-BTC pur peut servir de référence pour la contribution microporeuse. Pour obtenir une isotherme de référence pour la contribution mésoporeuse, il est nécessaire d'avoir un matériau purement mésoporeux possédant la même géométrie et la même chimie de surface que la structure hiérarchisée. Ce système de référence est obtenu en utilisant le solide hiérarchisé et en bloquant la microporosité avec des atomes fantômes. Snurr et al. ont utilisé une procédure similaire pour bloquer les petites cages du Cu-BTC et empêcher l'adsorption en leur sein [151]. L'isotherme de ce solide mésoporeux est montrée dans l'encadré de la figure 3.11. Seules les molécules adsorbées au centre du mésopore ont été prises en compte dans cette figure. De cette façon, la contribution de la surface externe est supprimée, et le solide devient équivalent à un mésopore infini, tout en prenant en compte la rugosité et la chimie de la surface. Cette isotherme d'adsorption (encadré de la figure 3.11) est typique d'un solide mésoporeux. Après la condensation capillaire, qui survient à $P/P_0 = 0.27$, la quantité adsorbée reste constante car le mésopore est complètement rempli. Une estimation de la quantité adsorbée $N_{tot}(P)$ à une pression P dans le solide hiérarchisé peut donc être obtenue en utilisant une combinaison linéaire des isothermes de référence pour les parties micro et mésoporeuses :

$$N_{tot}(P) = V_{micro}\rho_{micro}(P) + N_{meso}(P) \tag{3.5}$$

où N_{meso} est la quantité adsorbée dans le solide poreux hiérarchisé dont la microporosité a été bloquée (en $mmol$), ρ_{micro} est la quantité adsorbée dans le Cu-BTC pur par unité de volume (en $mmol/m^3$) et V_{micro} est le volume de la phase microporeuse (en m^3). N_{tot} est donc exprimé en $mmol$. La quantité adsorbée par unité de masse est obtenue en



(a) Cu-BTC (3.6 nm) à $P/P_0 = 0.12$

(b) Cu-BTC (3.6 nm) à $P/P_0 = 0.34$

(c) Cu-BTC (5.8 nm) à $P/P_0 = 0.23$

(d) Cu-BTC (5.8 nm) à $P/P_0 = 0.69$

FIGURE 3.12: Configurations moléculaires typiques pour de l'azote adsorbé à 77K dans les solides poreux hiérarchisés correspondant au modèle A. Ces configurations correspondent à différentes pressions partielles, le long de la branche d'adsorption. Les sphères bleues, rouges, grises, blanches et oranges sont les atomes d'azote, d'oxygène, de carbone, d'hydrogène et de cuivre, respectivement.

divisant N_{tot} par la masse du solide poreux hiérarchisé. Ce changement d'unité permet de comparer la prédiction de l'équation 3.5 à l'isotherme d'adsorption déterminée pour le solide Cu-BTC (3.6 nm). Le résultat de l'équation 3.5 est tracé avec une ligne bleue sur la figure. 3.11. Un très bon accord est observé entre l'isotherme d'adsorption du Cu-BTC (3.6 nm) et cette équation. Cela implique que l'isotherme d'adsorption d'un solide poreux hiérarchisé formé en créant un mésopore dans un cristal microporeux (le modèle A) peut être décrite comme la somme d'isothermes de référence micro et mésoporeuse. En d'autres termes, cette isotherme d'adsorption relève du principe de superposition. Il n'y a pas de signe d'un couplage entre les différentes échelles de porosité pour l'adsorption ou la désorption. De plus, ce résultat implique que l'isotherme du solide hiérarchisé peut être utilisée pour déterminer les volumes des phases micro et mésoporeuse, à condition que les isothermes de référence soient connues. Une autre conséquence de l'absence de couplage entre les échelles de porosité est le fait qu'il est impossible, en utilisant uniquement l'isotherme d'adsorption, de distinguer un mélange mécanique de solides microporeux et mésoporeux d'un vrai solide hiérarchisé. L'adsorption ne fournit donc pas un critère pour déterminer si un solide présente une hiérarchisation de sa porosité. Le "hierarchy factor" (HF) [187], défini comme la fraction de surface mésoporeuse multipliée par la fraction de volume microporeux $[(S_{meso}/S)(V_{micro}/V)]$, et qui a été proposé pour caractériser les solides poreux hiérarchisés, doit être utilisé avec prudence. En effet, il s'agit d'un paramètre utile pour décrire les vrais solides hiérarchisés, car il décrit de façon continue le passage d'un microporeux ou mésoporeux pur (HF $= 0$) à un solide hiérarchisé (HF $\neq 0$). Cependant, il ne peut pas être utilisé pour distinguer un vrai solide poreux hiérarchisé, dont les micro- et mésopores sont inter-connectés, d'une poudre composée d'un mélange mécanique de solides micro- et mésoporeux. L'utilisation des isothermes d'adsorption à des fins de caractérisation, ainsi que la comparaison entre des mélanges mécaniques et de vrais solides poreux hiérarchisés, est réalisée dans le chapitre 4.

3.3.2 Utilisation du modèle de Derjaguin

La combinaison linéaire utilisée pour obtenir l'isotherme d'adsorption totale à partir des isothermes de référence est limitée à un système en particulier. En effet, il est nécessaire de générer un système mésoporeux possédant exactement la même géométrie et chimie de surface. Pour obtenir les volumes poreux pour un autre système, il serait donc nécessaire de procéder à des simulations supplémentaires. Une méthode permettant de produire une isotherme d'adsorption de référence pour la partie mésoporeuse, pour un

diamètre de pore donné, et en ne connaissant que les interactions adsorbat-adsorbant, serait donc particulièrement intéressante. Le modèle de Derjaguin (section 1.2.2) permet justement de décrire l'adsorption dans un mésopore de diamètre D_{meso}, à partir de la tension de surface vapeur-liquide de l'adsorbat et la valeur de A_{SLV} (la constante de Hamaker) pour le couple adsorbant-adsorbat. Pour obtenir la valeur de A_{SLV} pour de l'azote adsorbé sur du Cu-BTC, il est nécessaire d'ajuster une isotherme d'adsorption avec le modèle de Derjaguin. Le solide poreux hiérarchisé dont la microporosité a été bloquée peut justement servir de référence pour déterminer A_{SLV}. Pour supprimer les effets de surface, seules les molécules adsorbées au centre du solide, à une distance de plus de 3 nm des réservoirs externes ont été comptées. La valeur de A_{SLV} est ainsi ajustée pour pouvoir reproduire l'isotherme d'adsorption. Le résultat de cet ajustement est tracé avec une ligne bleue dans l'encadré de la figure 3.11. Pour obtenir un volume poreux après la condensation capillaire égal à celui trouvé en simulation, un diamètre de 3.8 nm a été utilisé dans le modèle, ce qui est proche de la valeur 3.6 nm déterminée à partir des cartes d'énergie (partie 3.2.1).

En utilisant la valeur de A_{SLV} et en prenant en compte la géométrie de notre modèle de solide hiérarchisé (taille de pore, longueur du pore, surface externe), il est possible d'écrire l'isotherme d'adsorption comme une combinaison linéaire des isothermes d'adsorption dans la partie microporeuse, à la surface du mésopore, et sur la surface externe :

$$N_{tot}(P) = V_{micro}N_{micro}(P) + L_{meso}\frac{\pi[D_{meso}^2 - (D_{meso} - e(P))^2]}{\rho_{N_2}} + S_{ext}\frac{e_{surf}(P)}{\rho_{N2}} \quad (3.6)$$

où L_{meso} est la longueur du mésopore (en nm), D_{meso} est son diamètre (en nm), S_{ext} est la valeur de la surface externe du solide (en nm^2) et ρ_{N_2} est la densité de l'azote liquide (en $mmol/nm^3$). e est l'épaisseur (en nm) du film adsorbé tel que prédit par l'équation 1.21. Le premier terme de la somme dans l'équation 3.6 correspond à la quantité adsorbée dans la microporosité. Le second terme correspond à l'adsorption dans le mésopore, alors que le dernier terme correspond à l'adsorption sur la surface externe. e_{surf} est l'épaisseur du film adsorbé sur la surface externe.

L'équation 3.6 a été utilisée pour obtenir la courbe rouge tracée sur la figure 3.11. Cette courbe prédit l'isotherme d'adsorption pour le Cu-BTC (5.8 nm), et a donc été obtenue en prenant $D_{meso} = 5.8$ nm. À nouveau, l'isotherme d'adsorption pour le solide poreux hiérarchisé est en très bon accord avec l'isotherme prédite par la combinaison linéaire. La pression de condensation prédite par le modèle de Derjaguin est légèrement

plus faible que celle de la simulation, ce qui est cohérent avec le fait que les pores de section non-cylindrique condensent à des pressions plus élevées que leurs équivalents cylindriques [168]. Le même constat a été effectuée expérimentalement par Wee et al. [93], avec un mésopore non-cylindrique dans un cristal de Cu-BTC. Ce mésopore condensait à une pression équivalent à celle d'un mésopore de 5 nm, alors que le surfactant utilisé pour générer le mésopore conduit à des pores de 3.7 nm dans des MCM-41.

Ces résultats montrent que, lorsque la valeur de A_{SLV} pour un couple adsorbant-adsorbat est connue, il est possible de prédire l'isotherme d'adsorption de n'importe quel solide formé de mésopores traversant des parties microporeuses. De plus, en utilisant le diamètre des mésopores, il est possible de déterminer les volumes des phases micro et mésoporeuse en ajustant l'isotherme d'adsorption avec l'équation 3.6. Dans la plupart des échantillons expérimentaux, la contribution de la surface externe à la quantité adsorbée est négligeable, de telle sorte que les deux seules variables inconnues sont V_{micro} et L_{meso}. Il est aussi possible de déterminer A_{SLV} à partir de l'isotherme d'adsorption sur une surface plane ou dans un solide macroporeux, et possédant la même chimie de surface [188].

Les isothermes d'adsorption d'azote à 77 K pour le mésopore de silice amorphe et pour le solide hiérarchisé formé en insérant un nanocristal de Cu-BTC dans ce même mésopore (modèle B) sont tracées dans la figure 3.13. L'isotherme d'adsorption d'azote à 77K pour le mésopore de silice est typique des matériaux mésoporeux. Aux pressions basses et intermédiaires, l'augmentation de la quantité adsorbée avec la pression est due à la formation et à la croissance d'un film adsorbé à la surface du mésopore et sur la surface externe du solide. Le saut dans la quantité adsorbée, qui se produit à une pression de 0.63 P_0, est dû à la condensation capillaire dans le mésopore. Cette transition discontinue entre un état partiellement rempli et un état complètement rempli du mésopore est typique des solides mésoporeux [189]. Dans un précédent travail sur les silices poreuses, une pression de condensation de $0.58P_0$ a été trouvée pour un mésopore de diamètre $D = 4.8$ nm avec une densité de silanol de 7 OH/nm^2 [190]. Le mésopore de silice dont l'isotherme d'adsorption est présentée dans la figure 3.13 a en revanche une densité de silanol plus faible de 5 OH/nm^2. Une plus faible densité d'hydrogène fait que l'affinité entre l'azote et la surface est moins importante. Or, plus l'affinité est faible, plus la pression de condensation est élevée. Le fait que le mésopore dont la densité est de 5 OH/nm^2 condense à une pression légèrement plus élevée qu'un mésopore dont la densité est de 7 OH/nm^2 est donc cohérent. De plus, la pression d'évaporation est plus

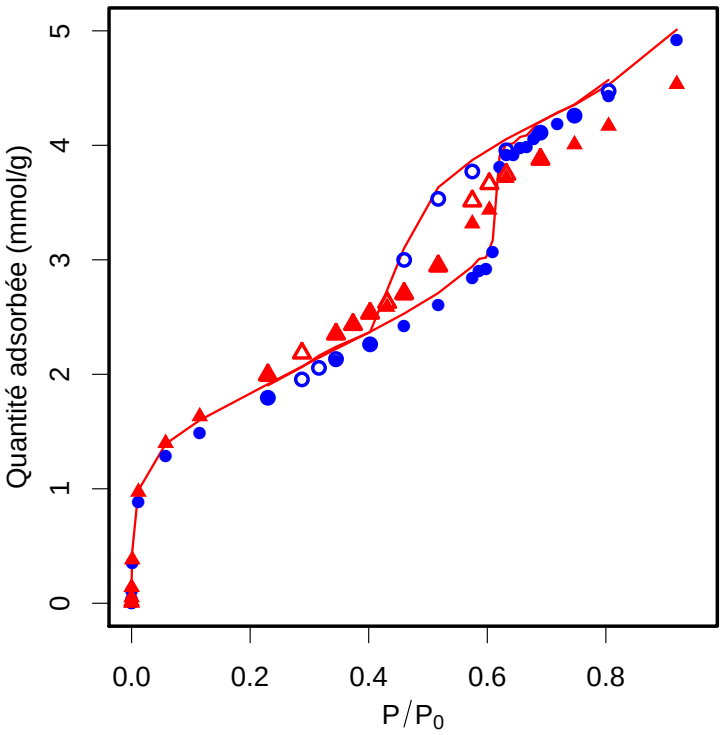
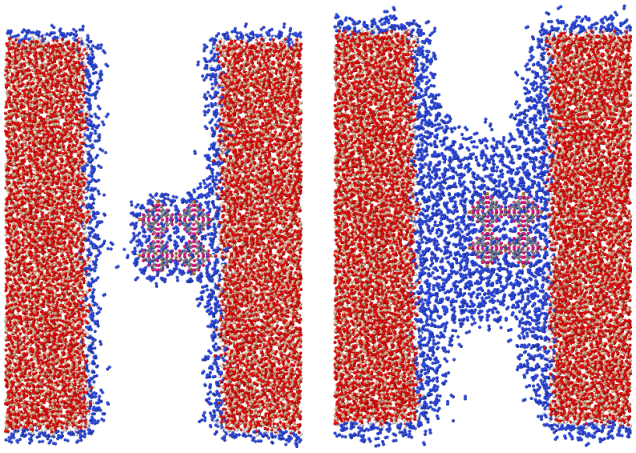


FIGURE 3.13: Isothermes d'adsorption d'azote à 77 K pour le mésopore de silice (○) et pour le même mésopore dans lequel une particule de Cu-BTC a été insérée (modèle B) (△). Les symboles ouverts et fermés représentent les branches de désorption et d'adsorption, respectivement. La ligne représente l'isotherme d'adsorption obtenue par combinaison linéaire de l'isotherme d'adsorption du Cu-BTC et celle du mésopore de silice.

faible que la pression de condensation, ce qui conduit à une boucle d'hystérésis.

3.3.3 Influence de la nanoporticule microporeuse

Pour le solide poreux hiérarchisé formé par un mésopore de silice dans lequel un nanocristal de Cu-BTC a été introduit (modèle B), la quantité adsorbée à basse pression est légèrement plus importante que pour le mésopore de silice. Cet effet est dû à l'adsorption dans la microporosité de la particule et à la formation d'un film adsorbé à sa surface (qui peut être vu sur la configuration moléculaire de la figure 3.14a). Contrairement au mésopore de silice, le remplissage de ce solide est réversible ; il n'y a donc pas de boucle d'hystérésis. Un comportement similaire (remplissage continu et réversible du mésopore) a été observé dans des silices poreuses possédant des défauts morphologiques tels que



(a) Silica + Cu-BTC at $P/P_0 = 0.23$ (b) Silica + Cu-BTC at $P/P_0 = 0.57$

FIGURE 3.14: Configurations moléculaires typiques pour de l'azote adsorbé à 77K dans les solides poreux hiérarchisés correspondant au modèle B. Ces configurations correspondent à différentes pressions partielles, le long de la branche d'adsorption. Les sphères bleues, rouges, grises, blanches et oranges sont les atomes d'azote, d'oxygène, de carbone, d'hydrogène et de cuivre, respectivement.

des constrictions [191]. La particule de Cu-BTC agit elle aussi comme une constriction. Cette constriction entraîne la nucléation de la phase liquide dans le mésopore à une pression plus basse que la pression de condensation d'un mésopore vide de même diamètre. Le volume total par unité de masse du solide hiérarchisé, déduit à partir de la quantité adsorbée à $P = P_0$, est légèrement plus faible que pour le mésopore. Cette diminution de volume provient de deux effets différents. La particule occupe une partie du volume du mésopore et diminue donc le nombre total de molécules qui peuvent être contenues dans le matériau. Par ailleurs, cette particule augmente la masse totale du solide, de telle sorte que le volume adsorbé par unité de masse est plus faible.

Comme pour le premier type de solides hiérarchisés (modèle A), l'isotherme d'adsorption du solide correspondant au modèle B peut être comparée au résultat d'une combinaison linéaire d'isothermes de référence. Pour ce type de solides poreux hiérarchisés, l'isotherme de référence pour la partie microporeuse est à nouveau celle du Cu-BTC. L'isotherme de référence pour la partie mésoporeuse est simplement le mésopore de silice amorphe, sans la particule microporeuse. Le résultat de cette combinaison linéaire, calculée avec l'équation 3.5, est tracé en rouge dans la figure 3.13. L'isotherme d'adsorption pour ce type de solides hiérarchisés ne peut être décrit par une combinaison

linéaire d'isothermes de référence. Aux basses pressions, la quantité adsorbée dans le solide poreux hiérarchisé est proche de celle prédite par la combinaison linéaire. Aux plus hautes pressions, l'écart entre les deux courbes devient important, car la particule agît comme un défaut et modifie la condensation capillaire. Ce couplage entre les échelles de porosité provient du fait que l'ajout de la particule de Cu-BTC modifie la géométrie du mésopore. Comme mentionné précédemment, la particule agît comme une constriction qui induit un mécanisme différent de remplissage du mésopore. La combinaison linéaire pourrait être effectuée en utilisant un autre matériau mésoporeux comme référence ; cette référence serait le solide hiérarchisé pour lequel la microporosité serait bloquée, de la même façon que pour le modèle A. Cette procédure prendrait en compte le changement de géométrie induit par la présence de la particule microporeuse. Cependant, une isotherme de référence de ce type serait impossible à obtenir expérimentalement. Dans le but de développer une méthode qui pourrait être utilisée expérimentalement, seules des isothermes pour des solides purement microporeux ou mésoporeux ont été prises en compte.

3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, deux modèles de solides poreux hiérarchisés, qui sont formés en connectant des micropores et des mésopores au sein du même matériau, ont été générés et caractérisés par simulation moléculaire. L'adsorption d'azote à 77 K pour ces deux solides a ensuite été étudiée à l'aide de simulations Monte-Carlo dans l'ensemble grand canonique. Les résultats montrent que, selon la façon dont les échelles de porosité sont connectées, l'adsorption peut être affectée par la hierarchisation du matériau. Les isothermes d'adsorption pour les solides poreux hiérarchisés formés en creusant un mésopore dans une matrice microporeuse (modèle A) possèdent les caractéristiques des isothermes micro et mésoporeuse. De plus, l'isotherme d'adsorption de ce type de solides poreux hiérarchisés peut être écrite comme le résultat d'une combinaison linéaire d'isothermes de référence ; le principe de superposition s'applique à ce type de solides. Cela implique que l'adsorption et la désorption dans chacune des échelles de porosité sont indépendantes. Il est de ce fait impossible, à partir de mesures d'adsorption uniquement, de distinguer un solide hiérarchisé d'un mélange de matériaux microporeux et mésoporeux. En revanche, pour un solide dont on sait par ailleurs qu'il possède une structure hiérarchique, cette combinaison linéaire peut être utilisée pour déterminer les volumes

des phases micro et mésoporeuses (à condition de posséder des isothermes d'adsorption de référence).

À la différence des solides correspondant au modèle A, l'isotherme d'adsorption pour les solides poreux hiérarchisés formés en insérant une particule microporeuse dans un mésopore de silice (modèle B) ne présente pas de condensation capillaire (le remplissage du mésopore est réversible). Cette différence de comportement est causée pas la particule qui agît comme une constriction, et aide la nucléation de la phase liquide. Par conséquent, l'isotherme d'adsorption ne peut pas être décrite par une combinaison linéaire. Récemment, des nanoparticules de Cu-BTC ont été déposée avec succès dans des pores de silice dont les plus petits pores ont des diamètres de 10 nm [86]. Ceci implique que les particules ont des tailles inférieures à 10 nm. La particule utilisée dans cette thèse a un diamètre plus faible (2.6 nm) mais est du même ordre de grandeur. Une particule si petite entraîne probablement une surestimation des effets de surface. Cependant, je pense que ce modèle est suffisant pour saisir le comportement spécifique lié à l'insertion d'une particule dans un mésopore. En particulier, la boucle d'hystérésis, qui est observée pour des mésopores de silice d'un diamètre supérieur à 4 nm, devrait donc disparaître si la différence entre les diamètres du mésopore et de la particule est inférieur à 4 nm (en accord avec ce qui est observé dans les simulations moléculaires de cette thèse). De plus, même si la particule insérée est très petite, de telle sorte qu'une boucle d'hystérésis est toujours observée, cette dernière sera plus étroite que pour un mésopore vide du fait de la constriction.

Les deux modèles de solides poreux hiérarchisés proposés dans cette thèse sont composés de plusieurs phases. Leur différence réside dans la présence de recouvrement entre ces phases. Dans le cas du modèle B, la particule de Cu-BTC, qui représente l'intégralité de la phase microporeuse, a été insérée à l'intérieur du mésopore. Par conséquent, il y a un recouvrement entre la microporosité et la mésoporosité. Ceci entraîne le couplage entre les deux échelles de porosité. Au contraire, dans le cas du modèle A, les deux phases ne se recouvrent pas et le comportement total est la somme des comportements de chacune des deux phases. Cette situation relève donc du principe de superposition.

Tous les résultats obtenus ici l'ont été pour de l'azote. L'adsorption d'autres gaz, comme le CO_2 ou le CH_4, sont intéressants pour de nombreuses applications comme la séparation de phase ou la capture de dioxyde de carbone. L'azote a été choisi car l'adsorption d'azote à 77 K est une technique couramment utilisée pour caractériser les solides poreux. En particulier, l'adsorption d'azote est souvent considéré comme une

méthode adéquate de détermination de la surface spécifique et du volume poreux des solides poreux hiérarchisés. Bien qu'étendre les résultats trouvés pour l'azote au comportement d'autres gaz demanderait des simulations supplémentaires, je pense que les résultats portant sur la validité de la combinaison linéaire pour le modèle A, ainsi que le fait qu'elle ne décrive pas le modèle B, peuvent être étendus à tous les fluides.

Chapitre 4

Caractérisation par adsorption

Sommaire

4.1 Introduction **88**

4.2 La méthode du *t-plot* **90**

4.3 Application aux MOFs hiérarchisés **92**

4.3.1 Surface de référence 92

4.3.2 Détermination de la surface spécifique 95

4.4 Application aux matériaux siliciques **99**

4.4.1 Zéolithes mésoporeuses 100

4.4.2 *t-plots* de référence 104

4.4.3 Mélanges mécaniques 111

4.4.4 Solides poreux hiérarchisés 113

4.5 Principe de superposition **115**

4.5.1 Mélanges mécaniques 116

4.5.2 Solide poreux hiérarchisés 117

4.5.3 Comparaison avec la méthode du *t-plot* 119

4.5.4 Conclusion 119

4.1 Introduction

L'ajout de mésopores dans une structure microporeuse peut augmenter les performances du matériau pour des applications en catalyse. Néanmoins la quantité de mésopores doit être choisie avec soin ; il en faut suffisamment pour augmenter de façon significative la diffusion au sein de la structure poreuse. Au contraire, trop de mésopores pourrait être préjudiciable, car se sont les micropores qui entraînent la réaction catalytique. Pour pouvoir synthétiser efficacement des solides poreux hiérarchisés ayant une porosité optimale, il est nécessaire de disposer de techniques de caractérisation permettant de déterminer le volume et la surface de chacune des échelles de porosité.

Pour un matériau ne possédant qu'une seule taille de pore (microporeuse ou mésoporeuse), le volume poreux peut être obtenu directement sur une isotherme d'adsorption d'azote à 77K, en prenant la quantité adsorbée lorsque les pores sont complètement remplis. Dans le cas de solides ayant plusieurs tailles de pores, le volume poreux total peut aussi être déterminé à partir du volume adsorbé maximal donné par l'isotherme d'adsorption : il s'agit de la loi de Gurvich où l'on convertit le nombre de molécules adsorbées en volume en supposant que la phase adsorbée à la même densité que le liquide non confiné [8]. Déterminer le volume correspondant à chaque taille de pore est ensuite un problème qui est identique à trouver la distribution de tailles de pores. Dans le cas ou il n'y a que des mésopores, la technique reposant sur l'équation de Derjaguin-Broekhoff-de-Boer [192] (DBdB) donne de bons résultats [189]. Cette technique estime la taille des pores en fonction de leurs pressions de condensation ou d'évaporation, et doit de ce fait être calibrée en tenant compte de la géométrie et du type de solide. Elle a par exemple été calibrée pour des mésopores de silice cylindriques [175] ou sphériques [193]. Il est en revanche impossible de caractériser des solides contenant des micropores, et donc cette méthode ne peut être utilisée pour des solides poreux hiérarchisés micro/mésoporeux (elle pourrait par contre être utilisée pour les solides combinant différentes tailles de mésopores ou de macropores). Au contraire, la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) permet de décrire l'adsorption dans les micropores [194]. Elle doit aussi être calibrée pour un type de matériau et une géométrie de pore donnée. Par exemple, pour la caractérisation de carbones désordonnés, la DFT est d'abord calibrée sur des pores parallèles de graphite, et il est ensuite supposé que le remplissage d'un pore dans un structure désordonnée se fait à la même pression que pour un pore parallèle de graphite, ce qui ne donne pas toujours les bonnes tailles de pore [195, 196]. De la même façon, la DFT a

aussi été calibrée pour des matériaux siliciques possédant des pores sphériques [197] ou cylindriques [194]. Récemment, cette technique a été appliquée à des zéolithes mésoporeuses [198]. Pour obtenir la distribution de tailles de pore (PSD) à partir d'isothermes d'adsorption d'argon à 77K, il a été supposé que les pores dans le domaine microporeux ($< 2\ nm$) étaient sphériques (correspondant aux cages de la zéolithe de base utilisée), et que les pores de plus grande taille étaient cylindriques. La DFT est donc une excellent méthode pour obtenir les distributions de tailles de pores, mais elle est également fortement limitée par le fait qu'elle nécessite une importante calibration. Ce travail a été effectué pour les matériaux siliciques ou à base de carbone, mais pas pour les MOFs. Ces derniers pouvant de plus avoir des structures chimiques très variées, une calibration unique est impossible. Une autre limitation importante est le fait qu'il est nécessaire de connaître exactement la géométrie des pores. De plus, si le solide contient deux types de cavités ayant des géométries différentes (par exemple des cages sphérique en plus de canaux cylindriques), et que ces cavités sont de taille comparable, alors cette méthode ne peut pas être utilisée.

Il existe d'autre méthodes de caractérisation, qui ne reposent pas sur la détermination de la distribution de tailles de pores. L'une d'entre elles, et qui est couramment utilisée, est la méthode dite du *t-plot*. Cette méthode permet d'obtenir le volume poreux d'échantillons purement micro- ou mésoporeux, ainsi que la surface spécifique des mésopores, et peut *a priori* aussi être utilisée pour des matériaux possédant des micropores et des mésopores. Elle est déjà d'ailleurs utilisée dans la littérature pour caractériser des solides hiérarchisés, mais sa validité n'a cependant pas été vérifiée pour ces matériaux [199, 200, 201, 202].

Dans le chapitre précédent, il a été montré que l'isotherme d'adsorption d'un solide poreux hiérarchisé, formé en créant un mésopore dans une structure poreuse, peut être écrite comme la combinaison linéaire d'isothermes de référence micro et mésoporeuses. Une conséquence est que les isothermes d'adsorption ne peuvent pas être utilisées dans ce cas pour déterminer si les échelles de porosités sont connectées ou non. Cependant, il est possible d'utiliser cette combinaison linéaire comme outil de caractérisation, pour obtenir le volume des différentes phases poreuses de ce type de solide poreux hiérarchisé.

Dans ce chapitre, réalisé en collaboration avec Jeremy Rodriguez et Anne Galarneau [1], nous allons donc tester la validité de la méthode du *t-plot* pour des solides poreux hiérarchisés, en l'appliquant à des isothermes d'adsorption réalisées en simulation, mais aussi à des mesures expérimentales. Nous allons ensuite discuter de l'application de

la méthode de combinaison linéaire présentée au chapitre précédent, et comparer les résultats obtenus selon les deux méthodes.

4.2 La méthode du *t-plot*

La méthode du *t-plot* est une méthode couramment utilisée pour obtenir le volume de solides microporeux, et pour estimer la surface spécifique de mésopores ainsi que la surface externe et la rugosité de solides poreux [203, 8]. Le point de départ de cette méthode est d'obtenir l'isotherme d'adsorption pour une surface de référence possédant la même chimie de surface que l'échantillon pour lequel on veut déterminer le volume poreux ou la surface spécifique. Cette surface de référence doit être plane, sans micro- ou mésoporosité, afin que les effets de courbure tels que la condensation capillaire puissent être négligés. Un solide ne possédant que de très grands mésopores peut également servir de référence, car la courbure est très faible. En notant $N_{surf}(P)$ (en mol/g) la quantité adsorbée sur la surface de référence possédant une surface S (en m^2/g), et en supposant que la phase adsorbée a une densité moyenne égale à celle du liquide non confiné ρ (en mol/m^3), l'épaisseur du film adsorbé $t(P)$ (appelée *t-curve*) peut être déterminée :

$$t(P) = \frac{N_{surf}(P)}{\rho S} \tag{4.1}$$

Pour obtenir le *t-plot* d'un solide de géométrie et de porosité inconnue, et ayant la même chimie de surface que l'échantillon de référence, la quantité adsorbée dans ce solide $N_{porous}(P)$ est tracée en fonction de $t(P)$. Différents exemples de *t-plots* sont tracés sur la figure 4.1. Le *t-plot* d'une surface plane est une droite qui passe par l'origine. En effet, le volume adsorbé sur une surface est proportionnel à l'épaisseur du film adsorbé sur la surface de référence (l'axe des abscisses du *t-plot*), et le coefficient de proportionnalité est la quantité de surface de l'échantillon.

Le *t-plot* d'un solide microporeux (courbe verte sur la figure 4.1) comporte en revanche deux régimes distincts. Aux faibles épaisseurs t (qui correspondent à de faibles pressions), l'adsorption à lieu dans les micropores, et le volume adsorbé ne croit pas proportionnellement à l'épaisseur t. En cela, toute non-linéarité est le signe de la présence d'une porosité [204]. Cependant, il existe une pression à partir de laquelle les micropores

1. Institut Charles Gerhardt de Montpellier, équipe MACS.

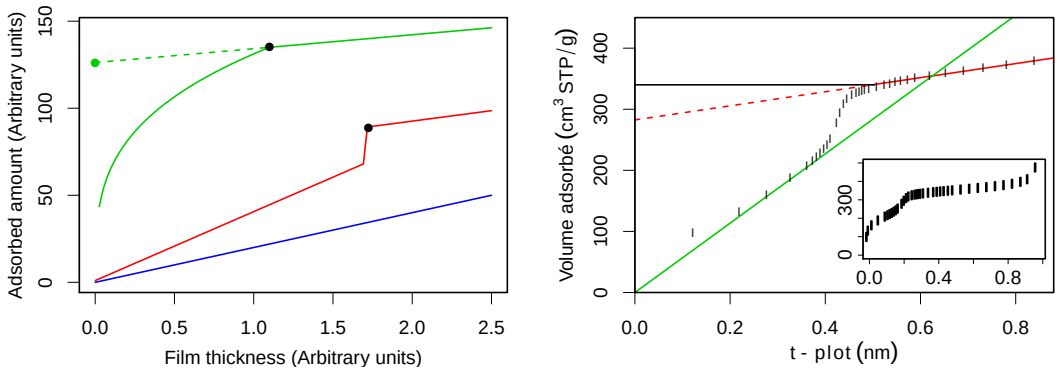


FIGURE 4.1: Gauche : exemples de *t-plots* pour une surface plane non poreuse (ligne bleue), pour un solide purement mésoporeux (ligne rouge), et pour un solide microporeux (ligne verte). La ligne pointillée est une extrapolation du régime linéaire observé pour l'intervalle des hautes pressions (c'est-à-dire pour les grandes épaisseurs $t(P)$). L'ordonnée à l'origine de cette droite (point vert) donne le volume microporeux. Les points noirs indiquent la pression au dessus de laquelle les pores sont complètement remplis, de telle sorte que l'adsorption ne peut avoir lieu que sur la surface externe. Droite : isothermes d'adsorption correspondantes.

sont complètement remplis, et au delà de laquelle l'adsorption ne peut avoir lieu que sur la surface externe du solide. Comme cette surface externe est similaire à la surface de référence, le *t-plot* est linéaire pour des épaisseurs supérieures à celle correspondant à la pression de remplissage des mésopores. En effectuant une régression linéaire sur les données du *t-plot*, on obtient la contribution de la surface externe à l'adsorption dans le solide. La pente de ce régime linéaire est la valeur de la surface externe du solide microporeux, et l'ordonnée à l'origine est le volume microporeux car il s'agit du volume qui a été adsorbée en plus de ce qui a été adsorbé sur la surface externe.

Pour un matériau purement mésoporeux (ligne rouge sur la figure 4.1), l'adsorption à basse pression s'effectue sur la surface du mésopore ainsi que sur la surface externe du solide. Il y a donc un régime linéaire à basse pression, qui passe par l'origine, et dont la pente donne une surface qui est la somme de la surface externe et de la surface des mésopores. Après condensation capillaire, le mésopore est complètement rempli et l'adsorption n'a lieu que sur la surface externe. Un second régime linéaire est donc observé à haute pression, et la pente de la droite donne la quantité de surface externe du solide mésoporeux. Par différence, il est ainsi possible d'obtenir la surface spécifique des mésopores.

La méthode du *t-plot* est donc très utile car elle permet de visualiser simplement le type de porosité, et également d'obtenir les volumes poreux et les surfaces spécifiques des échantillons. Elle dépend en revanche de la qualité de l'expression utilisée pour $t(P)$. En cas d'approximation de cette courbe, ou si la chimie du matériau est légèrement différente de celle de l'échantillon de référence, alors il y aura évidemment une erreur sur les volumes et surfaces déterminées.

4.3 Application aux MOFs hiérarchisés

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à l'application de la méthode du *t-plot* au modèle de solide poreux hiérarchisé formé en créant un mésopore dans un cristal de Cu-BTC (voir section 3.1.1). Les volumes poreux, la surface du mésopore ainsi que la surface externe du solide sont connus et vont donc être comparés à ceux obtenus par *t-plot* afin de déterminer la validité de cette méthode.

4.3.1 Surface de référence

Il faut tout d'abord déterminer l'épaisseur du film adsorbé sur une surface de référence. Ce matériau de référence doit être non poreux (ou au minimum ne contenir que de grands macropores), et posséder la même chimie de surface que le matériau pour lequel nous voulons appliquer la méthode du *t-plot*. Puisque le solide hiérarchisé a été généré en utilisant un cristal de Cu-BTC comme base microporeuse, il est nécessaire que cette surface soit également formée de Cu-BTC. Une façon de générer une surface non poreuse de Cu-BTC est de partir d'un cristal de Cu-BTC en contact avec un réservoir externe, et de bloquer la microporosité. Une fois que la microporosité est bloquée, l'adsorption ne peut se faire que sur la surface externe de telle sorte que ce système peut être utilisé comme référence pour le *t-plot*. La surface a été générée à partir d'un cristal de $5.2 \times 5.2 \times 5.2 \quad nm$ (correspondant à $2 \times 2 \times 2$ cellules élémentaires), et la porosité a été bloquée selon la procédure décrite dans la section 3.3.1.

L'isotherme d'adsorption d'azote à 77K est ensuite obtenue pour cette surface, par simulation GCMC, en utilisant les même paramètres d'interaction que ceux du chapitre précédent. Une configuration typique d'azote adsorbé sur cette surface est montrée sur la figure 4.2. L'épaisseur du film adsorbé $t(P)$ en fonction de la pression est tracée

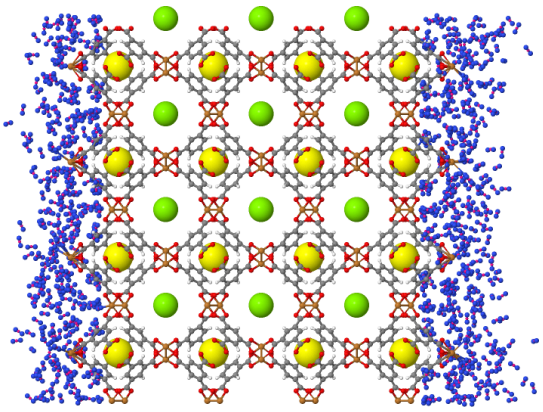


FIGURE 4.2: Configuration moléculaire typique d'azote adsorbé à 77K sur la surface de Cu-BTC. La microporosité a été bloquée par des atomes fantômes, représentés par les sphères vertes et jaunes. Les sphères bleues, rouges, grises, blanches, et oranges sont les atomes d'azote, d'oxygène, de carbone, d'hydrogène et de cuivre, respectivement.

sur la figure 4.3. Aux basses pressions, l'épaisseur $t(P)$ augmente rapidement avec la pression, du fait de la forte interaction entre la surface et l'adsorbat. À plus haute pression, la croissance du film adsorbé est typique d'une adsorption multicouche, avec une augmentation plus faible de l'épaisseur lorsque l'on augmente la pression. Plusieurs modèles théoriques ou équations empiriques sont disponibles pour décrire l'épaisseur moyenne du film adsorbé en fonction de la pression. Ces modèles sont habituellement ajustés sur des isothermes d'adsorption de référence. Ces isothermes d'adsorption de référence peuvent être obtenues par adsorption sur des surfaces planes, lorsque celles-ci sont disponible. Elle peuvent aussi provenir de mesures sur des particules non poreuses dont la taille est suffisamment grande pour négliger l'effet de courbure, ou encore sur des matériaux macroporeux. Une fois ces modèles calibrés, ils sont utilisés pour produire tous les *t-plots* des solides ayant la même chimie de surface. Dans certains cas, lorsque l'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat est faible, l'épaisseur moyenne peut être considérée comme étant indépendante de la nature du solide, et peut donc être décrite comme étant uniquement dépendante de la pression [205]. L'équation de Harkins-Jura, par exemple, décrit cette épaisseur moyenne sans prendre en compte les interactions spécifiques avec la surface [206]. Les *t-plots* sont aussi régulièrement décrits en utilisant l'équation de Frenkel-Halsey-Hill, comme par exemple le *t-plot* de Hasley [207]. Une discussion détaillée de la validité de l'équation de Frenkel-Halsey-Hill est donnée dans un article de Coasne et al. [208]. Pour des surfaces interagissant faiblement avec l'adsorbat, l'isotherme proposée par Churaev and Zorin [209] fournit habituellement des résultats

suffisamment précis.

Cependant, lorsque les interactions adsorbat-adsorbant sont importantes, une description plus détaillée des interactions est nécessaire. Le modèle de Derjaguin-Broekhoff-De Boer (décrit sur la section 1.2.2) peut être ajusté sur les données d'adsorption afin de déterminer la valeur de la constante de Hamaker A_{SLV}, décrivant les interactions fluide/solide. Comme montré dans la figure 4.3, le modèle de Derjaguin reproduit l'isotherme d'adsorption sur la surface de Cu-BTC non poreuse de façon satisfaisante. La pression à laquelle la première couche est adsorbée ($P/P_0 = 0.06$) est correctement estimée, ce qui indique que le modèle prend correctement compte des interactions entre le fluide et la surface.

Un autre modèle, appelé équilibre d'adsorption multicouche (multilayer adsorption equilibrium, ou MAE) a été récemment développé. Ce modèle décrit la formation d'un film multicouche à la surface d'un solide [210]. Les auteurs du modèle l'ont ajusté sur de nombreuses isothermes d'adsorption d'azote à 77K trouvées dans la littérature. Même si ce modèle n'est pas dérivé dans le cadre de la mécanique statistique, il est habituellement plus précis que le modèle BET qui est lui largement répandu. Dans le modèle MAE, la quantité adsorbée peut être écrite comme :

$$n_{ads} = n_m[(1 - \frac{k_s}{k_p})(1 - e^{-k_p P}) + k_s P] \tag{4.2}$$

où n_m est le volume de la première couche adsorbée. k_p et k_s correspondent aux coefficients d'adsorption directement sur la surface et sur des molécules déjà adsorbées, respectivement. Le résultat de ce modèle, ajusté sur les données d'adsorption pour la surface de Cu-BTC non poreuse, est montré en vert sur la figure 4.3. Cette courbe montre un très bon accord avec la simulation, y compris aux basses pressions lorsque les interactions adsorbat-adsorbant jouent un rôle majeur.

Le fait que le modèle MAE ainsi que le modèle de Derjaguin reproduisent bien l'épaisseur du film adsorbée sur la surface est le signe que cette surface est en effet non poreuse, et que l'on observe une adsorption multi-couches. Cela signifie que cette surface peut en effet être utilisée comme référence pour déterminer les *t-plots* de solides crées à partir de Cu-BTC.

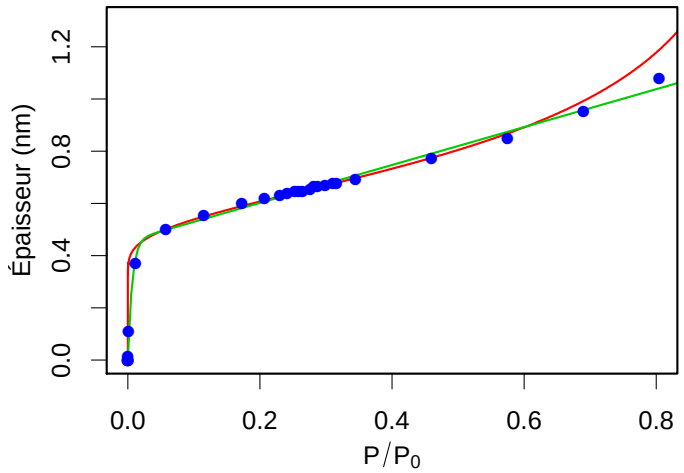


FIGURE 4.3: Épaisseur du film d'azote adsorbé à 77K sur la surface de Cu-BTC non poreuse (points bleus). Les lignes rouges et vertes sont obtenues en ajustant les modèles de Derjaguin et MAE sur les données de simulation moléculaire. P_0 est la pression de vapeur saturante de l'azote à 77K.

4.3.2 Détermination de la surface spécifique

Puisque l'isotherme de référence a été obtenue pour une surface plane, il est maintenant possible de réaliser les *t-plots* pour le cristal de Cu-BTC possédant une surface externe (le même système que celui décrit dans la partie 3.1), et pour le Cu-BTC (3.6 nm) qui est obtenu en créant un mésopore de diamètre 3.6 nm dans ce même cristal. Ces *t-plots* sont tracés sur la figure 4.4. Le *t-plot* pour le cristal de Cu-BTC est typique d'un solide microporeux. Aux faibles épaisseurs, l'épaisseur $t(P)$ du film adsorbé augmente rapidement et de façon non linéaire. Une fois que les micropores sont remplis (au dessus de 0.4 nm), l'adsorption a lieu sur la surface externe du cristal et le *t-plot* est linéaire. La ligne rouge de la figure 4.4 est une régression linéaire effectuée pour $t > 0.5$ nm. La pente de cette droite donne une estimation de la surface externe du solide :

$$S[m^2/g] = slope[mmol/g/nm]\frac{M_{N_2}}{\rho_{N_2}[g/cm^3]} \tag{4.3}$$

où M_{N_2} est la masse molaire de l'azote et ρ_{N_2} est la densité de l'azote liquide à 77K. De plus, l'ordonnée à l'origine de cette droite donne une estimation du volume microporeux.

La valeur de cette surface externe, trouvée par la méthode du *t-plot*, ainsi que la surface géométrique sont reportées dans le tableau 4.1. La surface géométrique est sim-

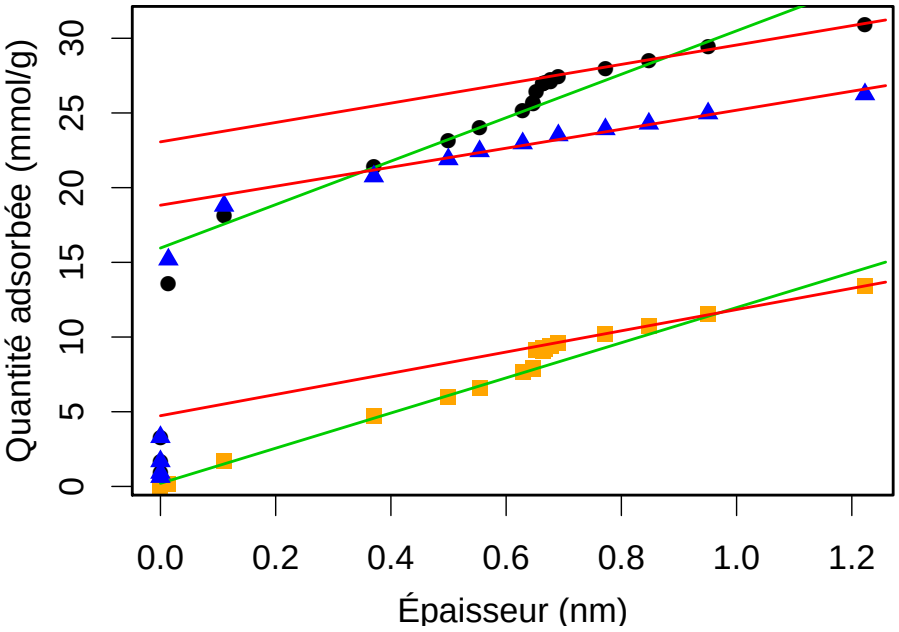


FIGURE 4.4: *t-plots* pour le cristal de Cu-BTC (bleu), le Cu-BTC (3.6 nm) (noir) et le mésopore de Cu-BTC (orange). Les droites rouges et vertes sont le résultat de régressions linéaires, et sont utilisées pour la détermination des volumes poreux et des surfaces spécifiques.

plement la section du cristal, sans prendre en compte la rugosité. La même définition a été adoptée pour la surface de référence, ce qui fait que cette surface géométrique est bien comparable à celle déterminée par *t-plot*. Pour le solide microporeux, le *t-plot* surestime la valeur de cette surface (ce qui est équivalent à dire qu'il sous-estime le volume poreux). Une explication possible de cette surestimation pourrait être due à l'hypothèse selon laquelle, aux hautes pressions, lorsque le *t-plot* est linéaire, l'adsorption n'a lieu que sur la surface externe. En effet, même dans cet intervalle de pression, il y a une légère augmentation du volume adsorbé au sein de la microporosité, qui provient principalement de la pseudo-compressibilité de l'azote au sein des micropores. Cette quantité adsorbée dans les micropores est considérée dans la méthode du *t-plot* comme étant adsorbée sur la surface externe, du fait de l'hypothèse selon laquelle tous les pores sont remplis au dessus d'un certaine pression (qui pour le Cu-BTC correspond à $P/P_0 = 0.06$, soit une épaisseur de 0.4 nm). Cela conduit à une surestimation de la quantité adsorbée sur la surface externe, et par conséquent une surestimation de la surface.

Pour illustrer cet effet de peusdo-compressibilité de l'azote dans la microporosité, l'isotherme d'adsorption d'azote à 77K dans un cristal périodique de Cu-BTC ne pos-

TABLE 4.1: Surfaces (en m^2/g) estimées par la méthode du *t-plot*, et surfaces géométriques déterminées à partir des configurations moléculaires. Les surfaces estimées en prenant l'équation de Frenkel-Halsey-Hill (FHH) comme isotherme de référence sont également données.

	CuBTC	CuBTC (3.6 nm) Mésopore	CuBTC (3.6 nm) Externe	Mésopore Totale
Géométrique	173	216	173	389
t-plot	224 (+30%)	283 (+31%)	228 (+32%)	413 (+6%)
avec FHH	97 (-44%)	426 (+98%)	101 (-41%)	à faire

sédant aucune surface externe est tracée sur la figure 4.5. Du fait de l'absence de surface externe, ce solide est complètement microporeux. Comme on peut le voir sur la figure 4.5, la quantité d'azote adsorbée croit de façon monotone avec la pression, ce qui traduit l'augmentation de la densité de l'adsorbat au sein de la microporosité. Même si la pseudo-compressibilité du fluide confiné est plus faible que la compressibilité du liquide non confiné [211], et que la pression d'adsorption est faible (< 1 bar), la densité de l'azote augmente du fait d'une grande augmentation de la pression au sein de la microporosité (la pression dans la phase microporeuse n'est pas la même que la pression du gaz avec lequel elle est en équilibre). En effet, il a été montré que de petites variations de pression dans le gaz en équilibre avec la phase adsorbée pouvaient entraîner de fortes variations de pression au sein de la porosité, qui induisent ainsi une variation de densité de la phase confinée [211]. De telles augmentations de pressions dans des systèmes confinés ont récemment été mises en évidence par Long et al. [143, 212].

Un calcul simple permet de voir que cette explication est quantitativement bonne : entre les épaisseurs 0.5 nm et 0.95 nm, la quantité adsorbée dans le cristal de Cu-BTC possédant une surface externe augmente de 3.07 $mmol/g$. Sur le même intervalle, la quantité dans le cristal sans surface externe augmente de 1.15 $mmol/g$, soit 37%, ce qui est proche de la surestimation de 30% faite sur la surface. Cela montre bien que cet effet de pseudo-compressibilité est la raison principale pour laquelle la surface est surestimée.

Le *t-plot* pour le Cu-BTC (3.6 nm) est également tracé sur la figure 4.4. Cette courbe a deux régimes linéaires distincts. Le premier régime, qui est observé avant la condensation capillaire, correspond au régime pour lequel les micropores sont remplis et l'adsorption a principalement lieu sur la surface externe ainsi que sur la surface du mésopore. Par conséquent, la surface déterminée à partir de la pente de la régression linéaire dans ce

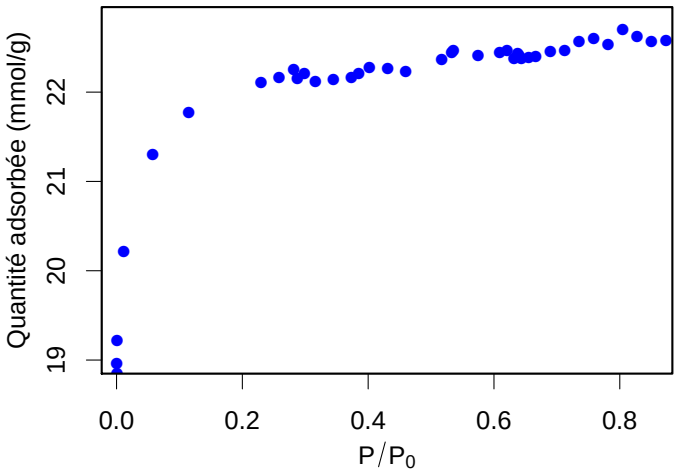


FIGURE 4.5: Isotherme d'adsorption d'azote à 77K pour le Cu-BTC sans surface externe. P_0 est la pression de vapeur saturante.

régime doit être proche de la somme de la surface externe et de la surface du mésopore. Il est également important de noter que dans l'intervalle de pression utilisé pour cette régression linéaire, le *t-plot* pour le Cu-BTC pur est également linéaire. Cette condition est requise pour qu'un premier régime linéaire existe, et par conséquent pour pouvoir déterminer la surface du mésopore. Le second régime linéaire est observé pour des pressions plus élevées que la pression de condensation capillaire, c'est-à-dire une fois que le mésopore est rempli. Dans ce régime, l'adsorption a lieu sur la surface externe, et il peut être utilisé pour estimer la valeur de cette surface externe. La surface du mésopore est ensuite obtenue par différence entre la surface totale du premier régime (mésopore + surface externe) et la surface externe déterminée à partir du second régime. Les valeurs de ces surfaces sont reportées dans le tableau 4.1. À nouveau, la méthode du *t-plot* surestime la valeur des surfaces. Pour chaque type de surface (mésopore ou externe), la surestimation est de l'ordre de 30%. Cette erreur est du même ordre de grandeur que celle obtenue lors de la détermination de la surface du cristal de Cu-BTC, et a donc probablement la même origine (le même raisonnement sur la pseudo-compressibilité s'applique, et est quantitativement très proche). Ce résultat est important, car il montre que les surfaces d'un solide hiérarchisé peuvent être calculées à partir de la méthode du *t-plot*, avec une erreur comparable à celle obtenue pour un solide purement microporeux. La seule condition est que les micropores soient remplis à une pression plus faible que la condensation capillaire, afin qu'il y ait deux régimes linéaires différents.

Le *t-plot* du mésopore de Cu-BTC, créé en bloquant la microporosité du Cu-BTC

(3.6 nm), et qui ne contient donc aucun micropore est également tracé sur la figure 4.4. Comme pour le solide poreux hiérarchisé, il existe deux régimes linéaires distincts. La différence est que le premier régime linéaire passe par l'origine, ce qui montre l'absence de microporosité. La surface obtenue pour ce premier régime ne surestime la surface géométrique que de 6% (tableau 4.1), ce qui est un autre argument en faveur de l'hypothèse selon laquelle la pseudo-compressibilité dans les micropores est la principale cause de la surestimation de la surface.

L'isotherme d'adsorption de référence pour la surface de Cu-BTC non poreuse, qui est essentielle pour appliquer la méthode *t-plot*, a pu être obtenue en simulation moléculaire car il est possible de prendre en compte la surface du Cu-BTC sans prendre en compte la microporosité. Lorsqu'une surface non poreuse n'est pas disponible, le *t-plot* ne peut être construit qu'à partir d'une équation générale, telle que l'équation de Frenkel-Halsey-Hill (FHH). À titre de comparaison, les surfaces ont été recalculées en utilisant l'équation FHH [207] comme référence pour la surface plane, et les résultats sont reportés dans le tableau 4.1. Contrairement à ce qui a été obtenu en utilisant la "bonne" isotherme de référence, le rapport entre la surface géométrique et celle obtenue avec la méthode du *t-plot* n'est pas le même pour la surface du mésopore et pour la surface externe. Cela implique que la validité du *t-plot* pour les solides hiérarchisés dépend de l'isotherme de référence utilisée.

4.4 Application aux matériaux siliciques

Le cas présenté dans la précédente section est un cas idéal : la surface du mésopore est vraiment exactement la même que la surface de référence (pas de rugosité supplémentaire, ni d'importants effets de courbure). De plus, le Cu-BTC a une très forte affinité avec l'azote, ce qui entraîne un remplissage des micropores à très basse pression, bien avant la condensation capillaire. Il est intéressant de regarder d'autres matériaux, pour lesquels les conditions sont moins idéales, et de voir si les même conclusions peuvent être tirées. Cette section traite de la validité de la méthode du *t-plot* pour des solides poreux hiérarchisés formés à base de silice. Les données d'adsorption qui vont être traitées sont des données expérimentales. Les échantillons ainsi que les isothermes d'adsorption ont été réalisés à Montpellier, par Anne Galarneau et Jeremy Rodriguez, et j'ai effectué le traitement des données.

Le choix d'utiliser des matériaux siliciques est motivé par plusieurs aspects. Outre le fait qu'ils sont très largement utilisés pour de nombreuses applications, ces matériaux sont très bien connus et il est possible de synthétiser des solides microporeux, des mésopores cylindriques dont le diamètre peut être ajusté, ainsi que des solides hiérarchisés. Il est également facile d'obtenir des surfaces non poreuses de silice, pouvant servir de référence pour le *t-plot*. Cette situation est donc idéale pour pouvoir tester la validité de la méthode : des solides hiérarchisés peuvent être comparés à des solides microporeux ou des mésoporeux purs, ayant une chimie identique. Il est également possible d'effectuer ces comparaisons pour différentes tailles de mésopores.

Pour tester la validité de la méthode du *t-plot*, la stratégie adoptée est de réaliser des *t-plot* sur des mélanges mécaniques de poudres micro- et mésoporeuses, ainsi que sur des solides poreux hiérarchisés. Un mélange de poudre se comporte, du point de vue de l'adsorption, de la même façon qu'un solide poreux hiérarchisé (comme démontré dans le chapitre précédent). Par ailleurs, les volumes poreux de chacune des deux phases sont connus, étant donnés qu'ils sont reliés au rapport des masses des deux poudres. Il est de ce fait possible de comparer les volumes et surfaces obtenus par la méthode du *t-plot* aux volumes et surfaces réels.

4.4.1 Zéolithes mésoporeuses

Synthèse

Les solides mésoporeux utilisés sont des Al-MCM-41 (avec un rapport Si/Al de 15), qui sont des silices amorphes contenant des mésopores droits et parallèles entre eux. Leur synthèse se fait par procédé sol-gel, c'est-à-dire que le solide est obtenu à partir d'une solution contenant des précurseurs de silice qui condensent pour former la structure silicique du solide. Pour que le solide formé par procédé sol-gel soit mésoporeux, un surfactant est ajouté à la solution. En effet, si la concentration de surfactant est suffisamment importante, ces derniers vont former des micelles. La silice va ainsi condenser autour de ces gabarits organiques, et le solide obtenu sera donc une structure dans laquelle sont incrustées des micelles organiques. En portant ce solide à haute température, les molécules organiques vont être calcinées, ce qui va libérer la porosité (la silice est beaucoup plus stable en température que les gabarits organiques utilisés).

Le protocole de la synthèse est donc le suivant : de l'aluminate de sodium ($NaAlO_2$)

est d'abord ajouté dans une solution basique contenant de l'alkyltrimethylammonium bromide (CnTAB, avec n = 10-18) ; il s'agit d'un surfactant cationique dont la longueur de la chaîne carbonée peut être variée (ici entre 10 et 18), et qui va permettre d'ajuster la taille des mésopores. Après complète dissolution, de la silice est ajoutée à la solution. Le mélange obtenu a pour composition molaire : 1 SiO_2 / 0.07 $NaAlO_2$ / 0.1 CnTAB / 0.25 NaOH / 50 H_2O. Il est ensuite placé dans un autoclave à 115°C pendant 24h. Le matériau final est filtré, lavé, séché à 80°C et enfin calciné à 550°C pendant 8h. Les solides Al-MCM-41 préparés avec du CnTAB vont être dénommés Al-MCM-41(Cn).

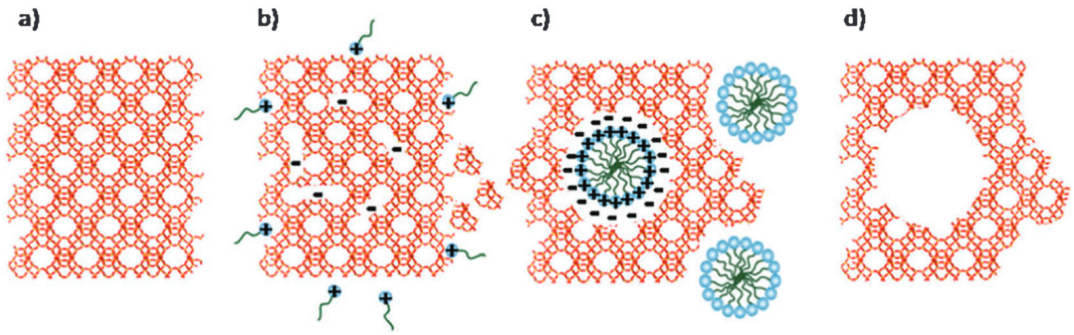


FIGURE 4.6: Schéma de la formation de mésopore dans une zéolithe : a) zéolithe Y de base, b) ouverture et reconstruction des liaisons Si-O-Si en milieu acide (NaOH), c) ré-arrangement du cristal pour pouvoir contenir les micelles de CnTAB, et d) suppression de gabarit par calcination, afin de libérer la mésoporosité. D'après Garcia-Martinez et al. [213]

Les solides poreux hiérarchisés sont préparés par transformation pseudomorphique. Cette méthode de synthèse consiste à partir d'une zéolithe microporeuse et à créer des mésopores en son sein. Pour former ces mésopores, il faut d'abord ajouter de la soude à la poudre microporeuse, qui va permettre de dissoudre une partie de la structure de la zéolithe. Des molécules de surfactant (qui auront été rajoutées à la solution) vont ensuite pouvoir s'introduire dans les espaces crées par la soude et former des micelles. Ces micelles vont ainsi servir de gabarit à la création de mésopores, comme pour les MCM-41. Une illustration de ces différentes étapes est donnée sur la figure 4.6. L'objectif de cette synthèse est donc d'aboutir à la formation de zéolithes mésoporeuses possédant une porosité ordonnée, c'est-à-dire des cristaux microporeux traversés par des mésopores droits et parallèles les uns aux autres (le même arrangement de mésopores que dans les MCM-41, mais avec une structure de silice zéolithique, et non pas de la silice amorphe). Cependant, suivant les conditions de synthèses, des systèmes différents peuvent être obtenus. Si la soude n'a pas le temps de pénétrer dans le cristal de zéolithe mais ne dissout que la partie

extérieur des cristaux, alors les mésopores ne vont pouvoir se former qu'à la surface du cristal. Le système ainsi obtenu correspond donc à des cristaux de zéolithe enrobés d'une couche de MCM-41 (figure 4.7, la plus à gauche). Si la soude agit un peu trop fortement au départ de la synthèse, elle peut entraîner la formation de grands macropores dans les cristaux de zéolithe, au sein desquels une phase mésoporeuse va se former, sans être interconnectée avec les micropores (figure 4.7, au centre). Si la dissolution est encore plus prononcée, alors les cristaux de zéolithes se désagrègent entièrement, et le système final correspond à des mésopores imprégnés de nano-particules de zéolithe (figure 4.7, la plus à droite). À l'heure actuelle, les raisons exactes qui conduisent à la formation de chacun de ces systèmes ne sont pas bien comprises. Notamment, la zéolithe utilisée semble jouer un rôle important (la figure 4.7 schématise des structures obtenues à partir de la mordenite, qui possède des canaux unidimensionnels). Il semble cependant acquis que des zéolithes hiérarchisées possédant une porosité ordonnée peuvent être obtenues à partir de zéolithe Y, ce qui a notamment été confirmé par des images de microscopie électronique en transmission [213, 198].

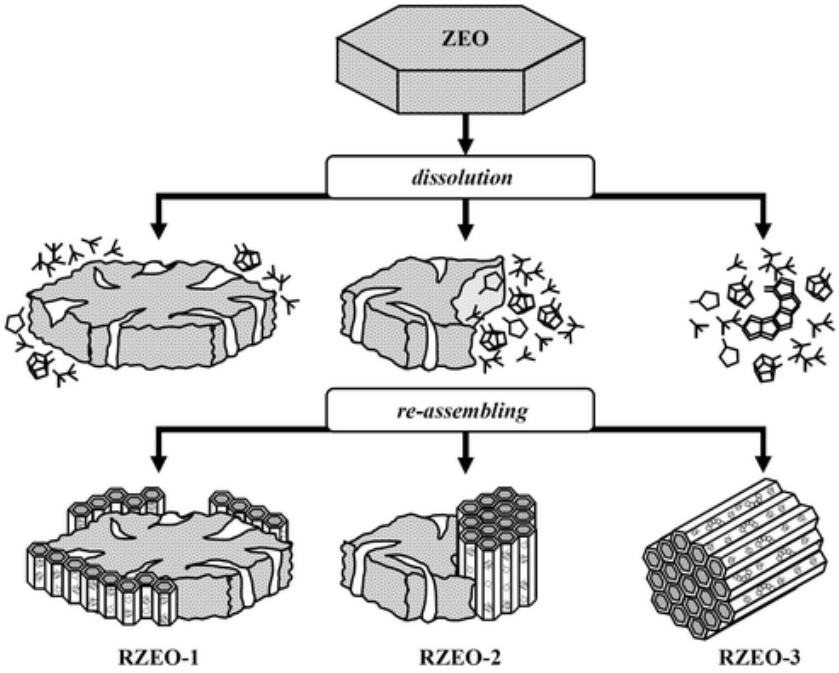


FIGURE 4.7: Exemples d'autre structures qui peuvent être obtenues par recristallisation de zéolithe en milieu acide avec du CTAB (gabarit organique utilisé pour former des mésopores de silice). Le facteur déterminant est la quantité de zéolithe dissoute avant la formation des mésopores. D'après Ivanova and Knyazeva [82]

Les solides poreux hiérarchisés utilisés dans ce chapitre ont donc été préparés à partir

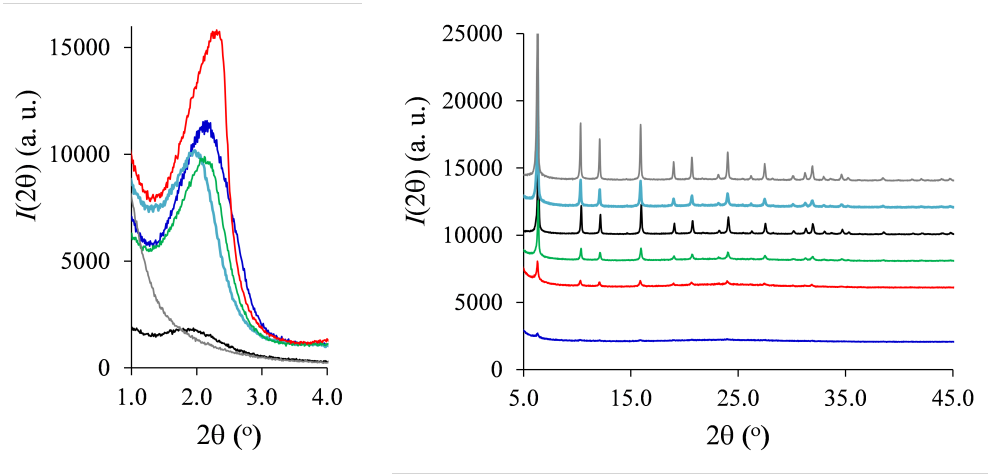


FIGURE 4.8: Diffractogrammes aux rayons X à petits (gauche) et grands (droite) angles pour les solides poreux hiérarchisés préparés à partir de cristaux de faujasite et de C16TAB à différentes concentrations de NaOH : (gris) faujasite pure, (noir) NaOH/Si = 0.05, (bleu ciel) NaOH/Si = 0.10, (vert) NaOH/Si = 0.15, (rouge) NaOH/Si = 0.20, (bleu foncé) NaOH/Si = 0.25.

de faujasite Y avec un rapport Si/Al de 15, acheté chez Zeolyst et nommée CBV720. Cette zéolithe a été choisie car son rapport Si/Al est le même que celui des Al-MCM-41, et assure ainsi une chimie de surface la plus similaire possible. La faujasite Y possède des pores de diamètre 1.3 nm, avec des fenêtres de taille 0.78 nm. Du fait de la façon dont le rapport Si/Al est obtenu, les cristaux de zéolithe possèdent également de large mésopores (diamètre > 30 nm), visibles dans la partie hautes pressions des isothermes d'adsorption. Néanmoins ces pores n'interagissent pas avec notre étude car ils sont nettement plus grands que les mésopores qui sont rajoutés par pseudomorphisme (diamètres < 5 nm). Le volume microporeux de cette faujasite, 0.36 mL/g, correspond au volume attendu pour une faujasite cristalline.

Pour réaliser la transformation pseudomorphique, une solution basique contenant du CnTAB dans de l'hydroxide de sodium a d'abord été préparée. Après dissolution complète, la poudre de zéolite est ajoutée à la solution et celle-ci est mélangée pendant 1h. La composition molaire du mélange est : 1 Si / 0.07 Al / 0.1 CnTAB / 0.05-0.25 NaOH / 50 H_2O. Le mélange est ensuite placé dans un autoclave à 115°C (pour tester l'effet de la quantité de NaOH) ou 150°C (pour tester l'effet de la taille de mésopore), pendant 24h. Le matériau final est ensuite filtré, lavé et séché à 80°C, puis calciné à 550°C pendant 8h.

Caractérisation

Après synthèse, les solides poreux hiérarchisés peuvent être caractérisés par diffraction aux rayons X, pour s'assurer que la structure microporeuse est toujours présente et que les mésopores ont bien été formés. Les diffractogrammes ; qui sont tracés dans la figure 4.8, ont été obtenus pour deux intervalles d'angle : entre 4 et 50° (2θ) pour identifier les pics correspondant à la structure zéolithique et entre 1 et 5° (2θ) pour les pics correspondants à la partie mésoporeuse. Plusieurs concentrations de NaOH ont été utilisées, car une plus grande concentration entraîne la formation de davantage de mésopores. La structure mésoporeuse peut se voir aux petits angles, avec un pic proche de $2\theta = 2.2°$. Ce pic est d'autant plus marqué que la concentration en soude est importante, ce qui montre en effet que l'augmentation de la quantité de soude entraîne la formation d'une mésoporosité plus importante. La structure de la faujasite est marquée par la présence d'une série de pics aux grands angles. Ces pics sont toujours présents après la transformation pseudomorphique, ce qui montre que la microporosité a été conservée.

Les isothermes d'adsorption de plusieurs zéolithes mésoporeuses sont tracées sur la figure 4.9. Pour chaque échantillon, il y a une forte adsorption à basse pression, du fait de la présence de micropores, suivie à plus haute pression d'une condensation capillaire, qui démontre l'ajout de mésopores dans la faujasite de départ. En faisant varier la concentration de NaOH, et donc la quantité de mésopores formés, la hauteur de la marche de condensation capillaire augmente comme attendu. Par ailleurs, l'effet de la longueur du surfactant peut se voir sur la pression de condensation. Celle-ci augmente avec la longueur de la chaîne des CTAB, ce qui montre que de plus longues chaînes entraînent la formation de mésopores plus larges. Les diamètres de ces mésopores ont été estimés en utilisant la méthode de Derjaguin-Broekhoff-De Boer, car elle est considérée comme la plus précise pour les mésopores siliciques [214].

4.4.2 *t-plots* de référence

Comme pour les matériaux à base de MOFs, il est important d'avoir une bonne description de l'adsorption sur une surface de référence, plane et non poreuse. En plus des équations habituelles détaillées dans la section 4.3.1, Lecloux and Pirard [215] ont montré que l'isotherme de référence pouvait être choisie en fonction de l'intensité des interactions adsorbat-adsorbant, exprimées à travers la constante C_{BET} (cette constante, qui apparaît

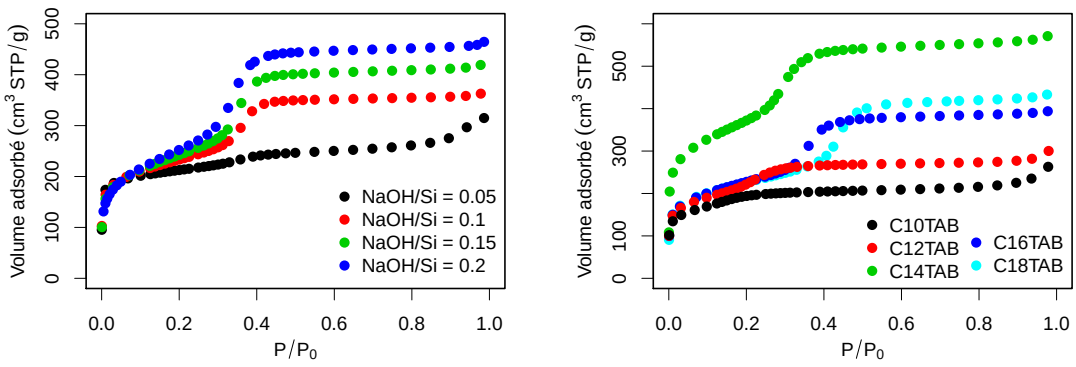


FIGURE 4.9: Isothermes d'adsorption d'azote à 77K de zéolithes mésoporeuses. Gauche : synthétisées avec du C16TAB à différentes concentrations de NaOH et droite : synthétisées avec différents CnTAB et une concentration NaOH de 0.125.

dans l'équation BET, traduit l'intensité des interactions entre le solide poreux et les molécules adsorbées). Cette expression, ainsi que les expressions habituelles (Hasley, FHH), ne permettent pas d'avoir des *t-plots* passant par l'origine pour des MCM-41 purement mésoporeux (C_{BET} = 90-100). Récemment, une isotherme de référence fondée sur les isothermes de deux silices a été développée. La partie à basse pression repose sur l'isotherme expérimentale d'Aerosil (une silice non poreuse) et la partie haute pression sur la courbe de référence de Lichrospher, donnant des résultats précis pour les MCM-41 et les SBA-15 [216]. Cette isotherme mixte est décrite par parties, pour plusieurs intervalles de pressions. Initialement développée pour des analyse de α_s-plot [2]. Nous avons modifié cette équation pour l'utiliser pour le *t-plot* [217] :

$$t(P) = \begin{cases} A_1(1 - \mathrm{e}^{A_2 P/P_0} + A_3(1 - \mathrm{e}^{A_4 P/P_0}) & P/P_0 < 0.03 \\ B_1(P/P_0)^{B_2} + B_3(P/P_0)^{B_4} & 0.03 \leq P/P_0 < 0.25 \\ \left[\frac{C1}{C_2 - \log(P/P_0)}\right]^{C_3} & 0.25 \leq P/P_0 < 0.6 \\ \left[\frac{D1}{D_2 - \log(P/P_0)}\right]^{D_3} & P/P_0 \geq 0.6 \end{cases} \tag{4.4}$$

avec $A_1 = 0.1887299$, $A_2 = -481.3$, $A_3 = 0.182099$, $A_4 = -28.78$, $B_1 = 0.5675647$, $B_2 = 0.199735$, $B_3 = 0.4110788$,$B_4 = 2.00834$, $C_1 = 0.1423566$, $C_2 = 0.1078$, $C_3 = 0.488$, $D_1 = 0.08309076$, $D_2 = 0.02995$, and $D_3 = 0.365$. Avec cette équation, des régimes linéaires passant par l'origine ont été obtenus pour des diamètres de pore supérieurs à 2 *nm*.

2. Le α_s-plot est un *t-plot* qui a été adimensionné en divisant par la quantité adsorbée à $P/P_0 = 0.4$.

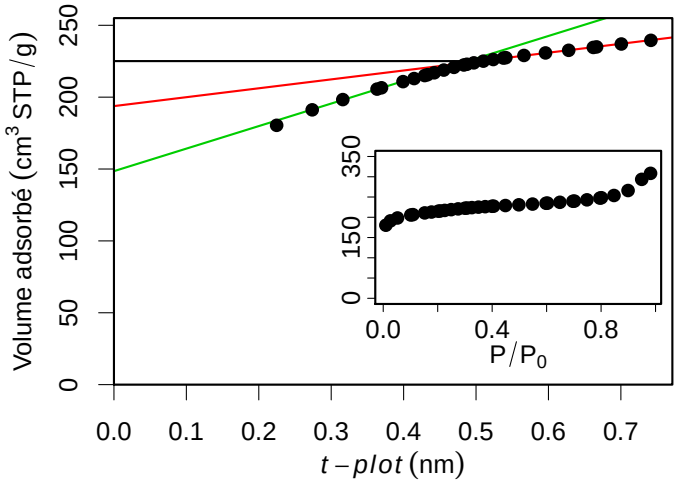


FIGURE 4.10: *t-plot* de la faujasite pour de l'adsorption d'azote à 77K. Les lignes vertes et rouges sont le résultat de régressions linéaires sur différents intervalles d'épaisseurs. La droite noire correspond à ce qui a été pris comme étant le volume poreux, alors que l'ordonnée à l'origine de la droite rouge est ce qui est habituellement utilisé pour obtenir ce volume. Encadré : isotherme d'adsorption utilisé pour obtenir de *t-plot*.

Les premiers *t-plots* à réaliser sont ceux pour les solides purement microporeux (la faujasite) ou purement mésoporeux (Al-MCM-41). La figure 4.10 montre le *t-plot* obtenu pour la faujasite. Ce *t-plot* montre deux régimes distincts. Un premier régime à basse pression qui correspond au remplissage des micropores et un régime linéaire à haute pression qui correspond à l'adsorption sur la surface externe. Ce deuxième régime donne accès à une estimation de la surface externe, et donne aussi le volume poreux, qui est l'ordonnée à l'origine de la régression linéaire. Cette façon de déterminer le volume poreux donne une valeur de 0.30 mL/g, inférieur aux 0.36 mL/g attendus pour la faujasite. Comme pour le Cu-BTC pur, cela peut être expliqué par le fait que la pseudo-compressibilité dans les pores est négligée, ce qui conduit à une surestimation de la surface et donc une sous-estimation du volume poreux. Pour un échantillon expérimental, il n'est pas possible d'avoir directement la valeur exacte de la surface externe mais un simple calcul permet de montrer que la valeur obtenue est nettement trop importante : en supposant que le solide microporeux est sous la forme d'une poudre dont tous les grains sont des sphères de taille identique, alors la surface externe, qui est exprimée en unité de surface par unité de masse, est simplement $S = 6/D\rho$ où D est le diamètre des grains et ρ leur densité moyenne. Avec une surface donnée par le *t-plot* de 96 m^2/g, une densité de silice de 2.65 g/cm^3 et une porosité de 0.48, le diamètre estimé

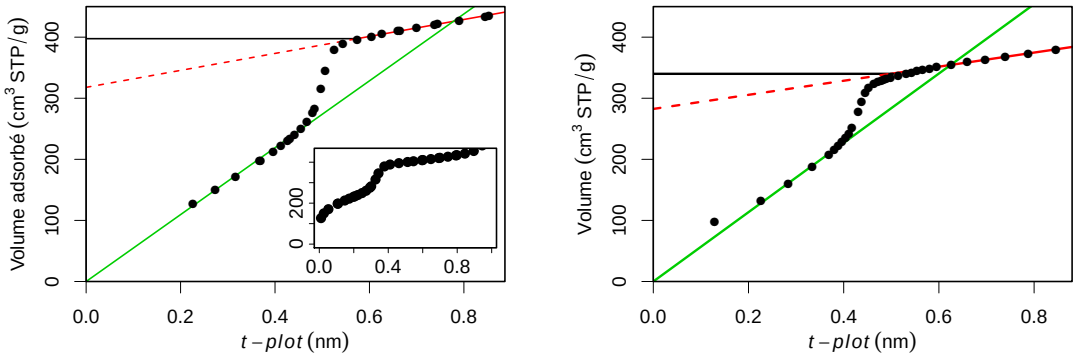


FIGURE 4.11: *t-plots* de l'Al-MCM-41(C16) (gauche) et l'Al-MCM-41(C12) (droite) pour de l'adsorption d'azote à 77K. Les lignes vertes et rouges sont le résultat de régressions linéaires sur différents intervalles d'épaisseurs $t(nm)$. La droite noire correspond à ce qui a été pris comme étant le volume poreux, alors que l'ordonnée à l'origine de la droite pointillée rouge est ce qui est habituellement utilisé pour obtenir ce volume. Encadré : isotherme d'adsorption utilisé pour obtenir de *t-plot*.

est de 49 nm, ce qui est nettement inférieur au diamètre typique des particules formant la poudre. Une autre méthode utilisée pour déterminer le volume poreux à partir du *t-plot* est de prendre le volume poreux au début du régime linéaire à haute pression, ce qui dans ce cas donne un volume de 0.35 mL/g, comme attendu pour des cristaux de faujasite. C'est donc cette seconde méthode qui sera utilisée par la suite pour déterminer le volume poreux.

La figure 4.11 montre le *t-plot* obtenu à partir de l'adsorption d'azote à 77K pour un Al-MCM-41(C16), possédant des mésopores réguliers de diamètres D = 4.1 nm. Comme pour le mésopore de Cu-BTC, le *t-plot* pour le Al-MCM-41(C16) possède deux régimes linéaires qui permettent de déduire les surfaces des mésopores et la surface externe. Pour obtenir le volume poreux, il y a là aussi plusieurs méthodes. Soit suivre la méthode habituelle du *t-plot* en prenant l'ordonnée à l'origine du régime linéaire à haute pression, et qui va sous-estimer le volume poreux, soit en prenant le volume au début de ce régime linéaire (ligne noire sur la figure 4.11), qui donne une meilleure estimation [189].

Une dernière méthode consiste à utiliser la pente du premier régime linéaire. En effet, cette pente donne la surface des mésopores (en unité de surface par unité de masse d'échantillon). Dans le cas présent, la géométrie des pores est connue, il s'agit de mésopores cylindriques dont le diamètre est estimée par la méthode de DBdB (il est déduit des pressions de condensation/évaporation). La relation entre le volume des

TABLE 4.2: Diamètres de pore D et volumes poreux (en cm^3STP/g) pour les différents solides mésoporeux considérés. V_{direct} est obtenu directement par *t-plot* (droite noire sur la figure 4.11), alors que $V_{surface}$ est obtenu à partir de la surface de mésopore déterminée par *t-plot*.

CTAB	10	12	16	18
D (nm)	2.5	2.9	4.1	4.4
V_{direct}	241	340	393	463
$V_{surface}$	242	328	419	422

cylindres (qui est le volume poreux) et leur surface est simplement $V_{surf} = SD/4$, où V_{surf} est le volume poreux estimée à partir de la surface S d'un cylindre de diamètre D. Le volume obtenu de cette façon, ainsi que le volume obtenu par la droite noire du *t-plot* (noté V_{direct}), sont donnés dans le tableau 4.2. Pour toutes les tailles de mésopore, un bon accord est obtenu entre les deux estimations du volume (écart maximal de 9%). Ce résultat est cohérent avec ce qui avait été obtenu pour les matériaux à base de MOF : le régime linéaire à haute pression est faussé car la pseudo-compressibilité de l'azote dans les pores est négligée, alors que le régime linéaire à basse pression est beaucoup plus précis.

Ce raisonnement ne peut en revanche pas être utilisé pour déterminer le volume de la faujasite. Outre le fait que la géométrie des pores est différente, le régime linéaire observé entre 0.2 et 0.45 nm ne passe pas par l'origine, ce qui signifie que le *t-plot* ne décrit donc pas correctement la formation d'un film à la surface des micropores, contrairement au cas des mésopores. Cet effet provient du fait que le *t-plot* néglige les effets de courbure de la surface des pores. Faire l'hypothèse que la surface d'un pore est similaire à la surface plane de référence n'est valide que pour les grands mésopores.

Le fait que l'épaisseur du film à une pression donnée dépend du diamètre du pore a déjà été montré en simulation moléculaire dans le cas d'adsorption d'argon à basse température [218]. Pour illustrer l'influence de la courbure sur l'épaisseur du film adsorbé, la figure 4.12 (gauche) montre des données expérimentales obtenues par Kruk and Jaroniec [104] pour de l'adsorption d'argon dans des MCM-41 de différents diamètres compris entre 2.4 et 6.5 nm (correspondant à 7 et 20 fois le diamètre d'une molécule d'argon, $\sigma_{argon} = 0.34$ nm). En supposant que le film adsorbé à une densité moyenne égale à celle du liquide non confiné ρ_0 (on peut noter que les résultats restent qualitativement identiques si une autre densité est supposée), la quantité adsorbée expérimentale

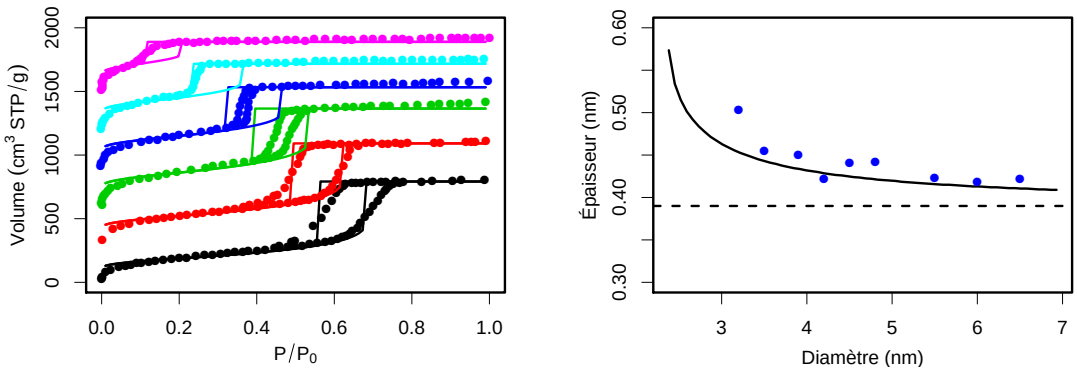


FIGURE 4.12: Gauche : isothermes d'adsorption d'argon pour des MCM-41 de différents diamètres : 2.4 nm (violet), 3.2 nm (bleu ciel), 3.9 nm (bleu foncé), 4.5 nm (vert), 5.5 nm (rouge), et 6.5 nm (noir). Les isothermes d'adsorption sont prises des données de Kruk and Jaroniec [104]. Les isothermes pour les pores de 2.4 à 5.5 nm sont décalées de 300, 600, 900, 1200 et 1500 cm^3STP/g, respectivement. Les lignes rouges sont les isothermes d'adsorption prévues par le modèle de Derjaguin. Droite : Épaisseur du film adsorbé à $P/P_0 = 0.3$ dans des mésopores de MCM-41 de différents diamètres D (ligne pleine) et sur une surface plane ($D \to \infty$), prédit par le modèle de Derjaguin. Les symboles correspondent aux épaisseurs obtenues sur les isothermes de la figure de gauche.

peut être convertie en une épaisseur de film par la relation :

$$t(P) = \frac{D}{2}\left[1 - \sqrt{1 - \frac{V_{ads}(P)}{V_0}}\right] \tag{4.5}$$

Dans cette équation il est simplement supposé que l'adsorbat couvre uniformément la surface d'un pore cylindrique ayant un diamètre D. V_0 est la quantité maximale adsorbée. Dans la figure 4.12 (droite), l'épaisseur du film adsorbé à une pression $P/P_0 = 0.3$ est tracée pour des mésopores de différent diamètre D. Cette épaisseur à été déterminée en utilisant l'équation 4.5 et les données de Kruk and Jaroniec [104]. En accord avec les simulations moléculaires, ces données montrent que pour une pression donnée, l'épaisseur du film augmente lorsque le diamètre du pore diminue.

Cet effet de courbure est également décrit par le modèle de Derjaguin. Pour un système formé par un mésopore de diamètre D et de longueur L, à la surface duquel est adsorbé un film d'épaisseur t, en équilibre avec une phase gazeuse, le grand potentiel

s'écrit (équation 1.21) :

$$\Omega = -P_V V_V - P_L V_L - P_S V_S + \gamma_{SL} A_{SL} + \gamma_{LV} A_{LV} + W(t) A_{LV} \tag{4.6}$$

où P_V, P_L, P_s sont les pressions des phases gazeuse, liquide et solide, respectivement. γ_{SL} et γ_{LV} sont les tensions de surface solide/liquide et liquide/vapeur respectivement. A_{SL} et A_{LV} sont les surfaces entre les phases solide/liquide et liquide/vapeur. Les volumes et les surfaces sont connus : $V_V = \pi L(D-2t)^2/4$, $V_L = \pi L[D^2-(D-2t)^2]/4$, $A_{SL} = \pi LD$, $A_{LV} = \pi L(D-2t)$. En écrivant que le terme d'interaction est $W(t) = S\exp(-t/\xi)$ [219], que $P_L - P_V = \rho k_B T \ln(P_V/P_0)$, et en n'écrivant que les termes qui dépendent de l'épaisseur t, on trouve :

$$\frac{\Omega}{\pi L} = \rho k_B T \ln\left(\frac{P_V}{P_0}\right)\frac{(D-2t)^2}{4} + \gamma_{LV}(D-2t) + DS\exp(-t/\xi) \tag{4.7}$$

L'épaisseur t à l'équilibre correspond à celle pour laquelle le grand potentiel est minimal. Cette valeur se trouve donc en dérivant l'équation 4.7 par rapport à t :

$$(D-2t)\rho k_B T \ln\left(\frac{P_V}{P_0}\right) + 2\gamma_{LV} + \frac{DS}{\xi}\exp(-t/\xi) = 0 \tag{4.8}$$

En faisant un développement limité de l'exponentiel, on obtient finalement :

$$t(D, P_V) = \frac{D}{2} - \frac{\frac{DS}{\xi}\left(\frac{D}{2\xi} - 1\right) - 2\gamma_{LV}}{\frac{DS}{\xi^2} + 2\rho k_B T \ln\left(\frac{P_V}{P_0}\right)} \tag{4.9}$$

Cette équation montre bien que l'épaisseur du film adsorbé dans un mésopore à une pression P_V est une fonction du diamètre D du pore. Le fait que les simulations moléculaires et la théorie prédisent cet effet montre qu'il ne s'agit pas d'un artefact provenant de la façon dont sont traitées les données. L'origine physique de cet effet est le fait que, pour un pore cylindrique, la surface (et donc l'énergie libre de surface) de l'interface vapeur/liquide est d'autant plus faible que le pore est petit (pour une épaisseur donnée). De plus, cette surface diminue lorsque l'épaisseur augmente. Par conséquent, le grand potentiel atteint son minimum à des épaisseurs d'autant plus grandes que le pore est petit, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus.

La figure 4.12 montre que l'on s'attend à un effet de courbure très important pour des pores d'un diamètre inférieur à environ 3 *nm*. Cet effet devrait donc être présent pour

les Al-MCM-41, surtout pour ceux préparés avec du C10TAB (diamètre de 2.5 *nm*). Cependant les résultats du tableau 4.2 tendent à montrer que le premier régime linéaire est malgré tout correct. Cela pourrait s'expliquer par le choix de l'intervalle d'épaisseur utilisé pour effectuer la régression linéaire. Sur le *t-plot* de l'Al-MCM-41(C12) (figure 4.11, à droite), on peut voir que le premier point est assez éloigné de la droite verte, qui est celle donnée par la régression linéaire effectuée sur l'intervalle 0.2-0.35 *nm* (cet intervalle a été choisi car il donne pour tous les mésopores une droite passant par l'origine, et que seuls certains mésopores ont un point à une épaisseur plus faible que 0.2 *nm*).

4.4.3 Mélanges mécaniques

Il est possible d'obtenir le volume poreux de solides purement micro- ou mésoporeux, à partir du *t-plot*. La question est de savoir si il est possible de retrouver ces informations pour une échantillon formé d'un mélange mécanique de poudres micro- et mésoporeuses. La masse de chacune des deux poudres est connue, et donc les volumes poreux associés sont également connus. Il est de ce fait possible de tester la validité du *t-plot* en comparant les résultats obtenus avec le *t-plot* aux vrais volumes poreux.

Plusieurs mélanges mécaniques ont été réalisés, avec différents rapports massiques entre la faujasite et le Al-MCM-41. Deux tailles de mésopores ont été testées : Al-MCM-41(C12) avec des mésopores de 2.9 *nm* et Al-MCM-41(C16) avec des mésopores de 4.1 *nm* La figure 4.13 montre le *t-plot* d'un mélange mécanique de 20% de FAU et 80% de Al-MCM-41(C16) (pourcentages massiques). Comme attendu, il y a deux régimes linéaires. Le volume poreux total est donné par la droite noire, tandis que l'ordonnée à l'origine de la droite verte donne le volume microporeux (comme pour les solides poreux hiérarchisés à base de MOF).

Le tableau 4.3 compare les volumes micro- et mésoporeux connus aux volumes obtenus à partir du *t-plot*, pour différentes combinaisons mécaniques de faujasite et de Al-MCM-41(C16). Cette comparaison montre que pour de hautes teneurs en faujasite, le *t-plot* sous-estime grandement le volume microporeux (le volume mésoporeux est quant à lui surestimé, car la somme des deux est constante). Au contraire, lorsque la teneur en poudre microporeuse est faible, les volumes sont correctement estimés.

Ces résultats montrent que le *t-plot* ne peut pas estimer correctement les volumes poreux de chacune des deux phases, contrairement à ce qui avait été observé pour les

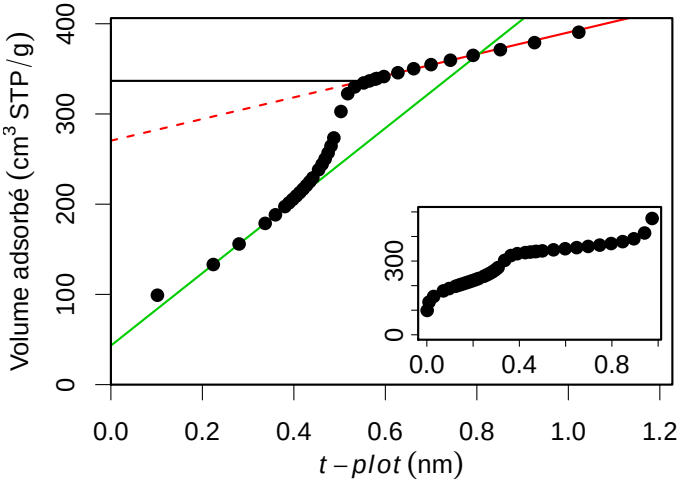


FIGURE 4.13: *t-plot* d'un mélange mécanique de 20% de faujasite et 80% de Al-MCM-41(C16). Les lignes vertes et rouges sont le résultat de régressions linéaires sur différents intervalles d'épaisseurs. La droite noire correspond à ce qui a été pris comme étant le volume poreux total, alors que l'ordonnée à l'origine de la droite vert est le volume microporeux. Le volume mésoporeux est déduit par différence des deux. Encadré : isotherme d'adsorption utilisé pour obtenir de *t-plot*.

matériaux à base de MOF. La raison principale est que le premier régime linéaire, qui est utilisé pour déterminer le volume microporeux, ne correspond pas à un régime pour lequel l'adsorption n'a lieu qu'à la surface des mésopores. En effet, ce régime linéaire est présent pour un intervalle d'épaisseur de 0.2-0.4 *nm* (figure 4.13). Or, pour ce même intervalle d'épaisseur, les micropores de la faujasite ne sont pas complètement remplis (figure 4.10). Ce régime correspond donc au remplissage des deux porosités à la fois, et est inexploitable. Même en connaissant parfaitement la géométrie du système (taille et forme des micropores et des mésopores), il est impossible de remonter au volume de chaque phase en utilisant un raisonnement analogue à celui utilisé pour relier la surface des mésopores à leur volume, car le *t-plot* ne décrit pas correctement la croissance du film sur une surface aussi courbée que celle des micropores.

Ces données sont également représentés par la figure 4.14, dans laquelle le rapport entre le volume microporeux estimé par *t-plot* et le volume réel est tracé en fonction du pourcentage de microporosité estimé par le *t-plot*. La représentation des données sous cette forme permet d'utiliser cette courbe comme une abaque. Pour un mélange de poudres micro- et mésoporeuses dont le rapport est inconnu, il suffit de déterminer les volumes poreux par *t-plot* et de se reporter à la figure 4.14 pour connaître la sous-

TABLE 4.3: Volumes microporeux et mésoporeux obtenus par la méthode du *t-plot* pour différents mélanges mécaniques de faujasite et de Al-MCM-41(C16). Les volumes expérimentaux, déduits de la quantité de chaque échantillon, sont également donnés.

	Volumes expérimentaux		Volumes *t-plot*	
FAU wt%	V_{micro}	V_{meso}	V_{micro}	V_{meso}
100 (CBV720)	0.357	-	0.211	-
97.60	0.348	0.015	0.205	0.144
94.83	0.338	0.032	0.201	0.157
89.64	0.320	0.064	0.188	0.171
80.20	0.286	0.122	0.178	0.205
60.16	0.215	0.245	0.144	0.289
39.88	0.142	0.369	0.107	0.374
20.32	0.072	0.489	0.067	0.456
0 (MCM-41(C16))	-	0.614	-	0.614

estimation du volume microporeux et en déduire les volumes réels. Les données pour les mélanges de faujasite avec Al-MCM-41(C12) sont également tracées sur cette figure. De façon intéressante, il ne semble pas y avoir de différences importantes entre les deux tailles de mésopore.

4.4.4 Solides poreux hiérarchisés

La figure 4.15 montre un exemple de *t-plot* pour un solide poreux hiérarchisé obtenu par transformation pseudomorphique. Ce *t-plot* est identique à ceux obtenus pour les mélanges mécaniques, ce qui est en accord avec les résultats du chapitre précédent qui montraient que l'adsorption dans un solide poreux hiérarchisé est identique à l'adsorption dans un mélange mécanique de poudre micro- et mésoporeuses. De ce fait, l'abaque donné sur la figure 4.14 doit également pouvoir être utilisée pour les solides hiérarchisés.

En conclusion, la méthode du *t-plot* possède des limitations intrinsèques, liées à deux de ses hypothèses. (1) Contrairement à ce qui est supposé, le régime linéaire à haute pression ne correspond pas uniquement à l'adsorption sur la surface externe ; l'augmentation de la densité du fluide adsorbé dans les pores contribue également à l'augmentation de la quantité adsorbée. Le volume poreux total peut cependant être correctement déterminer en ne prenant pas l'ordonnée à l'origine de ce régime linéaire, mais le volume au début du régime. (2) De plus, négliger l'effet de la courbure des pores rend la détermination

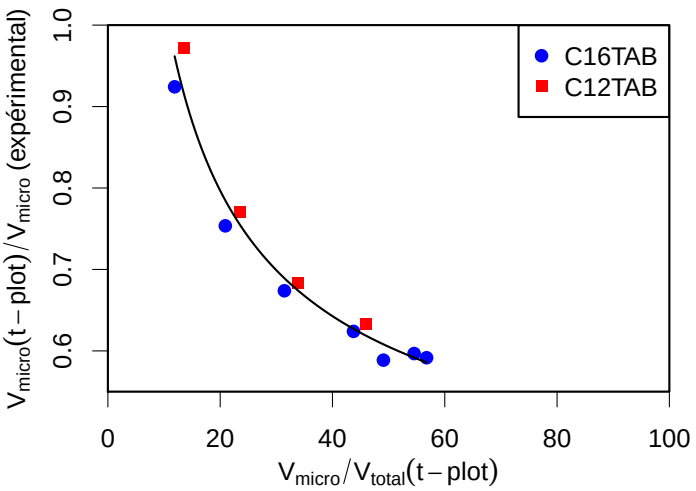


FIGURE 4.14: Abaque pour corriger les volumes obtenus par *t-plot* pour des matériaux micro/mésoporeux, tracé en fonction du rapport des volumes obtenus par *t-plot*, pour deux tailles de mésopore différentes.

de leur surface impossible pour les pores de petite taille.

L'application de la méthode du *t-plot* aux solides poreux hiérarchisés dépend de la pression de remplissage des micropores par rapport à la condensation capillaire dans le mésopore. Si les micropores sont complètement remplis à une pression inférieure à la pression de condensation, de telle sorte qu'il existe un régime linéaire pour lequel l'adsorption se fait sur la surface des mésopores et sur la surface externe, alors les volumes des différentes phases peuvent être déterminés. Si, au contraire, un tel régime n'est pas disponible, et que par conséquent le seul régime linéaire avant la condensation capillaire correspond à de l'adsorption dans les deux porosités, alors il est impossible de déterminer directement, de façon précise, les différents volumes poreux. Cependant, si des matériaux de référence pour les parties micro- et mésoporeuses existent, il est possible de réaliser une abaque permettant de corriger les volumes poreux obtenus par *t-plot*. En cela, cette méthode peut être utilisée pour caractériser les solides poreux hiérarchisés. La réalisation d'une abaque est cependant fastidieuse (elle nécessite de faire plusieurs mesures additionnelles), et n'est valide que pour un seul type de solides poreux hiérarchisés. Si un autre type de mésoporosité, ou une autre base microporeuse sont utilisés, alors il est nécessaire de refaire une nouvelle abaque.

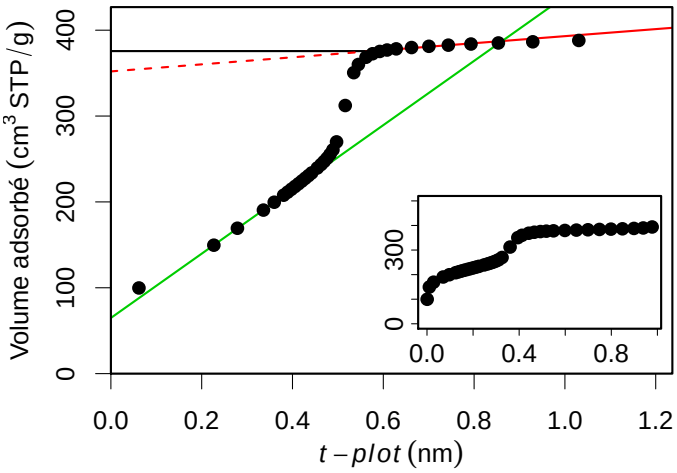


FIGURE 4.15: *t-plot* pour de l'azote à 77K d'un solide poreux hiérarchisé synthétisé avec du C16TAB. Les lignes verte et rouge sont le résultat de régressions linéaires sur différents intervalles d'épaisseur. La droite noire correspond à ce qui a été pris comme étant le volume poreux total, alors que l'ordonnée à l'origine de la droite verte est le volume microporeux. Le volume mésoporeux est obtenu en faisant la différence entre le volume total et le volume microporeux. Encadré : isotherme d'adsorption utilisé pour obtenir le *t-plot*.

4.5 Principe de superposition

L'utilisation de l'abaque fourni dans le paragraphe précédent n'est possible que lorsque des solides de référence sont disponibles. De plus elle nécessite de réaliser plusieurs mesures supplémentaires pour différents rapports de mélanges mécaniques. Or, comme démontré dans le chapitre précédent, si des matériaux de référence sont disponibles, il est également possible de décrire l'isotherme d'adsorption du solide hiérarchisé comme étant une combinaison linéaire des isothermes de ces solides de référence. Les coefficients intervenant dans la combinaison étant directement les volumes poreux, cette méthode peut être utilisée telle quelle comme outil de caractérisation. De plus, il n'est pas nécessaire d'effectuer des mesures supplémentaires. Enfin, dans le cas où aucun solide mésoporeux de référence n'est disponible, il est possible d'effectuer la combinaison linéaire en utilisant un modèle théorique (typiquement le modèle de Derjaguin), à condition de l'avoir calibré pour le bon type de matériaux, et de connaître la taille des mésopores.

Cette partie va détailler l'application de la combinaison linéaire aux matériaux siliciques utilisés pour le *t-plot*. Les mélanges mécaniques vont à nouveau pouvoir être

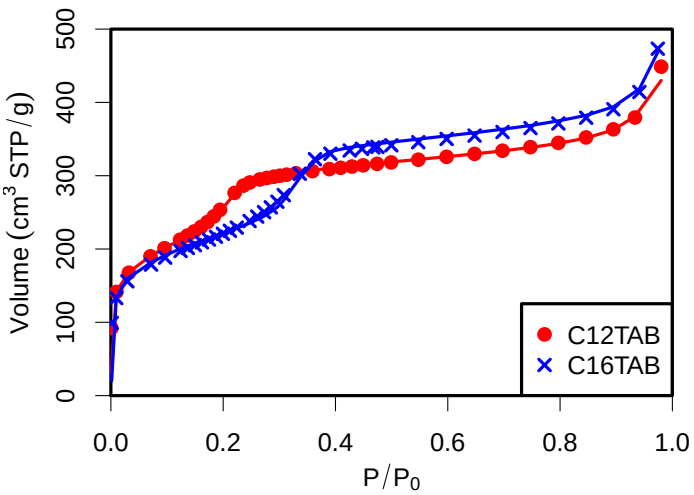


FIGURE 4.16: Isothermes d'adsorption d'azote à 77K pour deux Al-MCM-41 avec différentes tailles de mésopore. Les courbes sont le résultat de la combinaison linéaire (équation 4.10).

utilisés pour tester la validité de la méthode (même si sa validation théorique a déjà été faite dans le chapitre précédent), puis cette combinaison sera appliquée aux solides hiérarchisés.

4.5.1 Mélanges mécaniques

Les volumes poreux sont déterminés en ajustant l'isotherme d'adsorption du mélange mécanique avec l'équation suivante :

$$N_{ads}(P) = V_{micro} f_{micro}(P) + V_{meso} f_{meso}(P) \tag{4.10}$$

où $N_{ads}(P)$ est le volume adsorbé à la pression P dans le mélange mécanique, V_{micro} et V_{meso} sont les volumes des phases micro- et mésoporeuse, et f_{micro} et f_{meso} sont les isothermes d'adsorption de référence pour la microporosité et la mésoporosité. Ces isothermes d'adsorption de référence sont exprimées en quantité relative, c'est-à-dire que le volume adsorbé a été divisé par le volume adsorbé à la pression de remplissage maximale. De ce fait, la valeur de ces isothermes de référence est comprise entre 0 et 1. Par conséquent, le volume N_{ads} adsorbé dans le mélange mécanique est compris entre 0 et $V_{micro} + V_{meso}$.

La pression de remplissage maximale n'est pas prise comme étant égale à la pres-

sion de vapeur saturante. En effet, lorsque l'on considère les isothermes d'adsorption (figure 4.16), la quantité adsorbée augmente rapidement pour des pressions $P/P_0 > 0.8$. Cette augmentation est liée à l'adsorption sur la surface externe et entre les grains de la poudre, et ne doit donc pas être prise en compte dans le calcul des volumes poreux. Le choix de cette pression maximale peut avoir un léger effet sur les volumes obtenus par combinaison linéaire, mais cet effet reste très faible tant que cette pression est prise au niveau du plateau après la condensation capillaire. Dans cette étude, la pression de $P/P_0 = 0.6$ a été choisie car elle se situe après la condensation capillaire de l'intégralité des échantillons considérés.

L'ajustement de l'isotherme avec l'équation 4.10 se fait par méthode des moindres carrés, en considérant que l'erreur sur chaque point est la même. Cette hypothèse n'est pas toujours justifiée, et dépend de la méthode utilisée pour mesurer la quantité adsorbé. Avec certaines méthodes, les erreurs d'un point de mesure au suivant peuvent s'additionner. La valeur du membre de droite de l'équation 4.10 doit être évaluée pour chaque pression à laquelle le volume adsorbé a été mesuré dans le mélange mécanique. Le volume dans les solides de référence n'a pas été mesuré à une pression exactement similaire ; il est alors évalué en faisant une interpolation linéaire des points de mesure les plus proches. Le choix d'une interpolation linéaire par rapport à une interpolation plus complexe est sans grande conséquence car la résolution des isothermes d'adsorption est suffisamment bonne.

La figure 4.16 montre les isothermes d'adsorption d'azote à 77K de deux mélanges mécaniques différents. Cette figure montre également le résultat de la combinaison linéaire (équation 4.10). Comme attendu, cette équation décrit parfaitement l'adsorption pour les mélanges mécaniques, et les volumes poreux obtenus sont très proches des volumes réels.

4.5.2 Solide poreux hiérarchisés

La figure 4.17 montre les isothermes d'adsorption d'azote à 77K de solides hiérarchisés préparés avec différents surfactants. Cette figure montre également que le résultat de l'équation 4.10 ajusté sur ces isothermes d'adsorption. Pour les trois plus petites tailles de mésopore, obtenues avec les C10TAB, C12TAB et C16TAB, correspondant à des mésopores de 2.5, 2.9 et 4.1 nm, l'accord entre la combinaison linéaire et l'isotherme d'adsorption est très bon. Le régime à basse pression ainsi que la condensation capillaire

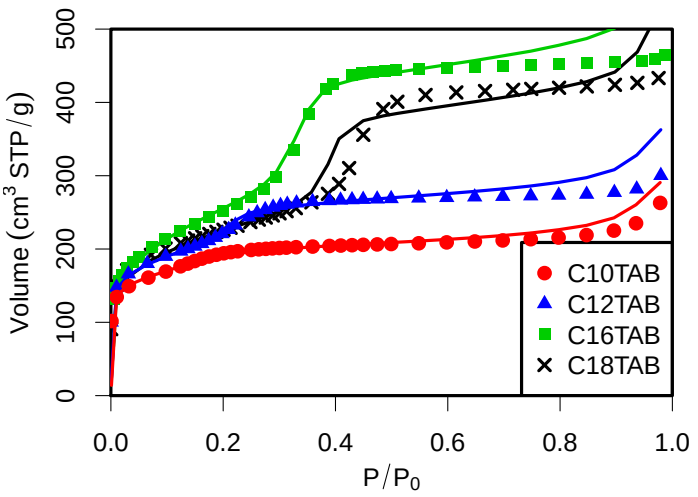


FIGURE 4.17: Isothermes d'adsorption d'azote à 77K de plusieurs zéolithes mésoporeuses, ayant des tailles de pore différentes. Les courbes sont le résultat de la combinaison linéaire (équation 4.10).

sont bien reproduits. Pour des pressions $P/P_0 > 0.6$, l'accord est un peu moins bon. L'adsorption dans cet intervalle de pression se fait surtout sur la surface externe et entre les grains de la poudre. Un désaccord signifie donc que tous les échantillons ne sont pas exactement sous la même forme (taille de grains, empilement etc.). Le plateau observé pour les solides hiérarchisés est très plat, et montre que pour ces derniers la contribution de la surface externe est plus faible que pour les mésoporeux et la zéolithe pure. Cette observation est cohérente avec la façon dont sont formés les solides hiérarchisés : la formation des mésopores se fait en enlevant de la silice, qui se recristallise ensuite et tend à diminuer l'espace entre les grains (figure 4.6). Le désaccord à haute pression confirme également que la pression de remplissage maximale qui doit être considérée pour effectuer l'ajustement doit être différente de la pression de vapeur saturante.

Pour le solide hiérarchisé obtenu avec le C18TAB (mésopores de diamètre 4.4 nm), l'accord est moins bon du fait de la pression de condensation capillaire qui est différente entre le solide hiérarchisé et le solide mésoporeux de référence. Étant donné qu'une telle différence n'est pas observée pour les autres solides hiérarchisés (ni en simulation moléculaire), elle ne provient probablement pas d'une interaction entre les échelles de porosité, mais du fait que les mésopores du solide poreux hiérarchisé ont un diamètre plus grand que ceux du Al-MCM-41 de référence. Ces deux mésopores ont pourtant été préparés avec le même surfactant. La raison pour laquelle ils n'ont pas le même diamètre n'est pas claire, d'autant plus que ce phénomène ne semble pas être présent pour toutes

les longueurs de chaîne de CTAB.

4.5.3 Comparaison avec la méthode du *t-plot*

La méthode de la combinaison linéaire marche donc bien pour les solides poreux hiérarchisés, et permet ainsi d'obtenir les volumes poreux des phases micro- et mésoporeuses. La méthode du *t-plot*, combinée à l'abaque réalisé grâce aux mélanges mécaniques fournit également une estimation de ces volumes. La comparaison de ces méthodes est illustrée dans la figure 4.18, dans laquelle le volume microporeux de plusieurs échantillons est obtenu à partir de la méthode *t-plot* usuelle, du *t-plot* corrigé grâce à l'abaque, et de la combinaison linéaire. Pour tous ces échantillons, l'accord entre le *t-plot* corrigé et la combinaison linéaire est bon, ce qui indique que les deux méthodes proposées donnent une estimation correcte du volume microporeux.

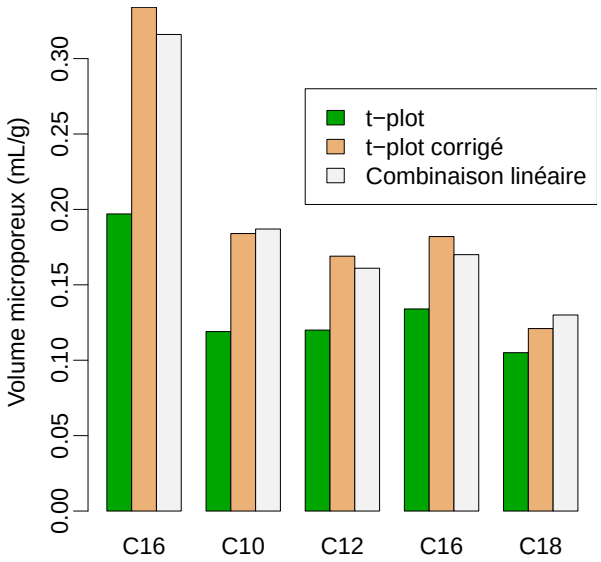


FIGURE 4.18: Comparaison des volumes microporeux obtenus par les différentes méthodes de caractérisation, pour des solides poreux ayant différentes tailles de mésopore.

4.5.4 Conclusion

Ce chapitre a permis de tester la validité du *t-plot*, qui est fréquemment utilisé pour la caractérisation des matériaux poreux, appliqué aux solides poreux hiérarchisés. Le *t-*

plot conduit à une sous-estimation systématique des volumes poreux, mais qui peut être compensée en définissant le volume poreux comme étant la valeur au début du régime linéaire à haute pression. L'effet de la courbure de la surface des pores est également négligée, et le *t-plot* est donc très imprécis pour obtenir la valeur de la surface de petits mésopores. Dans le cas d'un matériau possédant des micropores ainsi que des mésopores de grande taille, deux cas de figures sont possibles. Si les micropores sont complètement remplis à une pression bien inférieure à la pression de condensation capillaire, le volume de chaque phase peut être déduit directement. En revanche, si cette condition n'est pas vérifiée, il est impossible de déterminer directement la contribution de chaque porosité au volume poreux total. Une solution dans ce cas est de réaliser une abaque, en appliquant la méthode du *t-plot* à des mélanges mécaniques de poudres micro- et mésoporeuses, de compositions connues. Une autre méthode permet cependant d'obtenir directement les volumes poreux des solides hiérarchisés, sans avoir besoin de réaliser de mélanges mécaniques. Cette méthode est celle de la combinaison linéaire, qui consiste à ajuster l'isotherme d'adsorption par une combinaison linéaire d'isothermes d'adsorption micro- et mésoporeuses de référence. Cette technique ne nécessite pas de préparer d'autres échantillons, et peut même être appliquée lorsqu'un solide mésoporeux de référence n'est pas disponible expérimentalement ; l'isotherme de référence est alors obtenue par un modèle théorique. Ces deux méthodes indépendantes donnent toutes les deux des résultats semblables, et sont donc toutes les deux appropriées pour la caractérisation des solides poreux hiérarchisés.

Chapitre 5

Diffusion et transport dans des solides poreux hiérarchisés

Sommaire

5.1 Diffusion à l'équilibre 123

5.1.1 Metal-Organic Framework 124

5.1.2 Solides poreux hiérarchisés 127

5.2 Dynamique hors équilibre 130

5.2.1 Profils de vitesse 131

5.2.2 Viscosité 133

5.2.3 Effet de taille finie 136

5.3 Transport multi-échelles 137

5.3.1 Modèle 138

5.3.2 Approche sur réseau 140

5.3.3 Calibration 142

5.3.4 Fluide non confiné 145

5.3.5 Influence de l'isotherme d'adsorption et du coefficient de transport 147

5.3.6 Mésopores de Cu-BTC 151

5.3.7 Mélange de différents types de porosité 154

5.3.8 Solides microporeux et gaz non confiné 156

5.4 Conclusion 158

Un des principaux effets positifs attendus de la combinaison des échelles de porosité au sein des solides poreux hiérarchisés est une augmentation de la diffusivité de l'adsorbat. En effet, la diffusion et le transport sont habituellement d'autant plus importants que les pores sont grands. L'ajout de mésopores dans une structure microporeuse augmente ainsi le coefficient de diffusion de l'adsorbat [220]. L'intérêt principal de cette diffusion plus efficace est le fait que les molécules accèdent plus facilement à la microporosité, ce qui augmente l'efficacité catalytique ou de séparation de composés. De plus, cette augmentation de diffusivité permet de surmonter certaines limitations des solides microporeux, comme par exemple le sur-craquage. En effet, les zéolithes sont notamment utilisées en catalyse pour le craquage des alcanes. Si les alcanes restent en contact trop longtemps avec la surface des zéolithes, alors ils subissent de trop nombreuses réactions de craquage. L'ajout des mésopores, en augmentant le coefficient de diffusion, diminue le temps de résidence des molécules dans le solide poreux hiérarchisé, ce qui diminue le sur-craquage [221, 222]. Moins de réactions secondaires entraîne ainsi une plus grande sélectivité vis-à-vis d'une réaction catalytique spécifique. De la même façon, les solides poreux hiérarchisés se désactivent moins vite que leurs contreparties microporeuses. En effet, le raffinage de pétrole induit la formation de coke de pétrole, qui se présente sous la forme d'un solide noir majoritairement composé de carbone. Ce coke se forme à l'intérieur du solide, et bloque les micropores. Ces micropores ne sont donc plus accessibles, et l'accès au reste de la porosité est de plus entravé. De ce fait, l'efficacité de ces solides poreux diminue ; ils se désactivent. L'ajout de mésopores dans une zéolithe ralentit ce processus de désactivation [223, 224]. Cet effet provient de la diminution du sur-craquage (le coke est en effet produit par des réactions secondaires), mais aussi de l'augmentation de la surface de contact entre la microporosité et le milieu extérieur. L'importance de la surface de contact a été mis en évidence sur des poudres purement microporeuses ; plus les grains sont petits, moins la désactivation est rapide [225].

Ce chapitre traite dans un premier temps de la diffusion d'azote dans les modèles de solides poreux hiérarchisés qui ont été préparés dans le chapitre 1. L'écoulement sous gradient de pression est ensuite étudié grâce à des simulations moléculaires hors d'équilibre. Enfin, un modèle multi-échelles sur réseau, paramétré à partir des simulations moléculaires, est présenté.

5.1 Diffusion à l'équilibre

Le coefficient d'autodiffusion D_s peut être obtenu à partir du déplacement carré moyen (MSD, équation 1.34) ou en intégrant la fonction d'auto-corrélation des vitesses (VACF, équation 2.29). Ces deux méthodes doivent normalement produire les mêmes résultats, puisqu'elles mesurent la même grandeur physique. Pour plus de clarté, le coefficient d'autodiffusion évalué à partir du MSD sera noté D_s^{MSD}, et celui obtenu à partir du VACF sera noté D_s^{VACF}.

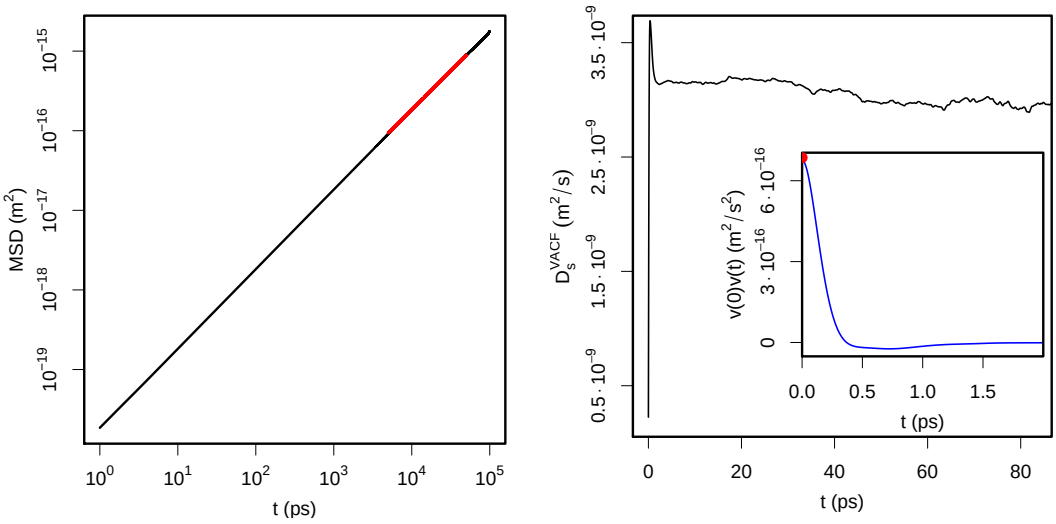


FIGURE 5.1: Gauche : déplacement carré moyen pour de l'azote liquide à 77K. La ligne rouge est obtenue en ajustant les données avec l'équation 1.34. Elle permet d'obtenir D_s^{MSD} et de vérifier que le régime Fickien est atteint (MSD $\propto t$). Droite : D_s^{VACF} en fonction de la borne supérieure de l'intégrale de la fonction d'autocorrélation des vitesses (VACF). Encadré : VACF aux temps courts. Le point rouge est le carré de la vitesse thermique $v_{therm}^2 = 3k_BT/m$, qui par définition est égal à $\langle v(0)v(0)\rangle$.

Ces deux relations demandent en théorie d'étudier des trajectoires de durée infinie. Dans la pratique, le coefficient est obtenu à partir du MSD Δr^2 en prenant des trajectoires suffisamment longues pour que le régime Fickien soit atteint (MSD $\propto t$). Pour s'en assurer, le MSD est tracé en fonction du temps, en échelle log-log, et une régression linéaire est effectuée sur les données. La pente de la droite permet de vérifier que le régime Fickien est atteint (dans ce régime, le MSD varie linéairement avec le temps), et l'ordonnée à l'origine permet d'obtenir D_s^{MSD}. Habituellement, la régression n'est pas faite sur toutes les données : les valeurs aux temps très longs sont négligées, car la statistique

n'est pas suffisante (pour une simulation de durée t_{max}, seuls les points correspondant à $t < t_{max}/2$ sont considérés). Un exemple de MSD est donné dans la figure 5.1. Le régime Fickien est atteint rapidement, et l'ajustement des données avec l'équation 1.34 permet donc une estimation précise de D_s^{MSD}. Pour obtenir le coefficient à partir du VACF, l'intégrale de l'équation 2.29 est tracée en fonction de sa borne supérieure. Après un certain temps, la valeur de l'intégrale fluctue autour d'une constante. Cette constante est D_s^{VACF}, et les fluctuations donnent les barres d'erreurs. Un exemple de cette intégrale est donné dans la figure 5.1. De plus, il est possible de vérifier que la valeur à l'origine de la fonction d'autocorrélation est bien égale au carré de la vitesse thermique v_{therm} des molécules, donnée par le théorème d'équipartition de l'énergie cinétique : $v_{therm}^2 = 3k_BT/m$, où m est la masse d'une molécule.

5.1.1 Metal-Organic Framework

Considérons d'abord de cas d'un cristal de Cu-BTC pur, sans surface externe. Du fait des conditions périodiques aux limites, ce système représente un cristal de taille infinie. Il est possible d'utiliser les deux méthodes décrites précédemment pour calculer le coefficient d'auto-diffusion ; ce cristal de Cu-BTC va donc servir de système modèle pour évaluer la précision du calcul de D_s. Le MSD est obtenu à partir de simulations à l'équilibre d'azote adsorbé à 77K à une pression de P_0 dans un cristal de $2 \times 2 \times 2$ cellules élémentaires de Cu-BTC. Les positions sont sauvegardées toutes les 10 ps, au cours d'une simulation de 36 ns. D_s^{MSD} est obtenu en ajustant l'équation 1.34 sur le MSD entre les temps t_0 et t_1. Différents couples de valeurs (t_0, t_1) sont utilisées, mais l'intervalle entre ces valeurs est gardé constant et égal à 0.3 nm (c'est-à-dire que $t_0 = t_1 - 0.3$ ns). Le résultat de ces ajustements est tracé sur la figure 5.2. La valeur obtenue pour D_s^{MSD} n'est constante que pour les valeurs de $t_1 \geq 10$ ns, ce qui suggère que le régime Fickien n'est atteint qu'après 10 ns seulement.

Pour étudier le passage à un régime de diffusion, il est possible de regarder l'exposant du MSD, qui caractérise le régime de diffusion. L'exposant est obtenu en ajustant les données avec l'équation suivante :

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = \langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^2 \rangle = 6D_{nl}^{MSD} t^{\alpha} \tag{5.1}$$

et en utilisant les mêmes intervalles que ceux utilisés pour déterminer D_s^{MSD}. Dans le

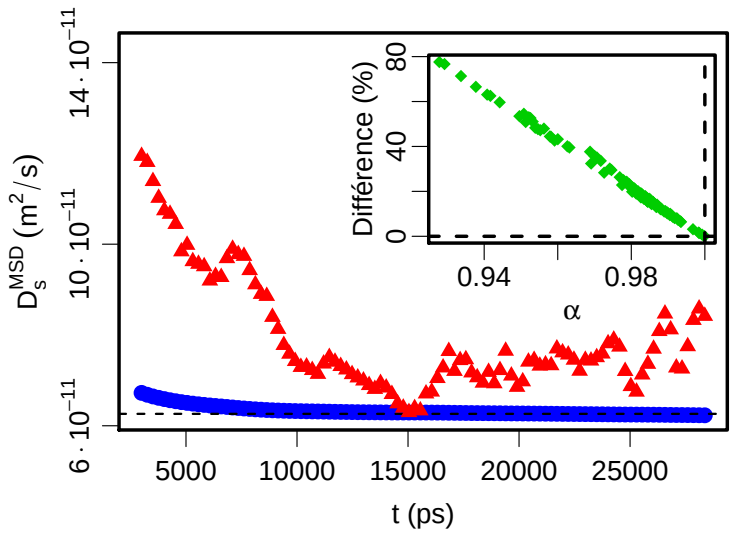


FIGURE 5.2: Coefficients d'auto-diffusion D_s^{MSD} et D_{nl}^{MSD} obtenus en ajustant l'équation 1.34 (•) et l'équation 5.1 (▲) sur les données du déplacement carré moyen de molécules d'azote confiné dans un cristal de Cu-BTC, à 77K. L'axe des temps représente la borne supérieure de l'intervalle utilisé pour l'ajustement. Encadré : Différence relative entre D_s^{MSD} et D_{nl}^{MSD} (en %) en fonction de α.

cas où $\alpha = 1$, cette définition est équivalente à la définition habituelle de coefficient d'auto-diffusion, et $D_{nl}^{MSD} = D_s^{MSD}$. Un écart entre ces deux nombres indique donc que l'exposant du MSD n'est pas de un. Les valeurs de D_{nl}^{MSD} sont aussi reportées sur la figure 5.2, ainsi que la différence relative entre D_s^{MSD} et D_{nl}^{MSD} en fonction de α. Lorsque cette différence relative n'est pas nulle, alors $\alpha \neq 1$, ce qui montre que le régime Fickien n'est pas atteint. Ces résultats montrent qu'étudier le MSD après 18 *ns* est insuffisant pour obtenir une estimation précise du coefficient d'auto-diffusion pour de l'azote adsorbé à basse température (77K) dans un cristal de Cu-BTC. Dans la littérature, les coefficients d'auto-diffusion sont parfois reportés pour des exposants proches, mais pas égales à un. L'encadré de la figure 5.2 montre que, même lorsque α est proche de un, de fortes différences sont présentes entre D_s^{MSD} et D_{nl}^{MSD}. Pour notre système, cette différence varie linéairement avec α, et est de l'ordre de 20% pour $\alpha = 0.98$. Il est donc important de s'assurer que le MSD croit linéairement avec le temps ($\alpha = 1$) pour obtenir une estimation précise du coefficient d'auto-diffusion D_s.

D_s^{VACF} a été calculé à partir de l'intégrale de la fonction d'auto-corrélation des vitesses (VACF), avec un pas de temps de 1 *fs*. La valeur de cette intégrale en fonction du temps est montré sur la figure 5.3. Pour de l'azote confiné dans le cristal de Cu-BTC à 77K,

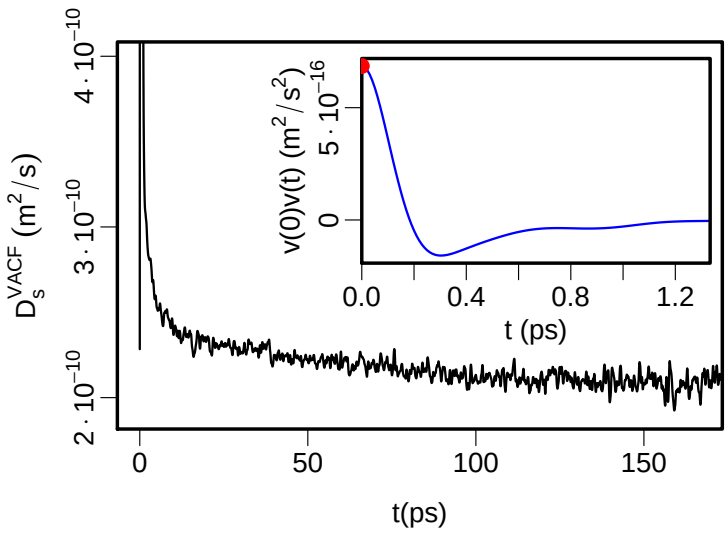


FIGURE 5.3: Coefficient d'autodiffusion D_s^{VACF} pour de l'azote confiné à 77K dans un cristal périodique de Cu-BTC. Ce coefficient est déterminé à partir de l'intégrale de la fonction d'auto-correlation des vitesses, et est tracé en fonction de la borne supérieure de l'intégrale (équation 2.29). Encadré : VACF aux temps courts. Le point rouge est le carré de la vitesse thermique $v_{therm}^2 = 3k_BT/m$, qui par définition est égal à $\langle v(0)v(0)\rangle$.

$D_s^{VACF} \neq D_s^{MSD}$ (environ un facteur 3 entre les deux valeurs). Cette différence est à mettre en relation avec le fait que, sur un large intervalle, $\alpha \neq 1$; en d'autres termes, le régime Fickien n'est pas atteint sur les temps considérés dans cette étude. Pour atteindre ce régime, il serait nécessaire de faire des simulations nettement plus longues, ce qui est difficilement réalisable. Aux temps infinis, les deux formulations sont identiques et doivent donner le même résultat. Par contre, lorsque le régime Fickien n'est pas atteint, il n'est pas possible de prouver l'équivalence des deux formulations. Dans le cas du MSD, la valeur de α permet de savoir si le système a atteint le régime Fickien, et donne un critère permettant de savoir si l'estimation de D_s est précise. Au contraire, dans le cas du VACF, il n'y a pas de critère permettant de savoir si la valeur obtenue est précise ou non. Dans le cas présent, la valeur de α indique que D_s^{MSD} n'est pas une bonne estimation, mais il est impossible de conclure quand à la valeur de D_s^{VACF}.

La diffusion dans un cristal de Cu-BTC, de même que dans d'autres matériaux microporeux, est un processus activé [226]. À plus haute température, le régime Fickien sera donc observé pour des temps plus courts. Pour observer cet effet, de nouvelles simulations à l'équilibre du cristal de Cu-BTC ont été réalisées, cette fois à température ambiante. À l'inverse de ce qui a été observé à 77K, il y a cette fois ci un bon accord

entre le coefficient obtenu à partir du VACF et celui obtenu à partir du MSD, ce qui indique que les deux méthodes donnent le bon résultat. Cela confirme également que les différences observées à 77K proviennent d'une faible diffusivité de l'azote à cette basse température. La détermination du coefficient d'auto-diffusion à température ambiante à partir du VACF est donc une méthode fiable. Ce résultat est nécessaire, car il s'agit de la seule méthode utilisable dans le cas de solides poreux hiérarchisés. En effet, le coefficient d'auto-diffusion est *a priori* différent pour la partie microporeuse et pour la partie mésoporeuse. Or, pour déterminer D_s à partir du MSD, il est nécessaire d'analyser des trajectoires suffisamment longues pour pouvoir observer le régime de diffusion Fickien. De plus, ces trajectoires doivent être contenues dans une échelle de porosité : pour calculer D_s^{MSD} pour la partie microporeuse, il ne faut considérer que les molécules qui restent dans la microporosité tout au long de leurs trajectoire. Cependant, les molécules ne restent pas dans la microporosité suffisamment longtemps. La figure 5.4 montre en effet que la borne supérieure de l'intervalle de temps utilisé pour déterminer D_s^{MSD} correspond à un MSD de l'ordre de 10^{-16} m^2. Autrement dit, après 10^4 ps, une molécule d'azote a en moyenne parcouru une distance de 10 nm. Or, la partie microporeuse des modèles de solides poreux hiérarchisés considérés dans cette thèse ne s'étend pas sur 10 nm dans toutes les directions (l'espacement entre deux mésopores est de l'ordre de 5 nm pour le Cu-BTC (3.6 nm)). Il est donc impossible d'obtenir des trajectoires suffisamment longues pour calculer D_s^{MSD} pour la partie microporeuse des solides poreux hiérarchisés. La seule méthode utilisable est donc celle reposant sur le VACF.

5.1.2 Solides poreux hiérarchisés

Les solides poreux hiérarchisés formés en créant un mésopore dans la structure microporeuse sont composés de trois régions différentes : la phase microporeuse, le mésopore, et les réservoirs externes. Ces réservoirs représentent des pores de très grandes tailles, tel que des macropores ou encore l'espace entre les grains d'une poudre. À ce titre, le coefficient d'auto-diffusion dans cette région doit être très proche de celui du liquide non confiné. Les coefficients pour les parties micro- et mésoporeuses doivent en revanche être calculés à partir du VACF. Il faut de plus s'affranchir de tout effet provenant de l'interface avec les réservoirs. En effet, notre modèle correspond à un solide de très petite taille (la longueur du mésopore est de 15 nm). La quantité de surface externe est donc beaucoup plus importante que celle d'un solide expérimental. Les coefficients de diffusion sont donc calculés en ne prenant en compte que les molécules loin de l'interface

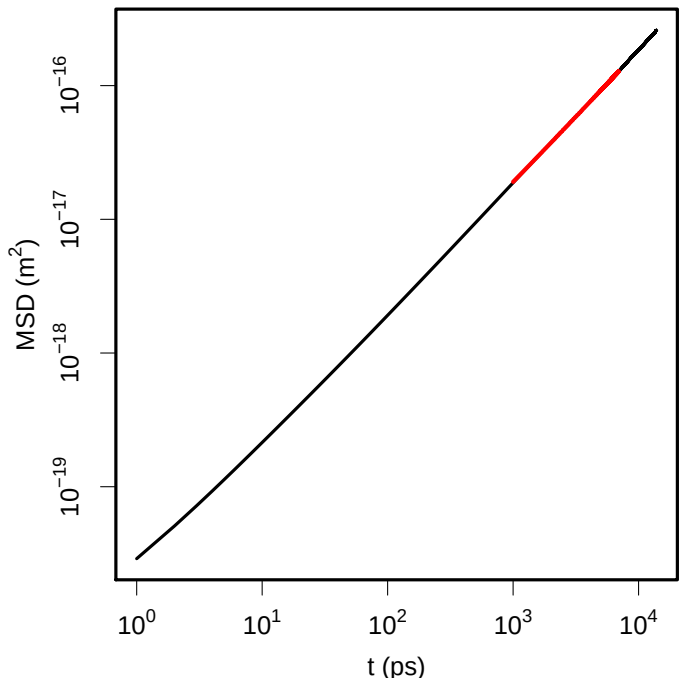


FIGURE 5.4: Déplacement carré moyen pour de l'azote confiné dans un cristal de Cu-BTC à 300K. La ligne rouge est obtenue en ajustant les données avec l'équation 1.34. Elle permet d'obtenir D_s^{MSD} et de vérifier que le régime Fickien est atteint.

avec les réservoirs externes (ayant une position telle que $|z| < 2\ nm$). Le tableau 5.1 donne D_s^{VACF} pour les différentes échelles de porosité du Cu-BTC (3.6 nm) : le coefficient pour la microporosité du solide poreux hiérarchisé est noté $D_s^{A,micro}$, et celui pour la mésoporosité est noté $D_s^{A,meso}$. Pour interpréter l'effet de la porosité hiérarchique, il est nécessaire de comparer ces coefficients de diffusion avec des systèmes de référence. Par exemple, la diffusion dans la microporosité du Cu-BTC (3.6 nm) peut être comparée à celle dans le cristal périodique de Cu-BTC. Pour comparer la partie mésoporeuse du solide poreux hiérarchisé, il est nécessaire de posséder un mésopore de Cu-BTC, dont les murs ne sont pas microporeux. Ce système est obtenu en bloquant la microporosité du Cu-BTC (3.6 nm), comme cela avait été réalisé dans le chapitre 3. Les coefficients d'auto-diffusion pour de l'azote liquide non confiné ($D_s^{N_2}$), pour de l'azote adsorbé dans le cristal de Cu-BTC (D_s^{Cu-BTC}) et pour de l'azote adsorbé dans le mésopore de Cu-BTC (D_s^{meso}) sont également donnés dans le tableau 5.1. Comme attendu, le coefficient pour l'azote confiné est toujours plus faible que celui de l'azote liquide non confiné. De plus, D_s^{Cu-BTC} et $D_s^{A,micro}$, qui sont les coefficients des parties microporeuses, sont plus

faibles que ceux des parties mésoporeuses ($D_s^{A,meso}$ et D_s^{meso}), du fait du confinement et des effets de surface. Le coefficient d'auto-diffusion de l'azote adsorbé dans la microporosité du solide poreux hiérarchisé ($D_s^{A,micro}$) est très proche de celui de l'azote adsorbé dans le cristal de Cu-BTC (D_s^{Cu-BTC}). De la même façon, $D_s^{A,meso}$ est proche de D_s^{meso}. Ces résultats montrent que la diffusion de l'azote confiné dans une porosité donnée n'est pas affectée par le fait que cette porosité est connectée à une autre.

Nomenclature	Matériau		D_s^{VACF} (m^2/s)
$D_s^{N_2}$	N_2 (liquide)		$13.4 \cdot 10^{-9}$
D_s^{MCM-41}	MCM-41 (4.7 nm)		$9.3 \pm 0.12 \cdot 10^{-9}$
D_s^{Cu-BTC}	Cu-BTC		$3.4 \pm 0.10 \cdot 10^{-9}$
D_s^{meso}	Cu-BTC (3.6 nm)	avec la microporosité bloquée	$7.6 \pm 0.32 \cdot 10^{-9}$
$D_s^{A,micro}$	Cu-BTC (3.6 nm)	microporosité	$3.5 \pm 0.08 \cdot 10^{-9}$
$D_s^{A,meso}$	(model A)	mésoporosité	$7.3 \pm 0.36 \cdot 10^{-9}$
$D_s^{B,micro}$	MCM-41 + Cu-BTC	microporosité	$3.24 \pm 0.46 \cdot 10^{-9}$
$D_s^{B,meso}$	(model B)	mésoporosité	$7.5 \pm 0.31 \cdot 10^{-9}$

TABLE 5.1: Coefficients d'auto-diffusion D_s (m^2/s) à température ambiante pour de l'azote liquide, de l'azote adsorbé dans du Cu-BTC, dans le Cu-BTC (3.6 nm), et dans le solide formé en insérant une particule de Cu-BTC dans un mésopore de silice. Pour les solides poreux hiérarchisés, les contributions des molécules adsorbées dans la microporosité et dans la mésoporosité ont été séparées. Ces valeurs sont calculées en intégrant le VACF.

Le tableau 5.1 donne également $D_s^{B,micro}$ et $D_s^{B,meso}$, les coefficients d'auto-diffusion pour les parties microporeuses et mésoporeuses du solide hiérarchisé formé en insérant une particule de Cu-BTC dans un mésopore de silice amorphe. Le système de référence pour la partie mésoporeuse de ce solide hiérarchisé est le mésopore de silice dans lequel la particule microporeuse a été introduite, et le coefficient de diffusion dans ce mésopore est D_s^{MCM-41}. Contrairement à ce qui a été observé pour le Cu-BTC (3.6 nm), le coefficient d'auto-diffusion pour l'azote confiné dans la mésoporosité du solide hiérarchisé ($D_s^{B,meso}$) est plus faible que pour l'azote dans le mésopore de silice (D_s^{MCM-41}). La particule de Cu-BTC qui a été ajoutée augmente la quantité de surface dans le mésopore et crée une constriction. De ce fait, l'effet de confinement augmente et $D_s^{B,meso}$ est plus faible que pour le mésopore de silice. $D_s^{B,micro}$, le coefficient pour l'azote adsorbé dans la particule microporeuse est proche de celui pour le Cu-BTC pur. À nouveau, cela montre que la présence du mésopore ne change pas la dynamique du fluide dans la microporosité. Ces résultats montrent que seule la nature du matériau en un point donné (le fait qu'il s'agisse d'une région microporeuse ou mésoporeuse) affecte D_s.

5.2 Dynamique hors équilibre

Les procédés nécessitant l'utilisation de solides poreux se font pour la plupart sous flux, c'est-à-dire qu'il y a un transport net de matière au sein des solides poreux. La séparation de gaz repose sur le fait que lorsqu'un mélange de deux gaz est mis en contact avec un solide poreux, l'un des deux gaz sera d'avantage adsorbé que l'autre. Supposons un mélange de deux gaz A et B s'écoulant au travers d'une colonne poreuse, et dont la composition à l'entrée de cette colonne est de 50%A/50%B. Si le composé A est préférentiellement adsorbé par le solide poreux présent dans la colonne, alors la composition de gaz à la sortie de la colonne sera plus riche en composé B qu'en composé A ; une plus grande partie des molécules de gaz A ont été adsorbées dans la colonne. Si ce gaz plus riche en composé B est à nouveau introduit dans une colonne, alors la proportion de gaz B à la sortie sera encore plus élevée. En répétant ce procédé plusieurs fois, il est possible d'obtenir un gaz dont la teneur est proche de 100%B. De plus, une fois que les colonnes ont été utilisées, elle contiennent une grande quantité de gaz A adsorbé en leur sein. Ce gaz peut être désorbé (soit en le mettant en contact avec un réservoir à plus basse pression, soit en augmentant la température), pour récupérer un gaz riche en composé A et régénérer la colonne [227]. Le procédé de séparation de gaz dépend donc fortement de la façon dont les gaz s'écoulent dans une colonne poreuse, et aussi de la façon dont cet écoulement est affecté par l'adsorption. La catalyse hétérogène se fait aussi régulièrement sous flux, notamment dans l'industrie, car ce procédé est facilement automatisable et reproductible [228, 229].

Il est par conséquent important d'étudier l'effet d'une porosité hiérarchique sur l'écoulement de gaz ou de liquide dans les solides poreux. L'écoulement dans les mésopores d'un solide hiérarchisé peut, *a priori*, être différent de celui dans des mésopores qui auraient la même taille. En effet, les conditions à la surface du mésopore ne sont pas les mêmes. Dans le cas du solide hiérarchisé, des molécules peuvent passer du mésopore aux micropores, alors que pour un mésoporeux pur, le mur est imperméable. Cette différence de condition à la surface pourrait par exemple affecter la longueur de glissement. De la même façon, la diffusion dans le régime de Knudsen (qui peut apparaître lorsque le diamètre d'un pore est plus petit que le libre parcours moyen d'une molécule) pourrait être différente si les molécules de gaz peuvent pénétrer dans les parois du mésopore.

5.2.1 Profils de vitesse

Pour étudier le transport et déterminer les profils de vitesse dans les solides poreux hiérarchisés, il est possible d'effectuer des simulations de dynamique moléculaire hors d'équilibre, en imposant un gradient de pression (détails de la procédure dans la section 2.3.5). Pour tester l'effet de murs microporeux sur l'écoulement dans un mésopore, le Cu-BTC (3.6 nm) est comparé à un mésopore de Cu-BTC pur, obtenu en bloquant la microporosité du solide hiérarchisé. Cette microporosité a été bloquée en prenant une configuration moléculaire à l'équilibre de Cu-BTC (3.6 nm), et en immobilisant toutes les molécules d'azote présentes dans la microporosité. Cette façon de faire est préférable à l'ajout d'atomes fantômes qui avait été réalisé pour étudier l'adsorption. En effet, les atomes fantômes interagissent avec l'azote à travers un potentiel répulsif très fort (typiquement de type sphère dur). Numériquement, cela imposerait d'utiliser un pas de temps très faible pour la simulation, ce qui demande beaucoup plus de temps de calcul. Ce problème ne se présentait en revanche pas en Monte-Carlo, où seule l'énergie d'interaction est nécessaire. De plus, le Cu-BTC (3.6 nm) a été préparé en mettant le mésopore en contact avec des réservoirs externes. Pour s'affranchir du possible effet de la surface externe, ces réservoirs ont été supprimés, de telle sorte que les mésopores sont de taille infinie. Par ailleurs, la quantité d'azote présente dans les pores correspond à celle obtenue en adsorbant à la pression de vapeur saturante P_0, à 77K. À cette pression, les pores sont complètement remplis d'azote. Le transport étudié est donc du transport en phase liquide.

Les profils de vitesse de l'azote dans le mésopore de Cu-BTC et dans le Cu-BTC (3.6 nm) sont tracés sur la figure 5.5. Ces profils correspondent à la vitesse moyenne du centre de masse des molécules d'azote, parallèlement à l'axe du pore (c'est aussi la direction du gradient de pression), tracée en fonction de la distance r au centre du mésopore. Dans les deux cas, le même gradient de pression a été utilisé. Pour les deux solides, la vitesse des molécules est maximale au centre du mésopore, et diminue en s'approchant des murs. L'hydrodynamique classique prévoit que ce profil de vitesse est un profil parabolique, appelé profil de Poiseuille, qui peut être déduit à partir des équations de Navier-Stokes pour un fluide incompressible :

$$\rho\left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v}\cdot\nabla\mathbf{v}\right) = -\nabla P + \eta\Delta\mathbf{v} + \mathbf{f} \tag{5.2}$$

où $\mathbf{v}$ est la vitesse du fluide de densité ρ, P est la pression, η est la viscosité dynamique,

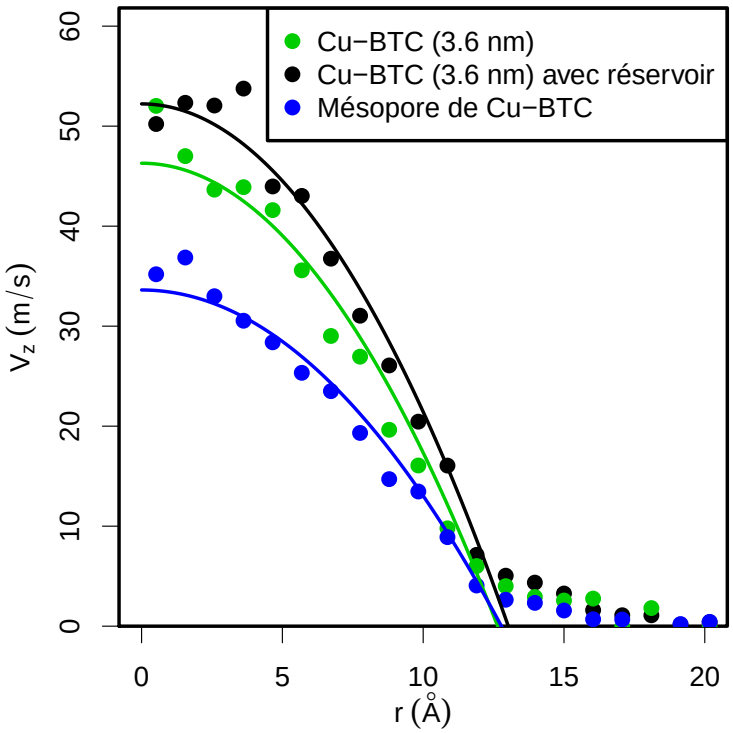


FIGURE 5.5: Profil de la vitesse moyenne v_z selon l'axe du pore en fonction de la distance r au centre du pore Les lignes sont obtenues en ajustant une équation parabolique sur le profil de vitesse.

Δ est le Laplacien vectoriel, et $\mathbf{f}$ sont les forces extérieures (par unité de volume). Dans le cas de l'écoulement d'un fluide dans un cylindre infini de rayon R, orienté selon l'axe z en coordonnées cylindriques. La symétrie du problème implique que la vitesse est selon l'axe du cylindre et ne dépend que de la distance r au centre. Dans le cas stationnaire ($\partial \mathbf{v}/\partial t = 0$) et pour des petits nombres de Reynolds (écoulements non-advectifs, $\mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} = 0$), le profil de vitesse est solution de l'équation :

$$\eta \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) \right] = \nabla P \tag{5.3}$$

En prenant comme condition aux limites $v_z(r = R) = 0$, c'est à dire que le fluide ne peut pas glisser à la surface du pore, on obtient finalement le profil de Poiseuille :

$$v_z = \frac{\nabla P}{4\eta}(R^2 - r^2) = v_z^{max} \left(1 - \frac{r^2}{R^2} \right) \tag{5.4}$$

Les profils de vitesse donnés sur la figure 5.5 ont été ajustés par cette équation avec deux paramètres ajustables, R et v_z^{max}. Le profil de vitesse pour le Cu-BTC (3.6 nm) est différent de celui du mésopore de Cu-BTC, alors que le gradient de pression et la géométrie du pore sont identiques. L'équation de Poiseuille (équation 5.4) prédit au contraire que ces profils devraient être identiques. Cela implique que certaines hypothèses faites pour obtenir cette équation ne sont pas vérifiées. Il est connu dans la littérature qu'il existe une longueur de glissement, correspondant au fait que la vitesse dans le pore n'est pas nulle à la surface du cylindre (comme mentionné dans le paragraphe 1.3.2) [230, 231]. Ce qui veut dire que la condition aux limites $v_z(r = R) = 0$ n'est pas vérifiée. Cette longueur de glissement est ici difficile à définir, car les pores ne sont pas complètement cylindriques. Cependant, pour les deux systèmes, la distance à laquelle les paraboles s'annulent est à peu près la même. Cela indique que les longueurs de glissement sont à peu près identiques, ce qui est cohérent avec le fait que les surfaces des mésopores sont identiques. Une longueur de glissement implique que la vitesse moyenne du fluide dans le pore est plus importante, ce qui se traduit par un flux total plus grand.

5.2.2 Viscosité

La différence entre le solide poreux hiérarchisé et le mésopore est donc uniquement due à une différence dans la valeur de v_z^{max}. D'après l'équation 5.4, cette vitesse maximale est égale à $\nabla P/4\eta$. Le gradient de pression est connu exactement, puisqu'il est un paramètre de la simulation. La viscosité d'un fluide peut être obtenue à partir de simulations moléculaires à l'équilibre, à partir de la fonction de corrélation du tenseur des contraintes :

$$\eta_{pq} = \frac{V}{k_B T} \int_0^\infty \langle \Gamma_{pq}(0) \Gamma_{pq}(t') \rangle \mathrm{d}t' \tag{5.5}$$

où V est le volume du fluide à la température T. Le tenseur des contraintes Γ est calculé à partir des interactions moléculaires (détails dans la partie 2.3.4). L'intégrale de cette fonction de corrélation pour de l'azote liquide non confiné est tracée sur figure 5.6, en fonction de sa borne supérieure. La viscosité est proportionnelle à cette intégrale, pour les composantes non diagonales du tenseur des contraintes. Cette courbe montre qu'il est difficile d'obtenir une valeur précise de la viscosité. La valeur pour notre modèle d'azote est proche de la valeur expérimentale ($\eta_0 = 1.58\ 10^{-4}\ Pa.s$), mais les barres d'erreur sont beaucoup trop importantes pour pouvoir discuter des écarts de l'ordre de ceux de la figure 5.5.

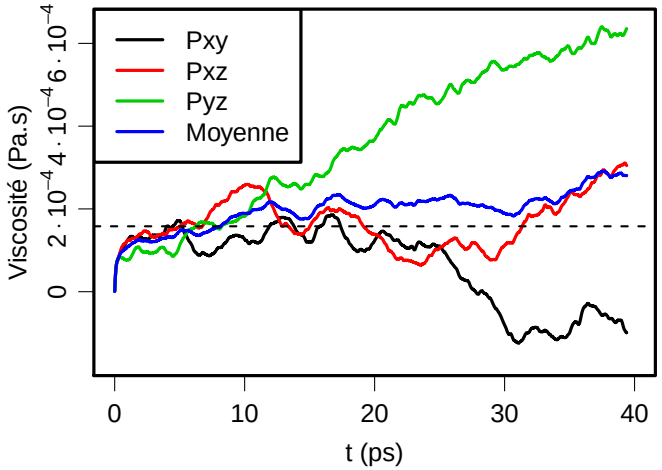


FIGURE 5.6: Intégrale de la fonction de corrélation du tenseur des contraintes pour de l'azote liquide non confiné, en fonction de la borne supérieure de l'intégrale. Les différentes composantes non-diagonales sont tracées, ainsi que leur moyenne. La ligne horizontale représente la viscosité expérimentale $\eta_0 = 1.58\ 10^{-4}\ Pa.s$.

Le tableau 5.2 donne les vitesses au centre des mésopores, obtenues en ajustant l'équation 5.4 sur les profils de vitesses. Ces vitesses ont été divisée par $v_z^{max} = \nabla P/4\eta$, la vitesse prévue par l'équation de Poiseuille. La viscosité utilisée pour ce calcul est la viscosité expérimentale de l'azote non confiné. L'effet de confinement et les interactions avec la surface sont les mêmes pour l'azote adsorbé dans le mésopore du Cu-BTC ou dans le mésopore du solide hiérarchisé. Il est donc peu probable qu'elles soient à l'origine de la différence entre les deux solides. Étonnamment, la densité d'azote dans le mésopore du solide hiérarchisé n'est pas la même que pour le mésopore de Cu-BTC. Cette dernière est égale à ρ_0, la densité de l'azote non confiné, comme attendu pour un mésopore, puisque l'adsorption a été réalisée à P_0. À l'équilibre, la densité dans le mésopore du Cu-BTC (3.6 nm) est également égale à ρ_0. Le gradient de pression a donc entraîné la migration d'une partie de l'azote adsorbé dans le mésopore vers les micropores.

La baisse de densité dans le mésopore s'accompagne de l'augmentation de la densité dans les micropores (puisque le nombre total de molécule est fixé). Ces deux densités finales vont dépendre du rapport entre le volume de la phase microporeuse et le volume de la phase mésoporeuse. Un autre système a donc été pris un compte. Il s'agit d'un solide analogue au Cu-BTC (3.6 nm), mais qui a été généré à partir d'un cristal du Cu-BTC plus grand. Le mésopore est de même taille, mais la quantité de microporosité

Matériau	v_z^{max}/v_0	ρ/ρ_0
Mésopore	0.81	1.00
Cu-BTC (3.6 nm)	1.12	0.94
Cu-BTC (3.6 nm) étendu	1.15	0.93
Cu-BTC (3.6 nm) avec réservoir	1.22	0.96

TABLE 5.2: Vitesse maximale v_z^{max} au centre du mésopore de différents systèmes, divisée par la vitesse v_J prédite par l'équation de Poiseuille. La densité ρ du liquide au sein du mésopore divisée par la densité ρ_0 de l'azote liquide à 77K.

dans ce solide étendu est supérieure de 37%, à celle du Cu-BTC (3.6 nm) considéré jusqu'alors (figure 5.7). Le profil de vitesse et la densité dans le mésopore de ce solide sont très proches de ceux obtenus pour le Cu-BTC (3.6 nm) (tableau 5.2). Cela montre que ce passage de molécules du mésopore vers les micropores se fait jusqu'à une densité ρ/ρ_0 de 0.93, alors que la densité finale dans les micropores dépend elle du rapport entre les volumes poreux. Cette migration est donc provoquée par le mésopore, et non par les micropores.

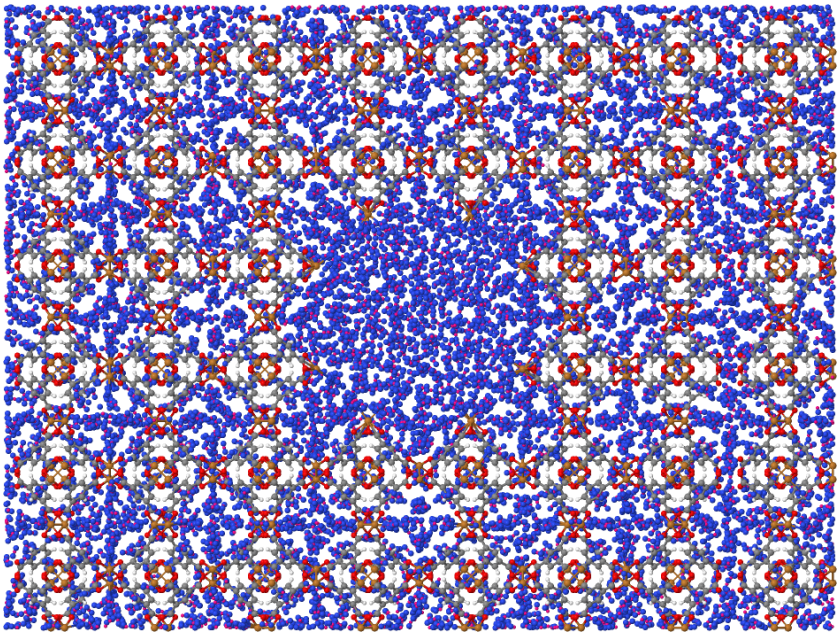


FIGURE 5.7: Vue du solide poreux hiérarchisé possédant un mésopore identique à celui de Cu-BTC (3.6 nm), mais des murs microporeux plus épais. Les sphères rouges, grises, oranges et blanches sont les atomes d'oxygène, de carbone, de cuivre et d'hydrogène, respectivement.

5.2.3 Effet de taille finie

Ce résultat a été obtenu avec des simulations pour lesquelles le nombre de molécule total est fixé, ce qui n'est pas représentatif d'une situation expérimentale dans laquelle le solide poreux est en contact avec un réservoir quasi-infini de molécules. La diminution de densité dans le mésopore peut donc être un effet de taille finie. Pour obtenir une situation plus réaliste, il faut donc simuler un système pour lequel le nombre de molécules dans le solide peut varier. Ajouter ou supprimer des molécules directement dans le solide, d'une façon similaire à ce qui est fait dans des simulations Monte Carlo dans l'ensemble grand canonique, est impossible. Cela rendrait la dynamique du système non pertinente, et les probabilités d'acceptance ne sont de toute façon pas connue, car le potentiel chimique dans le solide n'est *a priori* pas le même que celui des réservoirs (le système est ici hors d'équilibre, et soumis à un gradient de pression). La seule solution est donc de simuler explicitement des réservoirs externes, en contact avec le solide. Le profil de vitesse a donc également été obtenu pour le Cu-BTC (3.6 nm) possédant des réservoirs externes. Ces réservoirs sont de 2 nm de chaque côté. Cette taille est trop faible pour représenter la situation expérimentale de façon satisfaisante, mais les réservoirs étant remplis de liquide, leur taille influe énormément sur les temps de calcul. De grands réservoirs seraient impossible à traiter numériquement. La présence de ces réservoirs est néanmoins suffisante pour observer une différence importante dans le profil de vitesse, qui a été obtenu en ne prenant en compte que les molécules loin de l'interface avec les réservoirs (figure 5.5 et tableau 5.2). La densité dans le mésopore est également moins basse que pour le solide hiérarchisé ne possédant pas de réservoirs. En revanche, la vitesse maximale est plus importante, ce qui contredit les résultats obtenus précédemment. Par conséquent, soit un autre paramètre influe sur la vitesse de l'écoulement, soit l'interface avec le réservoir joue un rôle important, et le mésopore est trop court pour pouvoir s'affranchir de cet effet.

Ces simulations montrent la difficulté d'étudier la dynamique d'un fluide au sein d'un solide poreux hiérarchisé. Pour être représentatif d'une situation expérimentale, de très grands systèmes devraient être considérés. Mais le calcul explicite de toutes les interactions moléculaire limite grandement la taille des systèmes qui peuvent être simulés.

5.3 Transport multi-échelles

Pour étudier le transport dans des systèmes plus grands, ou possédant une structure plus complexe (pores de différentes tailles, avec différentes orientations etc.), comme par exemple une colonne chromatographique composée de billes poreuses de différentes tailles ou de différentes nature, il est nécessaire d'avoir recours à d'autres techniques. Une des difficultés majeures pour décrire le transport dans ce type de système est le fait qu'il existe plusieurs ordres de grandeurs entre des plus petits pores (typiquement des micropores) et les plus grands (l'espace entre des grains, qui peut être à une échelle micronique). Le transport dans les micropores est habituellement diffusif (Fickien). Dans les mésopores et macropores il peut être diffusif, visqueux (obéissant à la loi de Darcy), ou les deux, selon la température et la pression [232]. Pour les micropores et petits mésopores (lorsque le rapport surface sur volume n'est pas négligeable), une description correcte du transport doit inclure la diffusion de Knudsen, qui est observée lorsque la taille du pore est plus petite que le libre parcours moyen des molécules [233]. Cette description doit également inclure les effets de glissements, tels que ceux mis en évidence sur la figure 5.5. De plus, l'état du fluide dans chaque taille de pore doit être considéré ; suivant la température et la taille du pore, le fluide peut être supercritique (le remplissage est réversible et continu), ou critique [189]. Ce deuxième cas correspond à des températures en dessous de la température critique de condensation capillaire T_{cc}, pour la taille de pore considérée. Le remplissage se fait donc de façon discontinue, et une boucle d'hystérésis est observée.

Les simulations de mécanique des fluides, qui reposent sur les équations de Navier-Stokes et de Boltzmann, ne sont pas appropriées pour ces matériaux multi-echechelles. En effet, ces outils supposent que les types d'écoulements observés aux grandes échelles restent valides aux plus petits échelles. Par ailleurs, ces méthodes ne permettent pas de décrire l'adsorption et les nombreux états possible des fluides confinés [234, 235, 236]. Par exemple, les méthodes consistant à résoudre les équations de Navier-Stokes sur une grille ne prennent pas en compte l'adsorption. La méthode de Botzmann sur réseau [237], qui repose sur des équations mésoscopiques, ne prend en compte l'adsorption que de façon empirique, et ne décrit pas de couplage entre adsorption et dynamique. Levitz et al. [238] ont également proposé une analyse théorique de la dynamique à la surface d'un matériau poreux, dans laquelle des simulations moléculaires sont utilisées pour paramétriser un modèle *coarse-grained*. Albaalbaki and Hill [239] ont de plus inclus l'adsorption dans

des modèles continus de transport et de diffusion. Même si ces modèles sont valides à une échelle donnée, ils ne prennent pas en compte l'adsorption à toutes les échelles différentes. En particulier, ces approches n'incluent pas tous les comportements des fluides confinés. Ils ne prennent pas en compte les différents mécanismes de remplissage des pores (réversibles pour les petits pores, condensation capillaire pour les plus grands), ou les interfaces qui existent entre deux phases qui coexistent. De telles interfaces entre des pores remplis et des pores vides conduit à un transport activé, non diffusif [240].

Cette partie détaille un nouveau modèle d'adsorption et de transport pour des systèmes poreux multi-echechelles, qui prend en compte les spécificités de chaque échelle vis-à-vis de l'adsorption. Ce modèle emploie une approche sur réseau, et les paramètres de chaque élément du réseau sont obtenus à partir de simulations moléculaires. Ces simulations moléculaires donnent directement la réponse d'un solide poreux à un champ extérieur, sans qu'il soit nécessaire de supposer un type d'écoulement donné (Darcy, diffusif, Knudsen, etc.). De plus, des simulations d'adsorption dans l'ensemble grand canonique permettent d'obtenir les isothermes d'adsorption, et ainsi de relier la densité locale au potentiel chimique. De ce fait, le modèle prend également en compte les changements d'état du fluide adsorbé.

5.3.1 Modèle

Les équations constitutives du modèle, qui permettent de décrire l'évolution temporelle du système, ont été obtenues par Botan et Coasne [241]. Ce système d'équation permet de décrire le transport, tout en prenant en compte les phénomènes d'adsorption. Le transport correspond à un déplacement de matière, alors que l'adsorption est plutôt la façon dont la quantité de matière en un point va changer en fonction du potentiel chimique. Ces deux quantités sont donc reliées par une loi de conservation de la masse, qui doit être valide en chaque point du système :

$$\frac{d\rho(\mathbf{r})}{dt} + \nabla\mathbf{q}(\mathbf{r}) = 0 \tag{5.6}$$

avec $\rho(\mathbf{r})$ et $\mathbf{q}(\mathbf{r})$ la densité (en nombre par unité de volume) et le flux (par unité de surface et de temps) en un point $\mathbf{r}$. La densité est de plus reliée au potentiel chimique,

à travers l'isotherme d'adsorption :

$$\rho(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r}; \mu(\mathbf{r})) \tag{5.7}$$

avec f l'isotherme d'adsorption pour le domaine présent au point $\mathbf{r}$, et μ est le potentiel chimique en ce point.

Par ailleurs, le flux d'adsorbat dans le système est crée par un gradient de potentiel chimique (un gradient de pression peut être réécrit comme un gradient de potentiel chimique). Si ce gradient est suffisamment faible, alors la relation entre le flux et le gradient est linéaire :

$$\mathbf{q}(\mathbf{r}) = -M(\mathbf{r}; \mu)\nabla\mu(\mathbf{r}) \tag{5.8}$$

où M est le coefficient de transport, qui dépend du domaine présent au point $\mathbf{r}$, et du potentiel chimique en ce point. Ce coefficient de transport peut être déterminé pour un solide poreux donné à partir de simulations moléculaires hors d'équilibre.

En insérant l'équation 5.7 et l'équation 5.8 dans l'équation 5.6, on obtient :

$$\frac{d}{dt} f(\mathbf{r}; \mu(\mathbf{r})) - \nabla M(\mathbf{r}; \mu(\mathbf{r}))\nabla\mu(\mathbf{r})) = 0 \tag{5.9}$$

Un système est défini par sa structure (taille, position et type de domaines). Pour un système complètement défini, M et f sont connus en chaque point. Avec des conditions aux limites et une situation initiale donnés, il est possible de résoudre l'équation 5.9 pour tout temps et en tout point du système.

Pour obtenir cette équation, deux hypothèses ont été faites. La première est que le flux est proportionnel au gradient de pression (hypothèse de régime linéaire). Cette hypothèse est très raisonnable pour les solides poreux, dans lesquels les écoulement sont laminaires pour la plupart des gradients de pression imposés expérimentalement [242]. La seconde hypothèse, qui a été faite implicitement pour obtenir l'équation 5.7, est une hypothèse d'équilibre local. Il est supposé qu'une modification de la densité en un point entraîne instantanément le changement du potentiel chimique en ce même point, à une valeur qui est la valeur d'équilibre (donnée par l'isotherme d'adsorption). Cela revient à supposer que l'adsorption se fait sur une échelle de temps plus courte que le transport.

5.3.2 Approche sur réseau

L'équation 5.9 ne peut pas être résolue analytiquement pour un système complexe, mais doit au contraire être résolue numériquement. Une solution est de résoudre cette équation différentielle par des méthodes d'analyse numérique classiques (comme les méthodes de différences finies). Une autre possibilité est d'utiliser une approche sur réseau. En effet, un système multi-échelles, qui est hétérogène par nature, peut toujours être sub-divisé en un nombre fini d'éléments homogènes. Par exemple, un ensemble de billes microporeuse empilées dans une colonne est un système à deux phases : chaque point du système appartient soit à la microporosité (si ce point est à l'intérieur d'une des billes), soit à l'espace intersticiel entre ces billes. Si l'espace est discrétisé, chaque élément de volume sera donc considéré comme appartenant à l'une de ces deux phases. Pour que cette représentation soit fidèle, il faut que la taille des éléments soit suffisamment petite, mais elle doit néanmoins être suffisamment grande pour que les propriétés de l'élément puissent être décrite par des lois macroscopiques homogènes. Un réseau peut ainsi être formé par l'ensemble de ces éléments. Comme chaque élément du réseau correspond à un type de matériau (microporeux, mésoporeux, non-confiné, etc.), il est nécessaire de lui associer un ensemble de paramètres effectifs (isotherme d'adsorption, coefficients de transport), qui sont obtenus à partir de simulations moléculaires.

Le système à étudier est donc divisé en éléments de volume $dx \times dy \times dz$. Chaque élément est considéré comme étant homogène, de telle sorte que μ, ρ, M et f sont définis pour cet élément. Les dérivées peuvent être écrites comme des différences, et le problème se réduit donc à résoudre l'équation suivante pour tous les temps t et tous les éléments i du système :

$$\frac{\rho_i^{t+1} - \rho_i^t}{\Delta t} = \sum_{<j>} M_{ij} \frac{\mu_j^t - \mu_i^t}{\Delta L} \tag{5.10}$$

où les éléments j sont les plus proches voisins des éléments i et ΔL est la distance entre l'élément i et l'élément j (ΔL est donc égal à dx, dy ou dz suivant les positions relatives de i et j). M_{ij} est le coefficient de transport utilisé pour calculer le flux entre les éléments i et j. En effet, le flux est défini à la frontière entre les éléments i et j, alors que la valeur de M est définie soit dans l'élément i, soit dans l'élément j. Pour obtenir la valeur à cette frontière, on peut écrire que le temps moyen nécessaire à une particule de fluide pour passer de i à j est la somme des temps nécessaires pour aller du centre de l'élément i à la frontière b, et du temps d'aller de la frontière b au centre de l'élément j. Ces temps sont proportionnels à l'inverse du flux dans chacune des régions. En notant τ_{ij} le temps

nécessaire pour aller de i à j, et en utilisant l'équation 5.8, on obtient :

$$\tau_{ij} = \tau_{ib} + \tau_{bj} \tag{5.11}$$

$$\frac{1}{M_{ij}\nabla\mu} = \frac{1}{2}\frac{1}{M_i\nabla\mu} + \frac{1}{2}\frac{1}{M_j\nabla\mu} \tag{5.12}$$

où le facteur 1/2 vient du fait que la distance de la frontière au centre d'un élément n'est que la moitié de la distance entre deux centres. Au final, on obtient :

$$M_{ij} = 2\frac{M_i M_j}{M_i + M_j} \tag{5.13}$$

Grâce à cette relation, il est possible d'obtenir un coefficient de transport entre deux éléments voisins de nature différente. De plus, un matériau non isotrope possède en fait trois coefficients M_x, M_y et M_z différents, qui représentent les composantes du coefficient de transport selon les trois directions de l'espace. Si les éléments i et j sont voisins le long de l'axe x, alors le coefficient M_{ij} sera calculé à partir des coefficients M_x des éléments i et j. De plus, dans le cas général, ces coefficients de transport dépendent de la densité.

L'équation 5.10 permet de calculer, en chaque point, la densité au temps $t+1$ en fonction des densités et potentiels chimiques au temps t. La résolution est donc itérative. En partant d'une situation initiale, il est possible de calculer les flux entre les éléments, et ainsi les nouvelles densités. Ces densités permettent à leur tour de déterminer les nouveaux potentiels chimiques en chaque point. On possède alors les données pour calculer l'état du système au pas de temps suivant, et ainsi de suite. Des conditions aux limites peuvent facilement être imposées : si une pression est imposée en un point du système, alors la densité en ce point est prise comme étant constante (la valeur est déduite de l'isotherme d'adsorption). Si au bout d'un certain temps les densités ne changent plus, c'est que le système a atteint un régime stationnaire. La simulation peut à ce moment être arrêtée car le système n'évolue plus dans le temps. Cette approche permet donc de suivre à la fois le régime transitoire et le régime stationnaire. Une représentation de cet algorithme est donnée dans l'organigramme 5.8, et le programme de simulation utilisé a été développé par Tom Lee [1] et moi-même.

1. Postdoc au Massachusetts Institute of Technology et dans l'unité mixte internationale "MultiScale Material Science for Energy and Environment".

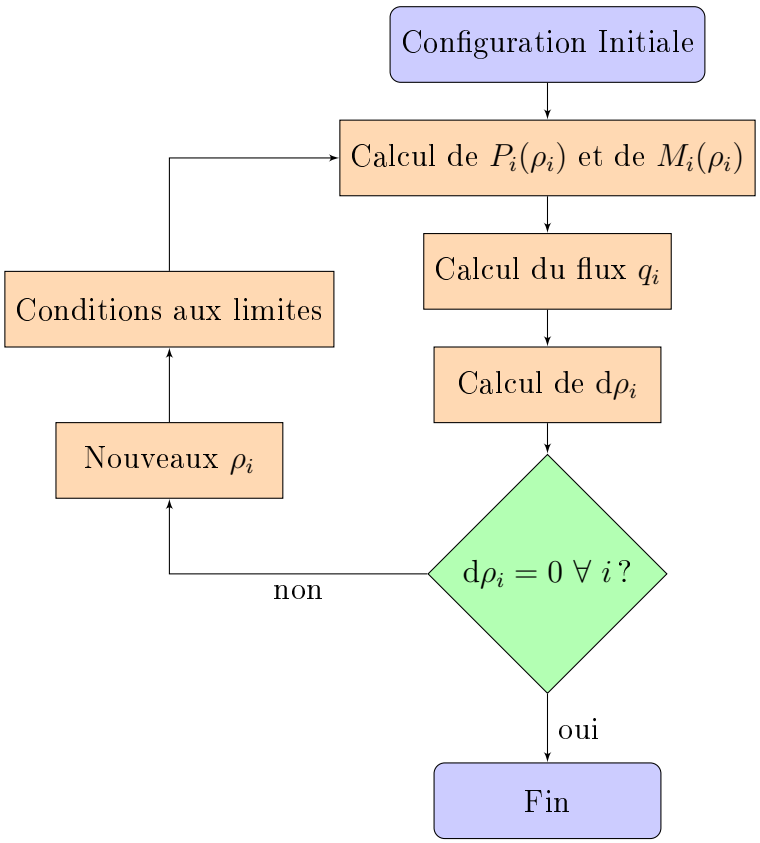


FIGURE 5.8: Organigramme de l'algorithme utilisé pour résoudre l'équation 5.10.

5.3.3 Calibration

Le modèle multi-échelles sur réseau permet donc d'étudier des systèmes composés de domaines différents. Un domaine peut représenter un solide microporeux, mésoporeux, ou bien du fluide non confiné. Pour chaque domaine différent, il est nécessaire d'obtenir les paramètres à partir de simulations moléculaires. Les isothermes peuvent être obtenues facilement par simulation Monte Carlo. Les coefficients de transport sont obtenus par dynamique moléculaire hors d'équilibre, à partir de la vitesse moyenne des molécules. Le flux de Darcy q (flux volumétrique par unité de surface et de temps, en m/s) qui apparaît dans l'équation 1.36 est relié à la vitesse moyenne du flux parallèle au gradient de pression par la relation :

$$v = \frac{q}{\Phi} \tag{5.14}$$

et la perméabilité d'un solide peut donc être obtenue à partir de cette vitesse moyenne :

$$k = -\frac{v\eta}{\nabla P \Phi} \tag{5.15}$$

Cette relation est plus pratique que l'équation de Darcy, car mesurer la vitesse moyenne des molécules du fluide permet d'obtenir une statistique bien meilleure que la mesure d'un flux à travers une section au sein de la boîte de simulation. Pour obtenir les perméabilités k de chaque type de solide, des simulations sont réalisées à plusieurs taux de remplissage. À chaque fois, la vitesse moyenne est mesurée et la perméabilité en Darcy est obtenue avec l'équation 5.15. Le Darcy est une unité de perméabilité couramment utilisée en géologie et dans l'industrie pétrolière, et est égale à $9.87 \cdot 10^{-13}\ m^2$, soit quasiment 1 μm^2. Pour obtenir cette perméabilité, la viscosité du fluide est nécessaire. Or, le fluide confiné n'a *a priori* pas la même viscosité que le liquide non confiné [243, 244], et cette viscosité doit également dépendre du taux de remplissage. Mais elle n'est utilisée dans cette équation que pour convertir le coefficient de transport en Darcy. De ce fait, la viscosité utilisée à chaque fois est la viscosité expérimentale de l'azote non confiné à 77K. Les coefficients de transport qui sont utilisés dans l'approche sur réseau sont toujours ceux mesurés en simulation, et ne sont pas déduits en supposant que la perméabilité est constante et que seule la viscosité du fluide affecte le transport. Une mesure différente est faite pour chaque taux de remplissage. Si un autre fluide était utilisé, de nouvelles simulations devraient être faites pour obtenir la perméabilité. Autrement dit, utiliser l'équation 5.15 n'implique pas que l'on considère que l'équation de Darcy est vérifiée, mais juste que le flux est proportionnel au gradient de pression (c'est la théorie de la réponse linéaire).

Pour les coefficients de transport, les calculs demandent nettement plus de ressources informatiques que pour le calcul des isothermes d'adsorption. Le nombre de densités pour lesquelles le coefficient de transport peut être évalué est donc réduit. Par ailleurs, au cours de la simulation multi-échelles sur réseau, les potentiels chimiques ainsi que les coefficients de transport doivent être évalués à chaque pas de temps (car ils dépendent de la densité locale, qui change à chaque pas de temps). Pour ces deux raisons, des expressions analytiques simples décrivant l'évolution des coefficients de transport avec la densité permettent de pouvoir évaluer rapidement leurs valeurs. L'isotherme d'adsorption ainsi que le coefficient de transport pour le mésopore de Cu-BTC ont été approximés par des segments (figure 5.9). La condensation capillaire est également décrite par une droite (le passage de du mésopore vide au mésopore rempli se fait donc continûment, sur un intervalle de pression de 0.01 *bar*). Cette approximation est nécessaire d'un point de vue numérique : à la fin d'un pas de temps, il est possible qu'un élément ait une densité comprise entre la densité du mésopore vide et la densité de mésopore plein. Dans le cas où la condensation capillaire serait décrite comme un processus discontinu, cette densité

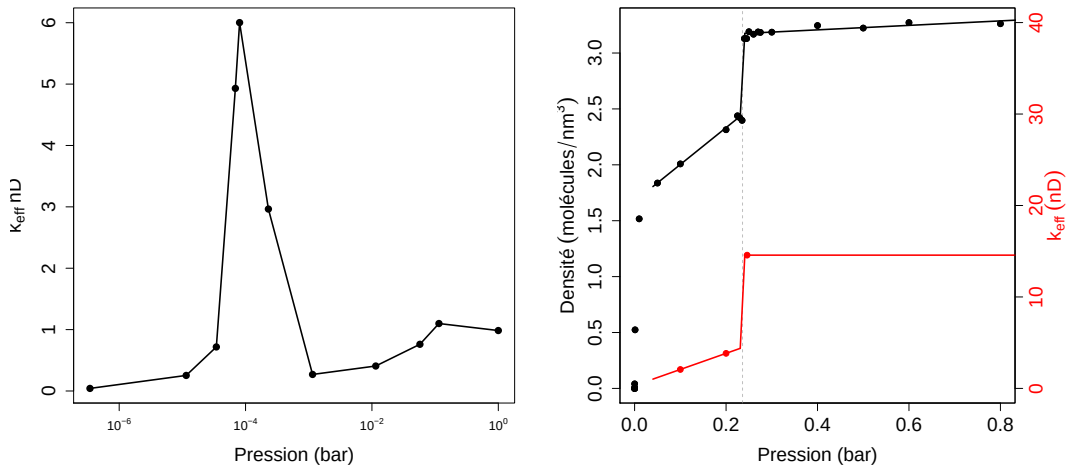


FIGURE 5.9: a) Coefficient de transport pour le Cu-BTC, obtenu à partir des simulations hors équilibre. b) Coefficient de transport et isotherme pour le mésopore de Cu-BTC. Les points sont les mesures et les lignes sont les extrapolations utilisées.

serait interdite et ne serait pas associée à un potentiel chimique. La solution la plus simple pour remédier à ce problème numérique est de décrire la condensation comme un processus continu. L'isotherme d'adsorption ainsi décrite est par ailleurs équivalente à l'isotherme d'adsorption qu'aurait un matériau avec une faible distribution de tailles de pores, et est en cela réaliste.

Pour le cristal périodique de Cu-BTC, la densité ρ et le coefficient de transport M varient uniquement pour des pressions inférieures à 0.05 *bar* (figure 5.9). Le but de l'approche sur réseau est d'étudier des systèmes possédant à la fois des micropores et des mésopores. Sur l'intervalle de pression pour lequel les paramètres du Cu-BTC varient, les mésopores sont pratiquement vides. Par conséquent, pour les pressions qui vont être considérées, les micropores seront toujours remplis. Le coefficient de transport pour le Cu-BTC est de ce fait considéré comme constant dans le modèle sur réseau, et correspond à une perméabilité $k_{Cu-BTC} = 0.916\ nD$ (nanoDarcy). Cette valeur est typique d'un solide microporeux [245, 246].

Le fluide non confiné, l'azote à 77K, est traité comme un gaz parfait. Pour le transport, le lien entre flux et gradient de pression est donné par l'équation de Fick :

$$\mathbf{q}(\mathbf{r}) = -D(\rho)\nabla\rho(\mathbf{r}) \tag{5.16}$$

où $D(\rho)$ est le coefficient de diffusion du gaz à la densité ρ. Pour un gaz parfait, $\nabla\rho = \nabla P/k_B T$. Le coefficient de diffusion d'un gaz parfait peut se déduire du libre parcours moyen et de la vitesse thermique :

$$D(P) = \sqrt{\frac{k_B^3 T^3}{3m}} \frac{1}{\pi d^2} \frac{1}{P} \tag{5.17}$$

où m est la masse d'une molécule de gaz de diamètre d (16.2 Å^2 pour l'azote).

Toutes les simulations sur réseau ont été faites pour des systèmes périodiques en x et y, et ouverts en z. Au début de la simulation, tous les sites sont à la même pression. Au cours de la simulation, la pression est imposée aux deux bornes du systèmes. En $z = L_z$ la pression imposée correspond à la pression de départ et est notée $P_\downarrow$. En $z = 0$, une pression différente est imposée et est notée $P_\uparrow$. À chaque fois, $P_\uparrow > P_\downarrow$. Le système évolue ensuite au cours du temps, selon les équations données dans la partie 5.3.1, jusqu'à ce qu'un régime stationnaire soit atteint. Dans la partie suivante, c'est avant tout la valeur du flux dans ce régime stationnaire qui est étudiée. Ce flux est donné en terme de perméabilité effective k_{eff}.

5.3.4 Fluide non confiné

L'expression du coefficient de transport ainsi que de l'isotherme d'adsorption du fluide non confiné (gaz parfait) sont très simples, et une solution analytique peut être trouvée pour un système composé exclusivement de gaz. En effet, le coefficient de transport peut s'écrire $D = D^*/P$, où D^* est une constante. Dans le régime stationnaire, la conservation de la masse impose que le flux selon z est constant dans le système, et la symétrie impose que le flux selon x et y est nul (ce système est identique à un système à une dimension, avec une pression imposée de chaque côté). On peut ainsi déduire la pression en tout point :

$$P(z) = P(z = 0) \exp^{-qz/D^*} \tag{5.18}$$

avec

$$q = -\frac{D^*}{Lz} \ln\left(\frac{P(z = Lz)}{P(z = 0)}\right) \tag{5.19}$$

Cette solution analytique peut ensuite être comparée aux résultats du modèle multi-échelles pour tester sa validité. La figure 5.10 montre la valeur du flux q pour un système composé uniquement de gaz en fonction de la pression P en $z = 0$, en gardant une

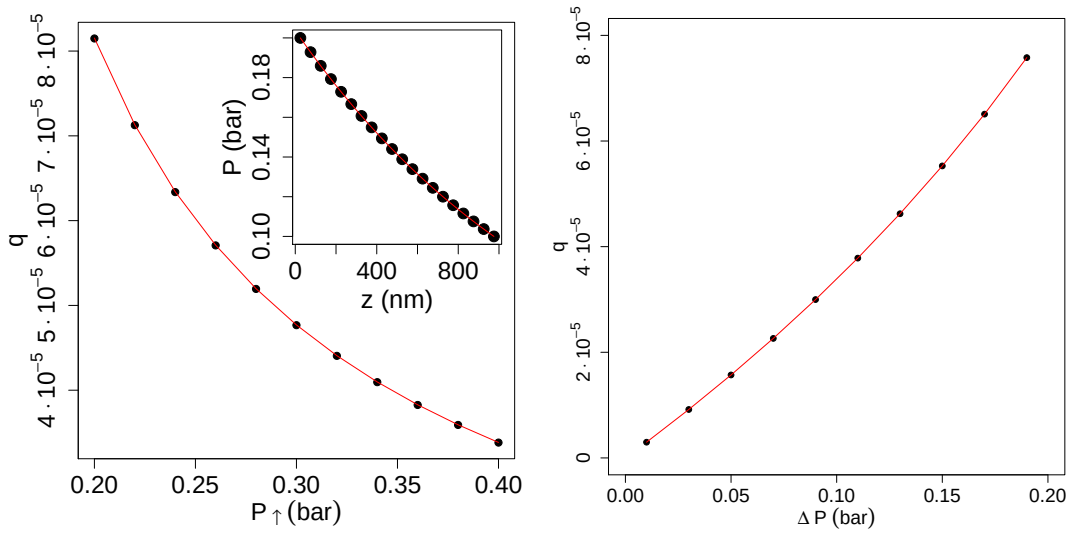


FIGURE 5.10: (Gauche) Flux q dans un système composé uniquement de gaz. Tracé en fonction de la pression $P_\uparrow$ imposée en $z = 0$. La pression $P_\downarrow$ imposée en $z = L_z$ est égale à $P_\uparrow - 0.1\ bar$. La ligne rouge est le résultat analytique donné par l'équation 5.19. Encadré : pression dans le système en fonction de la distance pour une pression haute de 0.2 bar. (Droite) Même système, mais le flux est tracé en fonction de la différence de pression aux bornes du système ($P_\uparrow = 0.4\ bar$).

différence de pression constante aux bornes du système ($\Delta P = 0.1\ bar$). Le flux est également tracé en fonction de la différence de pression, mais cette fois en gardant une pression en $z = 0$ constante. À chaque fois, les résultats du modèle sur réseau montrent un accord parfait avec le résultat analytique, ce qui démontre que l'état stationnaire obtenu est physique, et valide ainsi le modèle.

Dans le régime stationnaire, le flux parallèle au gradient de pression (selon l'axe z) ne dépend pas de la position. En tout point z, ce flux q est proportionnel à $M(z)\nabla P(z)$. Puisque M dépend de la densité, le gradient de pression n'est pas le même pour tout z. En d'autres termes, la pression ne varie pas linéairement avec la distance (comme montré dans l'encadré de la figure 5.10).

5.3.5 Influence de l'isotherme d'adsorption et du coefficient de transport

De nombreuses propriétés caractérisent un solide poreux, comme sa porosité, sa chimie de surface, sa tortuosité, la densité du fluide adsorbé en son sein, etc. Pour le modèle sur réseau, seuls deux paramètres sont nécessaires : l'isotherme d'adsorption et le coefficient de transport M. Les simulations moléculaires sont l'outil qui permet d'obtenir ces deux paramètres à partir de la nature et de la structure complexe du solide poreux. Des lois empiriques, ou des modèles théoriques peuvent également être utilisés.

Le coefficient de transport M dépend de la densité, qui dépend elle-même de l'isotherme d'adsorption $f(P)$. Les trois types de domaines qui ont été calibrés (microporeux, mésoporeux, non confiné) ont chacun des isothermes d'adsorption et des coefficients M différents. Pour mieux comprendre quel effet chacun de ces deux paramètres a, trois isothermes d'adsorption différentes ainsi que trois expressions différentes pour le coefficient de transport M sont considérées (figure 5.11). Ces isothermes sont des isothermes de Langmuir :

$$\rho(P) = \rho_{max} \frac{\alpha P/P_0}{1 - \alpha P/P_0} \tag{5.20}$$

où α est une constante représentant l'affinité entre le solide et le fluide. Une valeur de $\rho_{max} = 8.57\ molécules/nm^3$ a été choisie, ce qui correspond à la densité maximale pour de l'azote confiné à 77K dans un solide poreux de porosité $\Phi = 0.5$. Ces jeux de paramètres ne correspondent pas à des systèmes réels, mais vont permettre d'étudier les effets de l'isotherme et de la perméabilité séparément.

L'influence de l'isotherme d'adsorption $f(P)$ est illustrée sur la figure 5.12. Trois systèmes différents ont été générés. Chacun d'entre eux est composé de domaines identiques ; ils sont homogènes. La même expression pour $M(\rho)$ a été utilisée pour chaque systèmes, mais trois différentes isothermes d'adsorption ont été utilisées. Le flux calculé grâce au modèle sur réseau est ici exprimé en terme de perméabilité équivalente : connaissant le gradient de pression et le flux, il est possible de déterminer la perméabilité k_{eff}. Pour une différence de pression constante (de 0.1 bar), et une pression $P_\uparrow$ en $z = 0$ variable (figure 5.12 de gauche), la perméabilité équivalente augmente toujours avec $P_\uparrow$. Ce résultat est cohérent avec le fait que l'expression choisie pour le coefficient de transport est une fonction croissante de la densité. Lorsque l'on augmente la pression aux deux bornes du système, la densité augmente également. La perméabilité est donc elle aussi

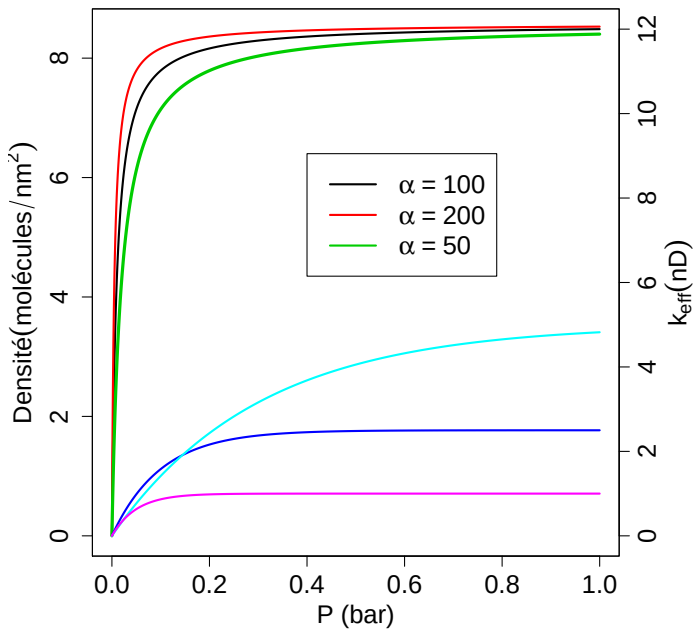


FIGURE 5.11: Isothermes d'adsorption $\rho(P)$ et coefficients de transport $M(\rho)$ utilisés. Ces coefficients sont fonction de la densité du ρ du fluide, et sont tracés dans cette figure en fonction de P, en prenant l'isotherme d'adsorption avec une affinité $\alpha = 100$ pour la relation $P = f(\rho)$. Les isothermes d'adsorption sont des isothermes de Langmuir avec différentes affinités α.

plus importante. De la même façon, k_{eff} augmente avec l'affinité (ce qui correspond à une valeur de α plus importante). En effet, à une pression donnée, si l'affinité est plus importante la densité augmente, ce qui conduit à une transport plus rapide. De plus, la courbe rouge (correspondant à $\alpha = 200$) atteint un plateau lorsque $P_{\uparrow} > 0.3$, ce qui correspond à des pressions $P_{\downarrow} > 0.2$. Ce plateau s'explique par le fait que sur cet intervalle de pression, l'isotherme varie très peu (moins de 2%, figure 5.11). Pour toutes ces pressions $P_{\uparrow} > 0.3$, la densité ρ dans le système est presque constante, et la perméabilité effective k_{eff} est donc la même. Cet effet se retrouve sur la figure 5.12 de droite, où cette fois ci la pression haute est toujours la même (0.4 bar), mais la différence de pression aux bornes du système est variée. Pour l'isotherme correspondant à $\alpha = 200$, la perméabilité effective k_{eff} est à constante. À nouveau, cela s'explique par le fait que sur cet intervalle de pression ($P = 0.4 - 0.2\ bar$) la densité est presque constante. Au contraire, pour l'isotherme correspondant à $\alpha = 50$, la perméabilité diminue lorsque la différence de pression diminue. Quand la différence de pression est plus importante, la pression en $z = L_z$ est plus faible (car $P(z = 0)$ est constant), ce qui implique que les

coefficients de transport locaux sont également plus faibles.

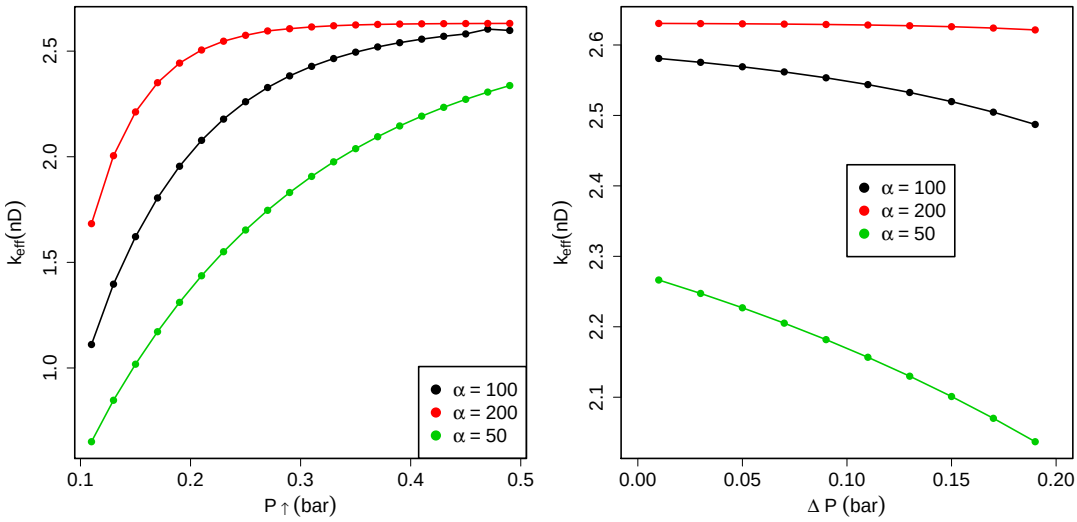


FIGURE 5.12: Perméabilité équivalente obtenues pour trois systèmes ayant des isothermes d'adsorption différentes, mais le même coefficient de transport. Gauche : tracée en fonction de la pression haute $P(z = 0)$, avec une pression basse ($P(z = Lz)$) égale à la pression haute moins 0.1 bar. Droite : Même système, mais le flux est tracé en fonction de la différence de pression aux bornes du système (pression haute = 0.4 bar).

La figure 5.13 présente les perméabilités effectives k_{eff} pour des systèmes ayant la même isotherme d'adsorption, mais des expressions différentes pour le coefficient de transport $M(\rho)$. Comme les isothermes d'adsorption sont les mêmes, les profils de densité dans les systèmes sont très proches les uns des autres. La courbe de la perméabilité équivalente k_{eff} en fonction de $P_{\uparrow}$ a donc la même allure que la courbe du coefficient de transport en fonction de la pression (donnée sur la figure 5.11). La perméabilité effective change peu avec le gradient de pression (figure 5.13 de droite). La pente la plus importante est observée pour la courbe correspondant au coefficient de transport $M(\rho)$ bleu ciel. Cet effet est cohérent avec le fait qu'à une pression de 0.4 *bar*, ce coefficient est le seul qui n'ait pas atteint un pallier (figure 5.11).

Les trois isothermes peuvent être classées par affinité : plus la valeur de α est élevée, plus l'affinité est importante (équation 5.20). De la même façon, quand l'affinité entre le substrat et l'adsorbat ainsi que le confinement augmentent, le coefficient de transport diminue (pour une classe de matériaux, la perméabilité diminue avec la taille des pores). Une expression différente du coefficient de transport a donc été associée à chaque isotherme d'adsorption, en respectant l'ordre des affinités. Les perméabilités équivalentes

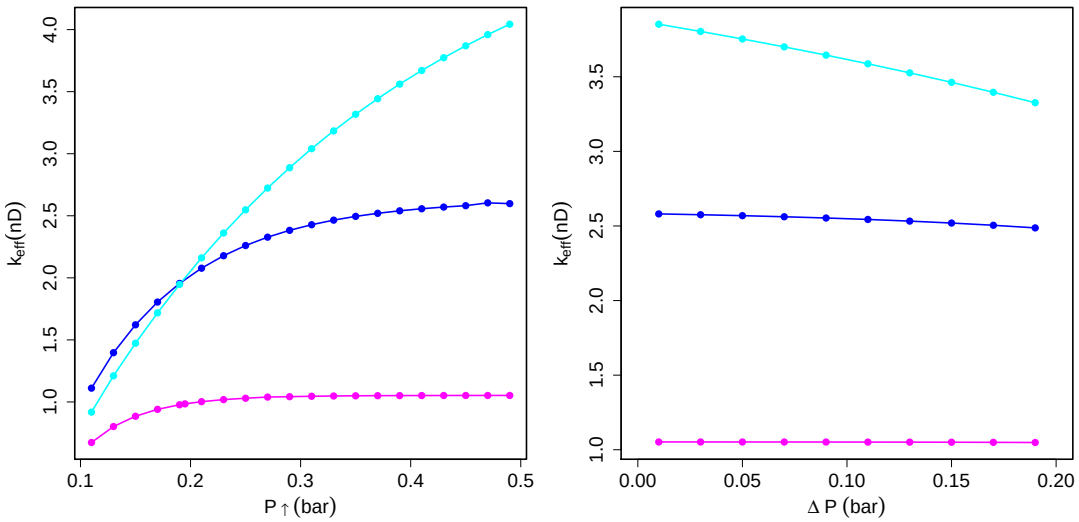


FIGURE 5.13: Perméabilité équivalente k_{eff} obtenues pour trois systèmes ayant la même isotherme d'adsorption $f(\rho)$, mais des coefficients de transport $M(\rho)$ différents. Gauche : tracée en fonction de la pression haute $P(z = 0)$, avec une pression basse ($P(z = Lz)$) égale à la pression haute moins 0.1 bar. Droite : Même système, mais le flux est tracé en fonction de la différence de pression aux bornes du système (pression haute = 0.4 bar).

sont reportées en figure 5.14. Pour la plus grande affinité (courbe rouge, $\alpha = 200$), la perméabilité est quasiment constante, car la densité ne change que très légèrement sur l'intervalle de pression considéré. Au contraire, pour la plus faible affinité (courbe verte, $\alpha = 50$), cette perméabilité varie fortement. Le point important est que ces courbes se croisent. Lorsque l'on compare les trois systèmes, celui dans lequel le flux est maximal dépend des pressions qui sont imposées aux bornes. La valeur maximale du coefficient de transport est plus importante lorsque l'affinité est faible. Néanmoins, à basse pression, cet effet n'est pas suffisant pour compenser le fait que la densité est basse (du fait de la faible affinité). À plus haute pression, lorsque la densité est plus importante, c'est dans le système possédant l'affinité la plus faible que le flux est maximal. Même si ces jeux d'isothermes et de coefficients de transport n'ont pas été calibrés sur des matériaux réels, ils permettent d'illustrer des comportements non triviaux, et notamment le fait que le système maximisant le flux n'est pas toujours le même suivant le gradient de pression appliqué, ou le domaine de pression dans lequel l'écoulement se fait.

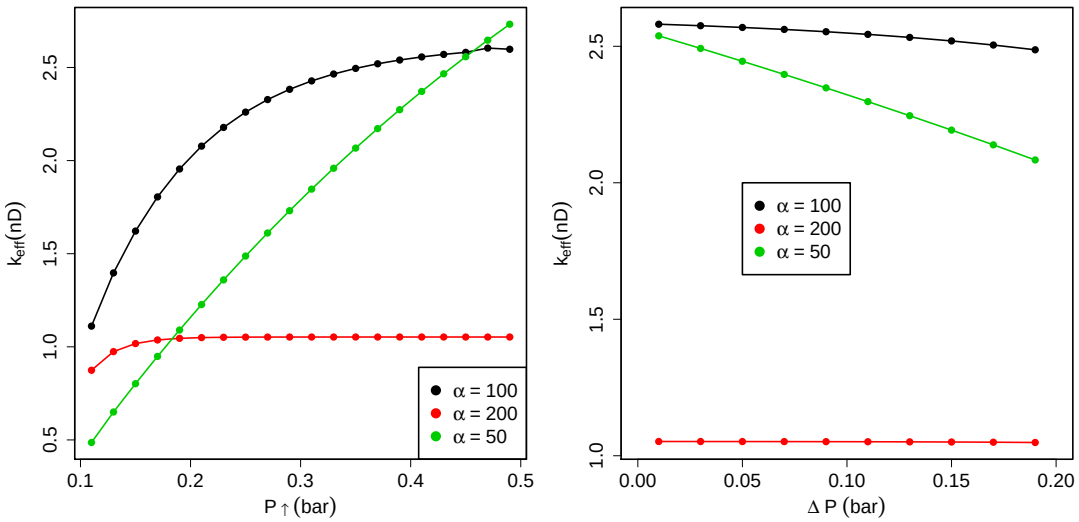


FIGURE 5.14: Perméabilité équivalente k_{eff} pour trois systèmes différents, classés par affinité entre le fluide et le solide poreux. Gauche : tracée en fonction de la pression $P_{\uparrow}$, avec $P_{\downarrow} = P_{\uparrow} - 0.1\ bar$. Droite : Même systèmes, mais la perméabilité est tracée en fonction de la différence de pression aux bornes du système ($P_{\uparrow} = 0.4\ bar$).

5.3.6 Mésopores de Cu-BTC

Le mésopore de Cu-BTC, obtenu en bloquant la microporosité du solide hiérarchisé Cu-BTC (3.6 nm), constitue un matériau purement mésoporeux. Sa perméabilité lorsque le mésopore est complètement rempli est de 14.6 nD (nanoDarcy), soit environ 16 fois plus que pour le Cu-BTC pur. Néanmoins, cette perméabilité est uniquement selon l'axe du pore. Dans les autres directions, la perméabilité est en revanche nulle puisque les murs ne sont pas poreux (aucun flux moyen non nul n'est possible dans les directions orthogonales à l'axe du pore).

La figure 5.15 montre la perméabilité équivalente pour un système dont tous les domaines sont occupes pas du Cu-BTC mésoporeux et dont les mésopores sont alignés avec le gradient de pression ∇P. Les différentes pressions hautes $P_{\uparrow}$ choisies permettent d'avoir trois cas différents : un cas dans lequel les mésopores sont condensés en tout point, car les deux pressions imposées aux bornes sont supérieures à la pression de condensation ($P_c = 0.25$). Le second cas correspond à la situation opposée, pour laquelle aucun mésopore n'est condensé. Le dernier cas est intermédiaire ; à une borne du système les mésopores doivent être condensés (car la pression imposée est au dessus de P_c), alors que de l'autre côté les mésopores ne sont pas remplis. Entre ces deux extrémités,

le fait que les mésopores soient condensés ou non dépendra de la pression locale. La perméabilité équivalente k_{eff} augmente avec $P_\uparrow$, et atteint un plateau pour $P_\uparrow > 0.35\ bar$. Ce plateau correspond également à $P_\downarrow > 0.25\ bar$ (car la différence de pression est fixée à 0.1 bar). Pour cet intervalle de pression, tous les mésopores du système sont donc forcément condensés. Le coefficient de transport M pour les mésopores condensés étant constant, il est normal d'observer une perméabilité équivalente k_{eff} qui ne varie pas pour $P_\uparrow > 0.35\ bar$.

Néanmoins, la variation de k_{eff} n'est pas abrupte. Dans le cas où une partie seulement des mésopores sont condensés, on pourrait s'attendre à ce que ceux qui ne sont pas condensés, et pour lesquels la perméabilité est nettement plus faible, soient le facteur limitant du transport. La perméabilité totale serait alors proche de celle de ces mésopores non condensés. Néanmoins, la perméabilité varie continûment entre celle des mésopores non condensés ($< 5\ nD$) et des mésopores condensés.

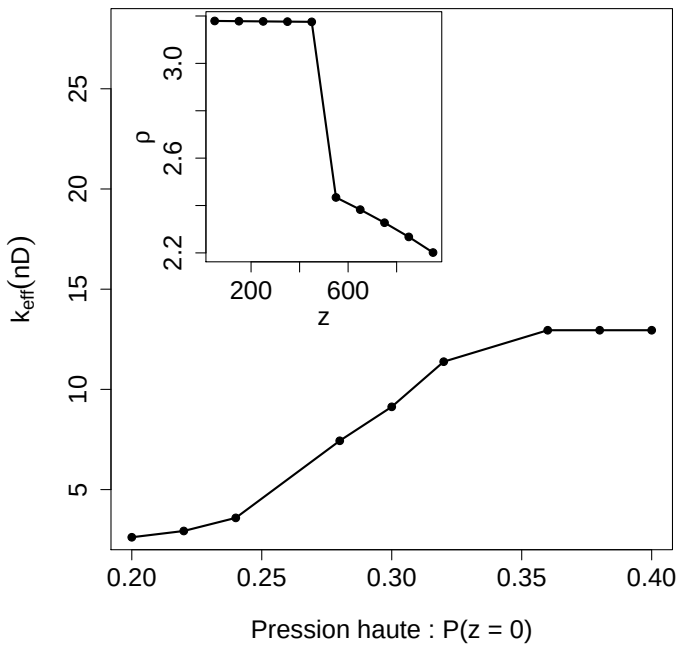


FIGURE 5.15: Perméabilité équivalente k_{eff} pour un système composé uniquement de mésopores de Cu-BTC alignés avec le gradient de pression. Encadré : densité en fonction de la position pour une pression $P_\uparrow = 0.3$.

Le fait que les mésopores soient anisotropes permet d'étudier l'effet de leur orientation. Trois cas de figure sont étudiés. Le premier correspond à la situation discutée précédemment, pour laquelle tous les mésopores sont alignés avec le gradient de pression.

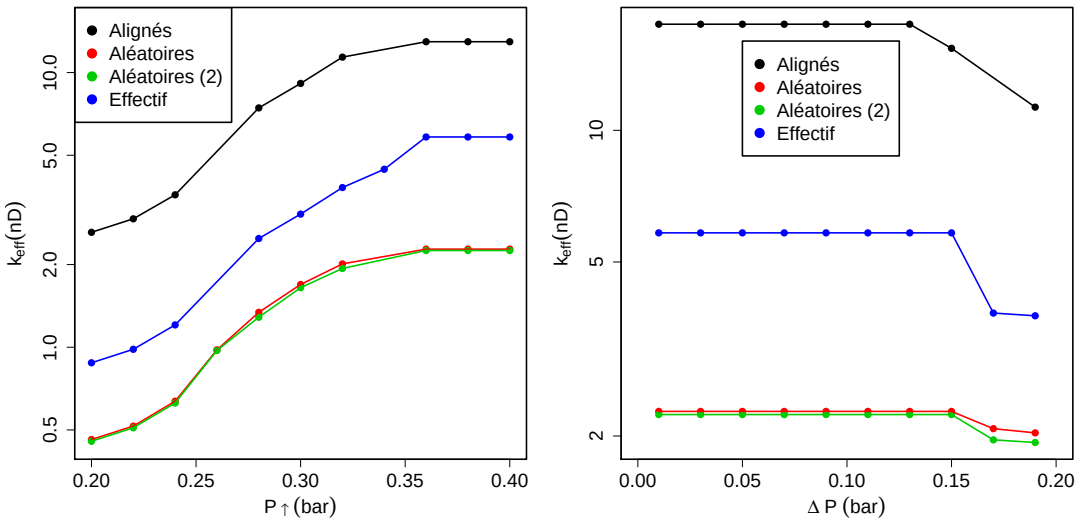


FIGURE 5.16: Perméabilité équivalente k_{eff} pour des mésopores de Cu-BTC alignés avec le gradient de pression ∇P, et possédant chacun une orientation aléatoire, ou ayant un coefficient de transport effectif, obtenu en moyennant la perméabilité du mésopore selon toutes les orientations. Gauche : k_{eff} tracée en fonction de la pression haute $P_{\uparrow}$, avec une pression basse ($P_{\downarrow}$) égale à la pression haute moins 0.1 bar. Droite : Même systèmes, mais la perméabilité est tracée en fonction de la différence de pression aux bornes du système ($P_{\uparrow} = 0.4$ bar).

Le deuxième cas est obtenu en donnant une orientation aléatoire à chacun des éléments du réseau, et deux réalisations différentes sont considérées. Enfin, une simulation est réalisée en utilisant un coefficient effectif pour chacun des éléments : ce coefficient est obtenu en réalisant une moyenne sur les orientations de la perméabilité du mésopore. Cette moyenne donne une perméabilité isotrope, dont la valeur est de 1/3 de la perméabilité du mésopore selon l'axe du pore. La perméabilité obtenue pour chacun de ces trois cas, en fonction de la pression haute est tracée en échelle semi-log en figure 5.16. Pour le système effectif, la perméabilité est comme attendu toujours égale à 1/3 de la perméabilité obtenue pour les mésopores alignés. En revanche, le système construit avec des orientations aléatoires pour chaque mésopore ne donne pas le même flux que le système effectif; le flux est environ deux fois plus faible. Cela montre que du point du vue du transport, une assemblée de solides anisotropes orientés aléatoirement n'est pas équivalente à un solide isotrope dont le coefficient de transport est obtenu en faisant une moyenne sur les orientations.

5.3.7 Mélange de différents types de porosité

Le modèle multi-échelles proposé par Botan et Coasne permet également de combiner différents types de porosité, comme par exemple le mélange de sites microporeux et mésoporeux. Pour ce faire, chaque site est choisi aléatoirement comme étant soit microporeux ou soit mésoporeux (dans ce deuxième cas une orientation aléatoire est donnée). La probabilité de choisir un site microporeux est donc égale à la fraction finale de sites microporeux. La perméabilité équivalent k_{eff} de ce mélange en fonction de la fraction de sites microporeux est donné sur la figure 5.17. De plus, deux pressions hautes différentes sont considérées : $P_{\uparrow} = 0.2\ bar$ et $P_{\uparrow} = 0.4\ bar$. Pour les deux pressions hautes, lorsque le pourcentage de microporeux tend vers 100%, la perméabilité du mélange tend vers celle des micropores, qui est de 0.91 nD. De même, pour un faible pourcentage de solide microporeux, le mélange se comporte comme un système purement mésoporeux dont les mésopores sont orientés aléatoirement, et la perméabilité correspondante peut se lire sur la figure 5.16. Entre ces deux extrêmes, deux comportements différents sont observés. Pour une pression $P_{\uparrow} = 0.2\ bar$ (ligne noire), la perméabilité équivalente k_{eff} varie linéairement avec le pourcentage de microporosité, et est simplement :

$$k_{\mu-meso} = k_{\mu}\Phi_{\mu} + k_{meso}(1 - \Phi_{\mu}) \tag{5.21}$$

où Φ_{μ} est la fraction de microporosité. La perméabilité du mélange est donc dans ce cas une combinaison linéaire des perméabilités des deux composants du mélange. Ce résultat est celui qui serait attendu dans le cas où les deux échelles de porosité ne seraient pas interconnectées : si un système purement microporeux et un autre purement mésoporeux étaient mis côte à côte, alors la perméabilité totale serait celle prédite par l'équation 5.21. Dans le cas présent, les domaines ont été positionnés aléatoirement. Une particule de fluide, pour passer d'un côté à l'autre du système (pour passer de $z = 0$ à $z = Lz$), doit donc impérativement traverser des domaines microporeux ainsi que des domaines mésoporeux. La perméabilité équivalente k_{eff} pour le mélange micro- mésoporeux, avec $P_{\uparrow} = 0.4\ bar$, est au contraire toujours inférieure à celle prédite par l'équation 5.21. Cette situation est donc différente de celle observée pour une pression $P_{\uparrow} = 0.2\ bar$.

Considérons le cas trivial d'un système composé de seulement deux domaines, de types A et B, alignés selon l'axe z. La perméabilité effective de ce système est directement $k_{AB} = 2k_A k_B/(k_A + k_B)$ (équation 5.13). L'équation 5.21 prédit au contraire une perméabilité égale à $(k_A + k_B)/2$, qui est supérieure à k_{AB}. Cet exemple simple montre

que l'on s'attend plutôt à ce que la perméabilité d'un mélange de solides micro- et mésoporeux soit plus faible que celle obtenue si lorsque les deux porosités sont séparées (cette deuxième situation correspond à ce qui est décrit par la combinaison linéaire de l'équation 5.21). Une perméabilité plus faible est en effet ce qui est observé pour la situation $P_{\uparrow} = 0.4\ bar$. La raison pour laquelle les deux pressions différentes conduisent à des comportements différents n'est en revanche pas claire. La seule différence notable entre ces deux situations est que pour $P_{\uparrow} = 0.4\ bar$, tous les mésopores sont condensés et le coefficient de transport dans ces derniers est constant. Pour $P_{\uparrow} = 0.2\ bar$, les mésopores ne sont pas condensés et leur perméabilité varie fortement avec la densité. Une étude plus approfondie serait nécessaire pour expliquer dans quels cas et pour quelles raisons chacun des comportements est observé.

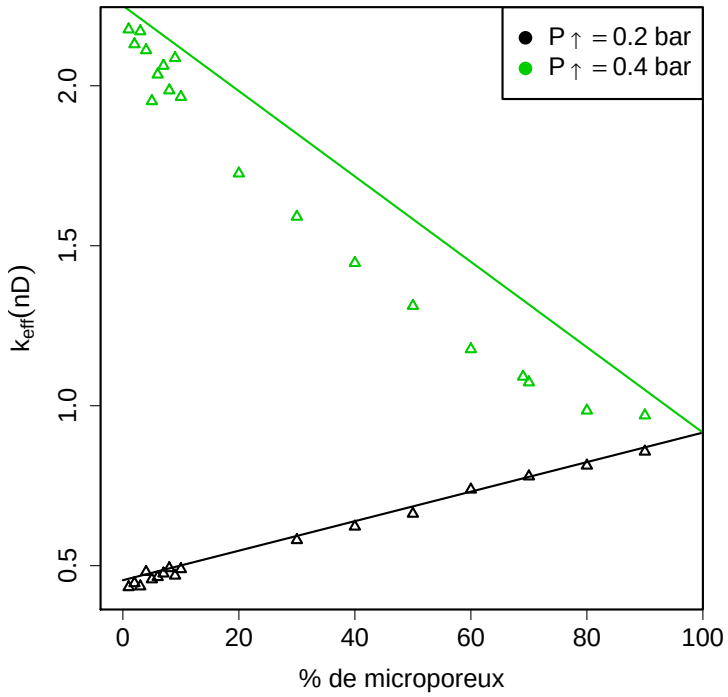


FIGURE 5.17: Perméabilité équivalent k_{eff} pour un système composé de domaines microporeux et mésoporeux, disposés aléatoirement. Plusieurs fractions Φ_{μ} de sites microporeux ont été considérées, ainsi que deux pressions hautes $P_{\uparrow}$. Les droites correspondent aux prédictions de l'équation 5.21.

5.3.8 Solides microporeux et gaz non confiné

D'autres types de porosité peuvent être mélangés. Un système peut ainsi être crée en mélangeant des domaines microporeux avec des domaines représentant le fluide non confiné. La différence avec le mélange micro-/mésoporeux est que l'écoulement de l'azote non confiné est ainsi nettement plus rapide que l'écoulement au sein des mésopores ; la différence entre micropores et fluide non confiné est nettement plus marquée que la différence entre micropores et mésopores. La perméabilité équivalent k_{eff} pour un mélange de domaines microporeux et de domaines de gaz est données sur la figure 5.18. Cette perméabilité est obtenue pour différentes fraction microporeuses Φ_μ (pour une pression haute $P_\uparrow = 0.4\ bar$). k_{eff} est tracée en échelle semi-log, car les perméabilités varient sur plusieurs ordres de grandeur. Cette courbe se divise en deux parties distinctes. Pour une fraction de microporosité faible, la perméabilité est de plusieurs ordres de grandeurs plus grande que celle typiquement observée pour des solides poreux. À l'inverse, quand la proportion de microporosité est élevée, la perméabilité est de l'ordre du nanoDarcy (la perméabilité des micropores est d'environ 1 nD). De plus, le passage d'un comportement à l'autre se fait de façon discontinue. Cette diminution importante de k_{eff} lorsque Φ_μ augmente correspond au seuil de percolation Φ_c. En effet, lorsque le taux de microporosité est faible, il existe toujours au moins un chemin permettant de relier les deux extrémités du système en ne passant que par des sites correspondant au fluide non confiné. De cette façon, l'écoulement peut se faire par ce chemin, nettement plus perméable que la microporosité, et le flux correspondant est important. On dit alors que le système est percolant. Au contraire, lorsque la plupart des sites sont occupés par de la microporosité, un tel chemin n'existe pas. L'écoulement doit impérativement se faire, au moins en partie, au travers des domaines microporeux. Des théories prévoient à partir de quelle fraction de sites ouverts (qui sont ici les domaines de fluide non confiné) le système devient percolant. Pour un réseau cubique à trois dimensions comme celui présenté ici, le seuil de percolation est de $\Phi_c = 0.3116$ [247], ce qui correspond à une fraction de microporosité de 0.6884. Cette valeur critique est représentée par une ligne verticale sur la figure 5.18. Le seuil de percolation semble plutôt être ici égal à une fraction de microporosité d'environ 0.6, mais une réelle étude du phénomène de percolation n'a pas été faite.

Le système va devenir percolant dès lors qu'une certaine fraction des domaines correspondra à du fluide non confiné, indépendamment de la taille de ces domaines. Cette situation n'est pas toujours réaliste : dans le cas où les domaines sont très petits (quelques

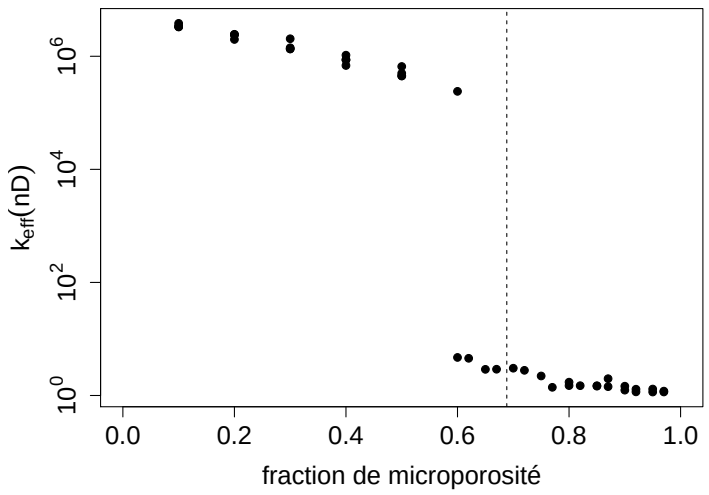


FIGURE 5.18: Perméabilité équivalent k_{eff} pour un système composé de domaines microporeux et de fluide non confiné, disposés aléatoirement. Plusieurs fractions Φ_μ de sites microporeux ont été considérées. La ligne verticale correspond au seuil de percolation [247].

nanomètre par exemple), le comportement du gaz devrait être affecté s'il est en contact avec un site poreux. En effet, les molécules de gaz proche de la surface d'un solide ressentent son interaction, et le gaz ne peut plus être correctement décrit comme un gaz parfait. En revanche, dans le cas où les sites sont grands devant la portée des interactions moléculaires, alors cet effet peut être négligé.

Cet effet de percolation montre également que pour certains systèmes, comme par exemple une assemblée de billes poreuses, le flux dans l'état stationnaire sera principalement lié à la géométrie du système (fraction de vide entre les grains, tortuosité etc.), et dépendra très peu de la perméabilité des billes poreuses. Ce flux peut de ce fait être correctement décrit par l'hydrodynamique. L'intérêt du modèle sur réseau sera donc de décrire des régimes transitoires. Par exemple de déterminer le temps que prend le système pour atteindre ce régime stationnaire, ou de regarder comment la pression se propage dans une bille microporeuse. Le modèle sur réseau permet aussi d'étudier des systèmes qui ne sont pas soumis à un gradient de pression externe, et d'étudier par exemple la relaxation d'un système qui était initialement hors d'équilibre. Il est possible d'imposer la même pression aux deux extrémités de boîte de simulation, ou même de rendre le système périodique dans les trois directions pour simuler un système isolé.

5.4 Conclusion

Dans ce chapitre, la diffusion d'azote adsorbé dans plusieurs types de solides poreux a été étudiée, grâce à des simulations de Dynamique Moléculaire à l'équilibre. À une température de 77K, la diffusion dans le Cu-BTC, qui est exclusivement microporeux, est trop lente pour pouvoir obtenir une estimation précise de coefficient d'auto-diffusion. En effet, le régime de diffusion Fickien n'est pas atteint sur des temps accessibles par simulations moléculaires. L'étude de la diffusion dans les solides poreux hiérarchisés a donc été effectuée à température ambiante, ce qui permet cette fois d'obtenir une bonne estimation des coefficients d'auto-diffusion D_s. Pour le solide poreux hiérarchisé formé en créant un mésopore dans un cristal de Cu-BTC, les coefficients de diffusion ne sont pas affectés par le fait que la porosité est hiérarchique : l'azote confiné dans la microporosité diffuse de la même façon que de l'azote confiné dans du Cu-BTC pur. De la même façon, la diffusion dans la mésoporosité est identique à celle dans un mésopore de Cu-BTC. Au contraire, pour le solide poreux hiérarchisé formé en insérant une nanoparticule microporeuse dans un mésopore de silice, la diffusion dans la mésoporosité est affectée par la présence de la particule. Cette dernière augmente en effet la surface à l'intérieur du mésopore, ce qui ralentit la diffusion.

Les profils de vitesse pour le Cu-BTC (3.6 nm) sont également obtenus par Dynamique Moléculaires hors d'équilibre (NEMD). Le profil de vitesse dans le mésopore correspond à un profil parabolique, le profil de Poiseuille. Ce profil est la solution des équations de Navier-Stokes pour l'écoulement d'un fluide dans un cylindre. Cependant, la vitesse maximale au centre du pore est différente de celle prédite par cette équation. L'écoulement dans le mésopore du Cu-BTC (3.6 nm) est plus rapide que prédit par l'équation. De plus, la densité de l'azote dans le mésopore est plus faible que la densité du liquide non confiné. Lorsque ce solide poreux hiérarchisé est soumis à un gradient de pression, une partie de l'azote migre du mésopore vers les micropores. Cette diminution de la densité semble cependant être un effet de taille finie : les simulations se font avec un nombre de particules constant, alors que dans une situation expérimentale, le mésopore serait en contact avec des réservoirs externes. Des simulations de ce même solide, mais cette fois en contact avec des réservoirs de particules, montrent en effet que la diminution de densité dans le mésopore est moins importante. Cet effet de taille finie implique que pour obtenir des résultats précis, de très grands systèmes doivent être simulés. Les simulations moléculaires ne sont donc pas un très bon outil pour étudier le transport

dans des systèmes multi-échelles.

L'étude du transport a donc été réalisée grâce à un nouveau modèle, développé par Botan et Coasne, qui décrit le transport dans des systèmes multi-échelle, tout en prenant en compte l'adsorption de façon rigoureuse. Dans ce modèle, chaque type de matériau est décrit grâce à un jeu de paramètres, qui est obtenu grâce à des simulations moléculaires. Cette approche permet ainsi de décrire précisément les propriétés des solides poreux, et ne nécessite pas de faire d'hypothèses concernant le type d'écoulement. Ce modèle à de plus été étendu pour décrire des solides anisotropes (des solides pour lesquels la perméabilité n'est pas la même dans toutes les directions de l'espace). Il a ainsi été possible de montrer que le flux dans une assemblée de solides orientés aléatoirement est plus faible que le flux dans un solide effectif correspondant. Ce solide effectif est un solide isotrope, dont la perméabilité est obtenue en faisant une moyenne sur les orientations de la perméabilité des solides orientés aléatoirement. Ce modèle permet également d'étudier le transport dans des systèmes formés en mélangeant différents types de porosité.

Conclusion et perspectives

Beaucoup d'efforts ont été produits ces dernières années pour synthétiser des solides poreux combinant plusieurs échelles de porosité. Ces matériaux existent désormais sous de nombreuses formes différentes. La structure microporeuse peut notamment être constituée de zéolithe, de carbone ou encore de metal-organic framework. Les pores de plus grandes tailles peuvent par exemple être des mésopores droits et parallèles entre ou encore des macropores inter-connectés. Du fait de cette richesse de morphologies et de topologies, il est important de comprendre comment les échelles de porosités interagissent entre elles et affectent l'adsorption et le transport. Dans cette optique, cette thèse a porté sur l'étude de l'influence d'une porosité hiérarchique sur les propriétés d'adsorption et de transport. Pour ce faire, des simulations moléculaires classiques (Monte Carlo et Dynamique Moléculaire) ont été utilisées, en considérant différents modèles de solides poreux hiérarchisés.

Dans un premier temps, l'adsorption d'azote à 77 K a été étudiée dans plusieurs types de solides poreux hiérarchisés à base de Metal-Organic Framework. Les isothermes d'adsorption pour les solides poreux hiérarchisés, formés en creusant un mésopore dans une matrice microporeuse (modèle A), possèdent les caractéristiques des isothermes micro et mésoporeuses. De plus, l'isotherme de ce type de solides poreux hiérarchisés peut être écrite comme le résultat d'une combinaison linéaire d'isothermes de références ; le principe de superposition s'applique à ce type de solides. Cela implique que l'adsorption et la désorption dans chacune des échelles de porosité sont indépendantes. Il est de ce fait impossible, à partir de mesures d'adsorption uniquement, de distinguer un solide hiérarchisé d'un mélange de matériaux microporeux et mésoporeux. En revanche, pour un solide dont on sait par ailleurs qu'il possède une structure hiérarchique grâce à d'autres

méthodes (microscopie, diffraction de rayons X, etc.), cette combinaison linéaire peut être utilisée pour déterminer les volumes des phases micro et mésoporeuses (à condition de posséder des isothermes d'adsorption de référence). À la différence des solides correspondant au modèle A, l'isotherme d'adsorption pour les solides poreux hiérarchisés formés en insérant une particule microporeuse dans un mésopore de silice (modèle B) ne présente pas de condensation capillaire (le remplissage du mésopore est réversible). Cette différence de comportement est causée pas la particule qui agît comme une constriction, et aide la nucléation de la phase liquide. Par conséquent, l'isotherme d'adsorption ne peut pas être décrite par une combinaison linéaire. Ces deux modèles de solides poreux hiérarchisés sont composés de plusieurs phases. Leur différence réside dans la présence de recouvrement entre ces phases. Dans le cas du modèle B, la particule microporeuse, qui représente l'intégralité de la phase microporeuse, a été insérée à l'intérieur du mésopore. Par conséquent, il y a un recouvrement entre la microporosité et la mésoporosité. Ceci entraîne le couplage entre les deux échelles de porosité. Au contraire, dans le cas du modèle A, les deux phases ne se recouvrent pas, et le comportement total est la somme des comportements de chacune des deux phases. Cette situation relève donc du principe de superposition.

Dans un second temps, les résultats portant sur l'adsorption d'azote ont été utilisés comme outil de caractérisation. La validité du *t-plot*, qui est une méthode fréquemment utilisée pour la caractérisation des matériaux poreux, a été testée pour des solides poreux hiérarchisés. Cette méthode nécessite de posséder l'isotherme d'adsorption d'azote sur une surface plane, possédant la même chimie de surface que celle des solides poreux que l'on veut caractériser. Nous avons montré que la méthode du *t-plot* conduit à une sous-estimation systématique des volumes poreux. Cette sous-estimation peut néanmoins être compensée en redéfinissant la façon dont le volume poreux est obtenu par cette méthode. L'effet de la courbure de la surface des pores est également négligée dans la méthode du *t-plot*, ce qui la rend très imprécise dans le cas où de petits mésopores sont étudiés. Ces limitations sont intrinsèques à la méthode, et ne sont pas spécifiques à son application à des solides poreux hiérarchisés. Cependant, lorsqu'un seul type de porosité est présent, il est possible de remédier à ces limitations. Dans le cas d'un matériau possédant des micropores ainsi que des mésopores de grandes tailles, deux cas de figures sont possibles : si les micropores sont complètement remplis à une pression bien inférieure à la pression de condensation capillaire, le volume de chaque phase peut être déduit correctement, sinon il est impossible de déterminer directement la contribution de chaque porosité au volume poreux total. Une solution dans ce cas est de réaliser une abaque, en appliquant

la méthode du *t-plot* à des mélanges mécaniques de poudres micro- et mésoporeuses, de compositions connues. Cette méthode est cependant très limitée car il est nécessaire de réaliser de nombreuses mesures supplémentaires, qui doivent de plus être répétées pour chaque type de solide hiérarchisés (si le matériau microporeux de base ou le type de mésoporosité change). Une autre méthode permet cependant d'obtenir directement les volumes poreux des solides hiérarchisés, sans avoir besoin de réaliser de mélanges mécaniques. Cette méthode ne peut s'appliquer que dans le cas où le principe de superposition s'applique au solide, et repose sur une combinaison linéaire. Elle consiste à ajuster l'isotherme d'adsorption par une combinaison linéaire d'isotherme micro- et mésoporeuses de référence. Cette technique ne nécessite pas de préparer d'autres échantillons, et peut même être appliquée lorsqu'un solide mésoporeux de référence n'est pas disponible expérimentalement ; l'isotherme de référence est alors obtenue par un modèle théorique. Ces deux méthodes indépendantes donnent toutes les deux des résultats semblables, et peuvent toutes les deux être utilisées pour la caractérisation des solides poreux hiérarchisés.

Dans le dernier chapitre, la diffusion d'azote adsorbé dans plusieurs types de solides poreux a été étudiée, grâce à des simulations de Dynamique Moléculaire à l'équilibre. Pour le solide poreux hiérarchisé formé en créant un mésopore dans un cristal de Cu-BTC (modèle A), les coefficients de diffusion ne sont pas affectés par le fait que la porosité est hiérarchique : l'azote confiné dans la microporosité diffuse à la même vitesse que de l'azote confiné dans un solide microporeux pur. De la même façon, la diffusion dans la mésoporosité est identique à celle dans un mésopore aux parois imperméables. Au contraire, pour le solide poreux hiérarchisé formé en insérant une nanoparticule microporeuse dans un mésopore de silice, la diffusion dans la mésoporosité est affectée par la présence de la particule. Cette dernière augmente en effet la surface de contact entre la porosité et l'azote présent à l'intérieur du mésopore, ce qui ralentit la diffusion. Les profils de vitesse pour les solides poreux hiérarchisés correspondant au modèle A sont également obtenus par Dynamique Moléculaires hors d'équilibre (NEMD). Le profil de vitesse dans le mésopore correspond à un profil parabolique, le profil de Poiseuille. Ce profil est la solution des équations de Navier-Stokes pour l'écoulement d'un fluide dans un cylindre. Cependant, la vitesse maximale au centre du pore est différente de celle prédite par cette équation. L'écoulement dans le mésopore est plus rapide que prédit par l'équation. De plus, la densité de l'azote dans le mésopore est plus faible que la densité du liquide non confiné. Lorsque ce solide poreux hiérarchisé est soumis à un gradient de pression, une partie de l'azote migre du mésopore vers les micropores. Cette diminution

de la densité semble cependant être un effet de taille finie : les simulations se font avec un nombre de particules constant, alors que dans une situation expérimentale, le mésopore serait en contact avec des réservoirs externes. Des simulations de ce même solide, mais cette fois en contact avec des réservoirs de particules, montrent en effet que la diminution de densité dans le mésopore est moins importante. Cet effet de taille finie implique que pour obtenir des résultats précis, de très grands systèmes doivent être simulés. Les simulations moléculaires ne sont donc pas un très bon outil pour étudier le transport dans des systèmes multi-échelles. L'étude du transport a donc été réalisée grâce à un nouveau modèle développé par A. Botan et B. Coasne et qui décrit le transport dans des systèmes multi-échelles, tout en prenant en compte l'adsorption de façon rigoureuse. Dans ce modèle, chaque type de matériau est décrit grâce à un jeu de paramètres, qui est obtenu grâce à des simulations moléculaires. Cette approche permet ainsi de décrire précisément les propriétés des solides poreux, et ne nécessite pas de faire d'hypothèses concernant le type d'écoulement. Ce modèle à de plus été étendu pour décrire des solides anisotropes (des solides pour lesquels la perméabilité n'est pas la même dans toutes les directions de l'espace). Il a ainsi été possible de montrer que le flux dans une assemblée de solides orientés aléatoirement est plus faible que le flux dans un solide effectif correspondant. Ce solide effectif est un solide isotrope, dont la perméabilité est obtenue en faisant une moyenne sur les orientations de la perméabilité des solides orientés aléatoirement. Ce modèle permet également d'étudier le transport dans des systèmes formés en mélangeant différents types de porosité.

Plusieurs perspectives à cette thèse peuvent être envisagées. Utiliser le modèle multi-échelle pour étudier des régimes transitoires serait la continuité logique du dernier chapitre. Par exemple, le temps nécessaire à un système multi-échelle pour atteindre le régime stationnaire dépend probablement de la façon dont sont arrangés les différents domaines. En particulier, comment le temps nécessaire pour que le flux dans une bille microporeuse atteigne un régime stationnaire est-il affecté par la présence de mésopores dans la structure ? Il pourrait aussi être intéressant d'étudier comment évolue la quantité de matière transportée au cours du temps (il s'agit de l'intégrale du flux). Le modèle, dans son état actuel, permet déjà de procéder à ces simulations. Une autre voie serait d'étendre le système d'équations, afin de pouvoir modéliser des mélanges. Il serait alors possible d'étudier des processus de séparation, ainsi que l'impact de la sélectivité sur le transport. Le travail sur la caractérisation pourrait également être approfondi. Il est par exemple difficile de caractériser des matériaux pour lesquels il n'existe pas de solides mésoporeux ou de surface plane de référence (comme les MOFs par exemple). Pour

ces matériaux, une solution consiste à générer une surface plane en simulation (ce qui est effectué en bloquant la microporosité), pour obtenir une isotherme de référence et paramétrer un modèle théorique comme le modèle de Derjaguin. Une fois cette calibration faite, il est possible d'utiliser la méthode de la combinaison linéaire pour tous les solides poreux hiérarchisés correspondant au modèle A. Cependant, cette méthode est fastidieuse, et sa précision est très dépendante des champs de force utilisés. Développer une méthode qui permette de calibrer un modèle comme celui de Derjaguin en utilisant uniquement des isothermes d'adsorption expérimentales serait donc précieuse.

Bibliographie

[1] N. Matsuoka. Mechanisms of rock breakdown by frost action : An experimental approach. *Cold Regions Science and Technology*, 17(3) :253–270, February 1990. Lien.

[2] V. Penttala. Freezing-induced strains and pressures in wet porous materials and especially in concrete mortars. *Advanced Cement Based Materials*, 7(1) :8–19, January 1998. Lien.

[3] M. Suzuki. Activated carbon fiber : Fundamentals and applications. *Carbon*, 32 (4) :577 – 586, 1994. Lien.

[4] N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi. Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks. *Science*, 300 (5622) :1127–1129, 2003. Lien.

[5] A. Corma and A. Orchillés. Current views on the mechanism of catalytic cracking. *Microporous and Mesoporous Materials*, 35–36(0) :21 – 30, 2000. Lien.

[6] T. Degnan. Applications of zeolites in petroleum refining. *Topics in Catalysis*, 13 (4) :349–356, 2000. Lien.

[7] M. E. Davis. Ordered porous materials for emerging applications. *Nature*, 417 (6891) :813–821, June 2002. Lien.

[8] F. Rouquerol, J. Rouquerol, and K. Sing. *Adsorption by Powders and Porous Solids : Principles, Methodology and Applications*. Academic Press, 1999.

[9] L. Bocquet and E. Charlaix. Nanofluidics, from bulk to interfaces. *Chem. Soc. Rev.*, 39 :1073–1095, 2010. Lien.

[10] Une recherche avec les mot-clés "hierarchical porous" sur Web Of Science montre que 66% des articles sur ce sujet ont été publiés au cours des 4 dernières années.

[11] H. J. Vogel. A numerical experiment on pore size, pore connectivity, water retention, permeability, and solute transport using network models. *European Journal of Soil Science*, 51(1) :99–105, 2000. Lien.

[12] Z. Adem, F. Guenneau, M.-A. Springuel-Huet, A. Gédéon, J. Iapichella, T. Cacciaguerra, and A. Galarneau. Diffusion properties of hexane in pseudomorphic mcm-41 mesoporous silicas explored by pulsed field gradient nmr. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(25) :13749–13759, 2012. Lien.

[13] F.-X. Coudert, M. Jeffroy, A. H. Fuchs, A. Boutin, and C. Mellot-Draznieks. Thermodynamics of guest-induced structural transitions in hybrid organic−inorganic frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, 130(43) :14294–14302, 2008. Lien.

[14] S. Babel and T. A. Kurniawan. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water : a review. *Journal of Hazardous Materials*, 97(1–3) :219 – 243, 2003. Lien.

[15] E. Erdem, N. Karapinar, and R. Donat. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280(2) :309 – 314, 2004. Lien.

[16] T. Xu. Ion exchange membranes : State of their development and perspective. *Journal of Membrane Science*, 263(1–2) :1 – 29, 2005. Lien.

[17] Y. F. Shen, R. P. Zerger, R. N. DeGuzman, S. L. Suib, L. McCurdy, D. I. Potter, and C. L. O'Young. Manganese oxide octahedral molecular sieves : Preparation, characterization, and applications. *Science*, 260(5107) :511–515, 1993. Lien.

[18] A. Sayari. Catalysis by crystalline mesoporous molecular sieves. *Chemistry of Materials*, 8(8) :1840–1852, 1996. Lien.

[19] M. E. Leonowicz, J. A. Lawton, S. L. Lawton, and M. K. Rubin. Mcm-22 : A

molecular sieve with two independent multidimensional channel systems. *Science*, 264(5167) :1910–1913, 1994. Lien.

[20] M. Guisnet, N. Gnep, and F. Alario. Aromatization of short chain alkanes on zeolite catalysts. *Applied Catalysis A : General*, 89(1) :1 – 30, 1992. Lien.

[21] J. Rouquerol, D. Avnir, D. Everett, C. Fairbridge, M. Haynes, N. Pernicone, J. Ramsay, K. Sing, and K. Unger. Guidelines for the characterization of porous solids. *Studies in surface science and catalysis*, 87 :1–9, 1994.

[22] M. Perez. Gibbs–thomson effects in phase transformations. *Scripta Materialia*, 52 (8) :709 – 712, 2005. Lien.

[23] E. W. Hansen, M. Stöcker, and R. Schmidt. Low-temperature phase transition of water confined in mesopores probed by nmr. influence on pore size distribution. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(6) :2195–2200, 1996. Lien.

[24] A. Schreiber, I. Ketelsen, and G. H. Findenegg. Melting and freezing of water in ordered mesoporous silica materials. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3 :1185–1195, 2001. Lien.

[25] S. Sircar, T. Golden, and M. Rao. Activated carbon for gas separation and storage. *Carbon*, 34(1) :1 – 12, 1996. Lien.

[26] F. Rodríguez-reinoso. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon*, 36(3) :159 – 175, 1998. Lien.

[27] B. Arumugam and P. Wankat. Pressure transients in gas phase adsorptive reactors. *Adsorption*, 4(3-4) :345–354, 1998. Lien.

[28] R. Bansal, J. Donnet, and F. Stoeckli. *Active carbon*. M. Dekker, 1988.

[29] J. Lee, J. Kim, and T. Hyeon. Recent progress in the synthesis of porous carbon materials. *Advanced Materials*, 18(16) :2073–2094, 2006. Lien.

[30] T. Wigmans. Industrial aspects of production and use of activated carbons. *Carbon*, 27(1) :13 – 22, 1989. Lien.

[31] J. Laine and S. Yunes. Effect of the preparation method on the pore size distribution of activated carbon from coconut shell. *Carbon*, 30(4) :601 – 604, 1992. Lien.

[32] M. Meo and M. Rossi. Prediction of young's modulus of single wall carbon nanotubes by molecular-mechanics based finite element modelling. *Composites Science and Technology*, 66(11–12) :1597 – 1605, 2006. Lien.

[33] S. B. Sinnott and R. Andrews. Carbon nanotubes : Synthesis, properties, and applications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 26(3) :145–249, 2001. Lien.

[34] S. Bellucci. Carbon nanotubes : physics and applications. *physica status solidi (c)*, 2(1) :34–47, 2005. Lien.

[35] J. W. G. Wilder, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, and C. Dekker. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. *Nature*, 391(6662) : 59–62, January 1998. Lien.

[36] T. Dürkop, S. A. Getty, E. Cobas, and M. S. Fuhrer. Extraordinary mobility in semiconducting carbon nanotubes. *Nano Letters*, 4(1) :35–39, 2004. Lien.

[37] F. Gojny, M. Wichmann, U. Köpke, B. Fiedler, and K. Schulte. Carbon nanotube-reinforced epoxy-composites : enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content. *Composites Science and Technology*, 64(15) :2363 – 2371, 2004. Lien.

[38] G. L. Price. http ://www.personal.utulsa.edu/ geoffrey-price/zeolite/.

[39] Y. Nozue. http ://cro-jap-workshop.ifs.hr/Page.aspx ?id=7.

[40] M. E. Davis and R. F. Lobo. Zeolite and molecular sieve synthesis. *Chemistry of Materials*, 4(4) :756–768, 1992. Lien.

[41] G. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, and J. Patarin. Chemical strategies to design textured materials : from microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures. *Chem. Rev.*, 102(11) :4093–4138, 2002. Lien.

[42] C. S. Cundy and P. A. Cox. The hydrothermal synthesis of zeolites : Precursors, intermediates and reaction mechanism. *Microporous and Mesoporous Materials*, 82(1–2) :1 – 78, 2005. Lien.

[43] A. Corma. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. *Chem. Rev.*, 97(6) :2373–2420, 1997. Lien.

[44] W. Hölderich, M. Hesse, and F. Näumann. Zeolites : Catalysts for organic syntheses. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 27(2) :226–246, 1988. Lien.

[45] J. Weitkamp. Isomerization of long-chain n-alkanes on a pt/cay zeolite catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 21(4) : 550–558, 1982. Lien.

[46] Y. Ono. Transformation of lower alkanes into aromatic hydrocarbons over zsm-5 zeolites. *Catalysis Reviews*, 34(3) :179–226, 1992. Lien.

[47] A. El-Kamash. Evaluation of zeolite a for the sorptive removal of cs+ and sr2+ ions from aqueous solutions using batch and fixed bed column operations. *Journal of Hazardous Materials*, 151(2–3) :432 – 445, 2008. Lien.

[48] T. Düren, Y.-S. Bae, and R. Q. Snurr. Using molecular simulation to characterise metal-organic frameworks for adsorption applications. *Chem. Soc. Rev.*, 38 :1237–1247, 2009. Lien.

[49] J.-R. Li, R. J. Kuppler, and H.-C. Zhou. Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.*, 38 :1477–1504, 2009. Lien.

[50] Z. Wang and S. M. Cohen. Postsynthetic modification of metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.*, 38 :1315–1329, 2009. Lien.

[51] J. Yang, A. Grzech, F. M. Mulder, and T. J. Dingemans. Methyl modified mof-5 : a water stable hydrogen storage material. *Chem. Commun.*, 47 :5244–5246, 2011. Lien.

[52] A. Fateeva, P. A. Chater, C. P. Ireland, A. A. Tahir, Y. Z. Khimyak, P. V. Wiper, J. R. Darwent, and M. J. Rosseinsky. A water-stable porphyrin-based metal–organic framework active for visible-light photocatalysis. *Angewandte Chemie*, 124(30) :7558–7562, 2012. Lien.

[53] D. Farrusseng. http ://a.farrusseng.free.fr/MOF.htm.

[54] Y.-S. Bae, K. L. Mulfort, H. Frost, P. Ryan, S. Punnathanam, L. J. Broadbelt, J. T. Hupp, and R. Q. Snurr. Separation of co2 from ch4 using mixed-ligand metal−organic frameworks. *Langmuir*, 24(16) :8592–8598, 2008. Lien.

[55] S. Couck, J. F. M. Denayer, G. V. Baron, T. Rémy, J. Gascon, and F. Kapteijn. An

amine-functionalized mil-53 metal−organic framework with large separation power for co2 and ch4. *Journal of the American Chemical Society*, 131(18) :6326–6327, 2009. Lien.

[56] A. R. Millward and O. M. Yaghi. Metal−organic frameworks with exceptionally high capacity for storage of carbon dioxide at room temperature. *Journal of the American Chemical Society*, 127(51) :17998–17999, 2005. Lien.

[57] L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne, and J. T. Hupp. Metal–organic framework materials as chemical sensors. *Chemical reviews*, 112(2) :1105–1125, 2011.

[58] M.-A. Springuel-Huet, A. Nossov, Z. Adem, F. Guenneau, C. Volkringer, T. Loiseau, G. Férey, and A. Gédéon. 129xe nmr study of the framework flexibility of the porous hybrid mil-53(al). *Journal of the American Chemical Society*, 132(33) : 11599–11607, 2010. Lien.

[59] X.-S. Wang, S. Ma, D. Sun, S. Parkin, and H.-C. Zhou. A mesoporous metal−organic framework with permanent porosity. *Journal of the American Chemical Society*, 128(51) :16474–16475, 2006. Lien.

[60] W. Xuan, C. Zhu, Y. Liu, and Y. Cui. Mesoporous metal-organic framework materials. *Chem. Soc. Rev.*, 41 :1677–1695, 2012. Lien.

[61] A. University of Strathclyde. http ://info.chem.strath.ac.uk/people/academic/lorraine_gibson/research/sorbents.

[62] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, and E. W. a. Sheppard. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of the American Chemical Society*, 114(27) :10834–10843, 1992. Lien.

[63] P. Yang, T. Deng, D. Zhao, P. Feng, D. Pine, B. F. Chmelka, G. M. Whitesides, and G. D. Stucky. Hierarchically ordered oxides. *Science*, 282(5397) :pp. 2244–2246, 1998. Lien.

[64] A. Galarneau, F. D. Renzo, F. Fajula, L. Mollo, B. Fubini, and M. Ottaviani. Kinetics of formation of micelle-templated silica mesophases monitored by electron paramagnetic resonance. *Journal of Colloid and Interface Science*, 201(2) :105 – 117, 1998. Lien.

[65] F. D. Renzo, D. Desplantier, A. Galarneau, and F. Fajula. Micelle templating for the formulation of silica at the nanometer scale. *Catalysis Today*, 66(1) :75 – 79, 2001. Lien.

[66] S. Jana, A. Mochizuki, and S. Namba. Progress in pore-size control of mesoporous mcm-41 molecular sieve using surfactant having different alkyl chain lengths and various organic auxiliary chemicals. *Catalysis Surveys from Asia*, 8(1) :1–13, 2004. Lien.

[67] J. Xu, Z. Luan, H. He, W. Zhou, and L. Kevan. A reliable synthesis of cubic mesoporous mcm-48 molecular sieve. *Chemistry of Materials*, 10(11) :3690–3698, 1998. Lien.

[68] S. Ruthstein, V. Frydman, S. Kababya, M. Landau, and D. Goldfarb. Study of the formation of the mesoporous material sba-15 by epr spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(8) :1739–1748, 2003. Lien.

[69] A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, R. Ryoo, M. Choi, and F. Fajula. Microporosity and connections between pores in sba-15 mesostructured silicas as a function of the temperature of synthesis. *New J. Chem.*, 27 :73–79, 2003. Lien.

[70] A. Chakrabarti. Kinetics of domain growth and wetting in a model porous medium. *Phys. Rev. Lett.*, 69 :1548–1551, Sep 1992. Lien.

[71] W. Haller. Chromatography on glass of controlled pore size. *Nature*, 206(4985) : 693–696, May 1965. Lien.

[72] P. Levitz, G. Ehret, S. K. Sinha, and J. M. Drake. Porous vycor glass : The microstructure as probed by electron microscopy, direct energy transfer, small-angle scattering, and molecular adsorption. *The Journal of Chemical Physics*, 95 (8) :6151–6161, 1991. Lien.

[73] L. D. Gelb and K. E. Gubbins. Characterization of porous glasses : simulation models, adsorption isotherms, and the brunauer−emmett−teller analysis method. *Langmuir*, 14(8) :2097–2111, 1998. Lien.

[74] C. Clarkson, N. Solano, R. Bustin, A. Bustin, G. Chalmers, L. He, Y. Melnichenko, A. Radliński, and T. Blach. Pore structure characterization of north american shale gas reservoirs using usans/sans, gas adsorption, and mercury intrusion. *Fuel*, 103 (0) :606–616, January 2013. Lien.

[75] D. L. Rowell. *Soil science : methods & applications*. Routledge, 2014.

[76] K. Falk, F. Sedlmeier, L. Joly, R. R. Netz, and L. Bocquet. Molecular origin of fast water transport in carbon nanotube membranes : Superlubricity versus curvature dependent friction. *Nano Letters*, 10(10) :4067–4073, 2010. Lien.

[77] D. J. Bonthuis, K. F. Rinne, K. Falk, C. N. Kaplan, D. Horinek, A. N. Berker, L. Bocquet, and R. R. Netz. Theory and simulations of water flow through carbon nanotubes : prospects and pitfalls. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 23 (18) :184110, 2011. Lien.

[78] R. Chal, C. Gérardin, M. Bulut, and S. van Donk. Overview and industrial assessment of synthesis strategies towards zeolites with mesopores. *ChemCatChem*, 3(1) :67–81, 2011. Lien.

[79] Z. L. Hua, J. Zhou, and J. L. Shi. Recent advances in hierarchically structured zeolites : synthesis and material performances. *Chem. Commun.*, 47 :10536–10547, 2011. Lien.

[80] M. Reichinger, W. Schmidt, V. V. Narkhede, W. Zhang, H. Gies, and W. GrÃ$\frac{1}{4}$nert. Ordered mesoporous materials with mfi structured microporous walls - synthesis and proof of wall microporosity. *Microporous Mesoporous Mater.*, 164(0) :21 – 31, 2012. Lien.

[81] D. P. Serrano, J. M. Escola, and P. Pizarro. Synthesis strategies in the search for hierarchical zeolites. *Chem. Soc. Rev.*, 42 :4004–4035, 2013. Lien.

[82] I. I. Ivanova and E. E. Knyazeva. Micro-mesoporous materials obtained by zeolite recrystallization : synthesis, characterization and catalytic applications. *Chem. Soc. Rev.*, 42 :3671–3688, 2013. Lien.

[83] K. Moller and T. Bein. Mesoporosity - a new dimension for zeolites. *Chem. Soc. Rev.*, 42 :3689–3707, 2013. Lien.

[84] A. Inayat, B. Reinhardt, H. Uhlig, W.-D. Einicke, and D. Enke. Silica monoliths with hierarchical porosity obtained from porous glasses. *Chem. Soc. Rev.*, 42 : 3753–3764, 2013. Lien.

[85] D. Qian, C. Lei, G.-P. Hao, W.-C. Li, and A.-H. Lu. Synthesis of hierarchical porous carbon monoliths with incorporated metal-organic frameworks for enhancing

volumetric based co2 capture capability. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4 (11) :6125–6132, 2012. Lien.

[86] A. Sachse, R. Ameloot, B. Coq, F. Fajula, B. Coasne, D. De Vos, and A. Galarneau. In situ synthesis of cu-btc (hkust-1) in macro-/mesoporous silica monoliths for continuous flow catalysis. *Chem. Commun.*, 48 :4749–4751, 2012. Lien.

[87] K. Nakanishi and N. Soga. Phase separation in silica sol-gel system containing polyacrylic acid i. gel formaation behavior and effect of solvent composition. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 139(0) :1 – 13, 1992. Lien.

[88] J. Babin, J. Iapichella, B. Lefevre, C. Biolley, J.-P. Bellat, F. Fajula, and A. Galarneau. Mcm-41 silica monoliths with independent control of meso- and macroporosity. *New J. Chem.*, 31 :1907–1917, 2007. Lien.

[89] A. Sachse, A. Galarneau, F. Fajula, F. D. Renzo, P. Creux, and B. Coq. Functional silica monoliths with hierarchical uniform porosity as continuous flow catalytic reactors. *Microporous Mesoporous Mater.*, 140(1-3) :58 – 68, 2011. Lien.

[90] M. S. Holm, E. Taarning, K. Egeblad, and C. H. Christensen. Catalysis with hierarchical zeolites. *Catal. Today*, 168(1) :3 – 16, 2011. Lien.

[91] J. A. Martens, J. W. Thybaut, J. F. Denayer, S. P. Sree, A. Aerts, M.-F. Reyniers, V. V. Speybroeck, M. Waroquier, A. Buekenhoudt, I. Vankelecom, W. Buijs, J. Persoons, G. V. Baron, S. Bals, G. V. Tendeloo, G. B. Marin, P. A. Jacobs, and C. E. Kirschhock. Catalytic and molecular separation properties of zeogrids and zeotiles. *Catal. Today*, 168(1) :17 – 27, 2011. Lien.

[92] C. M. A. Parlett, K. Wilson, and A. F. Lee. Hierarchical porous materials : catalytic applications. *Chem. Soc. Rev.*, 42 :3876–3893, 2013. Lien.

[93] L. H. Wee, C. Wiktor, S. Turner, W. Vanderlinden, N. Janssens, S. R. Bajpe, K. Houthoofd, G. Van Tendeloo, S. De Feyter, C. E. A. Kirschhock, and J. A. Martens. Copper benzene tricarboxylate metal-organic framework with wide permanent mesopores stabilized by keggin polyoxometallate ions. *J. Am. Chem. Soc.*, 134(26) :10911–10919, 2012. Lien.

[94] C. Z. Yuan, B. Gao, L. F. Shen, S. D. Yang, L. Hao, X. J. Lu, F. Zhang, L. J. Zhang, and X. G. Zhang. Hierarchically structured carbon-based composites :

Design, synthesis and their application in electrochemical capacitors. *Nanoscale*, 3 :529–545, 2011. Lien.

[95] X.-L. Wang, W.-Q. Han, H. Chen, J. Bai, T. A. Tyson, X.-Q. Yu, X.-J. Wang, and X.-Q. Yang. Amorphous hierarchical porous geox as high-capacity anodes for li ion batteries with very long cycling life. *Journal of the American Chemical Society*, 133(51) :20692–20695, 2011. Lien.

[96] H. Jiang, J. Ma, and C. Li. Hierarchical porous nico2o4 nanowires for high-rate supercapacitors. *Chem. Commun.*, 48 :4465–4467, 2012. Lien.

[97] P. M. Mathias, R. Kumar, J. D. Moyer, J. M. Schork, S. R. Srinivasan, S. R. Auvil, and O. Talu. Correlation of multicomponent gas adsorption by the dual-site langmuir model. application to nitrogen/oxygen adsorption on 5a-zeolite. *Industrial & engineering chemistry research*, 35(7) :2477–2483, 1996.

[98] F. P. Buff. Curved fluid interfaces. i. the generalized gibbs-kelvin equation. *The Journal of Chemical Physics*, 25(1) :146–153, 1956. Lien.

[99] L. Skinner and J. Sambles. The kelvin equation—a review. *Journal of Aerosol Science*, 3(3) :199 – 210, 1972. Lien.

[100] E. P. Barrett, L. G. Joyner, and P. P. Halenda. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. i. computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, 73(1) :373–380, 1951. Lien.

[101] B. Derjaguin and N. Churaev. Polymolecular adsorption and capillary condensation in narrow slit pores. *J. Colloid Interface Sci.*, 54(2) :157 – 175, 1976. Lien.

[102] E. Charlaix and R. Denoyel. Inverse systems – confined fluids : Phase diagram and metastability. In C. Bréchignac, P. Houdy, and M. Lahmani, editors, *Nanomaterials and Nanochemistry*, pages 315–334. Springer Berlin Heidelberg, 2007. ISBN 978-3-540-72992-1. doi : 10.1007/978-3-540-72993-8_12. Lien.

[103] A. Saugey. Études des systemes materiaux nanoporeux - liquides non mouillants. *Ph.D. thesis, École Centrale de Lyon*, 2004.

[104] M. Kruk and M. Jaroniec. Determination of mesopore size distributions from argon adsorption data at 77 k. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(18) : 4732–4739, 2002. Lien.

[105] B. K. Peterson and K. E. Gubbins. Phase transitions in a cylindrical pore. *Molecular Physics*, 62(1) :215–226, 1987. Lien.

[106] P. C. Ball and R. Evans. Temperature dependence of gas adsorption on a mesoporous solid : capillary criticality and hysteresis. *Langmuir*, 5(3) :714–723, 1989. Lien.

[107] Y. Tovbin, A. Petukhov, and D. Eremich. Critical temperature of capillary condensation in narrow cylindrical pores. *Russian Journal of Physical Chemistry*, 80(12) : 2007–2015, 2006. Lien.

[108] R. Krishna and J. Wesselingh. The maxwell-stefan approach to mass transfer. *Chemical Engineering Science*, 52(6) :861 – 911, 1997. Lien.

[109] R. Krishna and L. van den Broeke. The maxwell-stefan description of mass transport across zeolite membranes. *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal*, 57(2) :155 – 162, 1995. Lien.

[110] C. Uebing and R. Gomer. Determination of surface diffusion coefficients by monte carlo methods : Comparison of fluctuation and kubo–green methods. *The Journal of Chemical Physics*, 100(10) :7759–7766, 1994. Lien.

[111] H. Jobic, J. Kärger, and M. Bée. Simultaneous measurement of self- and transport diffusivities in zeolites. *Phys. Rev. Lett.*, 82 :4260–4263, May 1999. Lien.

[112] D. S. Sholl. Understanding macroscopic diffusion of adsorbed molecules in crystalline nanoporous materials via atomistic simulations. *Accounts of Chemical Research*, 39(6) :403–411, 2006. Lien.

[113] A. I. Skoulidas and D. S. Sholl. Direct tests of the darken approximation for molecular diffusion in zeolites using equilibrium molecular dynamics. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(16) :3151–3154, 2001. Lien.

[114] D. Wise and G. Houghton. Diffusion coefficients of neon, krypton, xenon, carbon monoxide and nitric oxide in water at 10–60°c. *Chemical Engineering Science*, 23 (10) :1211 – 1216, 1968. Lien.

[115] M. Holz, S. R. Heil, and A. Sacco. Temperature-dependent self-diffusion coefficients of water and six selected molecular liquids for calibration in accurate 1h nmr pfg measurements. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2 :4740–4742, 2000. Lien.

[116] S. Neuman. Theoretical derivation of darcy's law. *Acta Mechanica*, 25(3-4) : 153–170, 1977. Lien.

[117] M. B. Clennell. Tortuosity : a guide through the maze. *Geological Society, London, Special Publications*, 122(1) :299–344, 1997. Lien.

[118] J. van Brakel and P. Heertjes. Analysis of diffusion in macroporous media in terms of a porosity, a tortuosity and a constrictivity factor. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 17(9) :1093 – 1103, 1974. Lien.

[119] A. Koponen, M. Kataja, and J. Timonen. Permeability and effective porosity of porous media. *Phys. Rev. E*, 56 :3319–3325, Sep 1997. Lien.

[120] Z. Zeng and R. Grigg. A criterion for non-darcy flow in porous media. *Transport in Porous Media*, 63(1) :57–69, 2006. Lien.

[121] A. Cancelliere, C. Chang, E. Foti, D. H. Rothman, and S. Succi. The permeability of a random medium : Comparison of simulation with theory. *Physics of Fluids A : Fluid Dynamics (1989-1993)*, 2(12) :2085–2088, 1990. Lien.

[122] A. W. J. Heijs and C. P. Lowe. Numerical evaluation of the permeability and the kozeny constant for two types of porous media. *Phys. Rev. E*, 51 :4346–4352, May 1995. Lien.

[123] G. A. Narsilio, O. Buzzi, S. Fityus, T. S. Yun, and D. W. Smith. Upscaling of navier–stokes equations in porous media : Theoretical, numerical and experimental approach. *Computers and Geotechnics*, 36(7) :1200 – 1206, 2009. Lien.

[124] M. Cieplak, J. Koplik, and J. R. Banavar. Boundary conditions at a fluid-solid interface. *Phys. Rev. Lett.*, 86 :803–806, Jan 2001. Lien.

[125] J.-L. Barrat and L. Bocquet. Large slip effect at a nonwetting fluid-solid interface. *Phys. Rev. Lett.*, 82 :4671–4674, Jun 1999. Lien.

[126] M. Majumder, N. Chopra, R. Andrews, and B. J. Hinds. Nanoscale hydrodynamics : Enhanced flow in carbon nanotubes. *Nature*, 438(7064) :44–44, November 2005. Lien.

[127] T. M. Galea and P. Attard. Molecular dynamics study of the effect of atomic roughness on the slip length at the fluid−solid boundary during shear flow. *Langmuir*, 20(8) :3477–3482, 2004. Lien.

[128] O. I. Vinogradova and A. V. Belyaev. Wetting, roughness and flow boundary conditions. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 23(18) :184104, 2011. Lien.

[129] E. Akhmatskaya, B. D. Todd, P. J. Daivis, D. J. Evans, K. E. Gubbins, and L. A. Pozhar. A study of viscosity inhomogeneity in porous media. *The Journal of Chemical Physics*, 106(11) :4684–4695, 1997. Lien.

[130] L. A. Pozhar. Structure and dynamics of nanofluids : Theory and simulations to calculate viscosity. *Phys. Rev. E*, 61 :1432–1446, Feb 2000. Lien.

[131] D. Chandler. *Introduction to modern statistical mechanics*, volume 1. Oxford University Press, 1987.

[132] D. A. McQuarrie. *Statistical Mechanics*. University Science Books, 2000.

[133] R. Palmer. Broken ergodicity. *Advances in Physics*, 31(6) :669–735, 1982.

[134] D. Chowdhury. *Spin glasses and other frustrated systems*. World Scientific Publishing Company, 1986.

[135] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding molecular simulation : from algorithms to applications*. Academic Press, 2 edition, November 2002.

[136] P. Viot. *Numerical simulation in Statistical Physics*. http ://www.lptmc. jussieu.fr/ users/ viot, 2014.

[137] V. I. Manousiouthakis and M. W. Deem. Strict detailed balance is unnecessary in monte carlo simulation. *The Journal of Chemical Physics*, 110(6) :2753–2756, 1999. Lien.

[138] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *The Journal of Chemical Physics*, 21(6) :1087–1092, 1953. Lien.

[139] M. Jeffroy, A. Boutin, and A. H. Fuchs. Understanding the equilibrium ion exchange properties in faujasite zeolite from monte carlo simulations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 115(50) :15059–15066, 2011. Lien.

[140] D. J. Earl and M. W. Deem. *Monte Carlo Simulations*. Humana Press. Editeur : Andreas Kuko, 2008.

[141] I. T. W. Smith, T.R. Forester and M. Leslie. The dl poly 2 user manual, 2006.

[142] C. Vallance. The equipartition theorem. http ://vallance. chem.ox. ac.uk/ pdfs/ Equipartition.pdf.

[143] Y. Long, J. C. Palmer, B. Coasne, M. Sliwinska-Bartkowiak, and K. E. Gubbins. Pressure enhancement in carbon nanopores : a major confinement effect. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13(38) :17163–17170, 2011.

[144] P. Schofield and J. R. Henderson. Statistical mechanics of inhomogeneous fluids. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, 379(1776) :231–246, 1982. Lien.

[145] K. P. Travis, P. J. Daivis, and D. J. Evans. Thermostats for molecular fluids undergoing shear flow : Application to liquid chlorine. *The Journal of Chemical Physics*, 103(24) :10638–10651, 1995. Lien.

[146] J. G. Powles, G. Rickayzen, and D. M. Heyes. Temperatures : old, new and middle aged. *Molecular Physics*, 103(10) :1361–1373, 2005. Lien.

[147] M. E. Tuckerman, C. J. Mundy, S. Balasubramanian, and M. L. Klein. Modified nonequilibrium molecular dynamics for fluid flows with energy conservation. *The Journal of Chemical Physics*, 106(13) :5615–5621, 1997. Lien.

[148] M. P. Allen and F. Schmid. A thermostat for molecular dynamics of complex fluids. *Molecular Simulation*, 33(1-2) :21–26, 2007. Lien.

[149] F. London. The general theory of molecular forces. *Trans. Faraday Soc.*, 33 : 8b–26, 1937. Lien.

[150] R. Jackson and C. Catlow. Computer simulation studies of zeolite structure. *Molecular Simulation*, 1(4) :207–224, 1988.

[151] D. Farrusseng, C. Daniel, C. Gaudillère, U. Ravon, Y. Schuurman, C. Mirodatos, D. Dubbeldam, H. Frost, and R. Q. Snurr. Heats of adsorption for seven gases in three metal-organic frameworks : Systematic comparison of experiment and simulation. *Langmuir*, 25(13) :7383–7388, 2009. Lien.

[152] S. Mitchell and J. Pérez-Ramírez. Mesoporous zeolites as enzyme carriers : Synthesis, characterization, and application in biocatalysis. *Catalysis Today*, 168(1) : 28 – 37, 2011. Lien.

[153] R. H. Poladi and C. C. Landry. Oxidation of octane and cyclohexane using a new

porous substrate, ti-mmm-1. *Microporous and Mesoporous Materials*, 52(1) :11 – 18, 2002. Lien.

[154] S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, and I. D. Williams. A chemically functionalizable nanoporous material [cu3(tma)2(h2o)3]n. *Science*, 283(5405) :1148–1150, 1999. Lien.

[155] L. Hamon, E. Jolimaître, and G. D. Pirngruber. Co2 and ch4 separation by adsorption using cu-btc metal−organic framework. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(16) :7497–7503, 2010. Lien.

[156] L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne, and J. T. Hupp. Metal–organic framework materials as chemical sensors. *Chemical Reviews*, 112(2) :1105–1125, 2012. Lien.

[157] T. Terencio, F. Di Renzo, D. Berthomieu, and P. Trens. Adsorption of acetone vapor by cu-btc : An experimental and computational study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(49) :26156–26165, 2013. Lien.

[158] J. A. Mason, M. Veenstra, and J. R. Long. Evaluating metal-organic frameworks for natural gas storage. *Chem. Sci.*, 5 :32–51, 2014. Lien.

[159] A. J. Fletcher, K. M. Thomas, and M. J. Rosseinsky. Flexibility in metal-organic framework materials : Impact on sorption properties. *Journal of Solid State Chemistry*, 178(8) :2491–2510, August 2005. Lien.

[160] A. U. Ortiz, A. Boutin, A. H. Fuchs, and F.-X. Coudert. Anisotropic elastic properties of flexible metal-organic frameworks : How soft are soft porous crystals ? *Phys. Rev. Lett.*, 109 :195502, Nov 2012. Lien.

[161] R. Ameloot, A. Liekens, L. Alaerts, M. Maes, A. Galarneau, B. Coq, G. Desmet, B. F. Sels, J. F. M. Denayer, and D. E. De Vos. Silica-mof composites as a stationary phase in liquid chromatography. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2010(24) :3735–3738, 2010. Lien.

[162] R. G. D. Valle and H. C. Andersen. Molecular dynamics simulation of silica liquid and glass. *The Journal of Chemical Physics*, 97(4) :2682–2689, 1992. Lien.

[163] B. Siboulet, B. Coasne, J.-F. Dufrêche, and P. Turq. Hydrophobic transition in

porous amorphous silica. *The Journal of Physical Chemistry B*, 115(24) :7881–7886, 2011. Lien.

[164] A. Carré, J. Horbach, S. Ispas, and W. Kob. New fitting scheme to obtain effective potential from car-parrinello molecular-dynamics simulations : Application to silica. *EPL (Europhysics Letters)*, 82(1) :17001, 2008. Lien.

[165] L. T. Zhuravlev. Concentration of hydroxyl groups on the surface of amorphous silicas. *Langmuir*, 3(3) :316–318, 1987. Lien.

[166] B. Coasne, K. E. Gubbins, and R. J.-M. Pellenq. A grand canonical monte carlo study of adsorption and capillary phenomena in nanopores of various morphologies and topologies : Testing the bet and bjh characterization methods. *Particle & Particle Systems Characterization*, 21(2) :149–160, 2004. Lien.

[167] P. L. Llewellyn, F. Schueth, Y. Grillet, F. Rouquerol, J. Rouquerol, and K. K. Unger. Water sorption on mesoporous aluminosilicate mcm-41. *Langmuir*, 11(2) : 574–577, 1995. Lien.

[168] B. Coasne, F. Di Renzo, A. Galarneau, and R. J. M. Pellenq. Adsorption of simple fluid on silica surface and nanopore : Effect of surface chemistry and pore shape. *Langmuir*, 24(14) :7285–7293, 2008. Lien.

[169] J. A. Greathouse, J. S. Durkin, J. P. Larentzos, and R. T. Cygan. Implementation of a morse potential to model hydroxyl behavior in phyllosilicates. *The Journal of Chemical Physics*, 130(13) :134713, 2009. Lien.

[170] J. R. G. Da Silva, D. G. Pinatti, C. E. Anderson, and M. L. Rudee. A refinement of the structure of vitreous silica. *Philosophical Magazine*, 31(3) :713–717, 1975. Lien.

[171] E. A. Ustinov. Modeling of n2 adsorption in mcm-41 materials : Hexagonal pores versus cylindrical pores. *Langmuir*, 25(13) :7450–7456, 2009. Lien.

[172] S. Bhattacharya and K. E. Gubbins. Fast method for computing pore size distributions of model materials. *Langmuir*, 22(18) :7726–7731, 2006. Lien.

[173] J. D. Ramsay. Surface and pore structure characterisation by neutron scattering techniques. *Advances in Colloid and Interface Science*, 76–77(0) :13 – 37, 1998. Lien.

[174] C. G. Schull. The determination of pore size distribution from gas adsorption data. *Journal of the American Chemical Society*, 70(4) :1405–1410, 1948. Lien.

[175] P. Kowalczyk, M. Jaroniec, A. P. Terzyk, K. Kaneko, and D. D. Do. Improvement of the derjaguin-broekhoff-de boer theory for capillary condensation/evaporation of nitrogen in mesoporous systems and its implications for pore size analysis of mcm-41 silicas and related materials. *Langmuir*, 21(5) :1827–1833, 2005. Lien.

[176] P. I. Ravikovitch and A. V. Neimark. Characterization of nanoporous materials from adsorption and desorption isotherms. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 187–188(0) :11 – 21, 2001. Lien.

[177] J. Jagiello and M. Thommes. Comparison of dft characterization methods based on n2, ar, co2, and h2 adsorption applied to carbons with various pore size distributions. *Carbon*, 42(7) :1227–1232, 2004. Lien.

[178] B. Coasne and P. Ugliengo. Atomistic model of micelle-templated mesoporous silicas : Structural, morphological, and adsorption properties. *Langmuir*, 28(30) : 11131–11141, 2012. Lien.

[179] M. Connolly. Solvent-accessible surfaces of proteins and nucleic acids. *Science*, 221(4612) :709–713, 1983. Lien.

[180] P. Levitz. Off-lattice reconstruction of porous media : critical evaluation, geometrical confinement and molecular transport. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 76-77(0) : 71 – 106, 1998. Lien.

[181] R. J.-M. Pellenq and P. E. Levitz. Capillary condensation in a disordered mesoporous medium : a grand canonical monte carlo study. *Mol. Phys.*, 100(13) : 2059–2077, 2002. Lien.

[182] S. Bhattacharya, B. Coasne, F. R. Hung, and K. E. Gubbins. Modeling micelle-templated mesoporous material sba-15 : Atomistic model and gas adsorption studies. *Langmuir*, 25(10) :5802–5813, 2009. Lien.

[183] C. Rodrigues and M. L. de Sousa. The measurement of coal porosity with different gases. *International Journal of Coal Geology*, 48(3–4) :245 – 251, 2002. Lien.

[184] D. F. Brewer and D. C. Champeney. Sorption of helium and nitrogen on vycor porous glass. *Proceedings of the Physical Society*, 79(4) :855, 1962. Lien.

[185] T. Düren, F. Millange, G. Férey, K. S. Walton, and R. Q. Snurr. Calculating geometric surface areas as a characterization tool for metal-organic frameworks. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(42) :15350–15356, 2007. Lien.

[186] P. Monson. Understanding adsorption/desorption hysteresis for fluids in mesoporous materials using simple molecular models and classical density functional theory. *Microporous and Mesoporous Materials*, 160(0) :47 – 66, 2012. Lien.

[187] J. Pérez-Ramírez, D. Verboekend, A. Bonilla, and S. Abelló. Zeolite catalysts with tunable hierarchy factor by pore-growth moderators. *Adv. Funct. Mater.*, 19(24) : 3972–3979, 2009. Lien.

[188] R. J.-M. Pellenq, B. Coasne, R. O. Denoyel, and O. Coussy. Simple phenomenological model for phase transitions in confined geometry. 2. capillary condensation/evaporation in cylindrical mesopores. *Langmuir*, 25(3) :1393–1402, 2009. Lien.

[189] B. Coasne, A. Galarneau, R. J. M. Pellenq, and F. Di Renzo. Adsorption, intrusion and freezing in porous silica : the view from the nanoscale. *Chem. Soc. Rev.*, 42 : 4141–4171, 2013. Lien.

[190] B. Coasne, A. Galarneau, F. Di Renzo, and R. J. M. Pellenq. Molecular simulation of nitrogen adsorption in nanoporous silica. *Langmuir*, 26(13) :10872–10881, 2010. Lien.

[191] B. Coasne, A. Galarneau, F. Di Renzo, and R. J. M. Pellenq. Effect of morphological defects on gas adsorption in nanoporous silicas. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(43) :15759–15770, 2007. Lien.

[192] J. Broekhoff and J. de Boer. Studies on pore systems in catalysts : Xiii. pore distributions from the desorption branch of a nitrogen sorption isotherm in the case of cylindrical pores b. applications. *Journal of Catalysis*, 10(4) :377 – 390, 1968. Lien.

[193] P. Kowalczyk, M. Jaroniec, K. Kaneko, A. P. Terzyk, and P. A. Gauden. Improvement of the derjaguin broekhoff de boer theory for the capillary condensation/evaporation of nitrogen in spherical cavities and its application for the pore size analysis of silicas with ordered cagelike mesopores. *Langmuir*, 21(23) :10530–10536, 2005. Lien.

[194] M. Thommes. Physical adsorption characterization of nanoporous materials. *Chemie Ingenieur Technik*, 82(7) :1059–1073, 2010. Lien.

[195] P. I. Ravikovitch, A. Vishnyakov, R. Russo, and A. V. Neimark. Unified approach to pore size characterization of microporous carbonaceous materials from n2, ar, and co2 adsorption isotherms†. *Langmuir*, 16(5) :2311–2320, 2000. Lien.

[196] J. P. Olivier. Improving the models used for calculating the size distribution of micropore volume of activated carbons from adsorption data. *Carbon*, 36(10) : 1469 – 1472, 1998. Lien.

[197] P. I. Ravikovitch and A. V. Neimark. Density functional theory of adsorption in spherical cavities and pore size characterization of templated nanoporous silicas with cubic and three-dimensional hexagonal structures. *Langmuir*, 18(5) :1550–1560, 2002. Lien.

[198] J. Garcia-Martinez, C. Xiao, K. A. Cychosz, K. Li, W. Wan, X. Zou, and M. Thommes. Evidence of intracrystalline mesostructured porosity in zeolites by advanced gas sorption, electron tomography and rotation electron diffraction. *ChemCatChem*, pages n/a–n/a, 2014. Lien.

[199] T. Sen, G. J. T. Tiddy, J. L. Casci, and M. W. Anderson. Synthesis and characterization of hierarchically ordered porous silica materials. *Chemistry of Materials*, 16(11) :2044–2054, 2004. Lien.

[200] W. Xing, C. Huang, S. Zhuo, X. Yuan, G. Wang, D. Hulicova-Jurcakova, Z. Yan, and G. Lu. Hierarchical porous carbons with high performance for supercapacitor electrodes. *Carbon*, 47(7) :1715 – 1722, 2009. Lien.

[201] T. F. Baumann, M. A. Worsley, T. Y.-J. Han, and J. H. S. Jr. High surface area carbon aerogel monoliths with hierarchical porosity. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354(29) :3513 – 3515, 2008. Lien.

[202] J. Cejka and S. Mintova. Perspectives of micro/mesoporous composites in catalysis. *Catalysis Reviews*, 49(4) :457–509, 2007. Lien.

[203] B. Lippens and J. de Boer. Studies on pore systems in catalysts : V. the t method. *J. Catal.*, 4(3) :319 – 323, 1965. Lien.

[204] D. Everett. *Characterisation of Porous Solids*. Elsevier, 1998.

[205] S. Gregg and K. Sing. *Adsorption, Surface Area and Porosity.* Academic Press, 1982.

[206] G. Jura and W. D. Harkins. Surfaces of solids. xi. determination of the decrease (π) of free surface energy of a solid by an adsorbed film. *J. Am. Chem. Soc.*, 66 (8) :1356–1362, 1944. Lien.

[207] G. Halsey. Physical adsorption on non-uniform surfaces. *J. Chem. Phys.*, 16(10) : 931–937, 1948. Lien.

[208] B. Coasne, A. Grosman, C. Ortega, and R. Pellenq. Physisorption in nanopores of various sizes and shapes : A grand canonical monte carlo simulation study. In J. R. F. Rodriguez-Reinoso, B. McEnaney and K. Unger, editors, *Characterization of Porous Solids VI Proceedings of the 6th International Symposium on the Characterization of Porous Solids (COPS-VI)*, volume 144 of *Studies in Surface Science and Catalysis*, pages 35 – 42. Elsevier, 2002. doi : 10.1016/S0167-2991(02)80217-8. Lien.

[209] N. Churaev and Z. Zorin. Wetting films. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 40(0) :109 – 146, 1992. Lien.

[210] S. Thomas and P. Schaetzel. Multilayer adsorption equilibrium model for gas adsorption on solids. *Adsorption*, 19(1) :121–129, 2013. Lien.

[211] B. Coasne, J. Czwartos, M. Sliwinska-Bartkowiak, and K. E. Gubbins. Effect of pressure on the freezing of pure fluids and mixtures confined in nanopores†. *J. Phys. Chem. B*, 113(42) :13874–13881, 2009. Lien.

[212] Y. Long, J. C. Palmer, B. Coasne, M. Sliwinska-Bartkowiak, and K. E. Gubbins. Under pressure : Quasi-high pressure effects in nanopores. *Microporous Mesoporous Mater.*, 154(0) :19 – 23, 2012. Lien.

[213] J. Garcia-Martinez, M. Johnson, J. Valla, K. Li, and J. Y. Ying. Mesostructured zeolite y-high hydrothermal stability and superior fcc catalytic performance. *Catal. Sci. Technol.*, 2 :987–994, 2012. Lien.

[214] A. Galarneau, D. Desplantier, R. Dutartre, and F. D. Renzo. Micelle-templated silicates as a test bed for methods of mesopore size evaluation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 27(2–3) :297 – 308, 1999. Lien.

[215] A. Lecloux and J. Pirard. The importance of standard isotherms in the analysis of adsorption isotherms for determining the porous texture of solids. *Journal of Colloid and Interface Science*, 70(2) :265 – 281, 1979. Lien.

[216] A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, and F. Fajula. True microporosity and surface area of mesoporous sba-15 silicas as a function of synthesis temperature. *Langmuir*, 17(26) :8328–8335, 2001. Lien.

[217] M. Robitzer, F. D. Renzo, and F. Quignard. Natural materials with high surface area. physisorption methods for the characterization of the texture and surface of polysaccharide aerogels. *Microporous and Mesoporous Materials*, 140(1–3) :9 – 16, 2011. Lien.

[218] B. Coasne and R. J.-M. Pellenq. Grand canonical monte carlo simulation of argon adsorption at the surface of silica nanopores : Effect of pore size, pore morphology, and surface roughness. *The Journal of Chemical Physics*, 120(6) :2913–2922, 2004. Lien.

[219] F. Celestini. Capillary condensation within nanopores of various geometries. *Physics Letters A*, 228(1–2) :84 – 90, 1997. Lien.

[220] J. C. Groen, W. Zhu, S. Brouwer, S. J. Huynink, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, and J. Pérez-Ramírez. Direct demonstration of enhanced diffusion in mesoporous zsm-5 zeolite obtained via controlled desilication. *Journal of the American Chemical Society*, 129(2) :355–360, 2007. Lien.

[221] A. Ishihara, K. Inui, T. Hashimoto, and H. Nasu. Preparation of hierarchical β and y zeolite-containing mesoporous silica–aluminas and their properties for catalytic cracking of n-dodecane. *Journal of Catalysis*, 295(0) :81 – 90, 2012. Lien.

[222] K. Li, J. Valla, and J. Garcia-Martinez. Realizing the commercial potential of hierarchical zeolites : New opportunities in catalytic cracking. *ChemCatChem*, 6 (1) :46–66, 2014. Lien.

[223] R. Srivastava, M. Choi, and R. Ryoo. Mesoporous materials with zeolite framework : remarkable effect of the hierarchical structure for retardation of catalyst deactivation. *Chem. Commun.*, pages 4489–4491, 2006. Lien.

[224] J. Kim, M. Choi, and R. Ryoo. Effect of mesoporosity against the deactivation

of mfi zeolite catalyst during the methanol-to-hydrocarbon conversion process. *Journal of Catalysis*, 269(1) :219 – 228, 2010. Lien.

[225] P. Magnoux, A. Rabeharitsara, and H. S. Cerqueira. Influence of reaction temperature and crystallite size on {HBEA} zeolite deactivation by coke. *Applied Catalysis A : General*, 304(0) :142 – 151, 2006. Lien.

[226] A. I. Skoulidas. Molecular dynamics simulations of gas diffusion in metal−organic frameworks : argon in cubtc. *J. Am. Chem. Soc.*, 126(5) :1356–1357, 2004. Lien.

[227] S. Sircar. Pressure swing adsorption. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(6) :1389–1392, 2002. Lien.

[228] A. Kirschning, W. Solodenko, and K. Mennecke. Combining enabling techniques in organic synthesis : Continuous flow processes with heterogenized catalysts. *Chemistry – A European Journal*, 12(23) :5972–5990, 2006. Lien.

[229] G. Eigenberger and W. Ruppel. *Catalytic Fixed-Bed Reactors*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000. Lien.

[230] D. Nicholson and S. K. Bhatia. Fluid transport in nanospaces. *Molecular Simulation*, 35(1-2) :109–121, 2009. Lien.

[231] V. P. Sokhan, D. Nicholson, and N. Quirke. Fluid flow in nanopores : Accurate boundary conditions for carbon nanotubes. *The Journal of Chemical Physics*, 117 (18) :8531–8539, 2002. Lien.

[232] F. Civan. *Transport Properties of Porous Media*, pages 7–56. John Wiley & Sons, Inc., 2011. Lien.

[233] S. Gruener and P. Huber. Knudsen diffusion in silicon nanochannels. *Phys. Rev. Lett.*, 100 :064502, Feb 2008. Lien.

[234] S. T. O'Connell and P. A. Thompson. Molecular dynamics–continuum hybrid computations : A tool for studying complex fluid flows. *Phys. Rev. E*, 52 :R5792–R5795, Dec 1995. Lien.

[235] V. B. Shenoy, R. Miller, E. B. Tadmor, R. Phillips, and M. Ortiz. Quasicontinuum models of interfacial structure and deformation. *Phys. Rev. Lett.*, 80 :742–745, Jan 1998. Lien.

[236] J.-F. Bourgat, P. Le Tallec, and M. Tidriri. Coupling boltzmann and navier–stokes equations by friction. *Journal of Computational Physics*, 127(2) :227–245, September 1996. Lien.

[237] K. Balasubramanian, F. Hayot, and W. F. Saam. Darcy's law from lattice-gas hydrodynamics. *Phys. Rev. A*, 36 :2248–2253, Sep 1987. Lien.

[238] P. Levitz, P. A. Bonnaud, P.-A. Cazade, R. J.-M. Pellenq, and B. Coasne. Molecular intermittent dynamics of interfacial water : probing adsorption and bulk confinement. *Soft Matter*, 9 :8654–8663, 2013. Lien.

[239] B. Albaalbaki and R. J. Hill. On molecular diffusion in nanostructured porous media : interfacial exchange kinetics and surface diffusion. *Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Science*, 468(2146) : 3100–3120, 2012. Lien.

[240] R. Valiullin, S. Naumov, P. Galvosas, J. Karger, H.-J. Woo, F. Porcheron, and P. A. Monson. Exploration of molecular dynamics during transient sorption of fluids in mesoporous materials. *Nature*, 443(7114) :965–968, October 2006. Lien.

[241] A. Botan, F.-J. Ulm, R. J. M. Pellenq, and B. Coasne. A bottom-up model of adsorption and transport in multiscale porous media. *Phys. Rev. Lett., submitted*, 2014.

[242] J. Happel and H. Brenner. *Low Reynolds number hydrodynamics : with special applications to particulate media*, volume 1. Springer, 1983.

[243] U. Raviv, P. Laurat, and J. Klein. Fluidity of water confined to subnanometre films. *Nature*, 413(6851) :51–54, September 2001. Lien.

[244] J. Zhang, B. D. Todd, and K. P. Travis. Viscosity of confined inhomogeneous nonequilibrium fluids. *The Journal of Chemical Physics*, 121(21) :10778–10786, 2004. Lien.

[245] G. W. Scherer, J. J. Valenza II, and G. Simmons. New methods to measure liquid permeability in porous materials. *Cement and Concrete Research*, 37(3) :386–397, March 2007. Lien.

[246] C. Freeman, G. Moridis, and T. Blasingame. A numerical study of microscale flow

behavior in tight gas and shale gas reservoir systems. *Transport in Porous Media*, 90(1) :253–268, 2011. Lien.

[247] J. Wang, Z. Zhou, W. Zhang, T. M. Garoni, and Y. Deng. Bond and site percolation in three dimensions. *Phys. Rev. E*, 87 :052107, May 2013. Lien.

RÉSUMÉ : Les solides poreux hiérarchisés possèdent une porosité multi-échelles ordonnée, avec des pore dont la taille va de l'Ångström au micromètre. Ils contiennent des pores de petite taille (allant de quelques Ångström à quelques nanomètres), qui leur confèrent des propriétés remarquables pour de nombreuses applications en adsorption et en catalyse. De plus grands pores (de quelques nanomètres au micromètre), qui favorisent la diffusion de molécules au sein de la structure poreuse, sont connectés à ces petits pores. Dans cette thèse, des simulations moléculaires ont été utilisées pour étudier l'adsorption et le transport d'un fluide simple dans plusieurs types de solides poreux hiérarchisés. Ces résultats sont ensuite comparés à des prédictions théoriques. L'utilisation de mesures d'adsorption pour caractériser la porosité de ces solides est également étudiée. La validité de modèles existants est discutée, et une nouvelle méthode de caractérisation est proposée. Le transport dans des matériaux multi-échelles est modélisé grâce à une approche sur réseau, décrivant à la fois le transport et l'adsorption. Les paramètres utilisés sont obtenus à partir de simulations moléculaires, ce qui permet de ne pas faire d'hypothèses sur le type d'écoulement.

Adsorption and transport in hierarchical porous solids.

ABSTRACT : Hierarchical porous solids possess an ordered, multiscale porosity ranging from Ångströms to micrometers. They contain small pores (from a few Ångström to a few nanometers), which enable remarkable properties towards many applications in adsorption and catalysis. Larger pores (from a few nanometers up to micrometers), which enhance diffusion inside the porous structure, are connected to the smaller pores. In this thesis, molecular simulations are used to study adsorption and transport of a simple fluid inside different types of hierarchical porous solids. These results are then compared to theoretical predictions. The use of adsorption measurements as a characterization technique is also studied. The validity of existing models is discussed, and a new characterization method is proposed. Transport in multiscale materials is modeled by a lattice approach, describing both transport and adsorption. The parameters used in this model are obtained from molecular simulations, so that no assumption on the flow regime has to be made.